

Е. К. ПУЦЕЙКО и академик А. Н. ТЕРЕНИН

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА ПОЛУПРОВОДНИКОВ ХЛОРОФИЛЛОМ И РОДСТВЕННЫМИ ПИГМЕНТАМИ

1. Предыдущими нашими работами показано, что при адсорбции органических красителей на неорганических полупроводниках в спектрах фотоэлектрической чувствительности последних появляются дополнительные максимумы в видимой области спектра, совпадающие с полосами поглощения красителей (1, 2).

Настоящая работа посвящена вопросу о возможности сенсibilизации полупроводников хлорофиллом и сходными пигментами, как фталоцианины магния, меди и без металла, гемин, гематин и др., имеющими кардинальное значение для фотобиохимических процессов. Сенсibilизация фотоэффекта неорганических полупроводников при помощи таких молекул открыла бы новые возможности исследования идущих под действием света процессов обмена энергии и электрона между молекулой пигмента и полупроводником, представляющих принципиальный интерес для задачи разработки приемов искусственного фотосинтеза. Недавно В. Б. Евстигнеевым и А. Н. Терениным было обнаружено для пленок хлорофилла и фталоцианинов на электродах в растворах электролитов возникновение фотоэлектрохимических потенциалов, характерных для фотореакций переноса электрона (3).

В данной работе в качестве пигментов испытывались: 1) хлорофилл (а + b); 2) фталоцианин магния; 3) фталоцианин меди сульфированный; 4) фталоцианин без металла; 5) гемин (железный порфириновый комплекс); 6) гемато-порфирин (тот же порфирин без железа); 7) гематин*. Определение фотоэлектрической чувствительности этих объектов в порошкообразном виде проводилось методом конденсатора, описанным ранее (1, 2, 4). Спектральные кривые чувствительности определялись при помощи кварцевого монохроматора (чистота спектра 1—5 м μ). В качестве источников света применялась ртутная (СВД) или криптоновая лампа, дающая непрерывный спектр. Распределение энергии за выходной щелью монохроматора измерялось при помощи термоэлемента. Спектральные кривые fotocувствительности (рис. 1—4) дают относительные значения фото-эдс на единицу падающей энергии.

Прежде всего испытывалась собственная фотоэлектрическая чувствительность этих пигментов как в виде тонких пленок, нанесенных на тонкие кварцевые пластинки осаждением из раствора, так и в виде микрористаллических порошков. Опыты показали, что хлорофилл в виде осажденной пленки на воздухе или в вакууме не обнаруживает никакой фото-эдс или фотопроводимости на нашей установке. Внутренний фотоэффект отсутствует и у хлорофилла в виде микрористаллов. Тот же отрицательный результат был получен для пленок и порошков гемина, гематина и гемато-порфирина. В отличие от этих пигментов, микрористаллы фталоцианинов магния и меди обнаруживают небольшую фото-эдс, как это было установлено ранее (4). Фталоцианины магния и меди в виде осажденных пленок на воздухе или в вакууме фото-эдс на нашей установке не обнаруживают.

* Указанные пигменты были предоставлены Институтом биохимии АН СССР.

Для установления эффекта сенсibilизации были взяты следующие полупроводники: окиси цинка, свинца и кадмия, галогениды таллия и свинца и сульфиды цинка, свинца и кадмия, на которые указанные выше пигменты наносились из соответствующих разбавленных растворов.

2. Сенсibilизация внутреннего фотоэффекта электронного полупроводника ZnO хлорофиллом. Адсорбция хлорофилла производилась

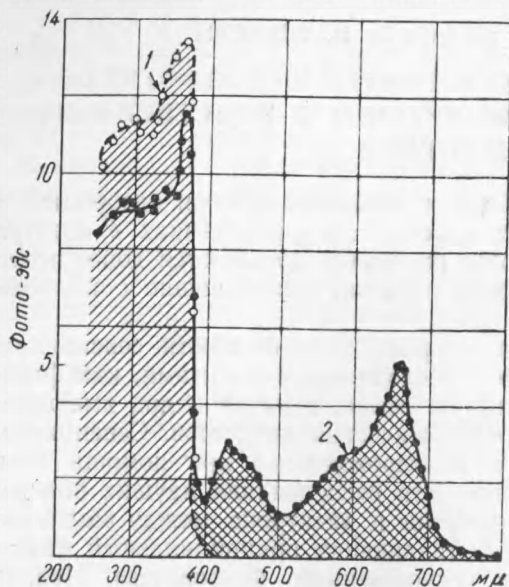


Рис. 1. Спектральные кривые фото-эдс ZnO : 1—до окрашивания (○○○); 2—после окрашивания (●●●) раствором хлорофилла в этаноле (10^{-4} М/л)

на воздухе из разбавленных растворов этилового спирта, эфира, ацетона и толуола в концентрациях от 10^{-5} до 10^{-3} М/л, обеспечивающих молекулярную дисперсность пигмента в растворе. Окраска окиси цинка адсорбированным хлорофиллом была слабой. Степень покрытия поверхности окиси цинка соответствует приблизительно монослою пигмента. Окрашиванию подвергались порошки окиси цинка, обнаруживающие фотоэлектрическую чувствительность, которые получались: а) термическим окислением при 700° на воздухе тонких слоев цинка, полученных испарением в высоком вакууме; б) нагреванием химически чистого порошка ZnO на воздухе до 900° ; в) сжиганием чистого металлического цинка на воздухе. Та-

кими приемами создавался стехиометрический избыток цинка, приводящий к появлению фотоэлектрической чувствительности в ультрафиолетовой области спектра в интервале от 400 до 230 мμ (⁴, ⁵). Независимо от способа получения окиси цинка, спектральные кривые ее фото-эдс сохраняют почти одинаковый вид и обнаруживают отчетливо выраженный узкий максимум при 370—360 мμ (рис. 1, 1). Линейная зависимость между фото-эдс и интенсивностью освещения, так же как и у фотосопротивлений ZnO (⁵), наблюдается только в интервале малых освещенностей.

Адсорбция хлорофилла из его растворов на ZnO приводит к появлению двух дополнительных полос фотоэффекта в видимой части спектра с максимумами при 430 и 660—670 мμ (рис. 1, 2). Так был установлен факт наличия сенсibilизации внутреннего фотоэффекта ZnO именно адсорбированными молекулами хлорофилла, поскольку кристаллы хлорофилла фото-эдс не обнаруживают. Из сравнения кривой сенсibilизированной фото-эдс со спектром поглощения раствора хлорофилла в этаноле, из которого производилось окрашивание ZnO , следует, что максимумы фотоэлектрической чувствительности в области сенсibilизации несколько смещены (на 50—100 Å) в сторону длинных волн по отношению к спектру поглощения раствора хлорофилла.

На рис. 1 можно сравнить также спектральные кривые собственной фотоэлектрической чувствительности для порошка ZnO до окрашивания (1) и после окрашивания (2) того же образца. Приведенные на рис. 1 значения собственной фото-эдс, измеренные в одинаковых условиях, позволили оценить интегральную чувствительность фотоэффекта в области сенсibilизации после адсорбции хлорофилла, которая оказалась равной 25—50% от собственной чувствительности ZnO в равноэнергети-

ческом спектре. Абсолютная величина фото-эдс в области сенсibilизации в красном максимуме составляет 10^{-3} в при уровнях освещения не более 10—20 люкс. Обращает на себя внимание, что фотоэлектрически активен не только красный максимум поглощения, но и фиолетовый, что для фталоцианина магния не имеет места (см. дальше). Некоторый практический интерес представляют опыты по окрашиванию слоев ZnO двумя красителями — хлорофиллом и эритрозином, совместно поглощающими видимую радиацию на широком интервале спектра. В этих условиях, кроме полос фото-эффекта с максимумами 430 и 665 м μ , обязанных адсорбированному хлорофиллу, появляется третий максимум при 540 м μ , характерный для эритрозина (1).

Существенно подчеркнуть, что адсорбция хлорофилла (из тех же растворов) на ряде других полупроводников: PbO, ZnS, CdS, CdJ₂ и PbJ₂, обнаруживающих значительный собственный фото-эффект в ультрафиолетовой области спектра, не приводит к их фотосенсibilизации, хотя обычные красители для некоторых из названных полупроводников вызывают данный эффект сенсibilизации (1, 2). Отрицательный результат был получен также при окрашивании хлорофиллом высокодисперсных порошков MgO, BaSO₄, SiO₂ и бентонитов, не обладающих фотоэлектрическими свойствами.

Незначительный эффект сенсibilизации при адсорбции хлорофилла наблюдается в случае галогенидов таллия (TlCl и TlI). Однако эффективность сенсibilизации ниже 1%.

3. Сенсibilизация внутреннего фото-эффекта окиси цинка фталоцианинами магния и меди, геминном, гематинном и гемато-порфирином. Появление в видимой области интенсивных полос сенсibilизированного фото-эффекта наблюдалось нами также при окрашивании порошков родственными хлорофиллу пигментами — фталоцианином магния, сульфоталоцианином меди, гематином и гемато-порфирином. В отличие от хлорофилла, адсорбция фталоцианинов магния и меди из ацетона и этанола на ZnO приводит к появлению в спектре фотоэлектрической чувствительности

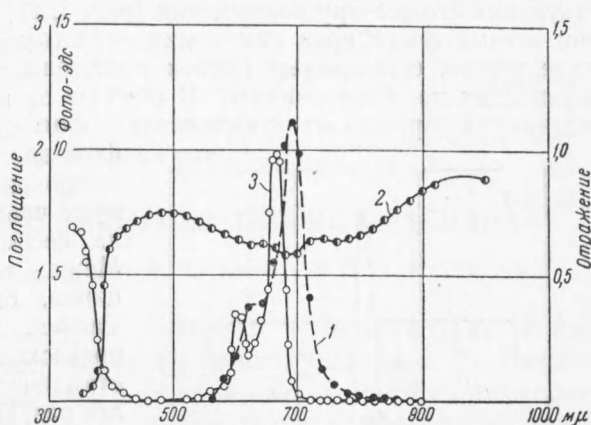


Рис. 2. 1 — спектральные кривые фото-эдс ZnO, окрашенного раствором фталоцианина магния в ацетоне; 2 — спектр диффузного отражения фталоцианина магния в адсорбированном состоянии на ZnO; 3 — спектр поглощения раствора фталоцианина магния в ацетоне

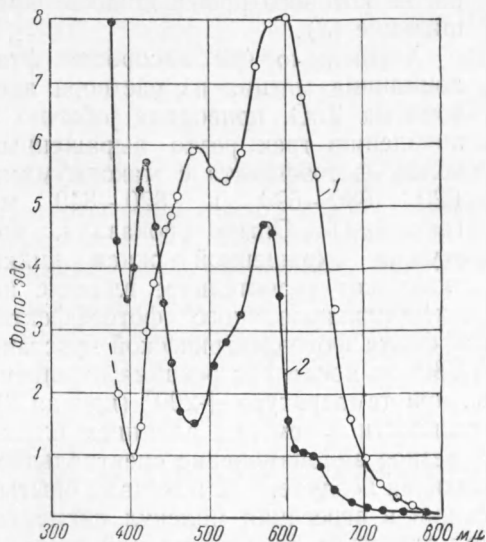


Рис. 3. Спектральные кривые фото-эдс окрашенного ZnO: 1 — гематином; 2 — гемато-порфирином

только длинноволновых максимумов их спектра поглощения, фиолетовые отсутствуют (рис. 2). Характерно, что окрашивание ZnO фталоцианином без металла не вызывает эффекта сенсibilизации. При адсорбции гематина (из спиртового раствора) появляются максимумы сенсibilизированной фоточувствительности при 480 и 580 м μ (рис. 3, 1). В случае адсорбции гемато-порфирина (из этанола) наблюдаются 4 максимума фотоэффекта: при 420, 540, 575 и 630 м μ , соответствующих его спектру поглощения (рис. 3, 2). Подобно хлорофиллу, гематин и гемато-порфирин как в микрокристаллическом состоянии, так и в виде тонких осажденных пленок собственного фотоэффекта на наших установках не обнаруживают. В отличие от них, порошок фталоцианина магния обнаруживает собственную фото-эдс. Абсолютная величина

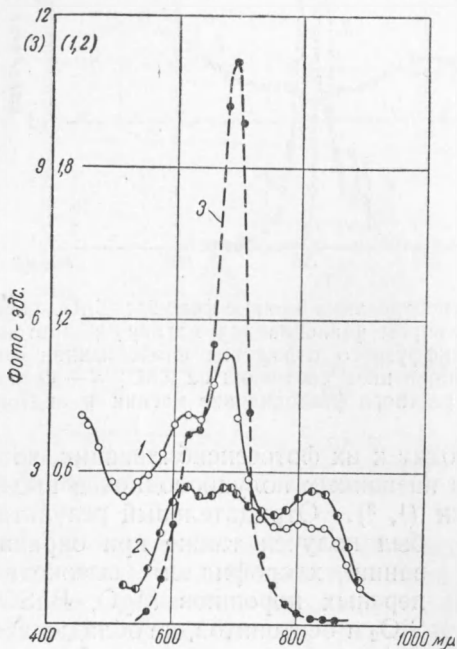


Рис. 4. Влияние влажности воздуха на спектральную чувствительность ZnO , окрашенного фталоцианином магния. 1 — после окрашивания; 2 — после действия паров воды на воздухе; 3 — после прогрева на воздухе при 200° (4 часа)

основной максимум 680—690 м μ имеет место значительное усиление эффекта фотоэлектрической чувствительности в главном максимуме при 680 м μ после прогрева окрашенной ZnO на воздухе в течение 4 час. при температуре $+200^{\circ}$ (кривая 3) и весьма резкое понижение чувствительности в нем под влиянием влажности на воздухе (кривая 2). Столь резкое видоизменение спектральных кривых фотоэффекта от условий осушки на воздухе, как показали опыты, обязано изменению состояний адсорбции и агрегации молекул пигмента на поверхности, окрашенной ZnO , под влиянием дополнительной адсорбции молекул воды и кислорода.

фото-эдс фталоцианина магния в микрокристаллическом виде в максимуме чувствительности (660 м μ) была весьма невелика ($2-6 \cdot 10^5$ в). Между тем, чувствительность окиси цинка, окрашенной фталоцианином магния, в области сенсibilизации превосходит чувствительность кристаллического пигмента в 500 и более раз. Подобно хлорофиллу, покрытие окиси цинка фталоцианином приблизительно соответствует монослою красителя. Как явствует из рис. 2, минимум спектра диффузного отражения (2) и максимум фоточувствительности фталоцианина магния (1) на окиси цинка смещен на 200 Å в сторону длинных волн по сравнению со спектром поглощения раствора, из которого производилось окрашивание (3).

Характерно, что адсорбция фталоцианина магния из раствора ацетона на ZnO приводила обычно к появлению трех резко выраженных полос фотоэффекта с максимумами 620, 680—690 и 820—840 м μ (рис. 4, 1). Опыты показали, что осушка окрашенной окиси цинка оказывает значительное влияние на сенсibilизированного фотоэффекта.

Поступило
25 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, ЖФХ, 23, 676 (1949). ² Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, ДАН, 70, 461 (1950). ³ В. Б. Евстигнеев, А. Н. Теренин, ДАН, 81, 223 (1951). ⁴ Е. К. Пуцейко, ДАН, 59, 471 (1948). ⁵ E. Mollwo, F. Stöckman, Ann. d. Phys., 3, 223 (1948).