
Stefan Ilić

Kurkumin i cijanidin kao fotoosetljivi pigmenti u solarnim ćelijama: modelovanje pomoću teorije funkcionala gustine

Solarne ćelije sa fotoosetljivim pigmentom pripadaju trećoj generaciji solarnih ćelija. Glavni deo ovih ćelija predstavlja porozni sloj nanočestičnog anatas titanijum-dioksida za koji se vezuje pigment. Vrsta pigmenta, način na koji se vezuje za titanijum-dioksid, njegova apsorpcija fotona i drugi efekti utiču na efikasnost ovih ćelija. Pomoću softvera NWChem modelovani su prirodni pigmenti kurkumin i cijanidin koji su vezani za klaster titanijum-dioksida. Ispitivana su tri različita modela molekula/klaster, kao i apsorpcioni spektri pojedinačnih molekula kurkumina i cijanidina. Rezultati su pokazali da molekul kurkumina ima veću apsorpciju fotona u vidljivoj delu spektra u odnosu na cijanidin. Kada su deprotonovani kurkumin i cijanidin adsorbovani za klaster titanijum-dioksida, dobijeni raspored energetske nivoa ukazuje na veću verovatnoću prelaska elektrona iz molekula u titanijum-dioksid u slučaju kurkumina nego u slučaju cijanidina. Na osnovu dobijenih rezultata, zaključili smo da kurkumin ima bolje osobine kao fotoosetljivi pigment što potvrđuje prethodno dobijene eksperimentalne rezultate.

Uvod

U 21. veku solarne ćelije sa fotoosetljivim pigmentom privlače veliko akademsko i industrijsko interesovanje. One omogućavaju direktnu konverziju svetlosti u električnu energiju sa visokom efikasnošću po maloj ceni (O'Regan i

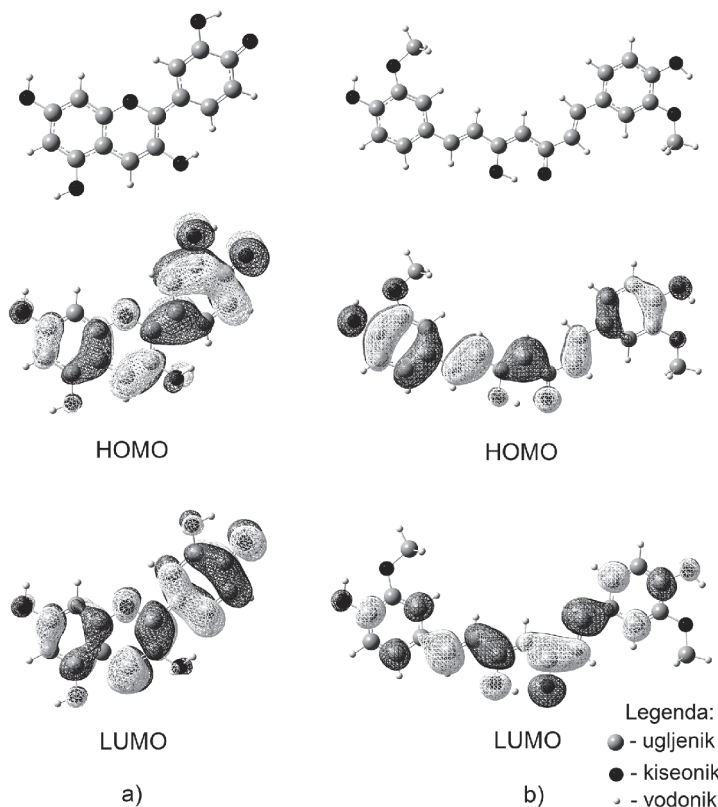
Gratzel 1991). Od svog nastanka, 1991. godine, pa do danas, rutenijumski polipiridilni kompleksi su sa oko 7% dostigli gotovo 12% efikasnosti i oni važe za najefikasnije pigmente. Međutim, pošto ovi pigmenti sadrže teške metale i zagađuju životnu sredinu, jeftiniju i sigurniju alternativu mogu dati prirodni pigmenti. Tu spadaju antocijani, karotenoidi, hlorofili, kurkuminoidi i još mnogi drugi, koji se slobodno mogu naći u listovima, cvetovima i plodovima. Eksperimentalno, prirodni pigmenti su kao fotosetljiva boja u solarnoj ćeliji dostigli efikasnost od 7% i visoku stabilnost (Campbell *et al.* 2007). To je jedan od razloga zašto se treba fokusirati na istraživanje prirodnih pigmenta u ulozi boje.

Boja ima ulogu fotoosetljivog sloja koji apsorbuje vidljivu svetlost i ubacuje elektrone u provodnu zonu titan(IV)-oksida, stvarajući na taj način kretanje elektrona, tj. struju. Kako pigment ili boja ima važnu ulogu u postizanju visoke efikasnosti ćelije, u ovom radu ćemo obrađivati dve vrste pigmenta: antocijane i kurkuminoide, tj. njihove glavne predstavnike cijanidin i kurkumin. Dosta radova je obrađivalo antocijane kao fotoosetljive pigmente, dok je veoma malo napisanih o kurkuminoidima (Kim *et al.* 2013). U prethodnom radu su rezultati pokazali da ćelija sa kurkuminom (začin kurkuma) daje veću efikasnost od cijanidina (plodovi kupine i maline) (Đorđević i Ilić 2015). Cilj ovog rada je da se modelovanjem sistema molekula/klaster (molekul koji je vezan za klaster titanijum-dioksida), pomoću softvera NWChem koji koristi teoriju funkcionala gustine i vremenski zavisnu teoriju funkcionala gustine, potvrde rezultati dobijeni eksperimentom u prethodnom radu (Đorđević i Ilić 2015).

Kod solarnih ćelija sa fotoosetljivim pigmentom glavna ideja je da se odvoji proces apsorbovanja svetlosti od procesa prikupljanja

Stefan Ilić (1996), Čičevac, Stevana Sinđelića 65, učenik 4. razreda Gimnazije „Svetozar Marković” u Nišu

MENTOR: dr Nenad Vukmirović, Laboratorija za primenu računara u nauci, Institut za fiziku, Beograd



Slika 1.

Optimizovane molekulske strukture cijanidina (a) i kurkumina (b), zajedno sa njihovim gustinama naelektrisanja orbitala za HOMO i LUMO nivoe

Figure 1.

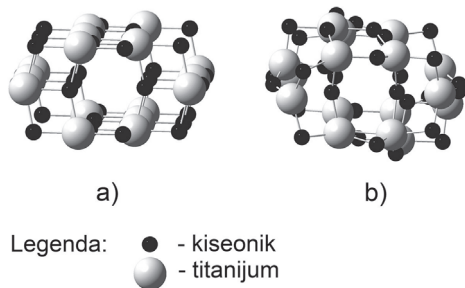
Optimized molecular structures of cyanidin (a) and curcumin (b), along with their HOMOs and LUMOs

naelektrisanja, imitirajući prirodni proces prikupljanja svetlosti koji se odvija u fotosintezi, kombinujući fotoosetljivu boju sa poluprovodnikom (Meng *et al.* 2008). Ovo omogućava upotrebu poluprovodnika široke zabranjene zone, gde se najbolje pokazao titanijum dioksid (TiO_2). Ove vrste solarnih ćelija najbliže imitiraju proces fotosinteze. Kako bi ćelija bila što efikasnija, potrebno je da se HOMO (highest occupied molecular orbital – najviše popunjena molekulska orbitala) nivo pigmenta nalazi u zabranjenoj zoni poluprovodnika TiO_2 i da LUMO (lowest unoccupied molecular orbital – najniže nepopunjena molekulska orbitala) nivo leži uz provodnu zonu poluprovodnika. HOMO i LUMO predstavljaju granice valentne i provodne zone kod organskih molekula, a HOMO-LUMO zona je analogna zabranjenoj zoni kod poluprovodnika. Na slici 1 su prikazane optimizovane strukture cijanidina (a) i kurkumina (b), kao i njihove gustine naelektrisanja HOMO i LUMO orbitala.

Model i detalji proračuna

Za model nanočestičnog anatas TiO_2 , korišćen je klaster $(\text{TiO}_2)_{16}$ dobijen pravilnim „sečenjem” anatas strukture (slika 2). Za pravilno sečenje potrebno je ispuniti tri uslova: svaki atom titanijuma gradi minimalno četiri veze sa okolnim kiseonicima, svaki kiseonik gradi minimalno dve veze sa okolnim atomima titanijuma, odnos broja atoma titanijuma i kiseonika u klasteru je 1:2 (Persson *et al.* 2003). Nakon optimizacije klastera $(\text{TiO}_2)_{16}$ izračunato je da širina zabranjene zone iznosi 4.52 eV.

Za sve proračune je korišćen javno dostupni softver NWChem (Valiev *et al.* 2010). U proračunima pomoću teorije funkcionala gustine (Density functional theory, skraćeno DFT) i vremenski zavisne teorije funkcionala gustine (Time dependent density functional theory, skraćeno TDDFT) korišćen je B3LYP funkcional i 6-31G skup bazisnih funkcija. Teorija funkcionala gustine predstavlja moćan alat za



Slika 2. Model anatasa (TiO_2)₁₆ klastera pre (a) i posle (b) optimizacije

Figure 2. Model of anatase (TiO_2)₁₆ cluster before (a) and after (b) optimization

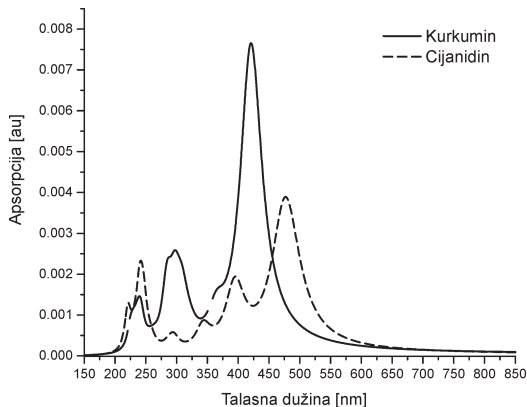
rešavanje višestrukih problema u kvantnoj mehanici. Omogućuje da se komplikovana N-elektronska talasna funkcija i njoj pridružena Šredingerova jednačina zamene mnogo jednostavnijim jednoelektronskim jednačinama u kojima figuriše elektronska gustina naelektrisanja.

Rezultati i diskusija

Nakon izvršene optimizacije za molekule cijanidina i kurkumina izračunate su HOMO-LUMO zone koje iznose: za cijanidin 2.43 eV, što je u odličnom poklapanju sa referentnim radom (Meng *et al.* 2008), a za kurkumin 3.22 eV. Na osnovu TDDFT izračunati su apsorpcioni spektri za cijanidin i kurkumin (slika 3).

Ovi spektri su u dobrom slaganju sa eksperimentalnim vrednostima (Đorđević i Ilić 2015). Kurkuma (kurkumin) poseduje širok pik u vidljivom delu spektra koji pokriva oblast 400-500 nm. Apсорpcioni spektri antocijana (cijanidin) imaju pikove na gotovo istim talasnim dužinama, jednim u UV oblasti i drugim u vidljivoj oblasti oko 500 nm. Apсорpcija kurkumina je veća po intenzitetu od cijanidina, što može objasniti veću efikasnost ćelije.

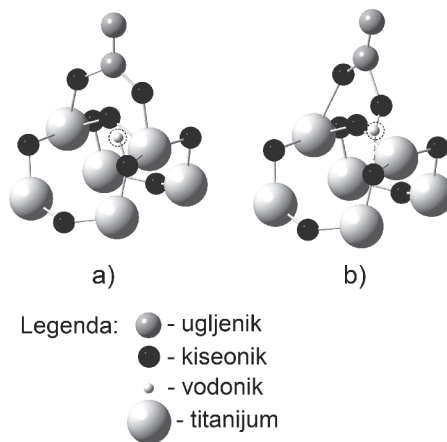
Kada se molekul veže za strukturu titanijum dioksida sa hidroksilnom (-OH) ili karboksilnom (-COOH) grupom, dolazi do deprotonizacije. Deprotonizacija je proces kada molekul izgubi proton i postane negativno naelektrisan. Kod cijanidina i kurkumina prilikom deprotonizacije



Slika 3. Apсорpcioni spektri cijanidina i kurkumina

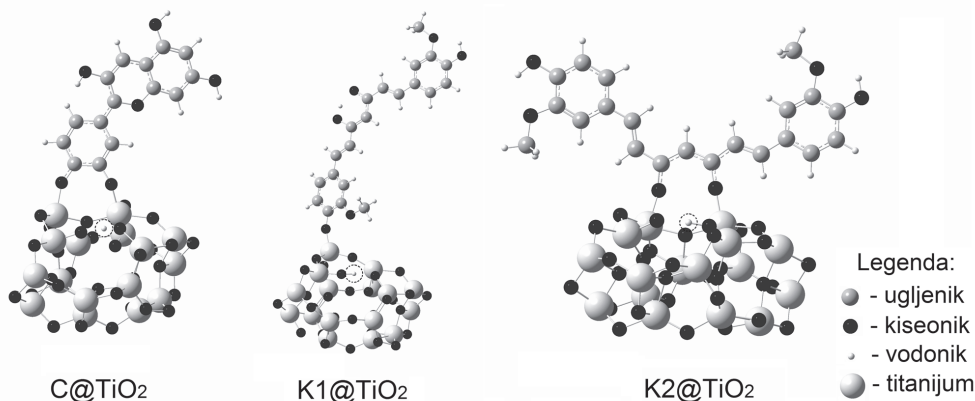
Figure 3. Absorption spectra of cyanidin and curcumin

H-atom se premešta sa hidroksilne grupe na strukturu TiO_2 . Ovaj proces smanjuje energiju sistema. Postoji nekoliko načina za vezivanje molekula za strukturu titanijum dioksida (slika 4, Ronca *et al.* 2013). Na slici 4a) možemo videti da je molekul formirao dvostruku vezu nakon izvršene deprotonizacije. Uočavamo da je atom



Slika 4. Prikaz regije klastera za koji je vezan pigment dvostrukom (a) i jednostrukom (b) vezom. Tačkasti krugovi označavaju pozicije protona.

Figure 4. Anchoring region for bridged bidentate (a) and monodentate (b) adsorption modes. The dotted circles denote the positions of protons.

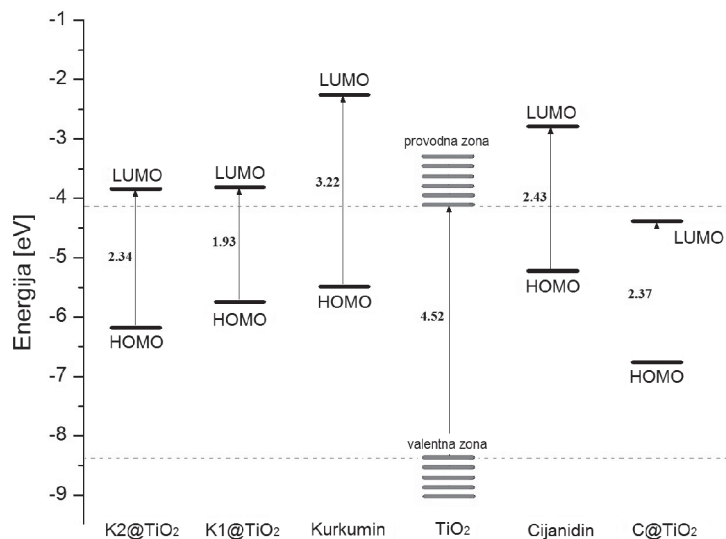


Slika 5. Optimizovane geometrijske strukture cijanidina koji je vezan dvostrukom vezom za klaster TiO_2 (C@TiO_2), kurkumina vezanog jednostrukom vezom (K1@TiO_2) i dvostrukom vezom (K2@TiO_2) za $(\text{TiO}_2)_{16}$ model. Tačkasti krugovi označavaju pozicije protona koji su deprotonacijom prešli sa molekula na klaster TiO_2 .

Figure 5. Optimized geometries of the cyanidin (C@TiO_2), curcumin in bridged bidentate (K2@TiO_2) and monodentate (K1@TiO_2) anchoring geometries adsorbed onto the $(\text{TiO}_2)_{16}$ model. The dotted circles denote the positions of deprotonated protons.

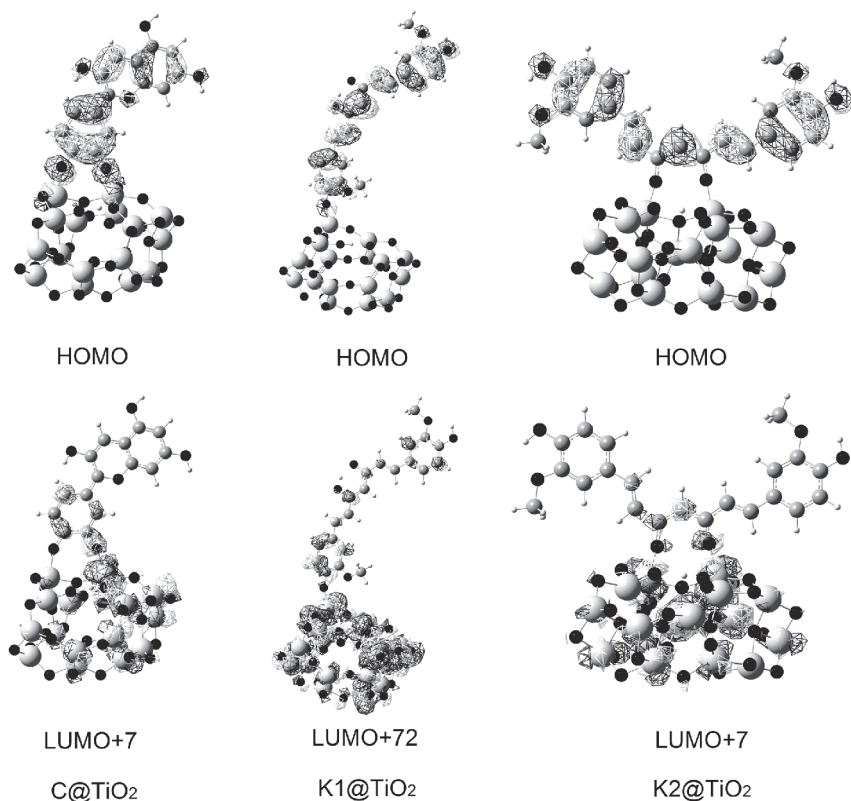
vodonika (zaokružena bela kuglica na slici 4) vezan za kiseonik iz klastera titanijum dioksida. Međutim, molekul se može vezati kao pod b) bez izvršene deprotonacije ako ima karbonilnu ($-\text{C}=\text{O}$) grupu. Atom vodonika u tom slučaju može biti vezan vodoničnom vezom za kiseonik iz TiO_2 .

U našem slučaju posmatračemo tri sistema molekula vezanih za TiO_2 . U svakom od njih je izvršena deprotonacija (slika 5). Prvi sistem je kada je cijanidin vezan dvostrukom vezom za klaster TiO_2 (C@TiO_2), a drugi i treći sistem predstavljaju kurkumin vezan jednostruko (K1@TiO_2) i dvostruko ($\text{K}_2@TiO_2$) za klaster sa dve različite pozicije molekula.



Slika 6. Šematski dijagram energetske nivoa cijanidina, kurkumina, TiO_2 modela i tri sistema molekul/klaster

Figure 6. Schematic energy diagram of the cyanidin, curcumin, TiO_2 model and three molecule/cluster systems



Slika 7. Optimizovane geometrijske strukture cijanidina, koji je vezan dvostrukom vezom za klaster TiO_2 (C@TiO_2), kurkumina vezanog jednostrukom vezom (K1@TiO_2) i dvostrukom vezom (K2@TiO_2) za $(\text{TiO}_2)_{16}$ model, zajedno sa njihovim gustinama naelektrisanja orbitala za HOMO i LUMO+7 nivoe za C@TiO_2 i K2@TiO_2 , kao i LUMO+72 za K1@TiO_2

Figure 7. Optimized geometries of the cyanidin (C@TiO_2), curcumin in bridged bidentate (K2@TiO_2) and monodentate (K1@TiO_2) anchoring geometries adsorbed onto the $(\text{TiO}_2)_{16}$ model, along with their HOMOs, LUMO+7 for C@TiO_2 and K2@TiO_2 and LUMO+72 for K1@TiO_2

Nakon izvršene optimizacije za tri sistema molekula i klastera izračunate su HOMO-LUMO zone koje iznose: za C@TiO_2 , K1@TiO_2 i K2@TiO_2 redom 2.37 eV, 1.93 eV i 2.34 eV. Primećujemo da su se zone smanjile nakon vezivanja molekula za klaster. Takođe, kurkumin ima najmanju HOMO-LUMO zonu kada je vezan jednostrukom vezom sa bočne strane za klaster. Na osnovu ovih rezultata je napravljen grafik energija nivoa elektrona u modelima koje smo simulirali (slika 6).

Uočavamo da se HOMO nivoi sva tri sistema molekul/klaster nalaze u procepu TiO_2 , dok je LUMO za dva sistema kurkumina blago iznad

granice provodne zone, za razliku od LUMO kod sistema cijanidina, koji je blago ispod granice provodne zone. Ovaj grafik potvrđuje da će elektroni lakše doći do provodne zone u slučaju sistema sa kurkuminom, jer kada elektron dođe do klastera titanijum-dioksida, njemu je potrebno još energije da bi došao i do elektrode, što ukazuje na još jedan razlog zašto je ćelija sa kurkuminom imala veću efikasnost.

Na slici 7 su prikazane orbitale sistema putem gustine naelektrisanja orbitala. HOMO nivoi su lokalizovani na molekulu. Elektroni na LUMO nivou i prvih nekoliko nivoa iznad njega su lokalizovani na klasteru TiO_2 .

U slučaju C@TiO₂ i K2@TiO₂ prvi nivo iznad LUMO koji je delokalizovan na celom sistemu molekula/klaster je LUMO+7 (energije -2.859 eV za C@TiO₂ i -3.039 eV za K2@TiO₂). U slučaju K1@TiO₂ prvi takav nivo je na znatno većim energijama (jedan primer takvog nivoa je LUMO+72 na energiji od -0.368 eV). Apsorpcija elektrona iz valentne zone na nivo LUMO+7 vodi direktnoj injekciji elektrona (Rocca *et al.* 2009; De Angelis 2010) u TiO₂, jer je LUMO+7 delokalizovan duž celog sistema. S druge strane, s obzirom da je u K1@TiO₂ prvi nivo sa delokalizovanim elektronom na znatno većoj energiji, sledi da su za prelaz iz valentne u provodnu zonu u ovom sistemu potrebni fotoni znatno veće energije, kakvih je malo u spektru Sunca.

Kako bi solarna ćelija u kojoj se kurkumin vezuje isključivo kao u K1@TiO₂ bila jako neefikasna, a budući da eksperimenti pokazuju solidnu efikasnost ovih ćelija, zaključujemo da postoji značajan broj molekula kurkumina koji su se vezali za TiO₂ kao u modelu K2@TiO₂.

Zaključak

Modelovanjem apsorpcionih spektara molekula kurkumina i cijanidina uvideli smo da kurkumin ima veću apsorpciju fotona u vidljivom delu elektromagnetnog zračenja. Tri sistema molekula/klaster su pokazali da najmanju HOMO-LUMO zonu ima kurkumin kada je vezan jednostrukom vezom za klaster i da ona iznosi 1.93 eV. Eksperimentom smo ranije pokazali da je kurkuma (glavni predstavnik kurkumin) bolji izvor fotoosetljivog pigmenta nego antocijani (glavni predstavnik cijanidin) i da ćelija sa kurkumom daje veću efikasnost (Đorđević i Ilić 2014), što je pomoću modelovanja u ovom radu potvrđeno. Zaključujemo na osnovu dobijenih rezultata da je kurkumin podobniji pigment od cijanidina za potrebe solarnih ćelija sa fotoosetljivim pigmentom i da treba nastaviti sa istraživanjima u ovom pravcu.

Zahvalnost. Zahvaljujem se mentoru dr Nenadu Vukmiroviću i Institutu za fiziku u Beogradu na pruženoj velikoj pomoći i saradnji, kao i za upotrebu superkomputera za potrebe ovog rada.

Literatura

- Campbell W. M., Jolley K. W., Wagner P., Wagner K., Walsh P. J., Gordon K. C., Schmidt-Mende L., Nazeeruddin M. K., Wang Q., Gratzel M., Officer D. L. 2007. Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**: 11760.
- De Angelis F. 2010. Direct vs. indirect injection mechanisms in perylene dye-sensitized solar cells: A DFT/TDDFT investigation. *Chemical Physics Letters*, **493**: 323.
- Đorđević I., Ilić S. 2015. Primena različitih prirodnih pigmenata kao fotoosetljive komponente u solarnim ćelijama. *Petničke sveske*, **73**: 96.
- Kim H.-J., Kim D.-J., Karthick S. N., Hemalatha K. V., Justin Raj C., Sunseong ok, Youngson choe 2013. Curcumin Dye Extracted from Curcuma longa L. Used as Sensitizers for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *International Journal of Electrochemical Science*, **8**: 8320.
- Meng S., Ren J., Kaxiras E. 2008. Natural Dyes Adsorbed on TiO₂ Nanowire for Photovoltaic Applications: Enhanced Light Absorption and Ultrafast Electron Injection. *Nano Letters*, **10**: 3266.
- O'Regan B., Gratzel M. 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, **353**: 737.
- Persson P., Gebhardt C., Sten Lunell S. 2003. The Smallest Possible Nanocrystals of Semiionic Oxides. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**: 3336.
- Ronca E., Pastore M., Belpassi L., Tarantelli F., De Angelis F. 2013. Influence of the dye molecular structure on the TiO₂ conduction band in dye-sensitized solar cells: disentangling charge transfer and electrostatic effects. *Energy & Environmental Science*, **6**: 183.
- Rocca D., Gebauer R., De Angelis F., Nazeeruddin M., Baroni S. 2009. Time-dependent density functional theory study

of squaraine dye-sensitized solar cells.
Chemical Physics Letters, **475**: 49.

Valiev M., Bylaska E., Govind N., Kowalski K., Straatsma T., Dam H. V., *et al.* 2010. NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Computer Physics Communications*, **181**: 1477.

Stefan Ilić

DFT Characterization of Curcumin and Cyanidin as Photosensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) belong to the third generation of solar cells. The main part of these cells is a molecular dye anchored to the

surface of mesoporous anatase titanium dioxide film. The type of dye, the way it anchors to the titanium dioxide surface, its light absorption and other effects influence the efficiency of these cells. We employed the Density Functional Theory and the Time-dependent Density Functional Theory to study the optical properties of the curcumin- and the cyanidin-sensitized TiO₂ system, as models for the corresponding dye-sensitized solar cell. The results have shown that curcumin has higher absorption in the visible part of the spectrum compared to cyanidin. Model dye molecules, curcumin and cyanidin, are deprotonated upon adsorption on the titanium dioxide surface. The energy levels obtained from the calculation indicate a higher probability of electron transition from molecule to titanium dioxide surface in the case of curcumin than in the case of cyanidin. Based on these results, we concluded that curcumin has better properties as a photosensitive pigment which is in agreement with experimental results. 