

ОБЗОР

Нанобиотехнологии: устройства фотовольтаики на основе фотосинтетических реакционных центров

Введение.

Согласно оценкам, проведенным акад. Н.Н. Семеновым [1], электростанция мощностью 1 ГВт за один год производит примерно столько же энергии, сколько содержится в солнечном излучении, падающем на поверхность Земли площадью всего 9 км² на широте Москвы. Из этого примера очевидны потенциальные возможности солнечной энергетики, для реализации которых необходимо создание высокоэффективных преобразователей энергии солнечного излучения в электрическую энергию. Одним из актуальных направлений в решении этой проблемы является создание гибридных фотоэлементов, сочетающих конструктивные преимущества природных молекулярных фотосистем с новыми технологиями современной полупроводниковой наноэлектроники.

До недавнего времени разработка фотопреобразующих устройств основывалась на использовании так называемого внутреннего фотоэффекта, характерного для полупроводников и диэлектриков. Это направление развивается с 30-х годов прошлого века, когда впервые в мире в нашей стране были созданы сернисто-галлиевые фотоэлементы с коэффициентом полезного действия (кпд) 1%. Однако уже к концу 50-х годов были разработаны кремниевые фотоэлементы с кпд 5% для солнечных батарей космических аппаратов. Именно кремневые полупроводниковые фотоэлементы наиболее разработаны в настоящее время. Они основаны на классическом p-n переходе и обычно имеют кпд 12 – 14 %, а у опытных образцов кпд достигает 25%. Самые эффективные современные фотоэлементы представляют собой многослойные (гетеропереходы) наноструктуры из полупроводников группы A^{III}B^V на основе арсенида галлия. Сегодня фотоэлементы такого типа имеют кпд более 40% и включают десятки слоев с соответствующими гетеропереходами [2]. Вообще, предельный теоретический кпд для фотоэлементов, определяемый только термодинамическими закономерностями, по современным оценкам может достигать 85% [3], хотя не так давно его оценивали немногим выше 30% [4].

Широкое применение неорганических фотоэлементов сдерживает дорогая технология их производства, требующая высоких температур и глубокого вакуума [5]. Поэтому для целей практического использования фотоэлементов в качестве энергопреобразующих устройств основной задачей является не только повышение их кпд, но также снижение себестоимости изделия и токсичности используемых материалов. В связи с этим в настоящее время возрастает интерес к органическим материалам для создания новых типов фотоэлементов на основе природных фотосинтетических систем как растительных, так и бактериальных клеток. Это, очевидно, оправдано тем, что основной функцией таких систем является разделение зарядов с помощью энергии солнечного излучения.

Как уже говорилось, действие классического фотоэлемента основано на явлении фотоэффекта, который состоит в том, что при облучении светом соответствующего вещества в нем появляются «свободные» носители заряда – электроны и дырки, которые собираются на соответствующих электродах фотоэлемента. Максимальная электрическая мощность P_m фотоэлемента в расчете на единицу его площади определяется произведением трех основных параметров [3]

$$P_m = FI_{sc}V_{oc}, \quad (1)$$

где F – так называемый фактор заполнения (безразмерный), I_{sc} – плотность тока короткого замыкания (A/cm^2), V_{oc} – напряжение холостого хода (В). Коэффициент полезного действия η фотоэлемента рассчитывается как отношение P_m к интенсивности падающего света P_0 ($Вт/cm^2$)

$$\eta = \frac{P_m}{P_0}. \quad (2)$$

Основные ресурсы увеличения КПД заключаются в повышении I_{sc} и V_{oc} , поскольку величина параметра F лежит в пределах 0.4 – 0.7 [3].

КПД

Максимальная электрическая мощность P_m фотоэлемента в расчете на единицу его площади определяется произведением трех основных параметров [3]

$$P_m = F j_{sc} V_{oc}, \quad (1)$$

где F – так называемый фактор заполнения (безразмерный), j_{sc} – плотность тока короткого замыкания (A/cm^2), V_{oc} – напряжение холостого хода (В). Фактор заполнения F определяется как отношение площадей прямоугольников (рис.1)

$$F = \frac{j_{mp} V_{mp}}{j_{sc} V_{oc}}, \quad (2)$$

где j_{mp} и V_{mp} - плотность тока и напряжение, соответствующие максимальной рабочей мощности устройства. Коэффициент полезного действия η фотоэлемента рассчитывается как отношение P_m к интенсивности падающего света P_0 ($Вт/cm^2$)

$$\eta = \frac{P_m}{P_0}. \quad (3)$$

Основные ресурсы увеличения КПД заключаются в повышении j_{sc} и V_{oc} , поскольку величина параметра F лежит, как правило, в пределах 0.4 – 0.7 [3].

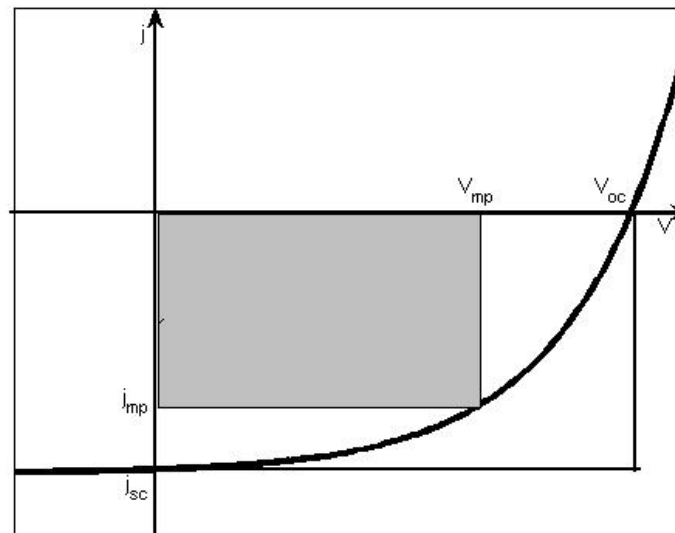


Рис.1. Вольтамперная характеристика фотоэлемента

Для фотоэлементов, сконструированных на основе фотосинтетических реакционных центров (ФРЦ), напряжение холостого хода можно считать заданным. Например, для ФРЦ пурпурных бактерий *Rhodobacter sphaeroides* напряжение холостого хода можно принять равным $V_{oc} \approx 0.5$ эВ (см. п. 1.1 данного отчета). Учитывая пологий подъем вольтамперных кривых, характерный для фотоэлементов на основе ФРЦ (см. рис.9 и 16 п. 1.1 данного отчета), величину фактора заполнения можно принять равной примерно $F \approx 0.4$. Отсюда следует, что КПД фотоэлементов на основе ФРЦ определяется, главным образом, величиной плотности тока короткого замыкания j_{sc} .

Оценить плотность тока в фотоэлементе на основе ФРЦ можно следующим образом. Во-первых, площадь поперечного сечения S ФРЦ, переносящего один электрон, составляет не более $S \leq 10^{-12}$ см² (это площадь 10×10 нм²). Максимальное значение плотности тока короткого замыкания можно определить следующим образом

$$j_{sc}^{(m)} = \frac{e}{\tau S}, \quad (4)$$

где e - элементарный заряд, τ - характерное время однократного срабатывания цепи фотоэлемента, т.е. промежуток времени между моментом возбуждения специальной пары (димера бактериохлорофилла Р) и моментом, когда все элементы цепи готовы к следующему акту электронного переноса. Это подразумевает выполнение следующих стадий электрон-транспортного процесса: (1) поглощение кванта света; (2) разделение зарядов в ФРЦ после фотовозбуждения; (3) перенос электрона с хинона на электрод; (4) восстановление окисленного димера P^+ . Лимитирующая стадия будет определять характерное время τ .

Полагая, что электрон снимается с вторичного хинона, то характерное время первой стадии составит примерно 200 мкс. Восстановление окисленного димера в нативных ФРЦ происходит за время порядка 10 мкс. Допустим, что в гибридном фотоэлементе это время будет существенно, на три порядка, выше, т.е. предположим длительность четвертой стадии примерно 10 мс. Характерное время третьей стадии не должно превышать 100 мс, иначе может произойти рекомбинация зарядов в ФРЦ. Примем время третьей стадии таким же, как четвертой, 10 мс. Полагая при этом интенсивность света достаточной для того, чтобы за время порядка 10 мс димер успевал поглотить квант света. Тогда для максимальной плотности тока короткого замыкания, согласно (4), получим оценку примерно 16 мкА/см².

Вычислим величину рабочей мощности фотоэлемента с такими параметрами, получим $P_m \approx 3 \cdot 10^{-6}$ Вт/см². Для оценки КПД фотоэлемента необходимо знать интенсивность внешнего излучения. Здесь следует заметить, что ФРЦ поглощает свет в довольно узком спектральном диапазоне, поэтому при оценке P_0 солнечного излучения необходимо брать не интегральную, а спектральную интенсивность. Димер бактериохлорофилла в ФРЦ *Rhodobacter sphaeroides* имеет максимум спектральной полосы поглощения на длине волны 860 нм (или 0.86 мкм, ближний ИК-диапазон). Следовательно, оценивать интенсивность солнечной радиации надо в достаточно узком спектральном диапазоне. Известно, что на ИК-диапазон (0.76 – 4 мкм) приходится примерно 44% солнечной радиации. На широте Москвы интегральная интенсивность солнечной радиации составляет в летнее время примерно 0.07 Вт/см². Можно грубо оценить долю ИК излучения Солнца, приходящуюся на спектральную область поглощения димера, поделив полуширину линии поглощения димера, которая составляет

примерно 40 нм (0.04 мкм), на весь ИК-диапазон. В результате получим, что эта доля составляет примерно 0.012 (т.е. 1.2%). Следовательно, спектральная интенсивность солнечной радиации в области 860 нм будет иметь значение $P_0 \approx 0.07 \times 0.44 \times 0.012 = 3.7 \cdot 10^{-4}$ Вт/см². Основываясь на этих оценках, согласно (3), получим величину КПД фотоэлемента $\eta \approx 0.8$ %.

Заметим между тем, что если принять эффективное сечение поглощения димера бактериохлорофилла равным примерно $S_0 \approx 10^{-14}$ см², то, при значении спектральной интенсивности $P_0 = 3.7 \cdot 10^{-4}$ Вт/см², за 1 с на димер упадет всего 16 фотонов. Это в 6 раз меньше требуемого количества. Следовательно, реальный КПД будет в 6 раз меньше, т.е. примерно 0.13%. Для увеличения КПД необходимо увеличить эффективное сечение поглощения димера. В природных ФРЦ эта проблема решается с помощью так называемого светособирающего комплекса – антенны. В гибридных фотоэлементах эту проблему можно решить с использованием наночастиц, например, квантовых точек с эффективной миграцией энергии на димер бактериохлорофилла.

Если принять, что спектральная интенсивность падающего излучения определяется выражением

$$P_0 = \frac{hc}{\lambda \tau S_0}, \quad (5)$$

где h, c, λ - постоянная Планка, скорость света и длина волны максимума поглощения димера, соответственно, τ - время однократного срабатывания фотоэлемента, S_0 - эффективное сечение поглощения димера, то КПД фотоэлемента, согласно (1) – (4) будет иметь вид

$$\eta = \gamma \cdot \frac{e \lambda F V_{oc}}{hc}, \quad (6)$$

где $\gamma = \frac{S_0}{S}$ - отношение эффективного сечения поглощения димера S_0 к площади поперечного сечения S структуры ФРЦ. Тогда, при условии синхронизации процессов «готовности» и поглощения нового кванта ФРЦ, максимальный КПД будет достигнут при условии $\gamma = 1$. В этом случае КПД составит почти 14%. Процедура увеличения γ аналогична концентрации солнечного излучения, применяющегося в полупроводниковых фотовольтаических устройствах.

Органические фотоэлементы.

Физические принципы работы органических фотоэлементов. Прежде чем рассматривать структурно-функциональную организацию органических фотоэлементов с использованием фотосинтетических реакционных центров (ФРЦ), кратко обсудим общие принципы работы органических полупроводниковых фотоэлементов, используемых в фотовольтаических устройствах [6]. Функциональной единицей таких устройств является так называемый планарный гетеропереход, структура которого представляет собой слоистую упаковку, в которой между металлическими электродами располагаются слои органических полупроводников с различным типом проводимости. Генерация свободных зарядов в таких структурах происходит по следующей схеме (см. рис.1). В донорном полупроводнике под действием света возбуждаются экситоны – связанные состояния электронов и дырок, которые мигрируют к границе гетероперехода. Если разность энергий низших вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) донора и акцептора превышает энергию связи экситона, то на границе гетероперехода

экситон диссоциирует на электрон и дырку, в результате которой электрон оказывается на акцепторе, а дырка – на доноре (рис.1, слева). Таким образом, происходит разделение зарядов, которые после этого должны двигаться к соответствующим электродам. Основываясь на этом принципе планарного гетероперехода, Танг в 1986 г. сконструировал двухслойный органический фотоэлемент с использованием фталоцианина и производной перилена с КПД около 1% [7].

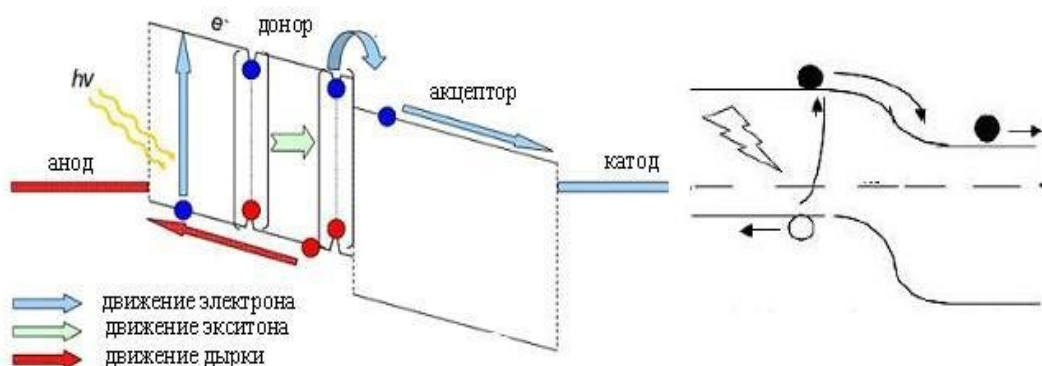


Рис.1. Принципиальная схема устройства планарного гетероперехода с использованием органических полупроводников (слева) и схематическое изображение искривления энергетических зон в области контакта полупроводников.

Отметим следующие особенности органических фотоэлементов. Во-первых, напряжение холостого хода V_{oc} не может превышать разности энергий нижней вакантной МО акцептора и верхней занятой МО донора. В связи с этим в настоящее время проводятся интенсивные исследования с целью поиска наиболее эффективных материалов [8]. Во-вторых, длина диффузии экситона в органических пленках, т.е. расстояние, проходимое экситоном за время его жизни, составляет величину порядка 10 нм. Следовательно, границы контакта донор-акцептор достигают только экситоны, возбужденные вблизи плоскости гетероперехода. Более того, т.к. характерная длина поглощения в органических материалах порядка 100 нм, то в двухслойных элементах только мала часть (менее 10%) поглощенных фотонов может дать вклад в фототок [9].

Проблему, связанную с малой длиной диффузии экситонов, удалось решить с помощью концепции объемного гетероперехода, предложенной в 1994 г [10]. Идея объемного гетероперехода состоит в увеличении границы донор-акцептор за счет пористости материала или благодаря смешиванию материалов донора и акцептора (рис.2).

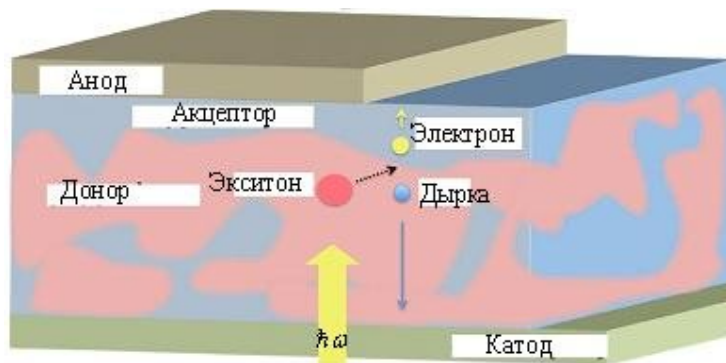


Рис.2. Иллюстрация объемного гетероперехода.

Подвижность зарядов в органических полупроводниках должна быть достаточно высокой, чтобы они успевали дойти до электродов прежде, чем произойдет их рекомбинация. По некоторым оценкам [11, 12] подвижность должна быть не менее $10^{-3} - 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, причем подвижность электронов и дырок должны иметь близкие значения, ибо в противном случае будет накапливаться объемный заряд, ограничивающий эффективность сбора носителей заряда на электродах. Для эффективного сбора фотоиндуцированных зарядов уровни Ферми электродов фотоэлемента должны быть согласованы с энергетическими уровнями электронов и дырок таким образом, чтобы электроды образовывали омический контакт с материалом соответствующего полупроводника. В простейшем случае уровень Ферми анода должен совпадать с энергией верхней занятой МО материала донора, а у катода – с нижней вакантной МО акцептора. Обычно омический контакт имеет разницу в этих энергиях порядка 0.3 эВ [9] (см. рис.1).

Таким образом, эффективная работа органических фотоэлементов обуславливается выполнением следующих требований: (1) сильное поглощение света рабочим слоем, (2) оптимальная разность энергетических уровней донора и акцептора, (3) достаточная подвижность электронов и дырок в полупроводниках, (4) омические контакты акцептора с катодом и донора с анодом.

Архитектура гибридных фотоэлементов. Перенос электрона и разделение заряда может быть осуществлено в искусственных так называемых донорно-акцепторных комплексах с определенным образом подобранными молекулярными фрагментами. В настоящее время создание новых устройств и разработка новых материалов для фотовольтаики является приоритетным направлением в области нанотехнологий. Первый донорно-акцепторный комплекс – порфирин-фуллереновая диада был создан в 1994 г. [13], компонентами которого являются фуллерены – акцепторы и порфирины – доноры электронов. Для того чтобы подобные комплексы могли быть использованы для целей фотовольтаики, время рекомбинации разделенных зарядов должно быть не менее 1 мкс [14].

К настоящему времени исследовано множество различных вариантов искусственных донорно-акцепторных комплексов, которые различаются как по составу, так и по структурной организации. В качестве доноров электронов в гибридных фотоэлементах чаще всего используют порфирины (рис. 4А и В) [15-20]. Это объясняется не только биомиметическим принципом, но также и тем, что такие свойства этих молекул, как редокс потенциал или время жизни возбужденного состояния можно достаточно легко изменить, варьируя тип боковых радикалов и координационного металла [21]. Существенным свойством порфириновых молекул является развитая система сопряженных π -связей, а также плоская конфигурация, обеспечивающая делокализацию молекулярных орбиталей. Гибридные фотоэлементы с применением порфиринов могут достигать эффективности 6-7% при преобразовании световой энергии [22]. Наряду с порфиринами в качестве доноров электрона используют молекулы фталоцианинов [23] (рис.4С) и периленов [24] (рис. 4D), а также производные анилина ферроцена, тетраиафульвалена (и его ароматических аналогов) и олигомерные π -сопряженные молекулярные системы.

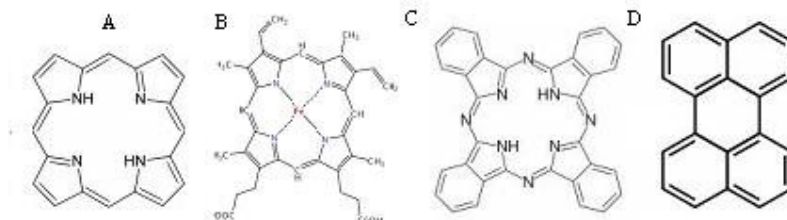


Рис.3. Молекулы порфирина (А), гемопорфирина (В), фталоцианина (С) и перилена (D).

В качестве акцептора электрона часто используется фуллерен и углеродные нанотрубки (рис.4), как моно-, так и многослойные [15-20]. При создании донорно-акцепторных комплексов используются различные стратегии. Так были получены комплексы с ковалентными, водородными [25] и координационными [26] связями, а также с электростатическими [27] и π - π взаимодействиями [28]. Несомненным достоинством фуллеренов является высокая способность к восстановлению. Например, в растворах при редокс потенциале 1.76 эВ производные фуллерена могут принимать до 6 электронов [29]. Для получения донорно-акцепторных комплексов с участием фуллеренов обычно используют реакции 1,3 дипольного присоединения, [4+2]-циклоприсоединения или анионного присоединения ацетиленидов [30-32] (рис.4, слева).

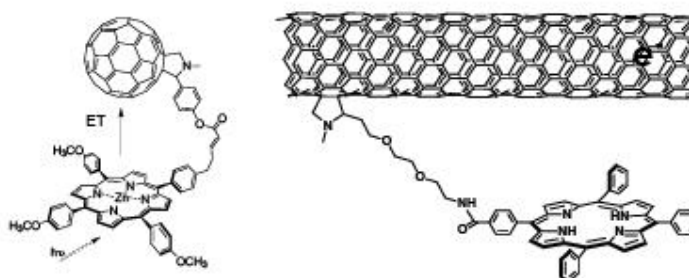


Рис.4. Акцепторы электрона донорно-акцепторных комплексов: фуллерены (слева) и нанотрубки (справа).

В качестве акцепторов электронов могут быть также использованы углеродные нанотрубки (УНТ) (рис.4, справа). Как и фуллерены, УНТ обладают высоким сродством к электрону, но, кроме этого, еще и достаточно большой протяженностью (одномерность), что позволяет использовать нанотрубки не только в качестве акцептора, но и в качестве «молекулярного провода», обеспечивающего направленный перенос электронов к электроду. Большой размер УНТ позволяет прикреплять к ним много потенциальных доноров электрона, увеличивая тем самым эффективность работы молекулярного устройства. Существуют УНТ различной хиральности, проявляющие как металлические, так и полупроводниковые свойства. Гибридные фотоэлементы на основе УНТ демонстрируют высокую эффективность конверсии световой энергии, которая в некоторых случаях достигает более 10% [20].

Самой простой из возможных архитектур является донорно-акцепторная пара (см. рис. 4 и 5). Такие структуры наиболее просты в получении и используются в качестве моделей для изучения влияния различных факторов на эффективность разделения зарядов.

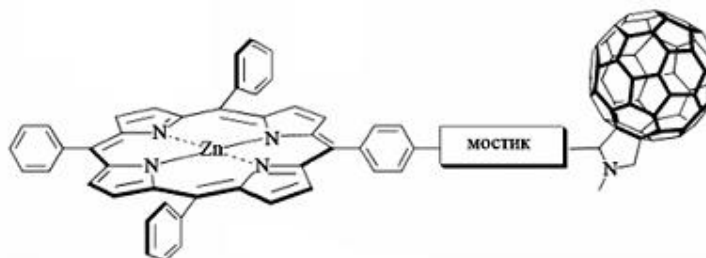


Рис.5. Пример донорно-акцепторной пары, где в качестве донора выступает молекула порфирина, координированная ионом цинка, а в качестве акцептора – фуллерен. Эти молекулы связаны молекулярным мостиком, структура которого может быть различной.

Простые донорно-акцепторные пары характеризуются высоким квантовым выходом и малым временем жизни состояния с разделенными зарядами. На основе таких пар конструируют более сложные структуры (рис.6).

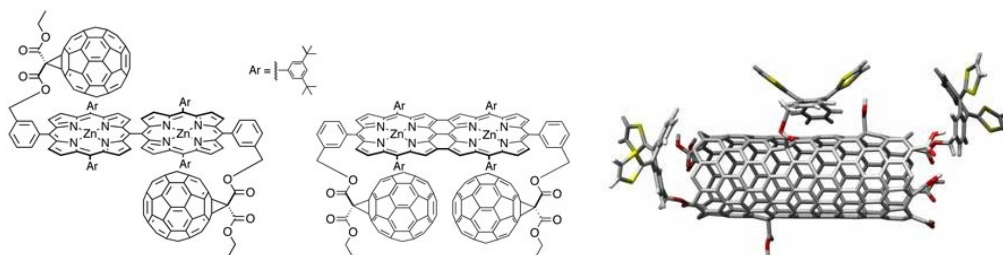


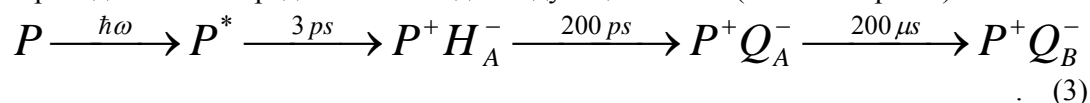
Рис.6. Более сложные примеры донорно-акцепторных комплексов.

Даже в простейших случаях между молекулами донора и акцептора существует мостиковый фрагмент (рис.5), который может иметь вид либо тройной связи, либо пептидной связи, либо представлять собой циклический фрагмент и т.д.

Фотоэлементы на основе фотосинтетических реакционных центров

Сначала рассмотрим структуру фотосинтетических реакционных центров (ФРЦ) и электрон-транспортные процессы, происходящие в них. В нативных ФРЦ перенос электронов в процессе разделения зарядов осуществляется по цепи так называемых кофакторов или молекул-переносчиков. Структура реакционных центров определяется с помощью методов рентгеноструктурного анализа. Например, структура ФРЦ пурпурных бактерий *Rhodobacter sphaeroides* представлена в Protein Date Bank (PDB): 1PCR [33] или 1AIJ [34] (рис.7.).

Процесс разделения зарядов в ФРЦ инициируется возбуждением квантом света молекулярного комплекса – так называемого димера бактериохлорофилла (P), который состоит из двух молекул бактериохлорофилла, плоскости колец которых ориентированы почти параллельно друг другу и разделены расстоянием примерно в 5 Å (рис.7). После возбуждения димера P в нативных ФРЦ электрон примерно за 3 пс переходит с P* на молекулу бактериофеофитина (H_A) [35,36], с которой примерно за 200 пс он переходит на молекулу первичного хинонного акцептора (Q_A) [37]. Затем, примерно за 200 мкс электрон переносится на вторичный хинонный акцептор (Q_B) [38], который является конечным пунктом процесса первичного разделения зарядов в ФРЦ. Последовательность электронных переходов можно представить в виде следующей схемы (см. также рис.7)



Отсюда следует, что после фотовозбуждения димера в результате электрон-транспортных процессов (3) возникает состояние ФРЦ с разделенными зарядами P⁺ и Q_B⁻, расстояние между которыми составляет примерно 30 Å [33, 34]. Разность свободной энергии между состояниями P⁺Q_A⁻ и PQ_A составляет примерно 0,5 эВ [38]. Это означает, что разность потенциалов, которую можно принять за напряжение холостого хода, между окисленным димером P⁺ и восстановленным хиноном Q_B⁻ примерно равна 0,5 В. В нативных ФРЦ *Rhodobacter sphaeroides*

время жизни состояния с разделенными зарядами при комнатной температуре составляет не менее 100 мс [38]. Квантовый выход процесса фотосинтеза, т.е. отношения числа продуцируемых электронов к числу поглощенных фотонов, почти 100% при не очень больших интенсивностях света.

Таким образом, ФРЦ выполняет основную функцию фотовольтаического устройства – разделяет заряды, причем естественным образом выполняются требования (1) – (3), необходимые для эффективной работы органических фотоэлементов. В связи с этим представляется вполне очевидным попытаться создать фотоэлемент на основе фотосинтетических реакционных центров (ФРЦ). Это предполагает решение двух основных практических задач. Во-первых, требуется техническое воплощение аналога объемного гетероперехода, т.е. создание системы с развитой поверхностью, когда донорная и акцепторная части каждого ФРЦ имеет контакты с соответствующими электродами. Во-вторых, выбор оптимальных материалов для электродов и их структурная организация.

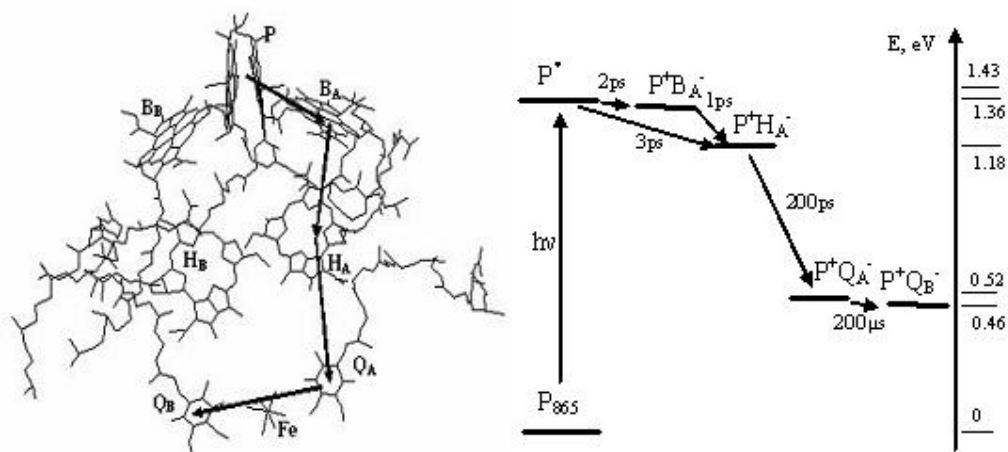


Рис.7. Схема кофакторов ФРЦ *Rhodospirillum rubrum* [5,6]. Стрелками указа «электронная тропа» в процессе разделения зарядов. Справа представлена энергетическая шкала для элементарных процессов электронного переноса.

Первым шагом в конструировании устройств, содержащих ФРЦ, было использование самосборки биологических структур на субстрате. Структуры, получившиеся в результате такой самосборки, затем могут быть использованы в качестве электродов в электрохимической ячейке или встроены в твердый фотоэлемент. В результате самосборки должны, во-первых, получаться одинаково ориентированные ФРЦ для уменьшения потерь в результате рекомбинации зарядов и, во-вторых, формироваться оптически плотные пленки для увеличения коэффициента поглощения.

Технология самосборки ФРЦ в увлажненных электрохимических ячейках впервые была предложена Катцем в 1994 г. [39]. Используя цистеин для связывания ФРЦ, Катц сконструировал электрохимическую ячейку с внутренним квантовым выходом выше 60%. Следующим шагом в этом направлении было исследование ориентированных пленок из ФРЦ, которые образовывались по принципу самосборки на прозрачных и проводящих поверхностях из оксида индия и олова [40]. При этом были использованы генетически модифицированные ФРЦ *Rhodospirillum rubrum* штамма SMpHis [41], из которых были выделены полигистидиновые структуры (метки) His₆, состоящие из 6 остатков гистидина и хелатирующие ион никеля в структуре Ni²⁺-NTA, где NTA – нитрилтриуксусная кислота. Было обнаружено, что связывание метки His₆ приводило к увеличению фототока, несмотря на увеличение длины молекулярного мостика (линкера), связывающего ФРЦ с золотым субстратом, обработанным DTSSP (3,3'-

Dithiobis[sulfosuccinimidyl]propionate) [42]. Предпринимались также попытки применения технологии самосборки для получения ориентированных пленок реакционных центров первой фотосистемы (ФС1) [43], при этом контролировался поверхностный заряд и гидрофобность модифицированной поверхности золотой подложки. Результаты такого подхода оказались не очень удачными, поэтому был предложен другой подход, основанный на возможности встраивания в нативные ФРЦ ФС1 His₆-комплексов путем замещения psaD-субъединицы [44, 45]. Для получения стабильных комплексов ФРЦ ФС1 в твердом состоянии применялась инкубация их в белковом сурфактанте A₆K/V₆D, т.к. полиэлектролиты, часто используемые для сохранения биологических материалов, типа полиэтиленгликоля, не обеспечивали сохранения функциональности ФС1 [46-52].

Как отмечается в [53], применение в устройствах фотовольтаикис ФРЦ водных электрохимических ячеек технически не вполне удобно, т.к. это требует дополнительной герметизации и затрудняет стабилизацию устройства. Более того, т.к. ионный транспорт в растворе электролита лимитируется диффузией, то это увеличивает сопротивление ячейки и понижает величину фактора заполнения. Следовательно, наиболее предпочтительными являются технологии, интегрирующие молекулярно-белковые комплексы с твердотельной электроникой. Простейшая модель такого устройства состоит из однородно ориентированных ФРЦ, находящихся между двух металлических контактов. После поглощения света и быстрого разделения зарядов внутри ФРЦ-комплекса, напряжение на контактах может достичь 1,1 В [54], однако, техническое воплощение такого устройства наталкивается на большие трудности. Во-первых, сечение поглощения света монослоем ФРЦ весьма мало, во-вторых, непосредственный контакт с металлическим электродом может вызвать разрушение биологического материала и, в-третьих, дефекты в монослое ФРЦ могут привести к короткому замыканию. Две последние проблемы можно обойти, расположив между монослоем ФРЦ и металлическим контактом тонкий (< 100 нм) слой органического полупроводника, через который электроны будут транспортироваться на катод.

Примерная схема такой структуры показана на рис.8. Она была изготовлена по технологии самосборки с использованием His₆-комплексов для ориентации ФРЦ (донорная часть обращена к субстрату) [55]. В качестве стабилизатора структуры ФРЦ использовался A₆K/V₆D. Акцепторная часть ФРЦ граничила со слоем фуллеренов, толщиной 60 нм, а между слоем фуллеренов и серебряным электродом располагался слой органического полупроводника ВСР, толщиной 12 нм, который облегчает перенос электрона на электрод [56] (ВСР – это соединение 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline). Контакт с серебром мог нарушать молекулярную структуру ВСР, но глубокая верхняя занятая МО полупроводника ВСР эффективно предотвращает инжекцию дырок в электрод (рис.8, справа), что существенно улучшает характеристики устройства.[45]. Со стороны донорной части ФРЦ находится золотой электрод.

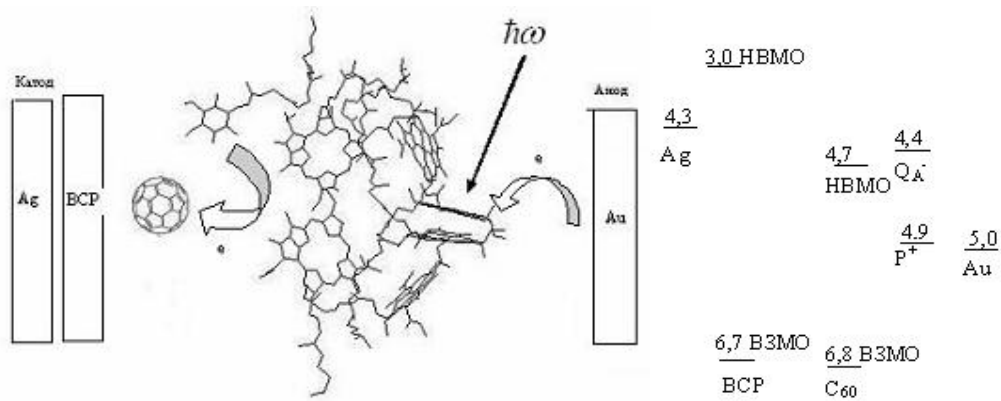


Рис.8. Схема гибридного фотоэлемента на основе фотосинтетического реакционного центра (слева). Прямой стрелкой обозначен фотон, поглощаемый димером. Фотоокисленный димер восстанавливается от золотого наноэлектрода. В акцепторной части РЦ электрон с молекулы хинона переходит на серебряный наноэлектрод, через слой фуллеренов, толщиной 60 нм, и 12 нм слой органического полупроводника ВСП (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenantroline или батокупроин (ВСП)). Фигурными стрелками показаны электронные переходы. Справа на рисунке представлена энергетическая схема уровней переносчиков электрона, значения энергии приведены в эВ.

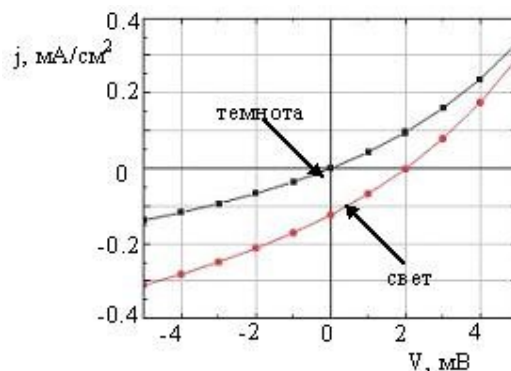


Рис.9. Вольт-амперная характеристика ячейки фотоэлемента, изготовленной на основе ФРЦ.

Вольт-амперная характеристика такой вольт-амперной ячейки представлена на рис.9 [55]. При интенсивности облучения $0,6 \text{ Вт/см}^2$ образцов излучением с длиной волны 808 нм, для которой C_{60} и ВСП прозрачны, типичные значения напряжения холостого хода и плотности тока короткого замыкания имели следующие значения $V_{oc} \approx 0,1 \text{ В}$, $I_{sc} \approx 0,12 \text{ mA/см}^2$. Принимая, для оценки эффективности устройства, величину фактора заполнения F равной примерно 0,25, согласно формуле (2) получим, что КПД составляет примерно 5%.

Развитие этого направления фотовольтаики сдерживается двумя факторами, во-первых, слабым поглощением световой энергии в тонких пленках ориентированных ФРЦ, и, во-вторых, низкой эффективностью процесса переноса электронов от ФРЦ к электродам. Увеличить поглощаемую световую энергию пытались с помощью создания многослойных пленок ФРЦ [57], а также посредством применения пористых электродов [58, 59]. Реализация этих подходов связана с большими техническими трудностями, а увеличение мощности создаваемых устройств невелико [60]. Теоретически, увеличить эффективность фотоэлектрической ячейки можно было бы, если создать условия для непосредственного туннельного переноса электрона с ФРЦ на электрод. Однако, вероятность такого туннельного переноса мала даже в монослойных структурах, когда ФРЦ находится вблизи электрода [40]. Более того, в [61] было показано, что

практически всегда электрон переносится от ФРЦ на катод через медиатор, а не посредством туннелирования.

В работе [60] предложен иной подход, который может позволить обойти эти отмеченные трудности. Именно, для достижения хорошего поглощения предлагается использовать водный раствор ФРЦ и электролита, причем ионы будут выполнять функцию медиатора-переносчика зарядов к электродам. Ключевым моментом здесь является подбор электродов, имеющих различное кинетическое отношение для двух медиаторов, т.е. окисление преимущественно происходит на одном электроде, а восстановление – на другом. Таким образом, сила фототока будет зависеть от концентрации ФРЦ в растворе.

В качестве медиаторов, способных эффективно извлекать разделенные в ФРЦ заряды, предлагаются ферроцен (Cp_2Fe) и метилвиологен (MV^{2+}). Первый из них донирует электрон на P^+ , превращаясь в катион Cp_2Fe^+ , а второй восстанавливается от Q_B^- , превращаясь в катион MV^+ . Скорость соответствующих редокс реакций существенно выше скорости рекомбинации зарядов между окисленным димером и восстановленным вторичным хиноном (время рекомбинации в нативных ФРЦ *Rhodobacter sphaeroides* составляет примерно 10 с [38]). Здесь, правда, есть осложняющее обстоятельство, т.к. между катионами Cp_2Fe^+ и MV^+ может происходить рекомбинация в растворе, путем окисления катиона MV^+ . Однако, при освещении, когда концентрация катионов возрастает, достаточно быстро установится ионное равновесие в растворе. Схема на рис.10 из работы [60], иллюстрирует устройство электролитической ячейки фотоэлемента.

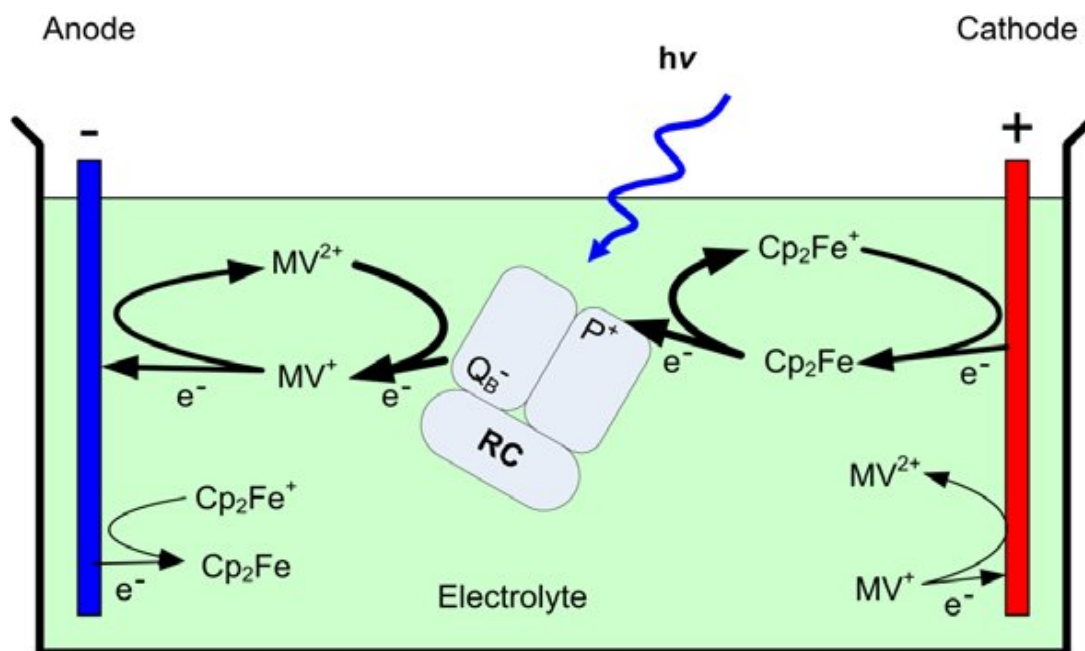


Рис.10. Схематическая структура электролитического фотоэлектрического устройства на основе ФРЦ (рисунок взят из работы [60]).

Если скорость восстановления катиона Cp_2Fe^+ на поверхности одного из электродов будет выше скоростей рекомбинации катионов и окисления катиона MV^+ , то возникнет фототок на катоде (см. рис.10). Скорость окисления на аноде катиона MV^+ должна быть выше скорости рекомбинации катионов между собой и скорости восстановления катиона Cp_2Fe^+ . Следовательно, при выполнении этих условий скорости электродных реакций будут пропорциональны концентрациям ионов-медиаторов.

Электролитический фотоэлемент был устроен в стеклянной кювете объемом 4 мл. Использовались ФРЦ штамма Δ PHNA Δ PHUC бактерии *Rhodobacter sphaeroides*, содержащих плазмиды, экспрессирующие ФРЦ с His₆-комплексами. Максимальная концентрация ФРЦ в растворе электролита составляла 18 мкМ с максимумом поглощения при длине волны 804 нм. Водный раствор электролита содержал 0,75 мМ CP_2Fe и 0,75 мМ MV^{2+} , а также 0,1% LDAO (N,N-dimethyl-dodecylamin N-oxide). Катод с площадью 1 см² был изготовлен из высокоупорядоченного пиролитического графита (highly ordered pyrolytic graphite), а анод, площадью 0,5 см², – из платины. Фототок измерялся с помощью прибора Solartron SI 1287. Для уменьшения засветки электрохимическая ячейка помещалась в черный ящик с электрической задвижкой. Для освещения использовался симулятор солнечного излучения Ориела (AM 1.0) с интенсивностью пучка 2,8 мВт/см². В процессе измерения к ячейке прикладывалось темновое напряжение холостого хода.

При отсутствии ФРЦ в растворе фототок не регистрировался. Наоборот, при наличии в растворе ФРЦ, но отсутствии медиатора, регистрировался слабый (~2 нА) фототок. При концентрациях 18 мкМ ФРЦ, 0,75 мМ CP_2Fe и 0,75 мМ MV^{2+} регистрировался фототок примерно 0,6 мА. При уменьшении площади поверхности электродов в два раза не происходило изменений в величине фототока. Это означает, что ни площадь поверхности, ни кинетика электродных реакций не являются лимитирующими стадиями для генерации фототока. Рабочие характеристики ячейки не изменялись в течении нескольких часов облучения, однако по истечении нескольких дней наблюдалось ухудшение характеристик, что, видимо, связано с денатурацией белковых структур.

При постоянной концентрации ФРЦ величина фототока увеличивалась почти линейно с увеличением интенсивности облучения, при постоянной интенсивности света величина фототока также возрастала при увеличении концентрации ФРЦ. Эти зависимости представлены на рисунке 11, взятом из работы [60].

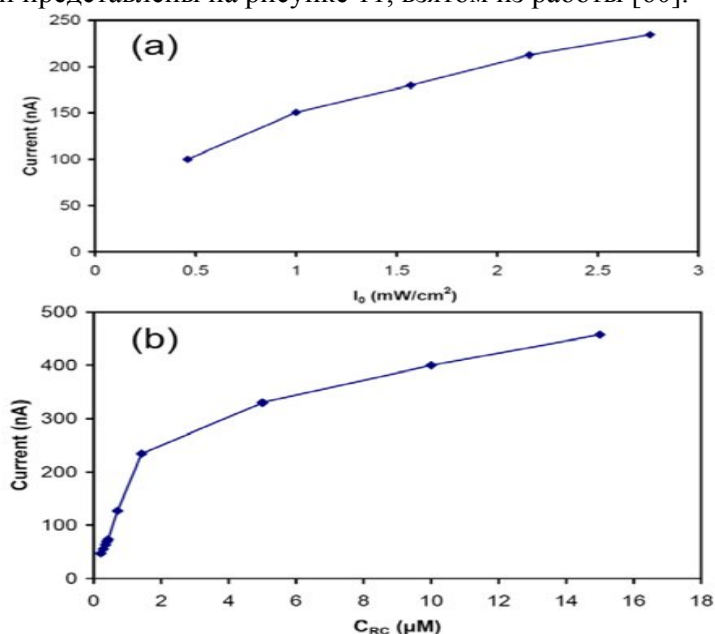


Рис.11. Зависимость фототока от интенсивности облучения ячейки (а) и от концентрации ФРЦ в растворе электролита (б).

Таким образом, в работе [60] продемонстрирован возможный вариант реализации устройства фотовольтаики на основе ФРЦ. Применение раствора электролита в качестве «рабочей матрицы» позволяет, одной стороны, эффективно решить проблему «объемного гетероперехода», когда каждый ФРЦ связан с электродами, а с другой стороны, достаточно просто в отношении технической

реализации. Подобный вариант фотоэлектрической ячейки, возможно, имеет определенные перспективы.

Вместе с тем создание твердых (сухих) фотоэлементов на основе ФРЦ является более предпочтительным, главным образом потому, что такие элементы более удобны в применении на практике. Создание сухих фотоэлементов на основе ФРЦ стало возможным после открытия синтетических поверхностно-активных белковых молекул, которые позволяли сохранять в нативном состоянии экспонированные на поверхность ФРЦ [51]. Первой попыткой создания сухого фотоэлемента на основе ФРЦ была предпринята в 2004 г [45]. Однако, как уже отмечалось выше, эффективность таких устройств мала, а техническое воплощение весьма трудоемкое. В связи с этим можно выделить [62] несколько направлений исследований для создания эффективных устройств фотовольтаики на основе ФРЦ, т.к. их перспективность не вызывает сомнений. Одним из таких направлений является поиск подходящих материалов для организации высокоафинного контакта ФРЦ с электродами, так называемых молекулярных проводов. Например, в [62] для этих целей предлагается использовать оксид цинка ZnO.

Молекулярные провода

Электропроводность молекулярных проводов основывается на двух механизмах: (1) прыжковый механизм, когда перенос обуславливается туннелированием электрона между редокс группами, связанными с основным молекулярным каркасом; (2) квазиметаллический механизм проводимости по системе сопряженных π -связей молекулы. В настоящее время основными направлениями исследований в молекулярной электронике является не только конструирование молекулярных электрических цепей и измерение их вольтамперных характеристик, но и теоретическое описание молекулярных систем как проводящих элементов [63]. Обычно изучаются системы металл-молекула-металл, состоящие из тонких молекулярных пленок заключенных между макроскопическими металлическими электродами. Однако наибольший интерес представляет изучение электрон-транспортных свойств отдельных молекул и особенностей контакта таких молекул с металлическими электродами. На практике наиболее часто используется контакт отдельной молекулы с поверхностью благородных металлов, который образуется с помощью тиоловой (-S-H) группы. Прикладывая напряжение V к электродам, измеряют силу тока I и, соответственно, проводимость σ молекулярного провода определяется по формуле

$$\sigma = \frac{\partial I(V)}{\partial V} \quad (3)$$

Чем лучше контакт, тем больше σ , и, в связи с этим, необходима адекватная модель для теоретической оценки проводимости. Электропроводность отдельных молекулярных структур впервые была измерена в 1997 г. в конструкциях, где в качестве молекулярной структуры были использованы углеродные нанотрубки [64]. Молекулярные проводники подразделяются на два типа: (1) жесткие линейные структуры, типа углеродных нанотрубок или кремниевых нанопроводов, и (2) так называемые мягкие структуры, которые типичны для органических материалов. Здесь мы сосредоточим внимание на втором типе молекулярных проводников. В качестве примера таких проводников можно привести следующие соединения: (1) 1,4-бензен дитиол, (2) Си-пластоцианин, (3) 4,4'-бифенил дитиол [63].

Для организации эффективного электронного транспорта по молекулярному проводу он должен иметь контактное соединение с двумя электродами. В случае использования ФРЦ роль электрода будет играть, соответственно, либо димер бактериохлорофилла, либо молекула хинона (рис. 8). В простейшем варианте

энергетическая схема электрон-транспортного процесса с участием молекулярного провода может иметь вид, представленный на рис.12.

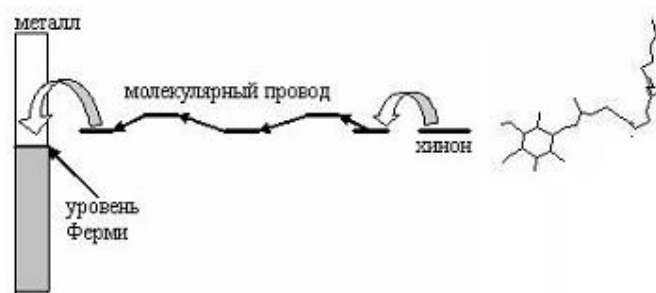


Рис.12. Энергетическая схема молекулярного проводника. Фигурные стрелки символизируют туннельный перенос электрона

Электронный энергетический уровень восстановленного хинона должен быть не ниже уровня НВМО молекулярного провода, а уровень Ферми металлического электрода должен располагаться между ВЗМО и НВМО молекулярного проводника. Когда молекула связывается с макроскопическим электродом, происходит смешивание дискретного энергетического спектра молекулы с практически непрерывным электронным спектром металла. Высокая плотность электронных состояний в металле будет оказывать влияние на структуру энергетических уровней молекулы – уровни будут уширяться и сдвигаться. Это отразится на времени туннельного переноса электрона, т.к. этот процесс должен быть необратимым, что предполагает взаимодействие с окружением.

Элементарный акт туннельного переноса электрона является основой для описания электрон-транспортных процессов как в химических реакциях, так и в процессах электронного переноса в контакте металлического электрода с молекулярным проводником. В этой связи можно воспользоваться теорией Маркуса для определения проводимости системы металл – молекулярный провод [65]

$$\sigma \approx \frac{e^2}{\Gamma_D \Gamma_A F_C} k_{DA} \quad (4)$$

где e - элементарный заряд, Γ_D и Γ_A - скорости распада состояний донора и акцептора, F_C - фактор Франка – Кондона, k_{DA} - константа скорости электронного обмена между донором и акцептором. Оценка, приведенная в [65], показывает, что $\sigma \approx 10^{-17} k_{DA}$, где размерности величин $[\sigma] = \Omega^{-1}$, $[k_{DA}] = c^{-1}$. Вместе с тем многие аспекты элементарного акта электронного переноса с молекулярного провода на металлический электрод остаются невыясненными, например, роль взаимодействия между электронными и колебательными степенями свободы, или учет изменения геометрии молекулярного провода в процессе переноса [63]. Многочисленные измерения [66-71] убедительно свидетельствуют о том, что наблюдаемый электронный транспорт в действительности опосредуется молекулярным мостиком и его эффективность зависит от свойств этого мостика.

Молекулярные провода имеют длину от 1 до 100 нм, а «толщина» таких проводов, т.е. характерный диаметр молекул, образующих провод, варьирует около 0.3 нм [72]. Их синтезируют из различных полимерных или ароматических соединений, например, 2,5-тиофенэтинил, фенилэтинил, 1,4-фенилвинил, хиноксалин или бензоантрацен и др [72]. В настоящее время тонкие методы нанохимии позволяют синтезировать различные молекулярные структуры, которые могут играть роль молекулярных проводов [73]. Пример молекулярного провода

изображен на рис.13, который соединен с металлическими электродами посредством тиоловых групп. Этот молекулярный провод был синтезирован из тетрапиридила с помощью координации молекул ионом кобальта [73].

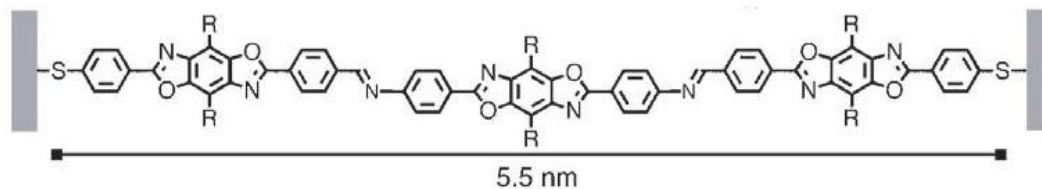


Рис.13. Пример молекулярного провода.

Вместе с тем остается много невыясненных вопросов, относящихся к теоретическому описанию электрон-транспортных процессов в молекулярных проводах и, особенно, в области контакта молекулярного провода с поверхностью металлического электрода. Выделяют несколько основных направлений [63]: (1) исследование температурной зависимости проводимости, что может помочь понять когерентное и некогерентное поведение в электрон-транспортном процессе; (2) изучение влияния колебаний и конформационной подвижности молекул на процесс электронного переноса; (3) изучение контактов с различными способами соединения; (4) теоретическое исследование эффекта, связанного с изменением проводимости при переходе от контакта, образованного одной молекулой, к контакту, образованного несколькими молекулами с поверхностью электрода и ряд других проблем и вопросов. Большой интерес представляет также исследование контактов органических молекул с углеродными нанотрубками и фуллеренами. В работе [74] показано, что в диаде порфирина – фуллерен электрон перенесся с восстановленной молекулы порфирина на фуллерен по туннельному механизму, причем этот процесс был необратимым, что обусловлено расположением ВЗМО аниона порфирина. В работе [75] был исследован другой тип молекулярной проводимости – электронный перенос по системе сопряженных связей каротиноидов. Оказалось, что проводимость σ зависит от количества сопряженных связей и имеет следующие значения 0.66, 0.23, и 0.12 нСм при 7, 9 и 11 двойных связей, соответственно. Следовательно, при увеличении числа сопряженных связей или длины молекулу ее электрическое сопротивление возрастает.

В работе [76] исследовался процесс электронного переноса в контакте азурина (голубой медьсодержащий белок) и золотого электрода. Эта молекула может быть использована для целей молекулярной проводимости. Благодаря структурным особенностям молекулы азурина, при использовании технологии самосборки можно контролировать ориентацию молекул при адсорбции их на поверхности золота. Расстояние между ионом меди и поверхностью электрода составляет при этом примерно 26 Å, а константа скорости электронного переноса равна примерно 30 с⁻¹.

Интересные измерения, выявляющие особенности туннельного переноса электрона с молекулы на электрод, были проведены в [71]. Было показано, что с уменьшением расстояния между молекулой и электродом, которые не образуют непосредственного контакта, происходит увеличение тока, причем туннельный перенос электрона между параллельными молекулами алкандитиола (1,8-octanedithiol) практически исключался. Уменьшение расстояния между свободной молекулой и электродом на 2 Å приводило к примерно двукратному увеличению тока при одном и том же напряжении между электродами. Это свидетельствует об уменьшении высоты потенциального барьера при уменьшении расстояния между молекулой и электродом, что является несколько неожиданным, т.к. обусловлено

изменением разности энергий между уровнем Ферми металла и ВЗМО молекулы [71]. Такая зависимость величины туннельного тока от расстояния между молекулой и электродом отклоняется от простой теории Ландауера, которая дает правильную оценку при расстояниях превышающих 8 Å. Возможной причиной усиления туннельного тока является увеличение напряженности электрического поля при приближении молекулы к электроду, что и вызывает эффективное уменьшение потенциального барьера. Данные этой работы касаются проблемы (4), обозначенной выше.

В работе [70] исследовалось влияние колебаний молекул на эффективность электронного переноса с отдельной молекулы на электрод. Использовались линейные молекулярные структуры, oligoepn, ковалентно-связанные с электродами и имеющие вид струн, натянутых между ними. Было показано, что продольные моды различных частот модулируют электронный транспорт. Данные этой работы могут быть использованы для обсуждения проблемы (2), обозначенной выше.

В работе [77] изучалась температурная зависимость молекулярной проводимости 1,4-бензедиметантиол (1,4-benzenedimethanethiol) в диапазоне от 30 до 300 К. Было показано, что при уменьшении температуры проводимость также уменьшается, достигая минимума при 40 К, однако при дальнейшем понижении температуры проводимость остается постоянной. Зависимость логарифма сопротивления R ($\ln R$) от обратной температуры, представлена на рис.14 [77].

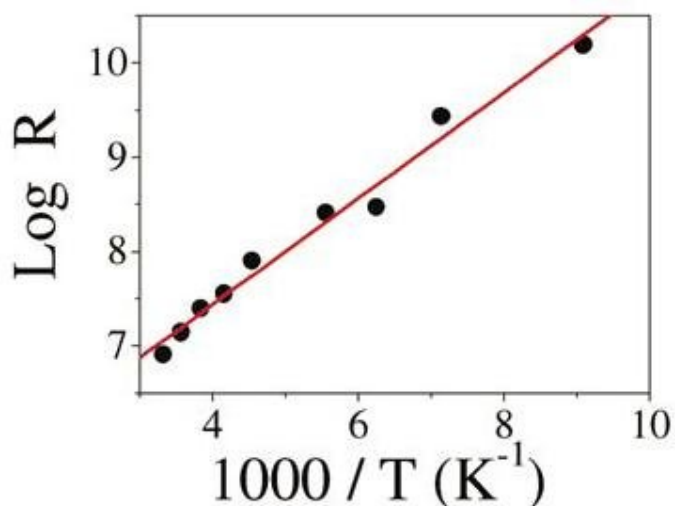


Рис.14. Зависимость натурального логарифма сопротивления R ($\ln R$) молекулярного провода от обратной температуры, $1000/T$.

Отсюда следует, что зависимость проводимости от температуры носит активационный характер, причем ток $I \propto \exp(-E_a/kT)$, где E_a - энергия активации, которую оценивают примерно в 0.11 эВ [77]. Параметры потенциального барьера между молекулой и платиновым электродом имели следующие значения: (1) при ширине барьера 8 Å, его высота составляла 1.89 эВ (слабая связь с электродом, диодоподобная проводимость); (2) при ширине барьера существенной меньшей 8 Å, его высота составляла 0.97 эВ (сильная связь с электродом).

Фотоэлементы на основе ФРЦ с использованием молекулярных проводов

В заключение обзора вновь вернемся к ФРЦ. Как уже неоднократно отмечалось, перенос электрона в системе кофакторов ФРЦ эквивалентен электрическому току в белковых структурах. Следовательно, ФРЦ могут быть использованы как основа

для создания бионеорганических фотовольтаических наноустройств. Для создания таких устройств необходимо решить три основные проблемы: (1) сохранение целостности и функциональности ФРЦ при экстрагировании из нативной мембраны и встраивании его в неорганическое окружение фотовольтаического устройства; (2) создание однородно ориентированных пленок ФРЦ на подложке; (3) организация эффективного контакта ФРЦ с электродами. В работе [78] была предпринята попытка создания молекулярных контактов ФРЦ с поверхностью золотых электродов (рис.15).

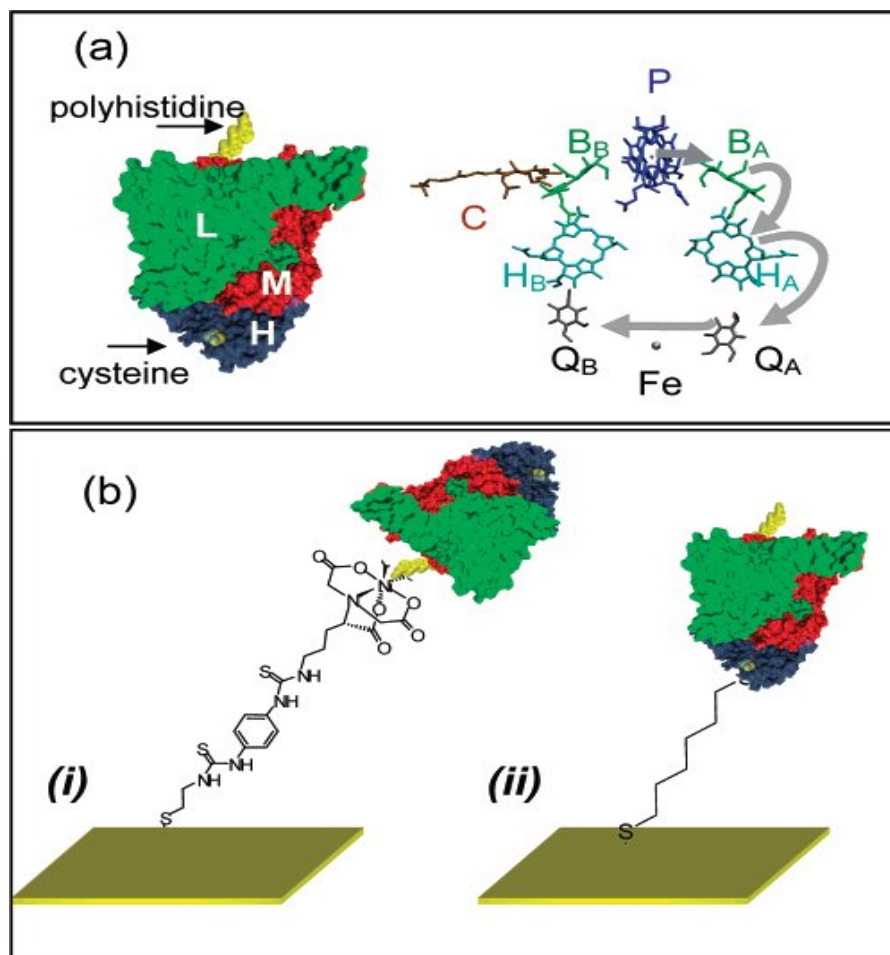


Рис.15. ФРЦ из пурпурных бактерий *Rhodobacter sphaeroides*, состоящий из трех субъединиц L, M и H, а также схема кофакторов электронного переноса (а). Схематическая иллюстрация хемосорбции ФРЦ на золотом электроде (b): (i) периплазматическая часть ФРЦ; полигистидин, His₆, расположенный на С-конце М-субъединицы, координируется на золотой подложке с помощью молекулярного комплекса Ni-NTA; (ii) цитоплазматическая часть ФРЦ; поверхностный остаток цистеина формирует дисульфидную связь с поверхностью золотого электрода, покрытой пленкой тиогексила.

Согласно [78] (рис.15), золотой электрод толщиной 50 нм, расположенный со стороны донорной части ФРЦ, был покрыт пленкой Ni-NTA (Ni²⁺-nitrilotriacetic acid). Золотой электрод, расположенный со стороны акцепторной части ФРЦ, в течение двух часов инкубировался в 1 М метанольном растворе 1,6-гександитиола. Периплазматическая часть ФРЦ посредством комплекса полигистидина, His₆, прикрепленного к С-концу М-субъединицы и молекулярного провода Ni-NTA, соединялась с золотым электродом. Цитоплазматическая часть ФРЦ с помощью

поверхностного остатка цистеина формировала дисульфидную связь с поверхностью золотого электрода, покрытой пленкой тиогексила.

Измерения показали, что эти контакты «работают», причем, для создания замкнутой цепи необходимо наличие вторичного хинона в сайте связывания, т.е. контакт акцепторной части через остаток цистеина был организован через вторичный хинон. Сопротивление всего участка цепи, которое можно назвать внутренним сопротивлением источника, составило 11.6 МОм, что существенно меньше аналогичных значений для конструкций с ферритином или азурином (386 и 660 МОм, соответственно).

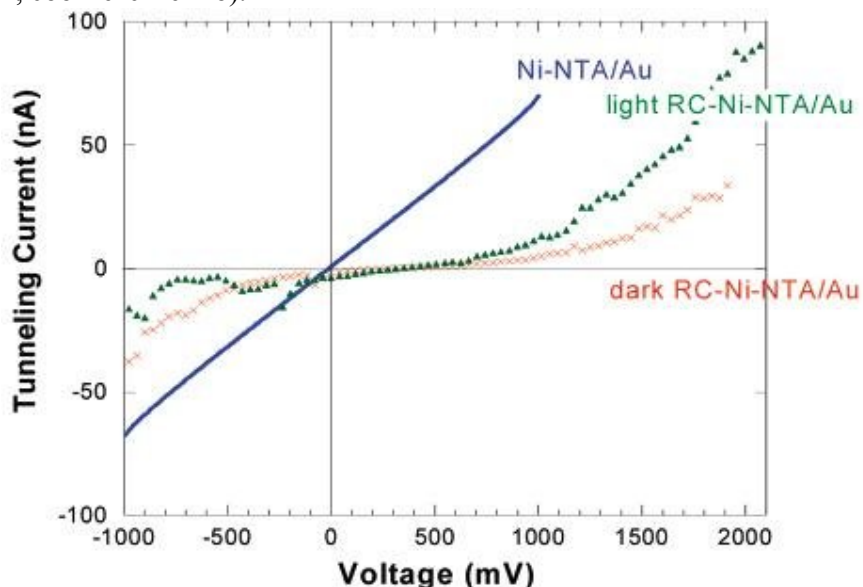


Рис.16. Вольтамперная характеристика, определенная с помощью сканирующего туннельного микроскопа [78].

На рис.16 представлена вольтамперная характеристика сопротивления «провода» соединяющего два металлических электрода. Видно, что при освещении параметры «провода» улучшаются, т.к. при этом в работу включаются ФРЦ.

Заключение

Приведенные в обзоре данные свидетельствуют о том, что ФРЦ являются перспективными объектами для создания фотовольтаических устройств. Основные проблемы здесь носят технический и технологический характер, связанные с созданием ориентированных пленок ФРЦ и организации адекватных контактов ФРЦ с электродами.

Список литературы

1. Н. Н. Семенов, Об энергетике будущего, Наука и жизнь №10 (1972) 16-23.
2. Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, в. Д. Румянцев, Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики, ФТП 38(8) (2004) 937-948.
3. P. Würfel, Physics of Solar Cells, Weinheim: Wiley-VCH, 2005 – 186 p.
4. W. Shockley and H. J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction Solar cells, J. Appl. Phys. 32 (3) (1961) 510-519.
5. J. R. Sheats, Manufacturing and commercialization issues in organic electronic, J. Mater. Res. 19 (2004) 1974-1989.
6. P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Eorrest, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, J. Appl. Phys. 93 (2003) 3693-3723.

7. C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48 (2) (1986) 183-185.
8. Т. А. Юрре, Л. И. Рудая, Н. В. Климова, В. В. Шаманин, Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств, *ФТП* 37 (7) (2003) 835-843.
9. Д. Ю. Парашук, А. И. Кокорин, Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии, *Рос. Хим. Ж.* 27 (6) (2008) 107-117.
10. G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity, *Appl. Phys. Lett.* 64 (25) (1994) 3422-3424.
11. K. M. Coakley, M. D. McGehee, Conjugated polymer photovoltaic cells, *Chem. Mater.* 16 (23) (2004) 4533-4542.
12. A. Moliton, J. M. Nunzi, How to model the behaviour of organic photovoltaic cells, *Polym. Int.* 55 (6) (2006) 583-600.
13. P. Liddlell, A. N. Macpherson, J. Sumida et al., Preparation and photophysical study of porphyrin-C₆₀ dyad, *Photochem. Photobiol.* 60 (1994) 537-541.
14. J. Li, E. Takahashi and M. R. Gunner, $-\Delta G_{AB}^0$ and pH dependence of the electron transfer from $P^+Q_A^-Q_B^-$ to $P^+Q_AQ_B^-$ in *Rhodobacter sphaeroides* reaction centers, *Biochemistry* 39 (2000) 7445-7454.
15. J. L. H. Jiwon, J. P. Soumillion, Photoinduced charge separation in rigid bichromophoric compounds and charge transfer state electron transfer reactivity, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14233-14230.
16. N. Martin, L. Sanchez, B. M. Illescas and I. Pererz, C₆₀-Based electroactive organofullerenes, *Chem. Rev.* 98 (1998) 2527-2547.
17. H. Imahori, Giant multiporphyrin arrays as artificial light-harvesting antennas, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 6130-6143.
18. J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi, Materials for organic solar cells: C₆₀/π-conjugated oligomer approach, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 31-47.
19. N. Martin, L. Sanchez, M. A. Herranz, B. Illescas, D. M. Guldi, Electronic communication in tetrathiafulvalene (TTF)/C60 systems : Toward molecular solar energy conversion materials ?, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 1015-1024.
20. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, C. Ehli, Multifunctional carbon materials – from fullerenes to carbon nanotubes, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 471-487.
21. C. M. Drain, A. Varotto, I. Radivojevic, Self-organized porphyrinic materials, *Chem. Rev.* 109 (2009) 1630-1658.
22. H. Imahori, T. Umeyama, S. Ito, Large π-aromatic molecules as potential sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cell, *Acc. Chem. Res.* 42 (11) (2009) 1809-1818.
23. E. Palomares, M. V. Martinez-Diaz, S. A. Haque, T. Torres, J. R. Durrant, State selective electron injection in non-aggregated titanium phthalocyanine sensitised nanocrystalline TiO₂ films, *Chem. Comm.* (2004) 2112-2113.
24. T. Edvinsson, C. Li, N. Pschirer, J. Schoneboom, F. Eickemeyer, R. Sens, G. Boschloo, A. Herrmann, K. Muller, A. Hagfeldt, Intramolecular charge-transfer tuning of perylenes: Spectroscopic features and performance in dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem.* 111 (2007) 15137-15140.
25. J. L. Sessler, J. Jayawickramarajah, A. Gouloumis, G. D. Pantos, T. Torres, D. M. Guldi, S. Maldonado, K. J. Stevenson, Synthesis and photophysics of a porphyrin-fullerene dyad assembled through Watson-Crick hydrogen bonding, *Chem. Commun.* 14 (2005) 1892-1894.

26. F. D'Souza, O. Ito, Photoinduced electron transfer in supramolecular systems of fullerenes functionalized with ligands capable of binding to zinc porphyrins and zinc phthalocyanines, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1410-1422.
27. D. Balbinot, S. Atalick, D. M. Guldi, M. Hartzimarinaki, A. Hirsch, and N. Jux, Electrostatic assemblies of fullerene-porphyrin hybrids: toward long-lived charge separation, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 13273-13279.
28. D. M. Guldi, A. Gouloumis, P. Vazquez, T. Torres, V. Georgakilas, and M. Prato, Nanoscale organization of phthalocyanine-fullerene system: Remarkable stabilization of charges in photoactive 1-D nanotubules, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5811-5813.
29. M. Prato, M. Maggini, Fulleropyrrolidenes: A family of full-fledged fullerene derivatives, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 519-526.
30. S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, G. Grube, F. Effenberger, Photo-induced electron-transfer processes in (anthracene-)quinquethiophene-fullerene diads and triads, *J. Phys. Chem.* 110 (1999) 3502-3508.
31. N. Armaroli, G. Accorsi, J.-P. Gisselbrecht, et al., Photoinduced processes in fulleropyrrolidine and fulleropyrazoline derivatives substituted with an oligophenylenevinylene moiety, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2077-2087.
32. Y. Murata, M. Suzuki, K. Komatsu, Synthesis and electropolymerization of fullerene-terthiophene dyads, *Org. Biomol. Chem.* 1 (2003) 2624-2625.
33. U. Ermler, G. Fritzsche, S. K. Buchanan and H. Michel, Structure of the photosynthetic reaction centre from *Rhodobacter sphaeroides* at 2.65 Å resolution: cofactors and protein-cofactor interaction, *Structure* 2 (1994) 925-936.
34. H. B. Stowell, T. M. McPhillips, D. C. Rees, S. M. Soltis, E. Abresch and G. Feher, Light-induced structural changes in photosynthetic reaction center: implications for mechanisms of electron-proton transfer, *Science* 276 (1997) 812-816.
35. A. L. M. Haffa, S. Lin, E. Katilius, J. C. Williams, A. K. W. Taguchi, J. P. Allen and N. W. Woodbury, The dependence of the initial electron-transfer rate on driving force in *Rhodobacter sphaeroides* reaction centers, *J. Phys. Chem.* B106 (2002) 7376-7384.
36. M. Volk, G. Aumeier, T. Langenbacher, R. Feick, A. Ogrodnik, and M.-E. Michel-Beyerle, Energetic and mechanism of primary charge separation in bacterial photosynthesis. A comparative study on reaction centers of *Rhodobacter sphaeroides* and *Chloroflexus aurantiacus*, *J. Phys. Chem.* B102 (1998) 735-751.
37. M. R. Gunner and P. L. Dutton, Temperature and $-\Delta G^0$ dependence of the electron transfer from BPh⁻ to Q_A in reaction center protein from *Rhodobacter sphaeroides* with different quinones as Q_A, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3400-3412.
38. R. Schimid and A. Labahn, Temperature and free energy dependence of direct charge recombination rate from the secondary quinone in bacterial reaction centers from *Rhodobacter sphaeroides*, *J. Phys. Chem.* B104 (2000) 2928-2936.
39. E. Katz, Application of bifunctional reagents for immobilization of proteins on a carbon electrode surface: oriented immobilization of photosynthetic reaction centers, *J. Electroanal. Chem.* 365 (1994) 157-164.
40. S. A. Trammell, L. Wang, J. M. Zullo, R. Shashidhar, N. Lebedev, Oriented binding of photosynthetic reaction centers on gold using ni-nta self-assembled monolayers, *Biosensors and Bioelectronics* 19 (2004) 1649-1655.
41. M. Smith, T. Furman, T. Ingolia, C. Pidgeon, Chelating peptide-immobilized metal ion affinity chromatography, a new concept in affinity chromatography for recombinant proteins, *J. Biol. Chem.* 263 (1988) 7211-7215.

42. M. H. Moore, S. A. Trammell, S. K. Pollack, N. Lebedev, J. G. Kushmerick, Optimizing charge transfer between photosynthetic proteins and electrode surfaces, *Abstr. Papers. Am. Chem. Soc.* 229 (2005) U664.
43. I. Lee, J. W. Lee, E. Greenbaum, Biomolecular electronics: Vectorial arrays of photosynthetic reaction centers, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3294-3297.
44. J. Cleveland, B. Anczykowski, A. Schmid, V. Elinges, Energy dissipation in trapping-mode atomic force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2613-2615.
45. R. Das, P. J. Kiley, M. Segal, et al., Solid state integration of photosynthetic protein molecular complexes, *Nano Letters* 4 (2004) 1079-1083.
46. P. Kiley, et al., Self-assembled peptide detergents stabilize isolated photosystem I on dry surface for an extended time, *PLoS Biology* 3 (2005) e230.
47. Y. Mi, G. Wood, L. Thoma, S. Rashed, Effects of polyethylene glycol molecular weight and concentration of lactate dehydrogenase activity in solution and after freezing-thawing, *PDA J. Pharm. Sci. Tech.* 56 (2002) 115-123.
48. S. Vauthey, S. Santoso, H. Gong, N. Watson, S. Zhang, Molecular self-assembly of surfactant-like peptides to form nanotubes and nanovesicles, *PNAS* 99 (2002) 5355-5360.
49. S. Santoso, W. Hwang, H. Hartman, S. Zhang, Self-assembly of surfactant-like peptides with variable glycine tails to form nanotubes and nanovesicles, *Nano Lett.* 2 (2002) 687-691.
50. G. von Maltzahn, S. Vauthey, S. Santoso, S. Zhang, Positively charged surfactant-like peptides self-assembled into nanostructures, *Langmuir* 19 (2003) 4332-4337.
51. S. Zhang, Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly, *Nat. Biotech.* 21 (2003) 1171-1178.
52. T. Morosinotto, J. Breton, R. Bassi, R. Croce, The nature of chlorophyll ligand in lhca proteins determines the far red fluorescence emission typical of photosystem I, *J. Biol. Chem.* 278 (2003) 49223-49229.
53. P. Wang, et al., A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte, *Nat. Mater.* 2 (2003) 402-407.
54. J. Barber, B. Andersson, Revisiting the blueprint of photosynthesis, *Nature* 370 (1994) 31-34.
55. J. K. Mapel, The application of photosynthetic materials and architectures to solar cells, Thesis for the degree of the Master of Science, 2006. – 60 p.
56. P. Peumans, S. Forrest, Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 126-128.
57. J. Zhao, B. Liu, Y. Zou, C. Xu, J. Kong, Photoelectric conversion of photosynthetic reaction center in multilayered films fabricated by layer-by-layer assembly, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2013-2017.
58. N. Lebedev, S. A. Trammell, S. Tsoi, A. Spano, J. H. Kim, J. Xu, M. E. Twigg, J. M. Schuner, Increasing efficiency of photoelectronic conversion by encapsulation of photosynthetic reaction center proteins in arrayed carbon nanotube electrode, *Langmuir* 24 (2008) 8871-8876.
59. Y. Lu, M. Yuan, Y. Liu, et al., Photoelectric performance of bacteria photosynthetic proteins entrapped on tailored mesoporous WO₃-TiO₂ films, *Langmuir* 21 (2005) 4071-4076.
60. A. Takshi, J. D. W. Madden, A. Mahmoudzadeh, R. Saer, and J. T. Beatty, A photovoltaic device using an electrolyte containing photosynthetic reaction centers, *Energies*, 3 (2010) 1721-1727.

61. A. Takshi, J. D. Madden, J. T. Beatty, Diffusion model for charge transfer from a photosynthetic reaction center to an electrode in a photovoltaic device, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3806-3811.
62. V. Renugopalakrishnan, A. M. Kannan, S. Srinivasan, et al., In: *Nanomaterials for energy storage applications*, Ed. H. S. Nalwa, ASP, 2009, pp. 155-178.
63. A. Nitzan and M. A. Ratner, Electron transport in molecular wire junction, *Science* 300 (2003) 1384-1389.
64. S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, et al., Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires, *Nature* 386 (1997) 474-477.
65. A. Nitzan, A relationship between electron-transfer rates and molecular conduction, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 2677-2679.
66. M. C. Hersam, N. P. Guisinger, J. W. Lyding, Silicon-based molecular nanotechnology, *Nanotechnology* 11 (2000) 70-76.
67. W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park, Kondo resonance in a single-molecule transistor, *Nature* 417 (2002) 725-729.
68. J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, et al., Coulomb blockade and the Kondo effect in single atom transistor, *Nature* 417 (2002) 722-724.
69. H. B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, et al., Electronic transport through single conjugated molecules, *Chem. Phys.* 281 (2002) 113-125.
70. S. Ballmann, W. Hieringer, D. Secker, et al., Molecular wires in single-molecule junction: Charge transport and vibrational excitation, *ChemPhysChem.* 11 (2010) 2256-2260.
71. D. Xiang, Y. Zhang, F. Pyatkov, et al., Gap size dependent transition from direct tunneling to field emission in single molecular junction, *Chem. Commun.* 47 (2011) 4760-4762.
72. D. K. James, J. M. Tour, Molecular wires, *Top. Curr. Chem.* 257 (2005) 33-62.
73. J. Tang, Y. Wang, J. E. Klare, et al., Encoding molecular-wire formation within nanoscale sockets, *Angew. Chem.* 46 (2007) 3892-3895.
74. T. Nishino, T. Ito, and Y. Umezawa, A fullerene molecular tip can detect localized and rectified electron tunneling within a single fullerene-porphyrin pair, *PNAS* 102 (16) (2005) 5659-5662.
75. I. Visoly-Fisher, K. Daie, Y. Terazono et al., Conductance of biomolecular wire, *PNAS* 103 (23) (2006) 8686-8690.
76. O. Chi, O. Farver, and J. Ulstrup, Long-range protein electron transfer observed at the single-molecule level: In situ mapping of redox-gated tunneling resonance, *PNAS* 102 (45) (2005) 16203-16208.
77. B. Kim, S. J. Ahn, J. G. Park, et al., Temperature-dependent molecular conduction measured by the electrochemical disposition of a platinum electrode in a lateral configuration, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4756-4758.
78. B. D. Reiss, D. B. Hanson, and M. A. Firestone, Evaluation of the photosynthetic reaction center protein for potential use as a bioelectronic circuit element, *Biotechnol. Prog.* 23 (2007) 985-989.