

07

Спектрально-люминесцентные свойства пленок меланина

© В.П. Гришук, С.А. Давиденко, И.Д. Жолнер, А.Б. Вербицкий,
М.В. Курик, Ю.П. Пирятинский

АОЗТ „Укрэнергоресурсы“, Киев
Институт физики НАН Украины, Киев
E-mail: avsky@iop.kiev.ua

Поступило в Редакцию 1 апреля 2002 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства меланина натурального происхождения. Наблюдаемые зависимости объясняются нанокластерностью структуры пленок.

Меланин — пигмент, играющий важную роль в функционировании живых организмов, в том числе в организме человека, в частности ультрафиолетового (УФ) протектора, а также во многих физиологических и психических процессах. Однако механизм взаимодействия данного вещества с УФ излучением и его вклад в другие более сложные биологические процессы остаются невыясненными. Понимание физических свойств меланина, в частности электронной структуры, может послужить ключом к пониманию роли меланина в организме человека.

Как вещество, обладающее полупроводниковыми свойствами, меланин известен с 1974 года, когда было впервые установлено [1], что он проявляет эффект переключения из слабопроводящего состояния в высокопроводящее при относительно небольших электрических полях. В работе [2] были исследованы спектральные и фотоэлектрические свойства синтетического меланина и предложен механизм фотогенерации носителей заряда.

В данной работе исследуются спектры поглощения и влияние на них облучения УФ светом, а также фотолюминесценции, измеренные при комнатной и гелиевой температурах.

Меланин был получен из растительного сырья методом экстракции. По своей структуре полученное вещество близко к синтетическому ме-

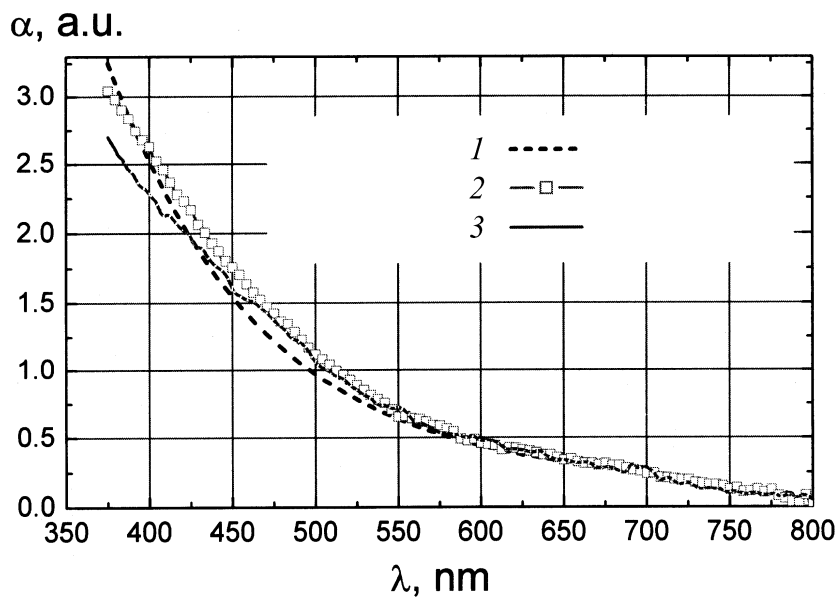


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 — необлученной пленки меланина; облученной пленки меланина для различных поляризаций света: 2 — параллельной, 3 — перпендикулярной.

ланину, в основе которого лежит мономер 5,6-индолхинон [2], что было установлено методами хроматографии и элементного анализа. Пленки наносились из раствора спирта сложной молекулярной структуры на кварцевые подложки при комнатной температуре.

Измеренные спектры поглощения полученных пленок в видимой области имели следующий вид (рис. 1, кривая 1) — плавный спад от 375 до 800 nm. В работе [2] подобное поведение спектральной зависимости поглощения меланина связывается с разупорядоченной структурой пленки, состоящей из элементарных двумерных кластеров нанометрового размера, которые упакованы в стопки. Таким образом, спектр поглощения меланина можно объяснить $\pi-\pi^*$ электронными переходами внутри нанокластеров. Наблюдаемый спектр поглощения является нетипичным для органических соединений и близок по харак-

теру к спектрам поглощения разупорядоченных аморфных неорганических полупроводников [3].

На рис. 1 также показаны спектры поглощения пленки меланина после облучения нефилтрованным поляризованным светом ртутной лампы ДРШ-250-2 в течение 1.5 часа. Регистрация проводилась, используя поляризованный свет, при различных поляризациях: кривая 2 соответствует параллельной поляризации света, кривая 3 — перпендикулярной (по отношению к поляризации облучающего света). Можно видеть, что облучение, в целом, не изменяет характер спектра. Наблюдается лишь незначительное изменение наклона спектральной зависимости, а также уменьшение коэффициента поглощения в области 375–400 nm на 5–15% в зависимости от поляризации (изменение поглощения для перпендикулярной поляризации несколько больше, чем для параллельной). Данный результат дополнительно свидетельствует об отсутствии характерной для большинства полимеров линейной структуры.

По зависимости I (рис. 1) нами были проведены оценки значения оптической ширины запрещенной зоны E_g^{opt} . Для аморфных твердых тел в случае трехмерных электронных состояний зависимость $(\alpha \cdot E)^{1/2}$ от энергии E является линейной (зависимость Тауца), и по экстраполяции на ось абсцисс можно определить E_g^{opt} для таких разупорядоченных веществ [3].

Поскольку пленки исследуемого вещества также имеют разупорядоченную структуру, то возможно применение формулы Тауца [2,3]. В нашем случае, однако, зависимости $(\alpha \cdot E)^{1/2}$ от энергии, в отличие от описанных в работе [2], не оказались строго линейными. Наблюдаемая зависимость может быть в первом приближении разбита на две линейные части. Ее экстраполяция дает следующие значения E_g^{opt} : ~ 1.4 eV для первого участка и ~ 1 eV — для второго. Использование показателя степени 0.3 вместо 0.5, как это было сделано, например, в [4], лучше линеаризует вышеупомянутую зависимость. В этом случае полученное значение $E_g^{opt} = 1.2 \pm 0.2$ eV. Отметим, что указанная замена показателя степени объясняется в [4] флуктуациями (разбросом) размеров наночастиц. Необходимо также отметить, что, как правильно указано, например в [5], строго говоря, данная энергия отвечает минимальной энергии $\pi-\pi^*$ электронного перехода ($\pi-\pi^*$ щель) [5].

Поскольку в наиболее распространенной модели [6] зависимость изменения оптической ширины запрещенной зоны ($\pi-\pi^*$ щели) от размера наночастиц (величины длины сопряжения) имеет следующий

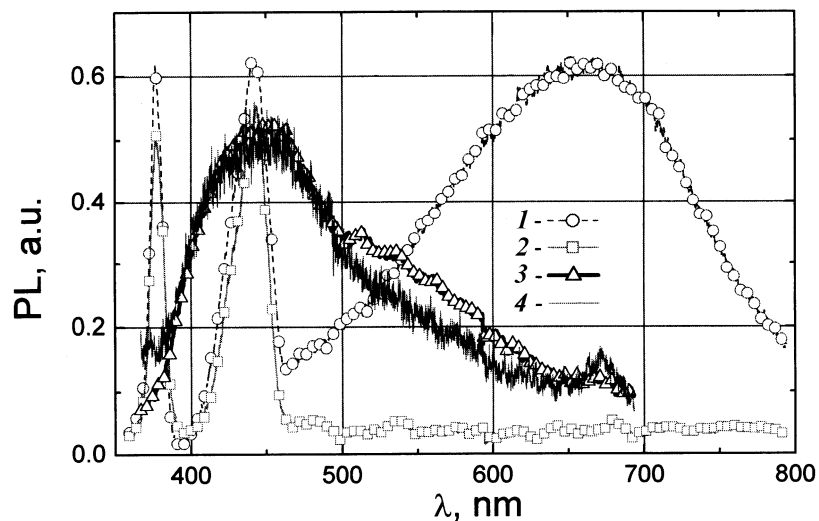


Рис. 2. Спектры стационарной (1,3) и разрешенной во времени (2,4, время задержки $t_d = 3$ ns) фотолюминесценции пленки меланина при 300 и 5 К (1,2 и 3,4 соответственно).

вид: $\Delta E_g^{opt} \sim C/d^2$, где C — константа, d — диаметр частиц, то можно оценить отношение размеров нанокластеров для полученных нами значений E_g^{opt} : $d_2/d_1 = (E_{g1}^{opt}/E_{g2}^{opt})^{0.5} = 0.85$. Таким образом, можно сделать вывод, что в исследуемых пленках наблюдается разброс по размерам нанокластеров, с двумя наиболее вероятными значениями данных размеров (длин сопряжения).

Этот вывод подтверждается результатами исследований фотолюминесценции (ФЛ), проведенными нами при температурах 5 и 300 К. (Методика измерений описана в [7]). На рис. 2, в частности, показаны спектры стационарной и разрешенной во времени ФЛ с наносекундными временами задержки. Как можно видеть из рис. 2, спектр стационарной ФЛ, измеренный при 300 К, состоит из двух ярко выраженных узких полос с максимумами 375 и 440 nm и широкой бесструктурной полосы с максимумом около 660 nm (кривая 1). На спектре разрешенной во времени ФЛ, измеренной с наносекундным разрешением, интенсивность

узких структурных полос несколько уменьшается, а широкая полоса полностью исчезает (кривая 2). Спектры стационарной и разрешенной во времени ФЛ при гелиевых температурах по характеру слабо отличаются друг от друга (кривые 3, 4). По сравнению со спектрами ФЛ при комнатной температуре интенсивность полосы с максимумом 375 nm падает практически до нуля, а полоса с максимумом 440 nm значительно уширяется. Широкая полоса с максимумом около 660 nm отсутствует в обоих спектрах, измеренных при 5 К.

Результаты измерений ФЛ можно интерпретировать следующим образом. Узкие полосы соответствуют возбуждению нанокластеров двух вероятных размеров, т.е. соответствуют электронным переходам внутри этих нанокластеров (между фрагментами кластеров). Поэтому данные полосы наблюдаются и в стационарной, и в разрешенной во времени ФЛ. Отметим, что отношение энергий этих полос (0.85) совпадает с величиной, полученной для отношения вероятных размеров нанокластеров. Широкая бесструктурная полоса, проявляющаяся только в спектрах стационарной ФЛ, обусловлена, вероятно, взаимодействием структурных элементов (кластеров) друг с другом и связана с эксимерным излучением. Подобная картина наблюдается, например, во многих сопряженных полимерах, где в спектрах ФЛ проявляются узкие полосы, обусловленные излучением сопряженных фрагментов, и широкие бесструктурные полосы с достаточно большим временем жизни ($> 1 \mu\text{s}$), обусловленные эксимерным (димерным) излучением [8].

При низких температурах происходит, вероятно, необратимое разрушение одного менее устойчивого типа нанокластеров, что приводит к исчезновению полосы 375 nm. Изменение структуры пленки (повышение однородности) можно наблюдать визуально с помощью оптического микроскопа.

Таким образом, на основе исследований спектров поглощения и ФЛ можно сделать вывод, что в пленке исследованного био-молекулярного полупроводника меланина естественного происхождения образуются нанокластеры, которые могут образовывать стопочные структуры, что видно по наличию эксимерного излучения. Такая нанокластерная структура с двумя типами кластеров, вероятно, определяет необычные физические свойства данного вещества, в частности явление переключения [1].

Список литературы

- [1] *McGinnes J., Corry P., Proctor P.* // *Science*. 1974. V. 183. P. 853–855.
- [2] *Rosei M.A., Mosca L., Galuzzi F.* // *Synthetic Metals*. 1996. V. 76. P. 331–335.
- [3] *Mott N.F., Davis E.A.* *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Clarendon Press, 2nd edition, 1979.
- [4] *Новиков В.Н., Соколов А.П., Голикова О.А.* и др. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. В. 5. С. 1515–1517.
- [5] *Коншина Е.А.* // *ФТТ*. 1995. Т. 37. В. 4. С. 1120–1125.
- [6] *Wang Y., Suna A., Mahler W.* et al. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. N 12. P. 7315–7322.
- [7] *Пирятинский Ю.П., Яроцук О.В.* // *Оптика и спектроскопия*. 2000. Т. 89. В. 6. С. 937–943.
- [8] *Mitsushiro Furukawa, Ken-ichi Mizuno, Atsuo Matsui* et al. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1989. V. 58. N 8. P. 2976–2987.