

PERHITUNGAN KOMPUTASI POTENSI LAWSONE DAN TURUNANNYA SEBAGAI MATERIAL AKTIF PADA SEL SURYA TERSENSITISASI ZAT WARNA

COMPUTATIONAL CALCULATION POTENCY OF LAWSONE AND ITS DERIVATIVES AS ACTIVE MATERIAL IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

Mirella Fonda Maahury^{1,*}, Muhamad A. Martoprawiro²

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pattimura

²Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung.

*E-mail: mirellafonda@yahoo.co.id

ABSTRACT

Lawsonone is a dye which found in henna plant. Computational calculations have been done for the lawsonone and its derivatives. This computational calculation aims to obtain a stable optimized structure and electronic properties to predict potency of lawsonone as a photosensitizer in dye sensitized solar cell. Computational calculation were using DFT for geometry optimization ground state and TDDFT for single point calculation excitation state. The calculation in gas phase using B3LYP functional and 6-311G(d,p) as basis set. Geometry optimization obtain lawsonone structure is planar. The present of functional methoxy and hydroxy causing decreasing and increasing of bond length. Based on electronic properties, such as excitation energy, maximum absorption wavelength and percentage excitation, L0 has better potential as active material in dye sensitized solar cell.

Keywords: Lawsonone, DFT, TDDFT, 6-311G (d,p), B3LYP, Dye-sensitized solar cell.

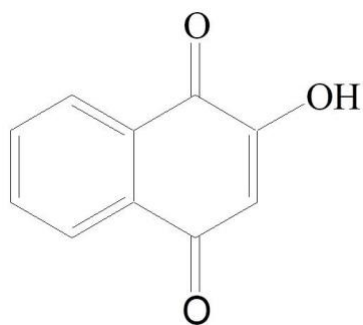
PENDAHULUAN

Peningkatan kebutuhan energi menyebabkan semakin menipisnya sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui, sehingga mendorong pemanfaatan sumber daya alam yang dapat diperbaharui. Salah satu sumber daya energi yang dapat diperbaharui adalah sel surya. Sel surya memanfaatkan energi sinar matahari untuk menghasilkan energi, salah satunya adalah energi listrik. Sel surya terdiri atas sel surya anorganik (silikon) dan sel surya organik. Sel surya organik menggunakan zat warna organik sebagai material aktif untuk menangkap sinar matahari dan selanjutnya diubah menjadi arus listrik. Salah satu zat warna alami adalah lawsonone.

Lawsonone adalah zat warna yang terkandung di dalam tanaman henna (*Lawsonia inermis*). Lawsonone memiliki struktur terkonyugasi dimana terdapat ikatan rangkap yang berselang-seling sehingga menyebabkan lawsonone berwarna. Struktur lawsonone ini menjadikan lawsonone memiliki sifat aktif yang dapat dimanfaatkan di dalam berbagai bidang, misalnya bidang kesehatan dan bidang sumber energi. Struktur lawsonone dapat dilihat pada Gambar 1.

Dalam bidang kesehatan, lawsonone dalam ekstrak tanaman henna memberikan aktivitas

antibakteri [1]. Selain memberikan aktivitas antibakteri, lawsonone dalam ekstrak tanaman henna memberikan aktivitas antioksidan, karena dapat mengurangi aktivitas radikal bebas [2]. Dalam bidang energi, lawsonone dapat dijadikan sebagai material aktif di dalam sel surya tersensitisasi zat warna. Beberapa penelitian sebelumnya telah menggunakan ekstrak lawsonone sebagai material aktif pada sel surya tersensitisasi zat warna. Torchani *et. al* (2015) telah menggunakan lawsonone dari ekstrak tanaman henna untuk diaplikasikan dalam sel surya tersensitisasi zat warna, dan mendapatkan persentase efisiensi konversi energi sekitar 0,15% [3]. Ananth *et. al* (2015) telah menggunakan lawsonone dalam ekstrak biji buah lawsonia inermis sebagai fotosensitizer pada sel surya tersensitisasi zat warna dan memberikan efisiensi konversi sebesar 1%. [4]. Rendahnya nilai efisiensi konversi ini dapat disebabkan karena lawsonone berada dalam ekstrak kasar. Sifat sesungguhnya dari lawsonone dapat diprediksi dari perhitungan komputasi.



Gambar 1. Struktur lawsone

Perhitungan komputasi terhadap lawsone untuk mengetahui sifatnya untuk diaplikasikan dalam sel surya tersensitisasi zat warna telah dilakukan sebelumnya oleh beberapa peneliti. Han *et al.* (2015) telah melakukan perhitungan komputasi terhadap lawsone sebagai fotosensitiser pada sel surya tersensitisasi zat warna dengan teori DFT/TDDFT menggunakan B3LYP/6-31G(d) [5]. Belum ada yang melakukan

perhitungan komputasi untuk senyawa lawsone dan dua turunannya dengan menggunakan fungsional B3LYP dan himpunan basis 6-3116(d,p) sehingga untuk penelitian ini dilakukan perhitungan komputasi terhadap lawsone dan turunannya sebagai material aktif pada sel surya tersensitisasi zat warna dengan teori DFT B3LYP/6-3116(d,p)

METODOLOGI PENELITIAN

Perhitungan komputasi menggunakan DFT (Density Functional Theory) untuk optimasi geometri keadaan dasar and TDDFT (Time-dependent Density Functional Theory) untuk perhitungan keadaan tereksitasi. Perhitungan menggunakan fungsional B3LYP dan himpunan basis 6-311G(d,p). Perhitungan komputasi dilakukan terhadap 3 senyawa (Tabel 1) dan dilakukan dalam fasa gas.

Tabel 1. Nama dan Struktur Senyawa dalam Perhitungan.

Nama senyawa	Nama IUPAC	Nama dalam Penelitian	Struktur Senyawa
-	1,4-naftoquinon	L0	
Lawsone	2-hidroksi-1,4-naftoquinon	L1	
-	2-metoksi-1,4-naftoquinon	L2	

HASIL DAN PEMBAHASAN

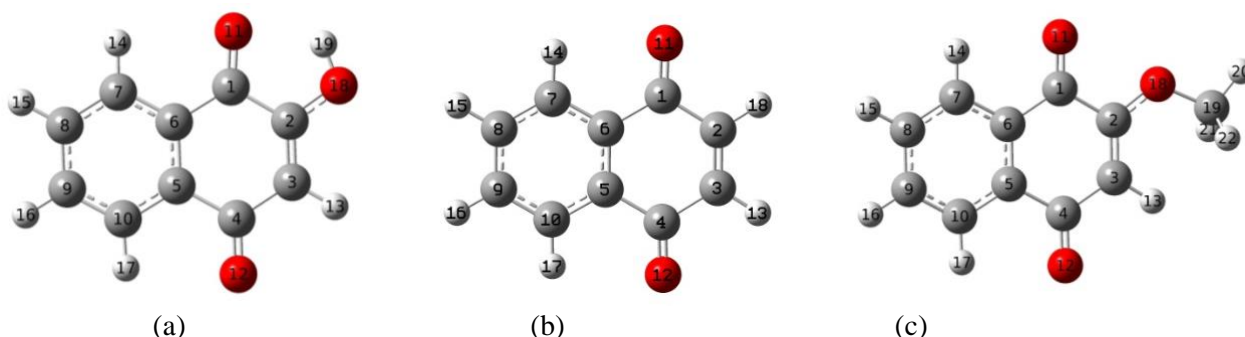
Struktur Teroptimasi

Struktur lawsone dasar terdiri atas 2 cincin benzen yang terikat dengan 2 atom oksigen secara para atau yang dikenal dengan nama 1,4-naftoquinon. Struktur teroptimasi senyawa lawsone dan kedua turunannya adalah planar, karena sudut dihedral ketiga senyawa tersebut adalah 0°. Struktur teroptimasi ketiga senyawa ditampilkan pada Gambar 2.

Perhitungan komputasi terhadap lawsone dan dua senyawa turunannya, yang menjadi pembeda adalah gugus fungsi yang terikat pada atom C nomor 2. Lawsone dasar atau L0 gugus yang terikat pada C2 adalah atom Hidrogen (H) dan dijadikan sebagai standar atau struktur dasar. Pada lawsone atau L1, gugus hidroksi (OH) terikat pada atom C2. Lawsone L2, gugus metoksi (OCH₃) terikat pada atom C2. Perbedaan substitusi pada atom C2 mempengaruhi parameter geometri dari senyawa tersebut. Parameter geometri yang dimaksud adalah panjang ikatan, sudut ikatan dan sudut dihedral. Panjang ikatan pada cincin benzen yang tidak terikat langsung dengan gugus fungsi (sebelah kiri) tidak dipengaruhi oleh adanya perbedaan gugus yang

tersubstitusi. Untuk cincin benzen yang terikat langsung dengan gugus fungsi, panjang ikatan dan sudut ikatan mengalami perubahan seiring gugus fungsi yang berbeda yang terikat. Substitusi gugus hidroksi dan metoksi pada atom C2 memperpanjang panjang ikatan R_{1,2}. Untuk panjang ikatan R_{1,2} L1 dan L2 bertambah sekitar 0,015 Å dan 0,025 Å, masing-masing. Substitusi gugus hidroksi atau metoksi pada atom C2 memperpendek panjang ikatan R_{3,4}.

Substitusi gugus hidroksi atau metoksi pada atom C2 juga mempengaruhi sudut ikatan pada cincin benzen tersebut. Substitusi gugus hidroksi atau metoksi memperkecil sudut ikatan A_{1,2,3}. Sudut yang mengecil akibat kehadiran gugus hidroksi atau metoksi menunjukkan adanya tolakan elektron yang diberikan oleh atom oksigen pada gugus hidroksi atau metoksi tersebut. Substitusi gugus hidroksi memperkecil sudut ikatan A_{2,3,4} sebesar 0,892° sedangkan substitusi gugus metoksi memperbesar sudut ikatan A_{2,3,4} sebesar 0,204°. Substitusi gugus hidroksi atau metoksi memperkecil sudut ikatan A_{5,6,7}. Parameter struktur teroptimasi dari ketiga senyawa dapat dilihat pada Tabel 2.



Gambar 2. Struktur teroptimasi senyawa L0 (a), L1 (b) dan L2 (c).

Tabel 2. Parameter struktur teroptimasi dari Lawsone dan turunannya.

Senyawa	Panjang Ikatan (Å)					Sudut Ikatan (°)			Sudut Dihedral (°)	
	R _{1,2}	R _{2,3}	R _{3,4}	R _{5,6}	R _{8,9}	A _{1,2,3}	A _{2,3,4}	A _{5,6,7}	D _{1,2,3,4}	D _{1,6,5,4}
L0	1.485	1.339	1.485	1.406	1.397	122.297	122.296	119.825	0.0	0.0
L1	1.5	1.349	1.464	1.406	1.396	122.122	121.404	120.343	0.0	0.0
L2	1.51	1.353	1.466	1.404	1.397	121.624	122.500	119.911	0.0	0.0

Sudut dihedral untuk ketiga senyawa adalah 0°. sudut ini menyatakan bahwa struktur ketiga senyawa adalah planar. Struktur planar memudahkan senyawa untuk berinteraksi dengan senyawa lain, karena tidak ada bengkokan ataupun efek sterik. Prediksi proses eksitasi belum bisa dijelaskan hanya melalui analisis panjang

ikatan, sudut ikatan, maupun sudut dihedral. Untuk itu, perlu data tambahan dari perhitungan TDDFT untuk menganalisis data untuk proses eksitasi.

Energi Eksitasi dan Persentase Eksitasi

Proses eksitasi adalah proses naiknya elektron dari tingkat energi dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi. Pemisah antara tingkat energi dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi adalah energi eksitasi. Dalam pengaplikasian di dalam sel

surya, energi eksitasi zat warna diharapkan memiliki nilai yang kecil. Nilai ini mengarah ada kemudahan eksitasi. Nilai Energi eksitasi dan persentase eksitasi pada 3 keadaan eksitasi pertama ditampilkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Energi Transisi dan Persentase Eksitasi

Senyawa	Keadaan Eksitasi	Energi Eksitasi (eV)	λ (nm)	Persentase Eksitasi
L0	1	2.738	452.83	HOMO→LUMO (100%)
	2	2.9763	416.57	HOMO-2 → LUMO (100%)
	3	3.6292	341.63	HOMO-4 → LUMO (6%) HOMO-3→ LUMO (94%)
L1	1	2.7895	444.47	HOMO-1→LUMO (93.4%)
	2	3.1923	388.39	HOMO-3 → LUMO (3.5%) HOMO-2→ LUMO (3.4%) HOMO→LUMO (93.1%)
	3	3.514	352.83	HOMO-4 → LUMO (100%)
L2	1	2.9168	425.06	HOMO-1→LUMO (100%)
	2	3.1965	387.88	HOMO-3→LUMO (100%)
	3	3.4215	362.37	HOMO-4 → LUMO (4.1%) HOMO-2→ LUMO (3.5%) HOMO→LUMO (92.4%)

Untuk senyawa L0, terlihat bahwa pada keadaan eksitasi 1 terjadi eksitasi dari HOMO ke LUMO dengan persentase 100% dengan panjang gelombang pada cahaya tampak. Nilai maksimum ini menyatakan bahwa ketika sinar matahari ditangkap oleh senyawa L0 maka elektron hanya mengalami eksitasi dari HOMO ke LUMO. Hal ini sangat baik untuk pengaplikasian dalam sel surya tersensitisasi zat warna. Untuk senyawa lawsone atau L1, terlihat bahwa eksitasi dari HOMO ke LUMO terjadi pada keadaan eksitasi 3 dengan persentase 93.1 % tetapi panjang gelombang tidak berada pada daerah cahaya tampak tetapi pada daerah dekat UV. Hal ini kurang baik untuk pengaplikasian di dalam sel surya tersensitisasi zat warna, karena proses eksitasi utama yaitu dari HOMO ke LUMO dalam berada di dalam daerah cahaya tampak. Hal yang sama terjadi pada senyawa L2, dimana memiliki eksitasi HOMO ke LUMO pada keadaan eksitasi 3 dengan daerah panjang gelombang UV.

Panjang Gelombang Serapan

Panjang gelombang serapan atau Uv-Vis dari ketiga senyawa turunan lawsone yaitu dari keadaan eksitasi pertama. Nilai panjang gelombang Uv-Vis dari ketiga senyawa dapat

dilihat pada Tabel 5. Nilai panjang gelombang senyawa lawsone dari hasil perhitungan, memberikan nilai yang berada di dalam daerah penyerapan maksimum dari hasil eksperimen sehingga dapat dikatakan bahwa penggunaan teori DFT dengan B3LYP dan himpunan basis 6-3116(d,p) memberikan hasil yang mendekati eksperimen [3].

Tabel 5. Panjang Gelombang Maksimum Turunan Lawsone

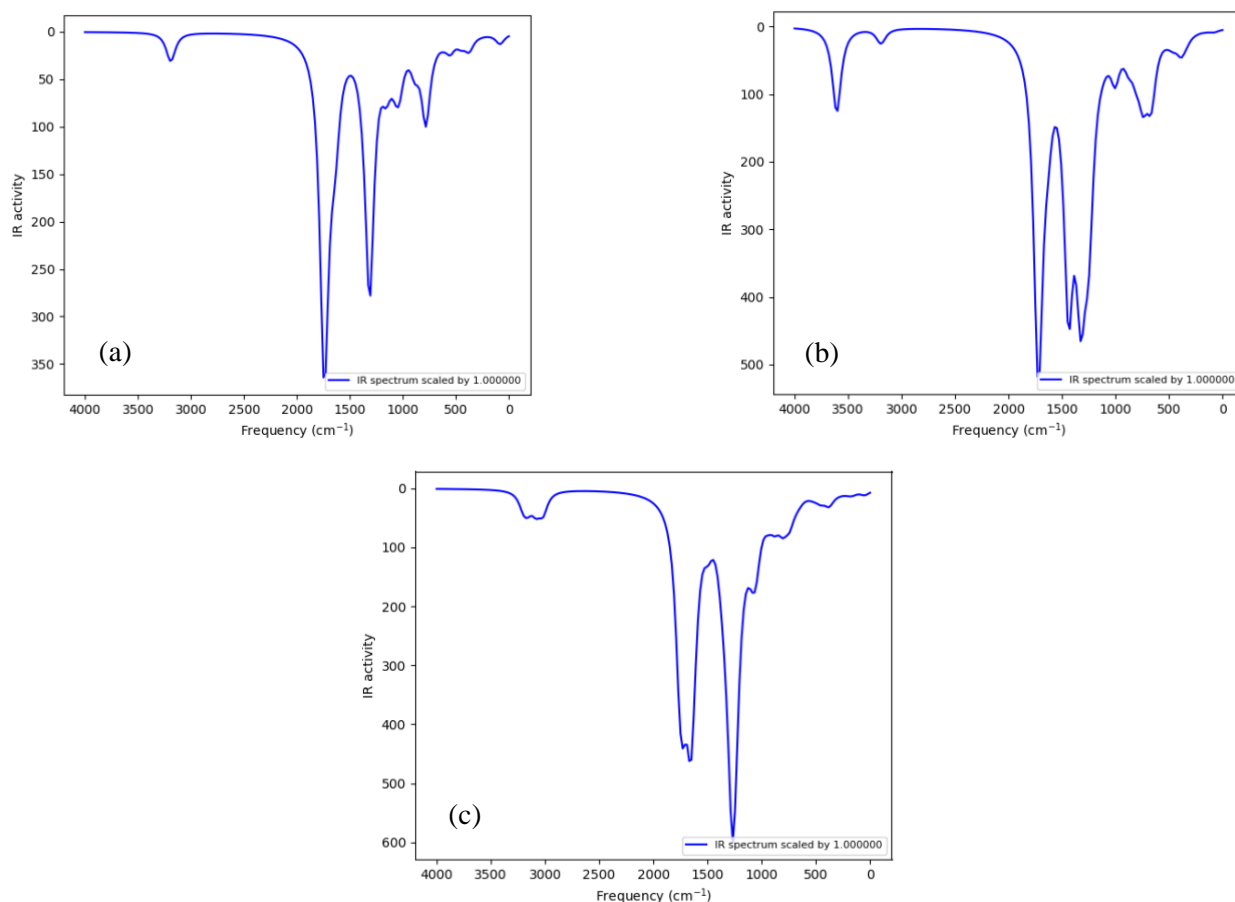
Senyawa	λ Perhitungan (nm)	λ Eksperimen (nm)
L0	452.83	-
L1	444.47	400 – 674
L2	425.06	-

Infrared Spectrum

Spektrum infra merah dari ketiga senyawa menunjukkan gugus fungsi yang terikat pada senyawa tersebut. Spektrum infra merah dari ketiga senyawa (Gambar 3), memiliki banyak persamaan. Untuk ketiga senyawa terdapat serapan C=C aromatik pada daerah sekitar 1400 cm^{-1} and for C-H benzene about 300 cm^{-1} . Ketiga senyawa juga memiliki puncak pada daerah

serapan sekitar 1600 cm^{-1} , mengarah pada serapan

C=O (karbonil).



Gambar 3. Sepktrum infra merah dari senyawa L0 (a), L1 (b), dan L2 (c)

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil perhitungan komputasi, diperoleh bahwa struktur stabil dari senyawa lawsone dan turunannya adalah senyawa planar. Berdasarkan nilai energi eksitasi, persentase eksitasi, dan panjang gelombang serapan maksimum, yang memiliki potensi yang lebih baik untuk pengaplikasian pada sel surya tersensitisasi zat warna adalah L0.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Abulyazid, I., Mahdy, E. M. E., Ahmed R. M. Biochemical study for the effect of henna (*Lawsonia inermis*) on *Escherichia coli*. (2013). *Arabian Journal of Chemistry*, 6, 265–273.
- [2] Philip Jacob P, Madhumitha G, Mary Saral A. Free radical scavenging and reducing power of *Lawsonia inermis* L. seeds. (2011). *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 457-461.
- [3] A. Torchani, S. Saadaoui, R. Gharbi, M. Fathallah. Sensitized solar cells based on natural dyes. (2015). *Current Applied Physics*, 15, 307-312.
- [4] S. Ananth, P. Vivek, T. Arumanayagam, P. Murugakoothan. Natural dye extract of *lawsonia inermis* seed as photo sensitizer for titanium dioxide based dye sensitized solar cells. (2014). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 420–426.
- [5] Han, M. W., Ekanayake, P., Ming, L.C., Yoong, V. N. DFT/TD-DFT Studies on the Lawsone (Henna) as a Photosensitizer for Dye- Sensitized Solar Cells. (2015). *Applied Mechanics and Materials*, 789-790, 56-60.