

Streszczenie rozprawy doktorskiej mgr Alice Goyal Wypychowskiej pt: *Light Conversion in Photosystem I-based Artificial Systems*

Fotosystem I (PSI – ang. photosystem I) to kompleks białkowo-pigmentowy występujący w organizmach fotosyntetycznych tlenowych, takich jak rośliny wyższe, glony i sinice. Jest to białko fotoaktywne najczęściej wykorzystywane w sztucznych urządzeniach biofotowoltaicznych ze względu na wyjątkowo wysoką naturalną wydajność kwantową bliską 100%. Wydajność urządzeń biofotowoltaicznych, w szczególności tych opartych na PSI, stale rośnie. Nadal jednak pozostaje niska w porównaniu do tradycyjnych ogniw fotowoltaicznych, nie wspominając naturalnej wydajności PSI.

Pierwszym celem tej rozprawy było znalezienie przyczyn ograniczonej wewnętrznej wydajności kwantowej (IQE – ang. internal quantum efficiency) generowania fotoprądu w urządzeniach fotowoltaicznych opartych na białkach PSI zdeponowanych na płytce ze szkła przewodzącego (PSI-FTO; FTO – ang. fluorine tin oxide – cienka warstwa przewodząca na powierzchni płytki szklanej). Wydajność ta wynosi poniżej 1%. W tym celu badano reakcje przenoszenia elektronów (ET – ang. electron transfer) w i wokół PSI przy użyciu czasowo-rozdzielczej spektroskopii absorpcyjnej. Białko PSI było badane w dwóch sztucznych układach: w postaci cienkiej warstwy pokrywającej płytkę ze szkła przewodzącego (PSI-FTO) oraz, kontrolnie, w roztworze wodnym. Porównano wyniki uzyskane z badań kinetyki zaniku utlenionego pierwotnego donora P^+ przy użyciu czasowo-rozdzielczej spektroskopii absorpcyjnej w milisekundowej skali czasu (dla białka PSI z czerwonego glonu z *C. merolae* zarówno w roztworze, jak i unieruchomionego na FTO) i pomiarów fotoprądu (dla układu PSI-FTO). Pierwszą obserwacją z badań zmian absorpcji było to, że frakcja białek w roztworze zdolnych do rozdzielenia ładunku w obecności mediatorów wynosiła 100%, natomiast frakcja ta zmniejszyła się do 10–35%, gdy cząstki PSI były osadzane na FTO, przy czym zakres ten wynikał z zależności od stężenia mediatorów redoks w roztworze i potencjału elektrycznego przyłożonego do elektrody PSI-FTO. Drugim spostrzeżeniem było to, że w roztworze rekombinację ładunku zaobserwowano w 98% białek PSI, podczas gdy dla PSI na FTO trudno było precyzyjnie określić tę wielkość. W konsekwencji, tylko 2% białek PSI w roztworze było w stanie przenieść elektron poza PSI. Oszacowano, że analogiczna frakcja białek PSI osadzonych na FTO, zdolnych do przeniesienia elektronu do elektrolitu, wyniosła zaledwie 0,4% (przy silnie ujemnym potencjale elektrody PSI-FTO, -180 mV). Przy potencjale obwodu otwartego (OCP – ang. open circuit potential) wartość ta była jeszcze niższa – 0,14%. Te frakcje, 0,14% dla OCP i 0,4% dla -180 mV, oszacowane na podstawie wyników eksperymentów absorpcji przejściowej dla elektrod PSI-FTO, dość dobrze odpowiadają wewnętrznym wydajnościom kwantowym (IQE), oszacowanym na podstawie pomiarów fotoprądu dla tych samych elektrod, równym 0,073% i 0,47% przy odpowiednich potencjałach. Podsumowując, główną przyczyną ograniczonej wydajności generowania fotoprądu w układach opartych na elektrodach PSI-FTO był zbyt wolny transfer elektronów pomiędzy PSI a elektrolitem i pomiędzy PSI a podłożem FTO w porównaniu z szybkością rekombinacji ładunku w PSI.

Drugim celem rozprawy było poprawienie niskiej wydajności systemów biofotowoltaicznych zawierających PSI poprzez wykorzystanie powierzchniowego rezonansu plazmonowego nanocząstek srebra (AgNPs – ang. Ag nanoparticles), o których donoszono w literaturze, że mogą stanowić anteny plazmonowe dla kompleksów PSI zwiększające efektywność absorpcji światła przez te kompleksy. W tym celu wytworzono i scharakteryzowano jednolite hydrofobowe AgNPs a także hydrofilowe AgNPs pokryte różnymi detergentami (pluroni F127 i P123 oraz β -DM).

Spośród nich, układy AgNPs-F127 wykazywały najwyższą stabilność i były stosowane do prób tworzenia kompleksów PSI-AgNP w roztworze wodnym, jak również w cienkich warstwach. Jednakże stacjonarne pomiary absorpcji i fluorescencji nie wykazały żadnej interakcji między PSI pochodzącym z *C. merolae* a AgNPs-F127 w roztworze. Następnie cząstki PSI z sinicy *Synechocystis sp.* PCC 6803 zostały unieruchomione na substratach w postaci płytek FTO powleczonych hydrofobowymi AgNPs (elektrody Ag-FTO). Wytworzone elektrody trójskładnikowe, oznaczone jako PSI-(Ag-FTO), zostały przebadane przy użyciu ultraszybkiej spektroskopii absorpcji przejściowej. Systematyczne porównanie znormalizowanych widm zaniku DAS (DAS – ang. decay associated spectra) uzyskanych z dopasowań wyników eksperymentalnych dla elektrod PSI-(Ag-FTO) i Ag-FTO w niebieskiej części widma (475-630 nm) wykazało pewne różnice w kształtach widm i czasach życia. Sygnał od Ag-FTO charakteryzował się krótszym czasem życia (12 ps) i pasmem z maksimum przy 522 nm, natomiast odpowiednie widmo DAS dla PSI-(Ag-FTO) miało szersze pasmo, z maksimum przesuniętym do ~546 nm i charakteryzowało się wydłużonym czasem życia (~21 ps). To poszerzenie i przesunięcie ku czerwieni o 24 nm oraz wydłużenie czasu życia z 12 do 21 ps można interpretować jako zwiększoną absorpcję w obszarze 500-600 nm spowodowaną interakcją między PSI i AgNP. Można postawić hipotezę, że energia światła pochłonięta dzięki tej dodatkowej absorpcji jest dostarczana do centrum reakcji (RC – ang. reaction center) i wykorzystywana do zwiększenia efektywności rozdzielania ładunku w RC. Wbrew temu spodziewanemu efektowi, porównanie wartości fotoprądów generowanych w układach zawierających elektrody PSI-FTO i PSI-(Ag-FTO) wykazało, że warstwa nanocząstek srebra nie poprawiła wydajności fotowoltaicznej układu na bazie PSI. Być może pozytywny wpływ nanocząstek srebra obecnych w elektrodzie PSI-(Ag-FTO) na absorpcję jest niwelowany dodatkowym niekorzystnym wpływem ich obecności na generację fotoprądu związanym z jakimś nieodkrytym mechanizmem.

W celu wymuszenia oddziaływania między PSI i AgNP, przetestowaliśmy również kwas 3-merkaptopropionowy (3-MPA – ang. mercaptopropionic acid) jako łącznik między tymi składnikami. W literaturze sugerowano, że łańcuch alkilowy cząsteczki 3-MPA przypomina środowisko błony biologicznej, tj. dwuwarstwy lipidowej zawierającej łańcuchy węglowodorowe, co ma pomóc w interakcji z białkiem PSI bez powodowania jego denaturacji. Jednak żadne procedury wykonane przy użyciu 3-MPA jako łącznika ułatwiającego przyłączenie nanocząstek srebra do PSI nie dały stacjonarnych widm absorpcji wyraźnie pokazujących interakcję między PSI i AgNP.