

**Studi Komputasi Modifikasi 3-Pyropheophorbide  $\alpha$  Menggunakan Atom Pusat Mg dan Pemanfaatannya sebagai Sensitizer pada Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)**

**Nadasyifa Mawadha Sasya, Sudarlin \***

Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta,  
Jalan Laksda Adisutjipto No. 1 Sleman, Yogyakarta 55281

E-mail: sudarlin@uin-suka.ac.id

Diterima 7 Mei 2024

Disetujui 03 Oktober 2024

**Abstrak**

Sifat fotoelektrik 3-pyropheophorbide  $\alpha$  yang ditambahkan atom pusat Mg sebagai sensitizer pada DSSC telah diteliti menggunakan metode komputasi. Hasil modifikasi dibandingkan dengan klorofil dan 3PPhe- $\alpha$  tanpa atom Mg. Semua molekul dioptimasi pada keadaan dasar menggunakan metode DFT/B3LYP dan pada keadaan tereksitasi menggunakan metode TD-DFT/B3LYP dengan basis set 6-311G\*\* untuk semua atom kecuali atom Mg menggunakan basis set LANL2DZ. Parameter yang digunakan adalah energi HOMO-LUMO, serapan UV-Vis, konstanta kopling ( $|V_{RP}|$ ), spontanitas elektron ( $\Delta G^{inject}$ ), lifetime elektron ( $\tau$ ), efisiensi sinar masuk (LHE), dan analisis FEDAM. Hasil penelitian menunjukkan nilai terbaik untuk serapan UV-Vis, energi HOMO,  $|V_{RP}|$ , dan lifetime elektron ( $\tau$ ) adalah klorofil dengan nilai berturut-turut sebesar 559 nm, -5,122 eV, 0,511, dan 1,000 ns, sedangkan untuk parameter LHE yang terbaik adalah 3PPhe- $\alpha$  dengan nilai sebesar 0,873. Sementara itu, nilai terbaik untuk parameter energi LUMO dan  $\Delta G^{inject}$  adalah 3PPhe- $\alpha$ +Mg dengan nilai sebesar -2,360 eV dan -3,723. Analisis kualitatif FEDAM menunjukkan kemampuan 3PPhe- $\alpha$ +Mg lebih baik sebagai akseptor maupun donor elektron dibandingkan dengan dua molekul lainnya.

**Kata kunci:** DFT/TD-DFT, FEDAM, konstanta kopling, lifetime elektron, spontanitas elektron, dan UV-Vis.

**Abstract**

*The photoelectric properties of 3-pyropheophorbide  $\alpha$  added a Mg central atom as sensitizer in DSSC has been studied using computational methods. The modification results were compared with chlorophyll and 3PPhe- $\alpha$  without Mg atoms. All molecules were optimized in the ground state using the DFT/B3LYP method and in the excited state using the TD-DFT/B3LYP method with the 6-311G\*\* basis set for all atoms except the Mg atom using the LANL2DZ basis set. The parameters used are HOMO-LUMO energy, UV-Vis absorption, coupling constant ( $|V_{RP}|$ ), driving force ( $\Delta G^{inject}$ ), excited state lifetime ( $\tau$ ), light-harvesting efficiency (LHE), and FEDAM analysis. The research results show that the best values for UV-Vis absorption, HOMO energy,  $|V_{RP}|$ , and excited state lifetime ( $\tau$ ) are chlorophyll with values respectively of 559 nm, -5.122 eV, 0.511, and 1.000 ns, while for the LHE parameters the best is 3PPhe- $\alpha$  with a value of 0.873. Meanwhile, the best value for the LUMO and  $\Delta G^{inject}$  energy parameters are 3PPhe- $\alpha$ +Mg with values of -2.360 eV and -3.723. Qualitative analysis of FEDAM shows that 3PPhe- $\alpha$ +Mg is better as an electron acceptor and donor compared to the other two molecules.*

**Key words:** coupling constant, DFT/TD-DFT, driving force, excited state lifetime, FEDAM, and UV-Vis

**How to cite:**

Sasya NW., Sudarlin. (2024). Studi komputasi modifikasi 3-pyropheophorbide  $\alpha$  menggunakan atom pusat Mg dan pemanfaatannya sebagai sensitizer pada dye sensitized solar cell (DSSC). *Indonesian Journal of Mathematics and Natural Sciences*, 47(2), 66-73.

## PENDAHULUAN

Sensitizer pada DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*) dapat menggunakan bahan alam atau bahan hasil sintesis. Sensitizer DSSC menggunakan bahan hasil sintesis menghasilkan efisiensi yang lebih tinggi. Namun, sensitizer jenis ini memiliki biaya produksi yang lebih mahal dengan proses fabrikasinya yang lebih rumit dibandingkan sensitizer alami. Sensitizer alami lebih murah dan ramah lingkungan sehingga dapat mengatasi kekurangan sensitizer sintesis. Sensitizer alami diekstrak dari bagian tumbuhan seperti daun, bunga, buah, dan lainnya dengan biaya yang lebih murah, bahan melimpah, dan proses yang sederhana (Kumara *et al.*, 2017). Akan tetapi, kelemahan sensitizer alami adalah nilai efisiensi yang masih rendah dibandingkan dengan sensitizer sintetis. Oleh karena itu, modifikasi lebih lanjut dibutuhkan untuk meningkatkan efisiensi sensitizer alami (Sang-aroon *et al.*, 2019).

Salah satu senyawa yang dapat digunakan sebagai sensitizer alami pada DSSC adalah turunan klorofil. Klorofil merupakan salah satu pigmen warna yang efektif sebagai fotosensitizer pada tumbuhan hijau. Klorofil mengikat ion Mg di tengah dan memiliki cincin isosiklik kelima yang berada dekat dengan cincin pirol ketiga. Klorofil memiliki banyak turunan seperti *chlorophyllide*, *pheophytin*, *pyrochlorophyll*, dan *pheophorbide*. Turunan yang terakhir, yakni *pyropheophorbide* dapat diperoleh dari *chlorophyllide* yang diasamkan. Hasilnya berupa *pyropheophorbide*  $\alpha$  dan  $\beta$ . *Pyropheophorbide*  $\alpha$  memiliki sifat fotosensitizer yang lebih baik (Saide *et al.*, 2020).

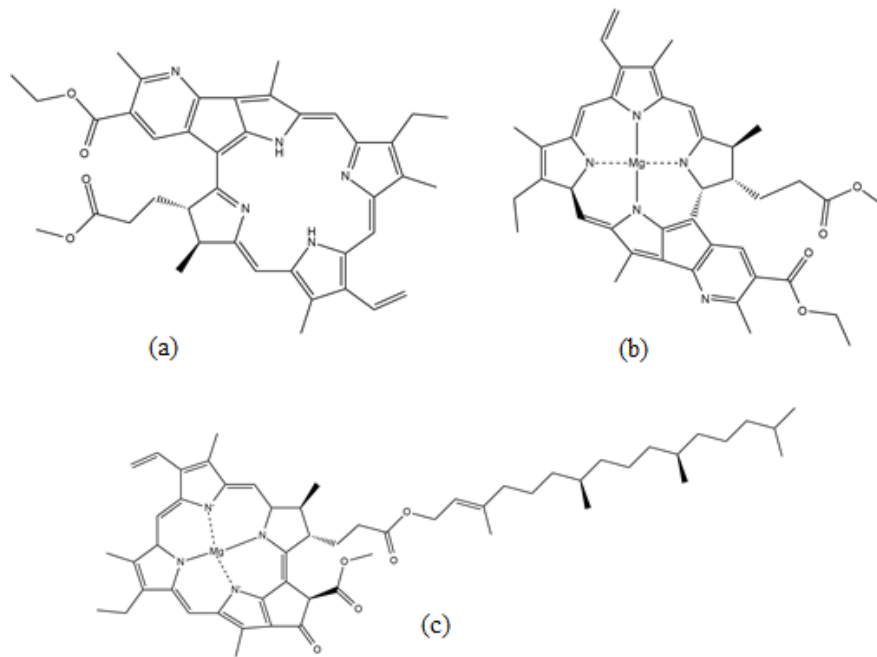
*Pyropheophorbide*  $\alpha$  merupakan produk defitilasi dan demetalasi klorofil  $\alpha$  yang terbentuk pada alga dan tumbuhan tingkat tinggi. Spektra UV-Vis *pyropheophorbide*  $\alpha$  merupakan tipikal dari senyawa tipe klorofil  $\alpha$  yang mempunyai serapan yang maksimal pada panjang gelombang 665 nm. Penelitian yang dilakukan oleh (Li *et al.*, 2017) menghasilkan empat turunan *pyropheophorbide*  $\alpha$ , yaitu *methyl-5-cyano-6-methoxy pyrido[2,3-n]deoxypyropheophorbide*  $\alpha$  (1PPhe- $\alpha$ ), *methyl-5-acetyl-6-methyl pyrido[2,3-n]deoxypyropheophorbide*  $\alpha$  (2PPhe- $\alpha$ ), *methyl 2-carbethoxy-6-methyl pyrido[2,3-n]deoxypyropheophorbide*  $\alpha$  (3PPhe- $\alpha$ ), dan *methyl-5-cyano-6-methyl pyrido[2,3-n]deoxypyropheophorbide*  $\alpha$  (4PPhe- $\alpha$ ).

Penggunaan keempat turunan tersebut sebagai sensitizer pada DSSC telah dipelajari secara komputasi oleh (Hutasoit & Sudarlin, 2021). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa nilai terbaik untuk parameter energi HOMO-LUMO terjadi pada 3PPhe- $\alpha$  dengan energi HOMO sebesar -4,855 eV dan energi LUMO sebesar -2,566 eV. Parameter lain yang digunakan adalah  $|V_{RP}|$  (*coupling constant*), LHE (*Light Harvesting Efficiency*), dan  $\Delta G^{inject}$  yang lebih baik pada turunan 3PPhe- $\alpha$  dengan nilai secara berturut-turut sebesar 0.377, 0.487, dan -2.364. Semua parameter tersebut menunjukkan potensi 3PPhe- $\alpha$  sebagai sensitizer pada DSSC.

Parameter fotoelektrik 3PPhe- $\alpha$  sebagaimana hasil penelitian (Hutasoit & Sudarlin, 2021) dapat ditingkatkan dengan melakukan modifikasi struktur. Modifikasi tersebut dalam penelitian ini dilakukan dengan menambahkan atom pusat Mg sehingga menjadi senyawa kompleks. Atom Mg berperan langsung menentukan struktur klorofil sebagai atom pusat bersama nitrogen dan hidrokarbon membentuk cincin porfirin. Berdasarkan spektra UV-Vis, klorofil menyerap cahaya dengan intensitas kuat terutama pada area gelap (pita Soret) dan cahaya tampak (pita Q). Memasukkan logam ke dalam senyawa klorofil dapat mengubah sifat absorpsi cahaya dengan mengubah sifat transisi elektronik senyawa. Pada penelitian (Silalahi *et al.*, 2021), modifikasi ion tembaga(II) pada senyawa klorofil menyebabkan perubahan transisi elektronik secara hipsokromik 397 nm pada pita Soret dan menjadi 650 nm di pita Q dengan absorptivitas yang meningkat.

Berdasarkan data tersebut, 3PPhe- $\alpha$  sebagai turunan klorofil akan dimodifikasi dengan penambahan atom pusat Mg. Perubahan sifat fotoelektrik yang terjadi akan dibandingkan dengan klorofil dan 3PPhe- $\alpha$  tanpa atom pusat Mg sebagaimana struktur yang disajikan pada Gambar 1. Modifikasi struktur dengan penambahan atom pusat tidak hanya mempengaruhi spektra absorpsi, tetapi juga mempengaruhi kerapatan elektron yang pada akhirnya berpengaruh juga pada sifat fotoelektrik molekul. Perubahan geometri struktur dapat menghasilkan sifat fotofisika dan elektrokimia yang berbeda (Wan *et al.*, 2012).

Parameter yang digunakan pada penelitian ini adalah parameter teoritik menggunakan metode komputasi DFT-TDDFT. Parameter tersebut antara lain serapan pada daerah UV-Vis, kerapatan elektron, energi HOMO-LUMO,  $|VRP|$  (*coupling constant*),  $\Delta G^{inject}$  (*spontanitas injeksi elektron*),  $\tau$  (*lifetime elektron*), LHE (*Light Harvesting Efficiency*), dan FEDAM (*Full-Electron Donor-Acceptor Map*).



**Gambar 1.** Struktu molekul 3PPhe- $\alpha$  (a), 3PPhe- $\alpha$  + Mg (b), dan klorofil (c)

## METODE

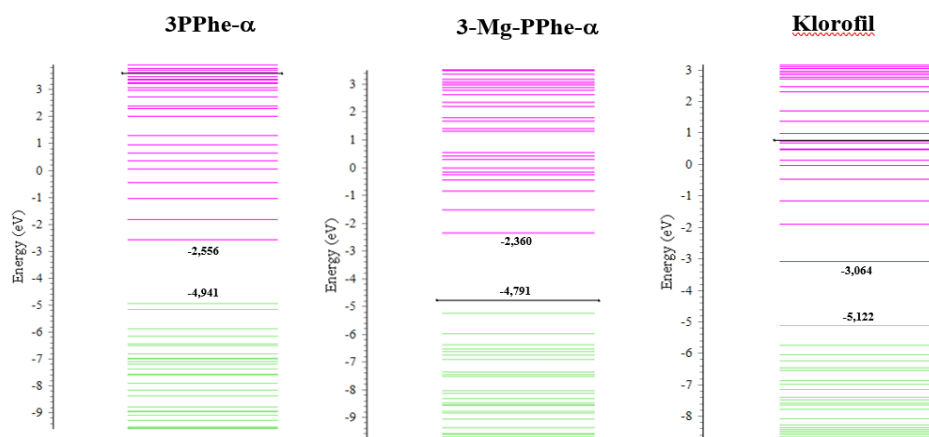
Optimasi struktur menggunakan metode DFT-B3LYP dengan basis set 6-311G\* untuk atom C, H, O, dan N, serta basis set LANL2DZ untuk atom Mg. Hasil optimasi dihitung ulang pada keadaan tereksitasi menggunakan metode TDDFT-B3LYP dengan basis set yang sama untuk mengetahui sifat elektronik masing-masing senyawa. Visualisasi molekul menggunakan *Avogadro* untuk struktur molekul, *Chemisian* untuk tingkat energi, dan *GaussSum* digunakan untuk mengetahui spektra UV-Vis. Penentuan nilai parameter  $|V_{RP}|$ ,  $\Delta G^{inject}$ , *lifetime* elektron, LHE, dan FEDAM menggunakan *Koopmans Approximation* dan *Rehm Weller Equation* (Novir & Hashemianzadeh, 2017)

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### *Energi HOMO dan LUMO*

Energi HOMO dan LUMO digunakan untuk mengetahui kestabilan molekul, tingkat energi, dan serapan energi saat proses eksitasi elektron. Hasil perhitungan yang diperoleh sebagaimana disajikan pada Gambar 2 memperlihatkan 3PPhe- $\alpha$ +Mg memiliki energi HOMO yang lebih tinggi dibanding molekul yang lain. Hal ini menyebabkan 3PPhe- $\alpha$ +Mg memiliki reaktifitas yang lebih tinggi sehingga akan lebih mudah membentuk ikatan dengan semikonduktor (Rahmatika & Sudarlin, 2021). Namun, energi HOMO yang tinggi akan menghambat pengembalian elektron dari larutan elektrolit ke *hole* orbital HOMO 3PPhe- $\alpha$ +Mg. Energi HOMO sensitizer pada DSSC harus lebih rendah dibandingkan dengan energi potensial larutan elektrolit I/I<sup>3</sup> yaitu -4,8 eV (Novir & Hashemianzadeh, 2017). Akibat energi HOMO 3PPhe- $\alpha$ +Mg lebih tinggi dibandingkan dengan energi potensial larutan elektrolit I/I<sup>3</sup>, maka proses pengembalian elektron memerlukan energi tambahan.

Berbeda dengan energi HOMO, energi LUMO sensitizer pada DSSC harus lebih tinggi dibandingkan dengan energi pita konduksi semikonduktor, misal TiO<sub>2</sub> sebesar 4,10 eV. Data menunjukkan ketiga senyawa memiliki tingkat energi LUMO yang lebih tinggi dibandingkan energi pita konduksi semikonduktor TiO<sub>2</sub> sehingga sensitizer yang digunakan memiliki kemampuan yang baik untuk menginjeksi elektron ke semikonduktor TiO<sub>2</sub>. Sesuai data pada Gambar 2, urutan yang lebih reaktif dalam menginjeksikan elektron adalah 3PPhe- $\alpha$ , 3PPhe- $\alpha$ +Mg, dan terakhir klorofil.



**Gambar 2.** Tingkat energi HOMO – LUMO 3PPhe- $\alpha$ , 3PPhe- $\alpha$ +Mg, dan klorofil

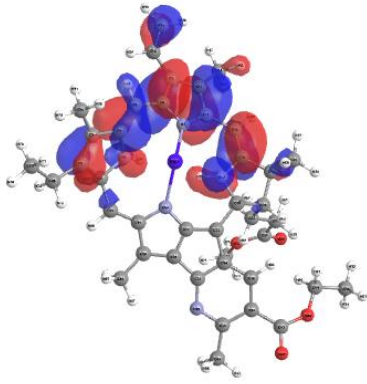
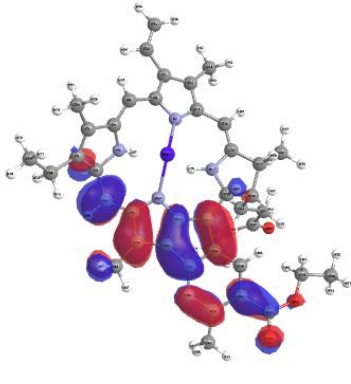
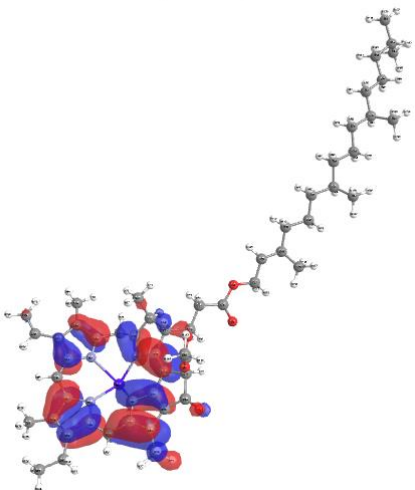
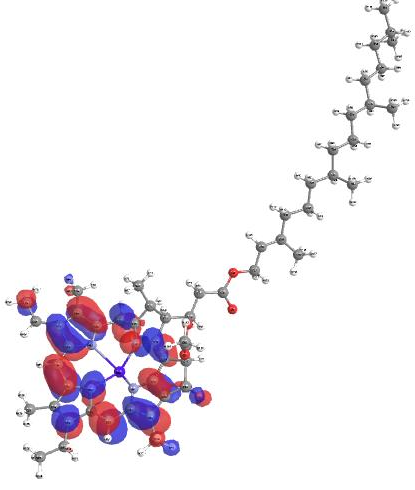
Selain energi HOMO dan LUMO, selisih energi keduanya ( $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ) juga merupakan parameter yang digunakan pada DSSC. Nilai  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  menunjukkan energi yang sesuai dengan energi eksitasi elektron. Nilai  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  yang semakin kecil menunjukkan terjadi pergeseran merah (batokromik). Data menunjukkan, pergeseran merah terjadi pada klorofil, artinya energi yang diperlukan untuk eksitasi elektron pada klorofil lebih kecil dibandingkan dengan energi eksitasi pada 3PPhe- $\alpha$  dan 3PPhe- $\alpha$ +Mg. Pergeseran merah pada klorofil memungkinkannya menyerap cahaya dengan energi yang lebih kecil atau panjang gelombang yang lebih besar. Nilai  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  masing-masing senyawa yaitu  $3\text{MgPPhe-}\alpha > 3\text{PPhe-}\alpha > \text{klorofil}$ .

#### **Kerapatan Elektron**

Senyawa sensitizer 3PPhe- $\alpha$ , 3PPhe- $\alpha$ +Mg, dan klorofil mengalami transisi elektronik ketika menyerap energi foton sehingga mengubah kerapatan elektron dari HOMO ke LUMO. Kerapatan elektron orbital HOMO dan LUMO 3PPhe- $\alpha$ , 3PPhe- $\alpha$ +Mg, dan klorofil disajikan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Kerapatan elektron orbital HOMO dan LUMO molekul 3PPhe- $\alpha$ , 3PPhe- $\alpha$ +Mg, dan klorofil

Sensitizer	HOMO	LUMO
3PPhe- $\alpha$		

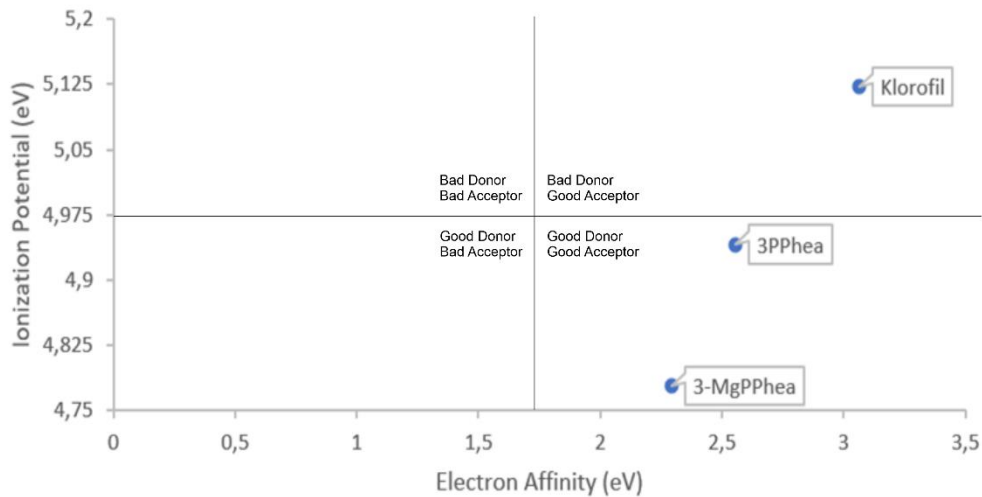
Sensitizer	HOMO	LUMO
3PPhe- $\alpha$ +Mg		
Klorofil		

Berdasarkan Tabel 1, kerapatan elektron orbital LUMO klorofil dan 3PPhe- $\alpha$  menunjukkan pola distribusi yang sama dengan orbital HOMO. Sebaran elektron HOMO dan LUMO 3PPhe- $\alpha$  yang tidak memiliki perbedaan tersebut disebabkan karena cincin porfirin 3PPhe- $\alpha$  memiliki sifat aromatik yang kuat. Sifat aromatik ini menyebabkan elektron dalam keadaan HOMO dan LUMO terdelokalisasi di sepanjang cincin porfirin sehingga tidak ada perbedaan yang signifikan dalam sebaran elektron pada keadaan HOMO dan LUMO.

Modifikasi 3PPhe- $\alpha$  menggunakan atom pusat Mg bertujuan agar kerapatan elektron tertarik ke gugus  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  ketika senyawa tersebut dalam keadaan LUMO. Pada senyawa 3PPhe- $\alpha$ +Mg, kerapatan elektron tertarik ke bagian gugus  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Hal tersebut terjadi karena terbentuk jembatan penghubung antara cincin porfirin dengan muatan positif logam Mg. Selain itu, interaksi elektrostatik antara atom pusat Mg yang bermuatan positif dan gugus  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  yang bermuatan negatif menyebabkan sebaran elektron berpindah menuju gugus  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  pada keadaan LUMO. Sebaran elektron yang lebih dekat ke orbital LUMO menyebabkan injeksi elektron akan lebih mudah dari sensitizer ke semikonduktor (Hagfeldt *et al.*, 2010).

#### **Full-Electron Donor-Acceptor Map (FEDAM)**

*Full-Electron Donor-Acceptor Map* (FEDAM) merupakan analisis kualitatif berdasarkan kemampuan suatu senyawa mentransfer dan menerima elektron. Nilai FEDAM dihitung berdasarkan nilai *Ionization Potential* (IP) pada sumbu y dan *Electron Affinity* (EA) pada sumbu x. Visualisasinya dalam bentuk grafik yang terbagi menjadi empat kuadran yaitu kuadran I (*good acceptor, bad donor*), kuadran II (*bad acceptor, bad donor*), kuadran III (*bad acceptor, good donor*) dan kuadran IV (*good acceptor, good acceptor*). Nilai IP dan EA dihitung dari nilai negatif energi keadaan HOMO dan LUMO. Nilai IP menunjukkan perubahan energi ketika elektron didonorkan, sedangkan nilai EA menunjukkan perubahan energi ketika elektron diterima.

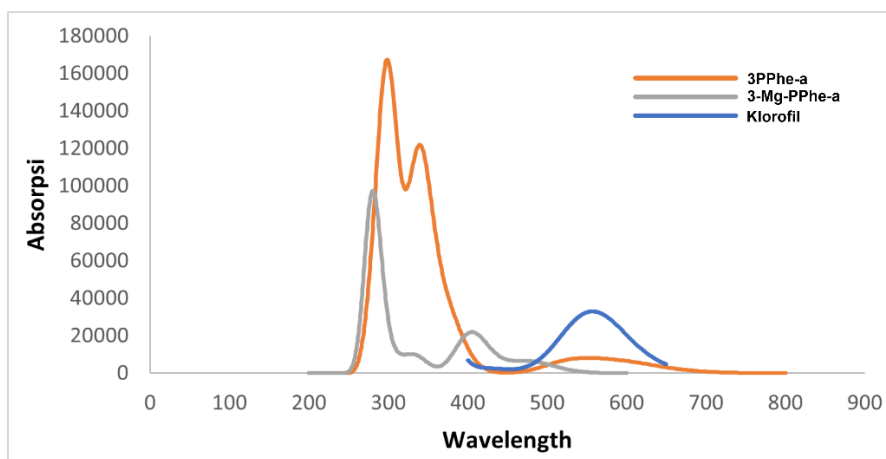


**Gambar 3.** Analisis kualitatif FEDAM ketiga senyawa

Menurut Deogratias *et al.* (2020), nilai EA yang semakin tinggi dan nilai IP yang semakin rendah menunjukkan kemampuan lebih baik dalam proses transfer elektron. Analisis FEDAM disajikan pada Gambar 4. Berdasarkan analisis kualitatif FEDAM pada tersebut, klorofil berada di kuadran I yang menunjukkan kemampuan senyawa klorofil baik sebagai akseptor elektron. Sementara itu, 3PPhe- $\alpha$  dan 3PPhe- $\alpha$ +Mg berada di kuadran IV yang menunjukkan kemampuan baik sebagai donor sekaligus akseptor elektron.

**Spektra UV-Vis Teoritik**

Berdasarkan spektra UV-Vis pada Gambar 4, modifikasi 3PPhe- $\alpha$  menjadi 3PPhe- $\alpha$ +Mg menyebabkan pergeseran merah (batokramik). Artinya, 3PPhe- $\alpha$ +Mg membutuhkan panjang gelombang yang lebih besar atau bergeser ke sinar tampak/infra merah dekat untuk melakukan penyerapan cahaya matahari. Hal ini sesuai dengan kebutuhan penyerapan cahaya pada DSSC, yakni pada daerah sinar tampak (Hagfeldt *et al.*, 2010). Panjang gelombang yang semakin besar dapat membuat senyawa semakin banyak menyerap sinar matahari. Hal tersebut dikarenakan pancaran sinar matahari yang masuk ke bumi terdiri dari 52-55% sinar infrared (di atas 700 nm), 42-43 % sinar tampak (400-700 nm) serta 3-5 % sinar ultraviolet (di bawah 400 nm) (Oelgemöller, 2016).



**Gambar 4.** Spektra UV-Vis 3PPhe- $\alpha$ , 3-Mg-PPhe- $\alpha$ , dan klorofil

**Sifat Transfer Muatan**

Sifat fotoelektrik senyawa 3PPhe- $\alpha$ , 3PPhe- $\alpha$ +Mg, dan klorofil dapat ditinjau dari parameter fotoelektrik seperti  $\Delta G^{inject}$  (spontanitas injeksi elektron),  $\tau$  (*lifetime* elektron),  $|V_{RP}|$  (konstanta kopling), dan LHE (efisiensi sinar masuk). Parameter tersebut dihitung menggunakan metode TD-DFT sebagaimana data yang disajikan pada Tabel 2.

**Tabel 1.** Perhitungan parameter elektronik teoritis DSSC ketiga senyawa

Sensitizer	$\Delta G^{\text{inject}}$	$\tau$ (ns)	$ V_{\text{RP}} $	LHE
3-PPhe- $\alpha$	-2,790	0,146	0,4205	0,873365
3PPhe- $\alpha$ +Mg	-3,723	0,159	0,3455	0,840025
Klorofil	-2,970	1,000	0,5110	0,699224

Parameter  $\Delta G^{\text{inject}}$  merupakan spontanitas injeksi elektron dari sensitizer menuju semikonduktor. Nilai  $\Delta G^{\text{inject}}$  dipengaruhi oleh potensial oksidasi orbital LUMO sensitizer dan potensial reduksi pita konduksi semikonduktor. Semakin negatif nilai  $\Delta G^{\text{inject}}$ , maka semakin mudah sensitizer menginjeksikan elektronnya ke semikonduktor. Nilai negatif menunjukkan tingkat energi LUMO sensitizer berada di atas tingkat energi pita konduksi semikonduktor sehingga elektron dapat diinjeksi secara spontan. Nilai  $\Delta G^{\text{inject}}$  molekul berturut-turut yaitu 3PPhe- $\alpha$ +Mg < 3PPhe- $\alpha$  < klorofil. Semakin kecil nilai  $\Delta G^{\text{inject}}$ , maka semakin spontan injeksi elektron (Sudarlin & Rahmawati, 2023). Dengan demikian, 3PPhe- $\alpha$ +Mg memiliki sifat spontanitas injeksi yang lebih baik dibandingkan dengan molekul lainnya. Area  $\pi$ -terkonjugasi pada 3PPhe- $\alpha$ +Mg mampu meningkatkan nilai  $\Delta G^{\text{inject}}$ nya (Novir & Hashemianzadeh, 2015).

Nilai  $\Delta G^{\text{inject}}$  yang baik harus didukung dengan nilai *lifetime* elektron yang lama pada keadaan tereksitasi. Meski nilai  $\Delta G^{\text{inject}}$  tinggi, tapi jika *lifetime* elektron pendek, maka kemungkinan rekombinasi elektron ke hole orbital HOMO sensitizer akan terjadi sebelum elektron terinjeksi ke pita konduksi semikonduktor. Nilai *lifetime* elektron dipengaruhi oleh energi eksitasi vertikal dari keadaan tereksitasi pertama dan kekuatan oscillator.

Berdasarkan Tabel 2., nilai *lifetime* elektron 3PPhe- $\alpha$ +Mg lebih singkat dibandingkan dengan klorofil. Nilai *lifetime* elektron secara berturut-turut yaitu klorofil > 3PPhe- $\alpha$ +Mg > 3PPhe- $\alpha$ . Senyawa klorofil memiliki nilai *lifetime* elektron yang lebih lama. Hal tersebut menunjukkan, klorofil memiliki kemampuan yang lebih baik dalam menekan terjadinya rekombinasi elektron dibandingkan dengan senyawa 3PPhe- $\alpha$ +Mg.

Selain *lifetime* elektron, parameter  $|V_{\text{RP}}|$  atau konstanta kopling yang berbanding lurus dengan laju injeksi elektron juga mempengaruhi proses injeksi tersebut. Meskipun spontanitasnya tinggi, tapi jika  $|V_{\text{RP}}|$  lambat, maka efisiensi DSSC akan menurun. Parameter  $|V_{\text{RP}}|$  merupakan parameter yang digunakan untuk menunjukkan laju injeksi elektron dari sensitizer menuju semikonduktor (Bagheri Novir & Hashemianzadeh, 2017). Berdasarkan Tabel 2, nilai  $|V_{\text{RP}}|$  klorofil > 3PPhe- $\alpha$  > 3MgPPhe- $\alpha$ . Molekul 3PPhe- $\alpha$ +Mg memiliki spontanitas injeksi elektron yang lebih baik dibandingkan dengan senyawa 3PPhe- $\alpha$  dan klorofil, tetapi klorofil memiliki laju injeksi elektron yang lebih cepat.

Selain parameter  $\Delta G^{\text{inject}}$ , *lifetime* elektron, dan  $|V_{\text{RP}}|$  terdapat pula parameter LHE yang menunjukkan kemampuan sensitizer dalam menyerap energi foton. Kemampuan 3PPhe- $\alpha$ , 3PPhe- $\alpha$ +Mg, dan klorofil dalam menyerap energi foton mempengaruhi efisiensi DSSC. Nilai Berdasarkan Tabel 2, nilai LHE berturut-turut yaitu 3PPhe- $\alpha$  > 3MgPPhe- $\alpha$  > klorofil. Senyawa 3PPhe- $\alpha$ +Mg memiliki nilai LHE yang lebih rendah dibandingkan dengan 3PPhe- $\alpha$ , tetapi nilai lebih tinggi dibandingkan dengan klorofil. Disisi lain, 3PPhe- $\alpha$ +Mg memiliki nilai  $\Delta G^{\text{inject}}$ , dan *lifetime* elektron yang lebih dibandingkan dengan 3PPhe- $\alpha$ . Perbandingan sifat fotoelektrik ini menunjukkan 3PPhe- $\alpha$ +Mg memiliki potensi lebih baik dibandingkan dengan 3PPhe- $\alpha$  dan klorofil.

## SIMPULAN

Modifikasi 3PPhe- $\alpha$  menjadi 3PPhe- $\alpha$ +Mg menghasilkan perbedaan sifat fotoelektrik yang signifikan. Hasil penelitian menunjukkan nilai terbaik untuk parameter serapan UV-Vis, energi HOMO,  $|V_{\text{RP}}|$  dan *lifetime* elektron ( $\tau$ ) adalah klorofil, sedangkan untuk parameter LHE yang terbaik adalah 3PPhe- $\alpha$ . Sementara itu, nilai terbaik untuk parameter energi LUMO dan  $\Delta G^{\text{inject}}$  adalah 3PPhe- $\alpha$ +Mg. Analisis kualitatif FEDAM menunjukkan kemampuan 3PPhe- $\alpha$ +Mg lebih baik sebagai akseptor maupun donor elektron dibandingkan dengan dua senyawa lainnya.

## DAFTAR PUSTAKA

Deogratias, G., Seriani, N., Pogrebnya, T., & Pogrebnoi, A. (2020). Tuning optoelectronic properties of triphenylamine based dyes through variation of pi-conjugated units and anchoring groups: A

- DFT/TD-DFT investigation. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 94, 107480. <https://doi.org/10.1016/j.jmngm.2019.107480>
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6595–6663. <https://doi.org/10.1021/cr900356p>
- Hutasoit, H. P. & Sudarlin. (2021). Pyropheophorbide-a derivatives as a dye compound for dye-sensitized solar cell (DSSC): Theoretical investigation. *Journal of Physics: Conference Series*, 1788(1), 012009. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1788/1/012009>
- Kumara, N. T. R. N., Lim, A., Lim, C. M., Petra, M. I., & Ekanayake, P. (2017). Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 301–317. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.075>
- Li, J., He, N., Liu, Y., Zhang, Z., Zhang, X., Han, X., Gai, Y., Liu, Y., Yin, J., & Wang, J. (2017). Synthesis and photophysical properties of novel pyridine fused chlorophyll *a* derivatives. *Dyes and Pigments*, 146, 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.07.005>
- Novir, B. S., & Hashemianzadeh, S. M. (2015). Density functional theory study of new azo dyes with different  $\pi$ -spacers for dye-sensitized solar cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 143, 20–34. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.026>
- Novir, B. S., & Hashemianzadeh, S. M. (2017). Quantum chemical investigation of structural and electronic properties of trans- and cis-structures of some azo dyes for dye-sensitized solar cells. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1102, 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.01.009>
- Oelgemöller, M. (2016). Solar photochemical synthesis: from the beginnings of organic photochemistry to the solar manufacturing of commodity chemicals. *Chemical Reviews*, 116(17), 9664–9682. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00720>
- Rahmatika, Z. & Sudarlin. (2021). Theoretical modification of pheophytin using Cu, Ni, and Zn atoms as a sensitizer for dye sensitized solar Cell (DSSC). *Journal of Physics: Conference Series*, 1788(1), 012006. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1788/1/012006>
- Saide, A., Lauritano, C., & Ianora, A. (2020). Pheophorbide a: state of the art. *Marine Drugs*, 18(5), Article 5. <https://doi.org/10.3390/md18050257>
- Sang-aroon, W., Tontapha, S., & Amornkitbamrung, V. (2019). Photovoltaic performance of natural dyes for dye-sensitized solar cells. In *Dye-Sensitized Solar Cells* (pp. 203–229). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814541-8.00006-9>
- Silalahi, I. H., Julan, J., Yusprianto, M., & Rudiyanayah, R. (2021). Sintesis dan transisi elektronik kompleks tembaga (II)-klorofil. *Indonesian Journal of Pure and Applied Chemistry*, 3(3), 1-9. <https://doi.org/10.26418/indonesian.v3i3.44149>
- Sudarlin, S., & Rahmawati, D. L. (2023). Theoretical modification of the  $\gamma$ -mangosteen as sensitizer in dye-sensitized solar cell (DSSC) using rhodanine-3-acetic acid as electron withdrawing group. *AIP Conference Proceedings*, 2673(1), 080001. <https://doi.org/10.1063/5.0125559>
- Wan, Z., Jia, C., Zhang, J., Duan, Y., Lin, Y., & Shi, Y. (2012). Triphenylamine-based starburst dyes with carbazole and phenothiazine antennas for dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 199, 426–431. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.062>