



Research Article

Kajian Teoritik Efek Pelarut pada Coumarin untuk Aplikasi Dye Sel Surya

Siti Zulaehah^{1*}, Eqwar Saputra¹, Trio Nur Wibowo¹, Riri Jonuarti², Nadhratun Naiim Mobarak³, Wahyu Tri Cahyanto⁴

¹Program Studi Teknik Mesin, Fakultas Teknik dan Sains, Universitas Muhammadiyah Purwokerto, Indonesia

²Program Studi Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang, Indonesia.

³Department of Chemical science, Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia, Malaysia

⁴Program Studi Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jenderal Soedirman, Indonesia.

Corresponding author: s.zulaehah@ump.ac.id

ARTICLE INFO

Article History:

Received : 26 June 2022

Revised : 27 July 2022

Accepted : 3 August 2022

Available online : 9 August 2022

Keywords: Basic coumarin, TD-DFT, DSSC, Solvent

ABSTRACT

Dye-sensitized solar cell (DSSC) is one of the important devices in which the most common technology used for transferring solar energy into electricity, yet the efficiency is still relatively low. Basic coumarin dye has a high potential for operating in DSSC as they have environmentally friendly and easy to fabricate. To understand molecular structure behaviour as an elementary step, we study the geometrical structure, electronic and photo-physical properties of basic coumarin dye in solvent using density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TD-DFT) computational method. The results show that the effect of solvent in the basic coumarin dye will stabilise the coumarin structure. The presence of solvent also increases the gap of the highest occupied molecular orbital (HOMO) - the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), oscillator strength, and have higher light-harvesting efficiency (LHE), as well as a red shift in the UV absorption spectra. These results suggest that the solvent has better properties for application in DSSC for basic coumarin.

ABSTRAK

Dye-sensitized solar cell (DSSC) merupakan salah satu piranti penting di mana teknologi paling umum digunakan untuk mentransfer energi matahari menjadi listrik, namun efisiensinya masih relatif rendah. Pewarna coumarin dasar memiliki potensi yang cukup tinggi untuk digunakan di DSSC dengan sifat yang ramah lingkungan dan mudah produksi. Adapun tujuan

Kata Kunci: Coumarin, TD-DFT, DSSC, Pelarut



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License

penelitian ini adalah mempelajari potensial coumarin sebagai zat warna pada piranti sel surya. Langkah dasar dalam memahami perilaku mikroskopis untuk mempelajari potensial dye ini, peneliti mempelajari struktur geometris, struktur elektronik dan optik dari dye coumarin dalam pelarut menggunakan metode kerapatan fungsional atau density functional theory (DFT) dan *time dependent density functional theory* (TD-DFT). Hasil penelitian menunjukkan bahwa efek pelarut pada dye coumarin dapat menstabilkan struktur coumarin. Dengan adanya zat pelarut dapat meningkatkan gap energi orbital dari HOMO-LUMO, kekuatan osilator, dan memiliki efisiensi penyerapan cahaya (LHE) yang lebih tinggi, serta pergeseran spektrum penyerapan UV ke arah sinar tampak. Hasil ini menunjukkan bahwa pelarut memiliki sifat yang lebih baik untuk aplikasi di DSSC pada coumarin tanpa modifikasi.

1. PENDAHULUAN

Dalam mengatasi permasalahan lingkungan seperti polusi udara dan pemanasan global, penggunaan energi surya sebagai pengganti bahan bakar fosil, seperti piranti DSSC (*dye-sensitized solar cell*) saat ini telah banyak dikaji [1]. Piranti DSSC pertama kali dikembangkan oleh O'Regan and Grätzel [2] dengan prinsip mengubah energi cahaya matahari menjadi energi listrik yang mana proses konversinya menyerupai proses fotosintesis pada tumbuhan [3–5]. Beberapa keuntungan dari penggunaan piranti DSSC seperti ramah lingkungan, biaya produksi terjangkau, fleksibel, dan proses sintesis yang tergolong mudah dalam produksinya [6]. Pada dasarnya, piranti DSSC terdiri dari elektroda semikonduktor dengan pita energi yang cukup lebar seperti TiO_2 yang dilapisi oleh pewarna (*dye*) yang berfungsi sebagai sensitizer cahaya, kemudian lapisan elektrolit, dan elektroda counter yang biasanya dilapisi dengan grafit atau platinum [7]. Penelitian terkait pengembangan piranti sel DSSC pada umumnya fokus pada tiga bagian utama, yakni zat warna (*dye*), reaksi redoks pada elektrolit, dan elektroda yang berupa semikonduktor [8].

Efisiensi penggunaan DSSC akan bergantung pada besarnya jumlah absorpsi cahaya yang diterima oleh pirantinnya, dimana bergantung pada lapisan sensitizer di semikonduktor TiO_2 . Peranan dari sensitizer ini sangat menentukan proses penyerapan energi sinar matahari yang masuk pada piranti [9]. Selain proses eksitasi elektron pada *dye* sensitizer karena radiasi dari energi matahari, kemampuan injeksi elektron dari *dye* ke semikonduktor, dan kemampuan akumulasi elektron oleh semikonduktor juga sangat mempengaruhi efisiensi piranti DSSC. Dalam proses oksidasi *dye*, proses regenerasi elektron sangat bergantung pada jenis atau tipe dari *dye* dan elektrolit yang digunakan pada DSSC. Pigmen alami yang berasal dari tumbuhan dapat dimanfaatkan sebagai *dye* sensitizer pada piranti DSSC. Pigmen alami ini memiliki banyak keuntungan diantaranya yakni, mudah didapatkan atau di sintesis, ramah lingkungan dan bersifat biodegradable [10]. Pigmen yang ada di tumbuhan dalam proses fotosintesis, ketika menerima energi matahari maka akan dikonversi menjadi panjang gelombang yang ditransmisikan atau di pantulkan oleh jaringan dalam tumbuhan. Prinsip ini yang kemudian di aplikasikan pada perangkat DSSC yang mana menggunakan pigmen alami yang berfungsi menyerap panjang gelombang berupa warna sinar tampak dari energi matahari [11].

Molekular *dye* berbasis Ruthenium, Ru, merupakan salah satu *dye* yang paling efektif di DSSC sampai saat ini. Namun dikarenakan harga yang cukup mahal dan kelangkaan dari logam ini, banyak penelitian mengembangkan pengganti dari molekular *dye* berbasis

Ruthenium dengan fokus di pigmen alami yang berasal dari alam sebagai alternatif penggantinya [12]. Beberapa pigmen organik alami yang ada pada tumbuhan dapat digunakan sebagai dye sensitizer di piranti DSSC adalah *coumarin*, *merocyanine*, *cyanine*, *indoline*, *hemicyanine*, *triphenylamin*, *dialkylaniline*, *phenothiazine*, *tetrahydroquinoline*, dan *carbazole* yang memiliki kemampuan mengkonversi energi matahari menjadi listrik dengan efisiensi sebesar 5% – 9% pada panel surya DSSC [13–15]. Molekular coumarin merupakan senyawa organik yang dapat di ekstrak dari beberapa tanaman seperti *Melilotus officinalis*, *L. Leguminosae* [16], banyak dikaji dikembangkan sebagai dye alami di piranti DSSC [15, 17–19]. Sifat elektronik dan optik pewarna berbasis coumarin menjadikannya salah satu sensitisizer organik yang paling menjanjikan, modifikasi molekular Coumarin juga telah dikaji secara sistematis oleh Hara and Arakawa [15].

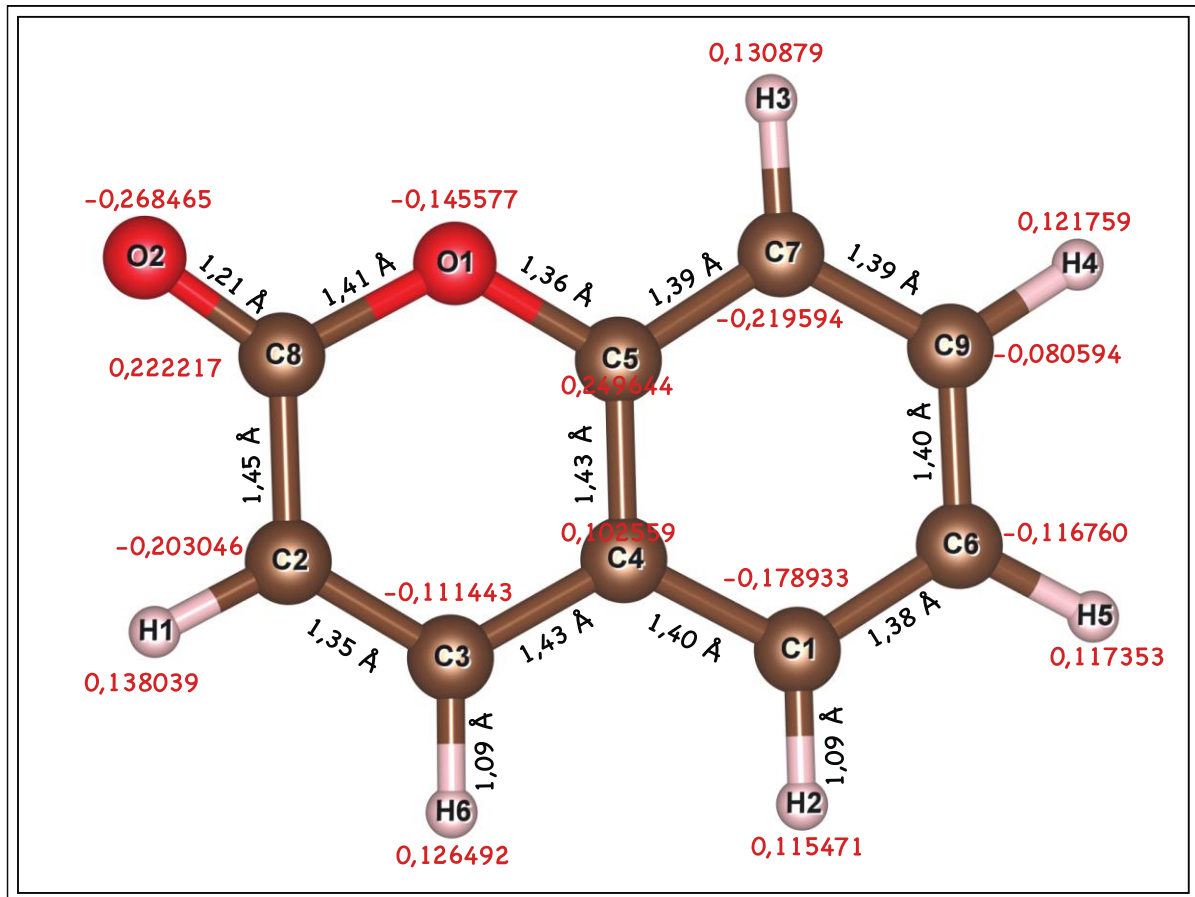
Modifikasi dari molekular coumarin dengan menambahkan chromophore atau konjugasi sistem π dapat meningkatkan efisiensi dalam penyerapan panjang gelombang dari energi matahari. Selain itu, molekular coumarin banyak terdapat non-bonding elektron yang mana akan mudah tereksitasi ketika di radiasi oleh energi matahari. Dengan beberapa modifikasi senyawa coumarin, diketahui bahwa maksimum puncak absorpsi panjang gelombang sebesar 500 nm, dan memiliki level *highest occupied molecular orbital* (HOMO) dan *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) yang sesuai dengan konduksi band serta sesuai dengan potensial redoks dari elektrolit I^{-3}/I^{-} [20]. Selain bergantung pada jenis kemampuan pigmen yang telah disebutkan di atas, absorpsi panjang gelombang dari energi matahari juga dipengaruhi oleh proses dari ekstraksi pigmen (coumarin) alami tersebut. Pada penelitian ini, akan dikaji terkait efek dari pelarut yang digunakan untuk larutan dye pada lapisan elektroda semikonduktor. Kajian ini akan mempelajari terkait elektron transfer dari coumarin tanpa gugus modifikasi pada media larutan dye menggunakan simulasi kuantum berbasis *time-dependent density functional theory* (TD-DFT) [21, 22] yang mana simulasi berdasarkan mekanika kuantum menjadi salah satu metode yang mudah dan efektif dalam memprediksi preforma perangkat DSSC [23].

2. METODE PENELITIAN

Senyawa organik coumarin dimodelkan sebagai *benzopyrones* yang terdiri dari dua lingkaran benzene dengan 17 atom (C-H-O) seperti ditunjukkan pada **Gambar 1**. Model ini merupakan struktur dasar dari senyawa coumarin tanpa gugus modifikasi [16] yang dilarutkan dalam beberapa pelarut (*solvent*) untuk melihat efek pelarut pada larutan dye. Energi keadaan dasar dari molekul coumarin didapatkan dengan menggunakan metode *density functional theory* (DFT) [24, 25] dengan fungsional BP86 [26–28] yang di implementasikan di program Orca 4.2 [29]. Koreksi dispersi melalui Becke-Johnson damping D3 (BJ) [30–32] dihitung bersamaan dengan basis set def2-SVP [28]. Kemudian pendekatan *resolution of identity* (RI) [33–35] digunakan untuk mempercepat perhitungan serta tight thresholds digunakan untuk menghitung optimasi struktur dan *self-consistent field* (SCF) pada molekul coumarin. Selanjutnya untuk menghitung keadaan tereksitasi dan *oscillator strength* (F_{osc}), serta propertis optik dalam bentuk spektrum absorpsi UV-Vis, *time-dependent density functional theory* (TD-DFT) [21, 22] digunakan untuk menghitung transisi elektronik antara keadaan HOMO dan LUMO.

Untuk mendapatkan hasil yang menyerupai dengan realita nyata, efek larutan di hitung dengan non-equilibrium dari model seperti konduktor kontinu terpolarisasi [36]. Pelarut direpresentasikan sebagai dielektrik terpolarisasi kontinu dan zat terlarut didekati dengan bentuk rongga permukaan molekular, kemudian reaksi larutan dideskripsikan sebagai polarisasi muatan pada permukaan bentuk rongga (*surface cavity*). Kekuatan osilator erat

hubungannya dengan absorpsi panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) yang digunakan untuk menghitung efisiensi dari penyerapan cahaya (*light harvesting efficiency*, LHE) dari spektrum absorpsi *dye*.



Gambar 1. Struktur optimasi model senyawa coumarin tanpa modifikasi dengan penomoran atom beserta panjang ikatannya (nilai warna hitam) dan populasi muatan muliken (nilai warna merah).

3. HASIL DAN DISKUSI

Senyawa molekuler coumarin terdiri dari atom C, O, dan H yang mana membentuk dua cincin benzene dengan gugus *ester* dan *alkene*. Adapun tujuan dari optimasi struktur geometri adalah untuk mencari keadaan paling stabil dari geometrinya. Struktur paling optimal pada molekuler coumarin tanpa modifikasi pada keadaan dasar ditunjukkan pada **Gambar 1** yang disertai dengan nilai panjang ikatan dan besar sudut serta muatan mullikennya berdasarkan perhitungan DFT pada kondisi vakum. Parameter optimasi geometri untuk larutan coumarin dalam berbagai pelarut juga telah dihitung dan ditunjukkan pada **Tabel 1**. Dalam hal ini pelarut tidak banyak berpengaruh pada optimasi geometri molekuler coumarin, akan tetapi total energi pada keadaan dasar menunjukkan nilai yang berbeda pada setiap larutan.

Berdasarkan **Tabel 1**, total energi pada keadaan dasar paling optimal dengan perhitungan DFT memiliki nilai yang berbeda namun tidak jauh perbedaannya di dalam vakum dan saat dalam larutan. Energi keadaan dasar terendah ada pada larutan *dye* coumarin dengan pelarut air yakni sebesar $-13530,47174$ eV. Berdasarkan mullikan analisis yang didapatkan

Tabel 1. Properti elektronik untuk struktur optimal coumarin tanpa modifikasi pada setiap larutan

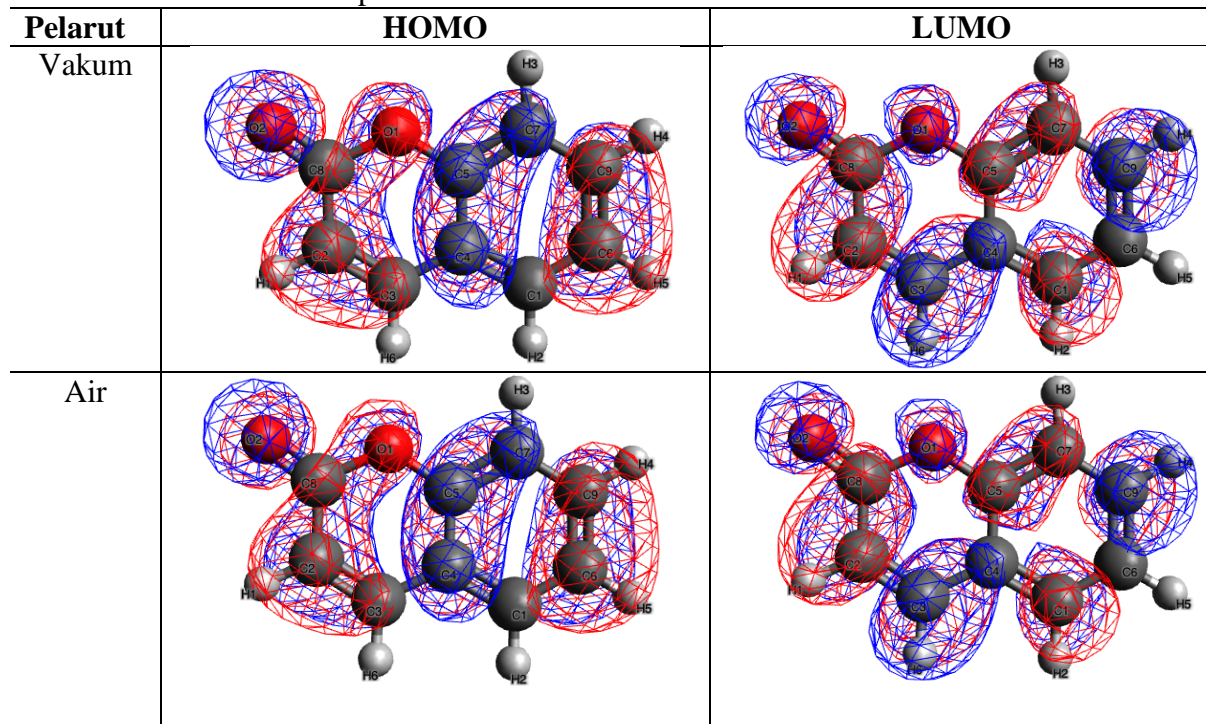
No.	Pelarut	Total Energi (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap HOMO-LUMO (eV)	Momen dipol (debye)	F _{osc}
1.	Vakum	-13530,11544	-6,144	-3,014	3,130	4,74264	0,253
2.	Air	-13530,47174	-6,120	-2,927	3,193	6,85592	0,217
3.	Aceton	-13530,44783	-6,121	-2,931	3,190	6,69142	0,251
4.	Acetonitrile	-13530,46162	-6,120	-2,929	3,191	6,78588	0,252
5.	Ethanol	-13530,45247	-6,121	-2,930	3,191	6,72309	0,251
6.	Hexane	-13530,23150	-6,132	-2,978	3,154	5,35621	0,229
7.	Methanol	-13530,45940	-6,120	-2,929	3,191	6,77059	0,252
8.	Ammonia	-13530,45020	-6,121	-2,931	3,190	6,70758	0,251
9.	DMFSO	-13530,46575	-6,120	-2,928	3,192	6,81444	0,251
10.	THF	-13530,39445	-6,122	-2,940	3,182	6,33685	0,246

dari optimasi struktur coumarin, atom O2 memiliki muatan mulliken lebih negatif dibanding dengan atom O1 dan atom C, H lainnya. Hal ini menunjukkan bahwa atom O2 memiliki kecenderungan menarik elektron lebih besar dari atom lainnya di dalam molekul coumarin. Dengan demikian ketika coumarin akan di interaksikan dengan TiO₂, maka atom O2 ini yang berpeluang besar dalam mengikat atom Ti dari TiO₂ dikarenakan elektronegativitas dari atom Ti lebih besar. **Tabel 1** menunjukkan hasil optimasi dari struktur geometri menggunakan metode DFT pada 10 jenis pelarut (yakni: tanpa pelarut (vakum), air, *Aceton*, *Acetonitrile*, *Ethanol*, *Hexane*, *Methanol*, *Ammonia*, *DMFSO*, dan *THF*). Hasil nilai total energi dasar dari coumarin tanpa pelarut dan dengan pelarut menunjukkan nilai yang tidak begitu signifikan perbedaannya. Secara keseluruhan, hasil menunjukkan bahwa pelarut dapat membuat total energi coumarin lebih stabil dibandingkan dalam keadaan vakum, hal ini bisa disebabkan karena adanya interaksi inter-molekular.

Frontier molekular orbital energi HOMO-LUMO sangat penting untuk menentukan distribusi persebaran muatan dari *dye sensitizer*. Hal ini juga mempengaruhi transfer muatan elektronik atau mempengaruhi kereaktifan suatu molekul *dye*. Jika energi HOMO tinggi, maka energi ionisasinya lebih kecil sehingga cenderung lebih mudah mentransfer elektron untuk terjadinya ikatan kimia. Sementara itu, energi pada keadaan LUMO berbanding lurus dengan efektivitas injeksi elektron ke pita konduksi semikonduktor TiO₂. Semakin tinggi energi LUMO senyawa *dye* dari pita konduksi TiO₂, maka semakin mudah terjadinya injeksi elektron, dan sebaliknya. Struktur elektronik dari coumarin termasuk HOMO, LUMO, gap (selisih) energi HOMO-LUMO, momen dipol, *osilatory strength* (f_{osc}) dan injeksi elektron. Berdasarkan **Tabel 1**, penambahan pelarut pada senyawa coumarin menaikkan gap energi HOMO-LUMO, pada umumnya semakin kecil gap HOMO-LUMO mempengaruhi transfer elektron dari HOMO menuju LUMO saat menyerap energi dari panjang gelombang tertentu. Hasil menunjukan bahwa coumarin tanpa modifikasi dalam keadaan vakum memiliki gap energi yang paling rendah, sehingga transfer elektron akan lebih mudah terjadi pada coumarin dalam keadaan vakum dibandingkan pada pelarut. Secara keseluruhan, **Tabel 1** juga menunjukkan kenaikan momen dipol dan kekuatan osilator dengan penambahan setiap pelarut yang mana dapat mempengaruhi efisiensi dari DSSC.

Dari hasil perhitungan simulasi, dari beberapa sampel pelarut yang digunakan, air merupakan kandidat terbaik untuk meningkatkan performa coumarin sebagai *dye* dalam DSSC. Orbital energi pada keadaan HOMO dan LUMO menunjukkan pola sebaran elektron pada

keadaan dasar dan keadaan eksitasi. **Gambar 2** menunjukkan orbital energi coumarin dalam keadaan vakum dan dalam pelarut air.

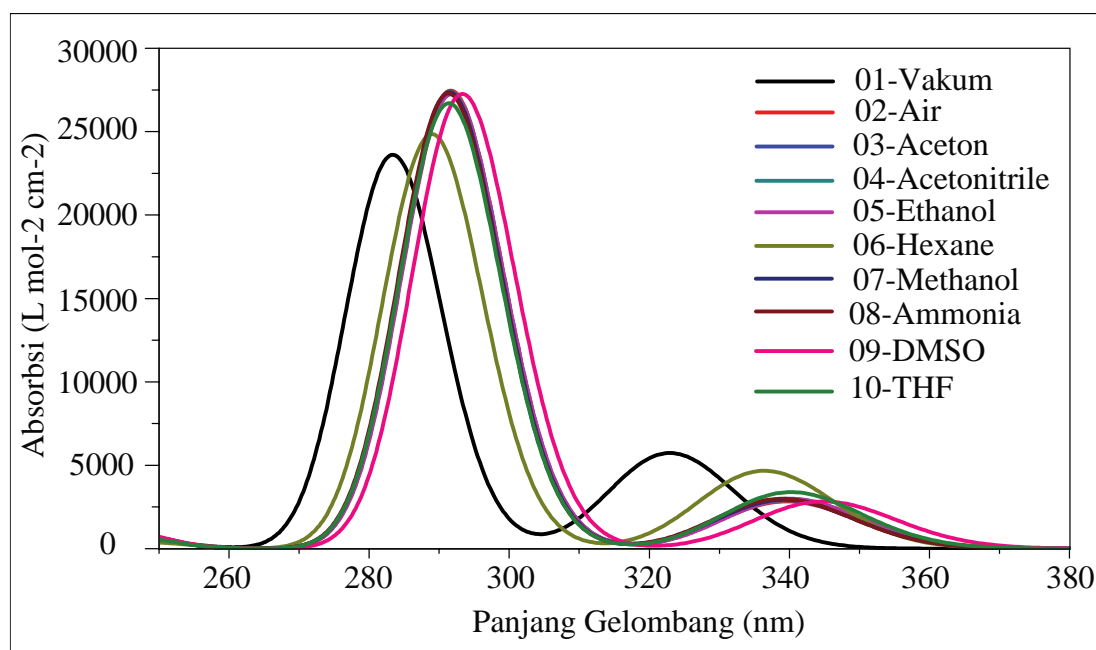


Gambar 2. Molekular orbital dari molekul coumarin di dalam keadaan vakuum dan pada pelarut air.

Pada keadaan HOMO elektron tersebar hampir merata pada setiap ikatan atom (cenderung terlokalisasi) di daerah gugus ester, dengan kata lain HOMO memiliki karakter bonding. Sedangkan pada keadaan LUMO, elektron cenderung terlokalisasi di daerah gugus alkene atau dengan karakter anti-bonding. Spektrum absorpsi cahaya dapat menentukan interval penyerapan panjang gelombang cahaya oleh molekul *dye*, seperti kekuatan osilator (*oscillator strenght*, F_{osc}) yang terkait dengan panjang gelombang penyerapan maksimum (λ_{maks}) dan energi transisi vertikal dari *dye* pada keadaan dasar ke keadaan tereksitasi. **Gambar 3** menunjukkan spektrum absorpsi dari coumarin tanpa modifikasi dalam keadaan vakum dan dengan penambahan pelarut. Adapun kekuatan osilator untuk setiap λ_{maks} di tuliskan pada **Tabel 1** untuk setiap pelarut yang digunakan. Salah satu sifat fotovoltaik meliputi energi injeksi elektron ($\Delta G_{injeksi}$) dan efisiensi penyerapan cahaya (LHE). LHE merupakan fraksi intensitas cahaya yang diserap oleh molekul pewarna (*dye*). LHE ini merupakan salah satu faktor paling penting dalam *dye* organik yang memainkan peran utama dalam DSSC. LHE harus tinggi untuk mencapai reaksi *photocurrent* yang bagus sehingga semakin tinggi kekuatan osilator maka semakin tinggi LHE dan semakin tinggi efisiensi injeksi elektron.

Kemampuan molekul *dye* dalam menginjeksi elektron dari orbital molekuler LUMO ke pita konduksi semikonduktor ditentukan oleh energi potensial oksidasi pada keadaan tereksitasi dan energi pita konduksi pada semikonduktor ($TiO_2 = 4,0 \text{ eV}$) [37]. Dari tren garis spektrum absorpsi panjang gelombang dari *dye*, terlihat pergeseran puncak panjang gelombang bergeser (dari keadaan vakum) beberapa nm menuju arah gelombang sinar tampak ketika menggunakan pelarut. Hal ini terjadi kemungkinan akibat dari naiknya gap energi dan stabilisasi orbital ketika ada penambahan larutan. Spektrum absorpsi dari molekul coumarin tersebar antara 260 nm sampai 360 nm, yakni lebih rendah dari spektrum sinar tampak atau berada di interval panjang

gelombang UV. Molekul coumarin pada keadaan vakuum memiliki puncak panjang gelombang maksimum di angka 283 nm, pelarut air ada di puncak panjang gelombang maksimum di angka 291 nm, sedangkan pada pelarut DMSO memiliki panjang gelombang maksimum di angka 293 nm. Pergeseran spektrum absorpsi ini menunjukkan bahwa peran pelarut sangat sensitif terhadap transisi energi.



Gambar 3. Spektrum absorpsi dari larutan coumarin tanpa modifikasi dalam berbagai pelarut

4. KESIMPULAN

Penelitian ini mengkaji terkait eksitasi elektron dari molekul coumarin dalam beberapa pelarut yang dipelajari menggunakan metode simulasi DFT dan TD-DFT. Penambahan pelarut pada struktur geometri coumarin tanpa modifikasi dapat membuat coumarin lebih stabil dibandingkan tanpa penambahan pelarut. Selain itu dengan adanya pelarut pada coumarin tanpa modifikasi dapat meningkatkan gap HOMO-LUMO, meningkatkan momen dipol, dan menggeser spektrum absorpsi ke panjang gelombang yang lebih tinggi mendekati sinar tampak. Dengan meningkatnya momen dipol dan kekuatan osilator akan berdampak pada peningkatan efisiensi penyerapan cahaya (LHE) yang juga mempengaruhi injeksi elektron *dye* pada semikonduktor ketika menggunakan pelarut yang mana akan berpengaruh pada efisiensi piranti DSSC. Harapannya, hasil perhitungan teoritis ini dapat dijadikan acuan dalam kegiatan eksperimen baik untuk struktur dasar coumarin atau coumarin dengan modifikasi. Selain itu, temuan ini memberikan pemahaman yang lebih rinci dalam memprediksi efisiensi sel surya dengan menggunakan struktur dasar molekul coumarin sebagai zat pewarna dalam DSSC.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Singh, S. S., & Shougaijam, B. (2022). Recent Development and Future Prospects of Rigid and Flexible Dye-Sensitized Solar Cell: A Review. *Contemporary Trends in Semiconductor Devices*, 85-109.
- [2] O'regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *nature*, 353(6346), 737-740.

- [3] Imahori, H., Umeyama, T., & Ito, S. (2009). Large π -aromatic molecules as potential sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Accounts of chemical research*, 42(11), 1809-1818.
- [4] De Angelis, F., Fantacci, S., Mosconi, E., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2011). Absorption spectra and excited state energy levels of the N719 dye on TiO₂ in dye-sensitized solar cell models. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(17), 8825-8831.
- [5] Prabavathy, N., Shalini, S., Balasundaraprabhu, R., Velauthapillai, D., Prasanna, S., & Muthukumarasamy, N. (2017). Enhancement in the photostability of natural dyes for dye-sensitized solar cell (DSSC) applications: a review. *International Journal of Energy Research*, 41(10), 1372-1396.
- [6] Maçaira, J., Andrade, L., & Mendes, A. (2013). Review on nanostructured photoelectrodes for next generation dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 334-349.
- [7] Shalini, S., Prasanna, S., Mallick, T. K., & Senthilarasu, S. (2015). Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1306-1325.
- [8] Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., & Zhou, Z. (2017). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 234-246.
- [9] Odobel, F., Pellegrin, Y., Gibson, E. A., Hagfeldt, A., Smeigh, A. L., & Hammarström, L. (2012). Recent advances and future directions to optimize the performances of p-type dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 256(21-22), 2414-2423.
- [10] Calogero, G., & Di Marco, G. (2008). Red Sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11), 1341-1346.
- [11] Davies, K. (2004). *Plant pigments and their manipulation*. Blackwell publishing.
- [12] Bourouina, A., & Rekhis, M. (2017). Structural and electronic study of iron-based dye sensitizers for solar cells using DFT/TDDFT. *Journal of Molecular Modeling*, 23(11), 1-9.
- [13] Mishra, A., Fischer, M. K., & Bäuerle, P. (2009). Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: From structure: Property relationships to design rules. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(14), 2474-2499.
- [14] Wang, Z. S., Cui, Y., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., & Hara, K. (2008). Molecular design of coumarin dyes for stable and efficient organic dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(43), 17011-17017.
- [15] Hara, K., Kurashige, M., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., Suga, S., ... & Arakawa, H. (2003). Design of new coumarin dyes having thiophene moieties for highly efficient organic-dye-sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry*, 27(5), 783-785.
- [16] Bourgaud, F., Poutaraud, A., & Guckert, A. (1994). Extraction of coumarins from plant material (Leguminosae). *Phytochemical Analysis*, 5(3), 127-132.
- [17] Vuai, S. A., Khalfan, M. S., & Babu, N. S. (2021). DFT and TD-DFT studies for optoelectronic properties of coumarin based donor- π -acceptor (D- π -A) dyes: applications in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Heliyon*, 7(11), e08339.
- [18] Ahmed, S., Bora, S. R., Chutia, T., & Kalita, D. J. (2021). Structural modulation of phenothiazine and coumarin based derivatives for high performance dye sensitized solar cells: a theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(23), 13190-13203.
- [19] Souilah, M., Hachi, M., Fitri, A., Benjelloun, A. T., El Khattabi, S., Benzakour, M., ... & Zgou, H. (2021). Coumarin-based D- π -A dyes for efficient DSSCs: DFT and TD-DFT study of the π -spacers influence on photovoltaic properties. *Research on Chemical Intermediates*, 47(2), 875-893.
- [20] Hara, K., Wang, Z. S., Sato, T., Furube, A., Katoh, R., Sugihara, H., ... & Suga, S. (2005). Oligothiophene-containing coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(32), 15476-15482.
- [21] Gross, A. E., Dobson, J. F., & Petersilka, M. (1996). Density functional theory of time-dependent phenomena. *Density functional theory II*, 81-172.

- [22] G. Vignale and W. Kohn, in *Electronic Density Functional Theory* (Springer, 1998) pp. 199–216.
- [23] Martsinovich, N., & Troisi, A. (2011). Theoretical studies of dye-sensitised solar cells: from electronic structure to elementary processes. *Energy & Environmental Science*, 4(11), 4473-4495.
- [24] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [25] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [26] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
- [27] Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822.
- [28] Schäfer, A., Horn, H., & Ahlrichs, R. (1992). Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*, 97(4), 2571-2577.
- [29] Neese, F., Wennmohs, F., Becker, U., & Riplinger, C. (2020). The ORCA quantum chemistry program package. *The Journal of chemical physics*, 152(22), 224108.
- [30] Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27(15), 1787-1799.
- [31] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15), 154104.
- [32] Grimme, S., Ehrlich, S., & Goerigk, L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of computational chemistry*, 32(7), 1456-1465.
- [33] Whitten, J. L. (1973). Coulombic potential energy integrals and approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 58(10), 4496-4501.
- [34] Baerends, E. J., Ellis, D. E., & Ros, P. J. C. P. (1973). Self-consistent molecular Hartree—Fock—Slater calculations I. The computational procedure. *Chemical Physics*, 2(1), 41-51.
- [35] Dunlap, B. I., Connolly, J. W. D., & Sabin, J. R. (1979). On some approximations in applications of $X\alpha$ theory. *The Journal of Chemical Physics*, 71(8), 3396-3402.
- [36] Cossi, M., & Barone, V. (2001). Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions. *The Journal of chemical physics*, 115(10), 4708-4717.
- [37] Kumar, P. S., Ghosh, G., Rout, S. K., & Paul, D. (2013). Synthesis and antimicrobial evaluation of some novel 4-hydroxy coumarin derivatives bearing azo moiety. *Rasayan Journal of Chemistry*, 6, 147-152.