

УДК 541.14

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК β -КАРОТИНА И МЕЗОТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

И. А. Наговицын, Г. К. Чудинова, Д. Ю. Щербаков,
В. В. Савранский, Г. Г. Комиссаров¹

Исследованы фотовольтаические свойства β -каротина (β -К) и мезотетрафенилпорфирина (ТФП) в пленках Ленгмюра–Шефера, а также фотовольтаические свойства пленок смеси β -К и ТФП при различном мольном соотношении компонентов на SnO_2 -оптически прозрачных электродах. Обнаружено, что при одинаковых условиях приготовления пленок фотопотенциал пленок смеси, содержащих 40 – 80 мол.% β -К, превышает фотопотенциал однокомпонентных пленок и β -К, и ТФП. Максимальное увеличение фотопотенциала наблюдали при содержании β -К = 80 мол.%. Фотопотенциал пленок смеси при указанном соотношении компонентов превышает фотопотенциал пленок ТФП в 1.4; 1.4; 1.3 раза, а фотопотенциал пленок β -К – в 2.7; 2.6; 2.4 раза при сопротивлении нагрузки (R_H) = 10^4 , 10^5 , 10^6 Ом соответственно. Свойства пленок контролировали измерением спектров поглощения. Зависимость оптической плотности от мольного соотношения пигментов нелинейна. Максимальную оптическую плотность в области полосы S_{0re} ТФП (43 нм) и в максимумах поглощения β -К (476, 516 нм) наблюдали в пленках с мольным соотношением ТФП и β -К – 1 : 1.

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Косыгина, д. 4.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра–Шефера, тетрафенилпорфирин, β -каротин, фотовольтаические преобразователи, эффект Беккереля.

В настоящее время не ослабевает интерес к исследованию фотовольтаических систем преобразования световой энергии. Главные цели исследований – это 1) создание новых эффективных преобразователей солнечной энергии, 2) моделирование процессов преобразования световой энергии в фотосинтезе, 3) использование продукта фоторазложения воды (водорода) в качестве источника энергии [1 – 5].

Известно, что процессы фотосинтеза в нативных условиях высоко эффективны. Построение модельных систем на основе закономерностей, найденных при исследовании природного фотосинтеза или модельных систем, включающих природные пигменты, позволит подобрать условия для создания преобразователей с большей квантовой эффективностью.

Основными пигментами фотосинтезирующих эукариот являются хлорофиллы и каротиноиды. Преобразование световой энергии начинается с фотоокисления хлорофилла. Посредством ряда специфических акцепторов электрон переносится против градиента термодинамического потенциала, результатом чего является фотосинтетическое фосфорилирование и восстановление пиридиннуклеотидов. Образующиеся АТФ и NADH используются для синтеза углеводов из CO_2 и H_2O [6] (в рамках наших представлений источником кислорода (водорода) в природном фотосинтезе является не вода, а пероксид водорода, экзо- и эндогенного происхождения [1, 2]). Каротиноиды считаются вспомогательными пигментами и осуществляют функции светосбора (как и хлорофилл антенных комплексов фотосинтетической мембраны), фотозащиты (тушения триплетного состояния хлорофилла) и стабилизации структуры пигмент-белковых комплексов.

В настоящее время имеется большой объем литературы, касающейся фотовольтаических свойств природных пигментов и их синтетических аналогов (в том числе и в ленгмюровских пленках), однако исследования фотовольтаических характеристик многокомпонентных пигментных систем ведутся еще в недостаточной степени.

Впервые исследование фотовольтаических свойств смеси пигментов хлорофилла *a* (ХЛ) и β -каротина (β -К) было предпринято в работе [7]. Оказалось, что величина фотопотенциала заметно возрастает при смешивании пигментов. Впоследствии нами было обнаружено увеличение фотопотенциала в ленгмюровских пленках смеси хлорофилла *a* и β -каротина (при содержании в пленке 80 – 90 мол.% β -К) по сравнению с фотопотенциалом однокомпонентных пленок [8]. Было высказано предположение, что при указанном соотношении пигментов в пленках образуется комплекс ХЛ- β -К, что и при-

водит к увеличению фотопотенциала. В связи с этим важно знать, как влияет структура используемых компонентов на взаимодействие пигментов в пленке. Для этого необходимо исследовать фотовольтаический эффект в пленках смеси природных пигментов или синтетических красителей с различной химической структурой.

Целью настоящей работы являлось исследование фотовольтаических свойств двухкомпонентных пленок Ленгмюра–Шефера, содержащих β -каротин и мезотетрафенилпорфирин (последний рассматривается как химический аналог хлорофилла). Проведенный нами литературный поиск позволяет утверждать, что исследования, описанные в данной работе, были проведены впервые.

При фотовольтаических исследованиях использование порфиринов (по сравнению с малостабильными на воздухе и при освещении хлорофиллами и каротиноидами) выгодно по двум причинам: 1) из-за возможности использования молекул разнообразной химической структуры; 2) из-за химической и термической стабильности порфиринов, а также их большой устойчивости к фоторазложению [9].

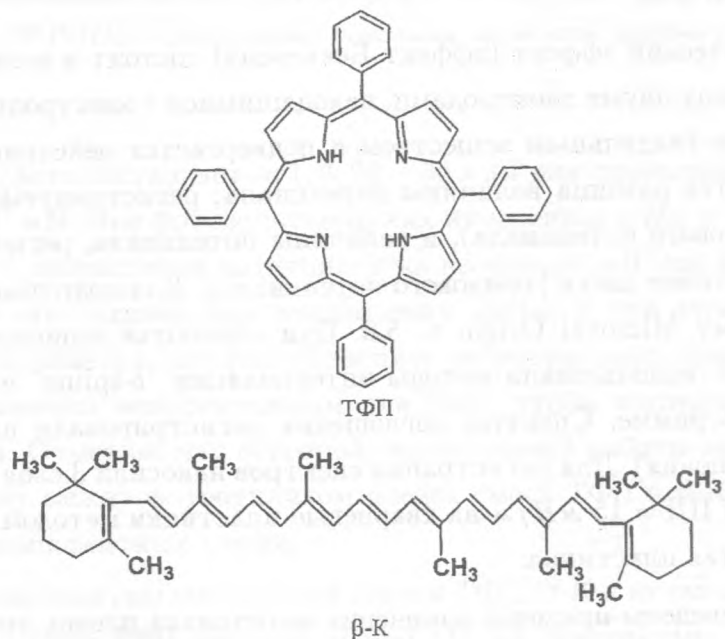


Рис. 1. Структурные формулы мезотетрафенилпорфирина (ТФП) и β -каротина (β -К).

Мезотетрафенилпорфирин (ТФП) и β -каротин (β -К) (Fluka) использовали без дополнительной очистки. Структурные формулы мезотетрафенилпорфирина и β -каротина

приведены на рис. 1. Фотовольтаические измерения проводили в кювете, заполненной электролитом, с использованием в качестве токосъемных электродов допированных диоксидом олова оптически прозрачных электродов (SnO_2 -ОПЭ). Электрод сравнения – серебряная проволока, электролитом являлся 0.1 М водный раствор KCl . Нанесение однослойных пленок β -К, ТФП и их смесей в различных молярных соотношениях осуществляли методом Ленгмюра–Шефера [10] при поверхностном давлении (ПД) = 15 мН/м на установке Joaze Loebel (Великобритания). Субфаза – дистиллированная вода. Для формирования пленок использовали свежеприготовленные растворы веществ (10^{-3} М) в хлороформе (марки “ХЧ”, Химмед, Россия). В процессе фотовольтаических измерений данные регистрировали с помощью мультиметра METEX ME-32 (Южная Корея), при параллельно подключенном магазине сопротивлений (сопротивления нагрузки (R_H) = $10^4, 10^5, 10^6, 10^7$ Ом). Мультиметр преобразовывал аналоговый сигнал в цифровой, который регистрировался с интервалом в 1 с. Мощность белого света, падающего на поверхность электрода, составляла 80 мВт/см². Блок-схема установки для фотовольтаических измерений приведена в [11]. Приготовление пленок и измерение потенциала серии из 6 электродов (с различным молярным составом, см. рис. 6 и рис. 8) проводили в один день.

Фотовольтаический эффект (эффект Беккереля) состоит в возникновении разности потенциалов между двумя электродами, находящимися в электролите, если один из них покрыт светочувствительным веществом и подвергается действию света. Фотопотенциалом называется разница величины потенциала, регистрируемого при включенном освещении (светового потенциала), и величины потенциала, регистрируемого при выключенном источнике света (темнового потенциала). Для подготовки рисунков использовали программу Microcal Origin v. 5.0. При обработке зависимостей, представленных на рисунках, использовали методы интерполяции “b-spline” и “spline”, доступные в указанной программе. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре HITACHI-330 (Япония). Для регистрации спектров наносили 3 слоя ТФП, β -К или смеси компонентов при ПД = 15 мН/м на кварцевые пластинки методом Ленгмюра–Шефера; сравнение – чистая пластинка.

На рис. 2 приведены примеры изменения потенциала пленок тетрафенилпорфирина во времени при $R_H = 10^5, 10^6$ Ом под воздействием света.

Измерения проводили при $R_H = 10^4 - 10^7$ Ом. По мере увеличения сопротивления нагрузки увеличивается темновой потенциал от 0 мВ при $R_H = 10^4$ Ом до $\approx 40 - 60$ мВ при $R_H = 10^7$ Ом; время выхода на стационарное значение потенциа-

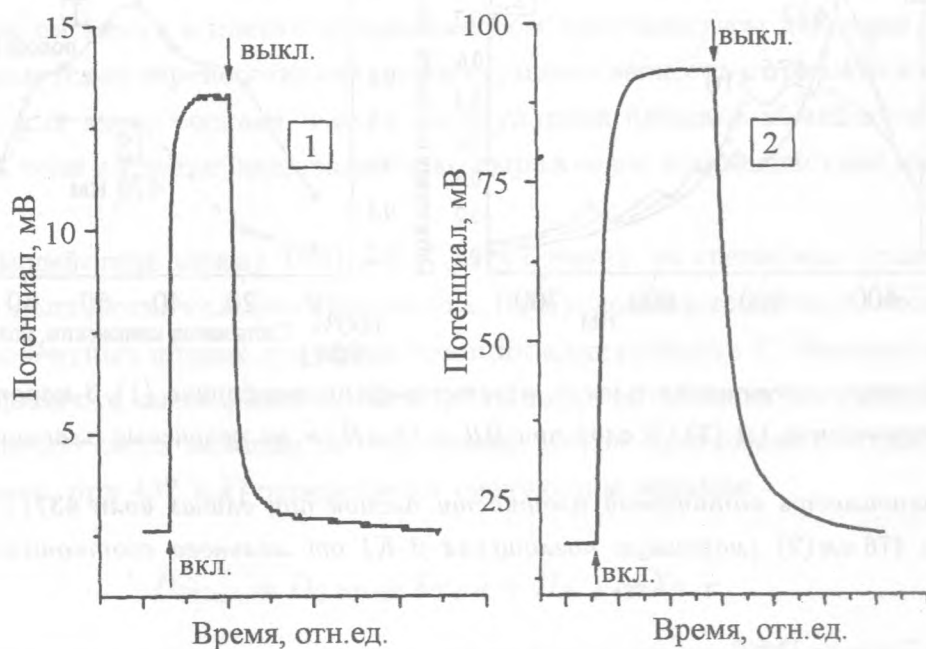


Рис. 2. Изменение потенциала пленок мезотетрафенилпорфирина на SnO_2 -ОПЭ во времени при $R_H = 10^5$ (1), 10^6 (2) Ом. Стрелками показаны моменты включения и выключения освещения.

ла после включения света составляет $\approx 1, 3, 20 - 30$ мин для однослойных пленок ТФП при $R_H = 10^5, 10^6, 10^7$ мВ. При фотовольтаических измерениях с $R_H = 10^4$ Ом происходит резкое, за 1 – 2 с, возрастание потенциала на несколько мВ при включении света и столь же быстрое его падение при выключении света, и при этом использование указанного выше мультиметра, который позволяет регистрировать данные с периодичностью в 1 с, оказывается неэффективным для того, чтобы исследовать нарастание или спад потенциала. Отметим, что основной целью данной работы является показать качественную разницу между фотооткликом пленок смеси ТФП и β -К по сравнению с фотооткликом однокомпонентных пленок.

На рис. 3 приведены спектры поглощения пленок ТФП, β -К и их смеси в соотношении 1:1. Максимум полосы Соре ТФП наблюдали при 437 нм, максимумы поглощения β -К наблюдали при 448, 476, 516 нм (рис. 3). Из-за ярко выраженной склонности β -К к агрегации [12, 13] оптическая плотность его однокомпонентных пленок превышает \approx в 1.7 раза оптическую плотность однокомпонентных пленок ТФП при 437 нм (полоса Соре ТФП) при одинаковых условиях приготовления пленок.

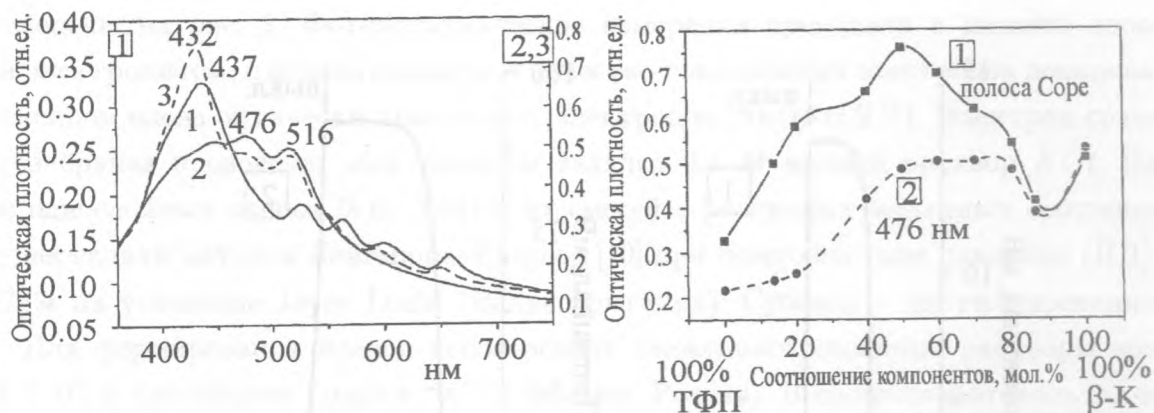


Рис. 3. Спектры поглощения пленок мезотетрафенилпорфирина (1), β -каротина (2) и их смеси в соотношении 1:1 (3) : 3 слоя при ПД = 15 мН/м на кварцевых пластинках.

Рис. 4. Зависимость оптической плотности пленок при длинах волн 437 (1) (полоса Сорре ТФП) и 476 нм (2) (максимум поглощения β -К) от мольного соотношения ТФП и β -каротина.

Агрегация пигментов может привести, как и в случае β -К [12, 13], к образованию немонослойных пленок, оптическая плотность которых выше, чем оптическая плотность пигмента в монослое. Как и большинство соединений, содержащих систему сопряженных связей, ТФП также образует на поверхности водной субфазы кластерные структуры и агрегаты [14]. Другой фактор, влияющий на степень агрегации пигментов и, следовательно, общую толщину пленки и ее оптическую плотность – это взаимодействие с другим веществом. Как будет продемонстрировано ниже, при разных мольных соотношениях β -К и ТФП в пленке характер этого взаимодействия будет различным.

Зависимость поглощения пленок от мольного соотношения компонентов в пленке нелинейна (рис. 4). Оптическая плотность в области 437 нм для ТФП и в области 476, 516 нм для β -К характеризует количество пигмента в однокомпонентных пленках. Однако, поскольку спектры поглощения ТФП и β -К перекрываются (рис. 3), для пленок смеси точное количество ТФП или β -К в пленке смеси по спектрам поглощения определить невозможно. Максимальную оптическую плотность при 437 нм (полоса Сорре ТФП) наблюдали в пленке при 50% соотношении компонентов (рис. 4, кривая 1). Это может говорить о том, что при прочих равных условиях приготовления пленок количество ТФП максимально при соотношении компонентов = 1:1, т.е. при этом соотношении ТФП и β -К в пленке образуют наиболее компактные структуры. Зависимость поглощения при 476 нм (максимум поглощения β -К) от его доли в пленке (рис. 4, кривая 2) имеет

максимальные значения при содержании β -К в пленке в интервале 50 – 80 мол. %.

Количество пигмента в пленке при одинаковом поверхностном давлении, при котором осуществляется ее перенесение на подложку, может зависеть от упаковки пигментов в пленке того или иного состава, т.е. от молекулярной площади комплексов ТФП- β -К (в том случае, если в пленке происходит ярко выраженное взаимодействие двух ее компонентов).

Если взаимодействие между ТФП и β -К отсутствует, то специфика упаковки зависит только от количества каждого компонента. При условии выполнения закона Бугера, для двухкомпонентных пленок применим принцип аддитивности К. Фирордта [15], т.е. оптическая плотность смеси равна сумме парциальных оптических плотностей, отвечающих поглощению света каждым из соединений. Тогда оптическая плотность пленки смеси (например, при 437 нм) определяется следующим образом:

$$D_{437\text{нм}} = D_{\text{ТФП}437} X_{\text{ТФП}} + D_{\beta\text{-К}437} X_{\beta\text{-К}}, \quad (1)$$

где $D_{\text{ТФП}437}$ – оптическая плотность однокомпонентных пленок ТФП при 437 нм, $X_{\text{ТФП}}$ – доля ТФП в пленке смеси заданного состава, $D_{\beta\text{-К}437}$ – оптическая плотность β -К в однокомпонентных пленках при 437 нм, $X_{\beta\text{-К}}$ – доля β -К в пленке того или иного состава ($X_{\beta\text{-К}} = 1 - X_{\text{ТФП}}$).

Аналогичным образом определяется зависимость оптической плотности пленки от соотношения компонентов при 476 нм. Эти зависимости представляют собой прямые линии, при этом оптическая плотность увеличивается с возрастанием количества β -К. Отметим, что исследование структуры спектров β -К, ТФП и их смесей в пленках (вычленение отдельных полос спектров) является самостоятельной задачей и в данной статье не рассматривается.

На рис. 5 представлены зависимости наблюдаемой оптической плотности пленок смеси от состава относительно оптической плотности гипотетических зависимостей (1), предполагающих отсутствие взаимодействия компонентов. Максимум оптической плотности в области соотношения компонентов = 1:1 становится более выраженным по сравнению с аналогичной зависимостью, представленной на рис. 4. Исходя из предположения, что взаимодействие ТФП-ТФП и β -К- β -К определяется выражением (1), можно утверждать, что более резкое падение относительной оптической плотности при возрастании мольной доли β -К в смеси > 0.5 (рис. 5) говорит о существенном вкладе агрегации молекул β -К друг с другом при образовании пленки, по сравнению с их взаимодействием с ТФП.

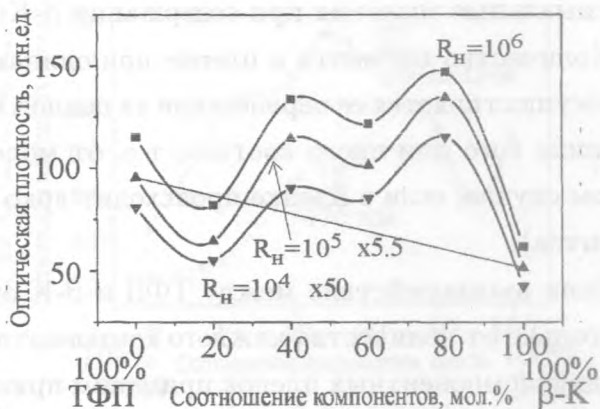
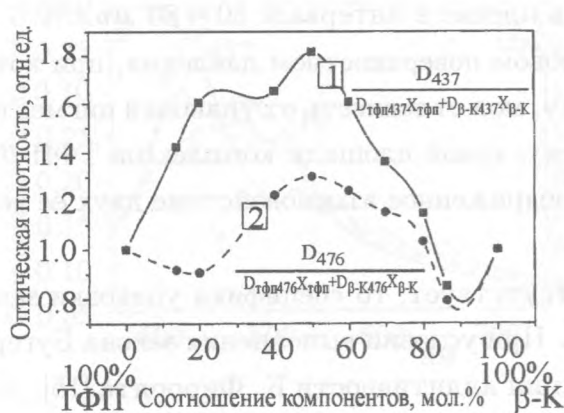


Рис. 5. Оптическая плотность пленок при длинах волн 437 (1) и 476 нм (2) относительно мольного соотношения ТФП и β-каротина.

Рис. 6. Изменение фотопотенциала пленок смеси мезотетрафенилпорфирина (ТФП) и β-каротина (β-К) от состава смеси. Сопротивления нагрузки (R_H) = $10^4, 10^5, 10^6 \text{ Ом}$.

Величины фотопотенциала (ФП) в зависимости от мольного состава пленок, полученные при различных сопротивлениях нагрузки, показаны на рис. 6. Величина фотопотенциала однокомпонентных пленок ТФП и β-К составляет 115 и 62 мВ соответственно ($R_H = 10^6 \text{ Ом}$). Прямая линия, показанная на рис. 6, представляет собой т.н. линию аддитивности (приведена для $R_H = 10^5 \text{ Ом}$), на которой, по нашему мнению, располагались бы значения ФП при отсутствии взаимодействия между ТФП и β-К в пленке. Фотопотенциал пленок смеси превышает фотопотенциал однокомпонентных пленок β-К во всем исследованном интервале концентраций компонентов при всех R_H (в 1.1 – 2.7 раза). ФП пленок смеси с процентным содержанием β-К = 40 – 80% превышает ФП однокомпонентных пленок ТФП. Максимальное увеличение ФП пленок смеси по сравнению с фотопотенциалом пленок ТФП наблюдали при содержании β-К = 80% в 1.43; 1.4; 1.27 раза при $R_H = 10^4, 10^5, 10^6 \text{ Ом}$ соответственно (рис. 6).

ФП может увеличиваться при уширении спектрального диапазона поглощения света, которое в нашем случае достигается введением второго компонента, спектр поглощения которого смещен относительно спектра поглощения первого компонента (β-К поглощает в области 460 – 550 нм, где оптическая плотность пленок ТФП заметно снижается по сравнению с таковой в полосе Соре (рис. 3)). Отметим следующий факт: хотя, как уже было сказано, оптическая плотность пленок β-К превышает таковую для пленок ТФП, приготовленных при одинаковых условиях и перенесенных на SnO₂-ОПЭ при одном и том же поверхностном давлении (рис. 3), ФП пленок ТФП (эффективность фотон-

электронной конверсии) выше, чем ФП пленок β -К.

Чтобы продемонстрировать влияние на величину ФП уширения области поглощения света в спектрах двухкомпонентных пленок, была посчитана интегральная оптическая плотность (D_S) в области 350 – 700 нм (площадь под кривой спектра поглощения) (рис. 7). На рис. 8 представлена зависимость отношения ФП пленок ТФП, β -К и их смесей к интегральной оптической плотности от состава пленки. Можно предположить, что значительную роль в возрастании ФП играет склонность к агрегации β -К (следовательно возрастание оптической плотности пленок), поэтому ФП, взятый относительно интегральной оптической плотности, максимален для пленок ТФП (рис. 8). Увеличение ФП относительно линии аддитивности при всех R_H наблюдали только для пленок с содержанием β -К = 80 мол.%, где ярко выражена нелинейность величины ФП/ D_S по мере изменения компонентного состава смеси (рис. 8). Именно при этом соотношении компонентов, как мы полагаем, образуется комплекс ТФП- β -К с синергетическим взаимодействием компонентов.

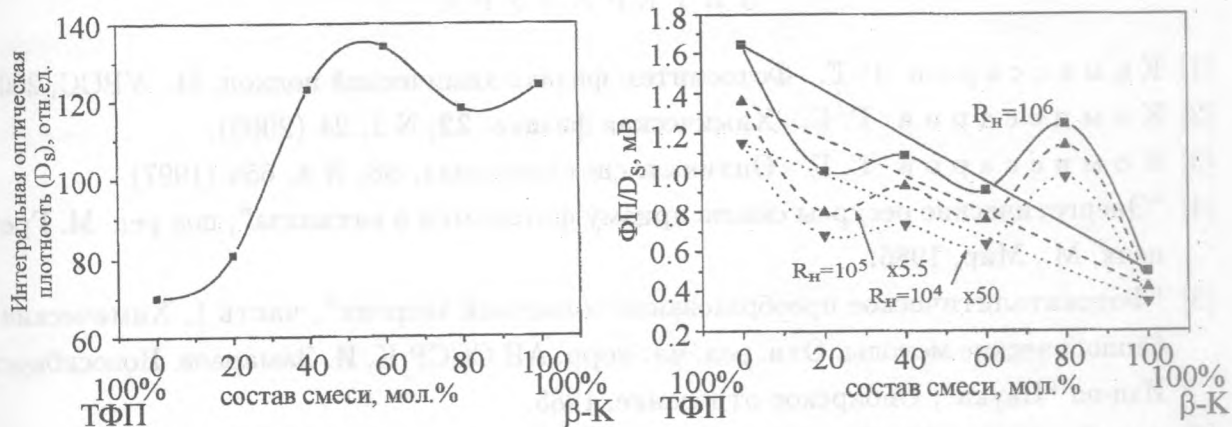


Рис. 7. Зависимость интегральной оптической плотности от мольной доли β -К в пленке (площадь под кривой спектра поглощения пленок ТФП, β -каротина и их смесей в области 350 – 800 нм).

Рис. 8. Зависимость отношения фотопотенциала пленок смеси ТФП и β -каротина и интегральной оптической плотности D_S от состава смеси.

Отметим, что изменение оптических свойства ТФП и β -К в пленках по мере изменения их мольного соотношения (рис. 4, 5) не соотносятся явно с изменением фотовольтаических характеристик при одних и тех же условиях приготовления пленок (рис. 6, 8), однако позволяют более полно характеризовать сложные двухкомпонентные системы.

Итак, были исследованы фотовольтаические характеристики пленок Ленгмюра-Шефера мезотетрафенилпорфирина, β -каротина и их смесей в различных мольных соотношениях. Продемонстрировано увеличение фотопотенциала пленок смеси мезотетрафенилпорфирина и β -каротина при количестве β -каротина в пленке 40 – 80 мол.% относительно фотопотенциала однокомпонентных пленок при одинаковых условиях приготовления пленок. Проведено сравнение спектров поглощения пленок и их фотовольтаических характеристик. Продемонстрировано влияние на фотоотклик пленок оптической плотности пленки и взаимодействия пигментов. Мы полагаем, что при мольном соотношении мезотетрафенилпорфирина- β -каротин = 1:4 происходит образование комплекса, что приводит к синергетическому усилению эффективности фотон-электронной конверсии.

Авторы благодарят д.х.н. О. Т. Касаикину за предоставленный β -каротин.

Работа поддержана грантом РФФИ N 04-03-32890а и грантом ведущих научных школ НШ 1221.2003.3.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Комиссаров Г. Г. Фотосинтез: физико-химический подход, М., УРСС, 2003.
- [2] Комиссаров Г. Г. Химическая физика, **22**, N 1, 24 (2003).
- [3] Комиссаров Г. Г. Оптика и спектроскопия, **83**, N 4, 656 (1997).
- [4] “Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа”, под ред. М. Гретцеля, М., Мир, 1986.
- [5] “Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии”, часть 1, Химические и биологические методы. Отв. ред. чл.-корр. АН СССР К. И. Замараев. Новосибирск, Изд-во “Наука”, Сибирское отделение, 1985.
- [6] Албертс Б., Брей Д., Льюис Дж. и др. Молекулярная биология клетки, **1**, М., Мир, 1994; Клейтон Р. Фотосинтез. Физические механизмы и химические модели М., Мир, 1984; Рубин А. Б. Биофизика, **2**, М., Книжный дом “Университет”, 1999.
- [7] Комиссаров Г. Г., Шумов Ю. С., Атаманчук Л. М., Биофизика, **13**, N 2, 324 (1968).
- [8] Наговицын И. А., Чудинова Г. К., Комиссаров Г. Г. ДАН, **382**, N 1, 115 (2002).
- [9] Desormeaux A., Max J. J., and Leblance R. M. J. Phys. Chem., **97**, 6670 (1993).

- [10] Langmuir I. and Schaefer V. J. J. Am. Chem. Soc., **58**, 284 (1936).
- [11] Наговицын И. А., Щербakov Д. Ю., Чудинова Г. К., и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 2, 3 (2004).
- [12] Наговицын И. А., Щербakov Д. Ю., Чудинова Г. К., и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 11, 19 (2003).
- [13] Наговицын И. А., Чудинова Г. К., Савранский В. В., Комиссаров Г. Г. Биофизика, **49**, N 4, 646 (2004).
- [14] Nakahara H., Liang W., Fukuda K., et al. Colloid Interface Sci., **208**, 14 (1998).
- [15] Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л., Химия, 1975.

ЦЕНИ Института общей физики

им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 5 октября 2004 г.