

Biomimetische Solarzellen: Von der Photosynthese lernen

Stephan Wörmke, Sebastian Mackowski, Hugo Scheer, Christoph Bräuchle

Wesentlicher Grund für den evolutionären Erfolg der Photosynthese ist die funktionale Trennung der Primärreaktionen in Lichtsammelkomplexe und Reaktionszentren. Mit Silbernanopartikeln gekoppelte Komplexe steigern die Effizienz der Lichtsammlung um mehr als eine Größenordnung.

◆ Photosynthese ist die energetische Grundlage des Lebens auf der Erde. Über einer Membran entsteht dabei ein elektrochemisches (Protonen-)Potenzial, das in der Folge zum Aufbau energiereicher Verbindungen genutzt wird. In der roten Photosynthese der Halobakterien erfolgt dieser Protonentransport unmittelbar: Ein kleines, integrales Membranprotein, Bacteriorhodopsin, pumpt nach Anregung des Retinal-Chromophors ein Proton über die Zellmembran. Dieses System ist einfach und robust, aber vergleichsweise ineffizient. Es findet sich heute nur noch in ökologischen Nischen.

Die grüne Photosynthese arbeitet mit einem indirekten Protonentransport und trennt Lichtabsorption und Energietransduktion. Sie ist damit komplexer, aber gleichzeitig

wesentlich effizienter und anpassungsfähiger. Sie hat sich deshalb nahezu überall durchgesetzt; aus dem Weltraum gesehen sind ihre charakteristischen Pigmente – die grünen Chlorophylle, ergänzt durch Carotinoide und Biliproteine – der offensichtlichste Hinweis für Leben auf der Erde. Bei der grünen Photosynthese kooperieren Dutzende von Proteinen und Hunderte von Chromophoren.¹⁾

Für den evolutionären Erfolg dieses Systems gibt es mehrere Gründe. Einer liegt darin, dass pro absorbiertem Photon bis zu zwei Protonen gepumpt werden können und sich damit die Quantenausbeute gegenüber der roten Photosynthese verdoppelt. Ein anderer Grund ist, dass die Chlorophylle und insbesondere die Bakteriochlorophylle wesentlich niederenergetischeres Licht nutzen können, in Extremfällen bis zu einer Wellenlänge von etwa 1000 nm.

Der vielleicht wichtigste Grund für den Erfolg der grünen Photosynthese ist aber die funktionale Trennung von Lichtabsorption und Energiewandlung. Dabei dienen Lichtsammelkomplexe (light-harvesting complexes, LHC)²⁾ der effizienten Lichtabsorption und der Weiterleitung der Anregungsenergie zu den Reaktionszentren (RZ), in denen die eigentliche Ladungstrennung stattfindet.³⁾

Lichtsammelkomplexe

◆ Die funktionale Trennung in LHC und RZ hat eine Reihe von Vorteilen:

Erstens enthalten LHC neben Chlorophyllen auch Carotinoide und lineare Tetrapyrrole, Phycobiline, als Chromophore. Diese füllen die breiten Lücken zwischen den relativ schmalen Absorptionsbanden der Chlorophylle und decken damit das gesamte verfügbare natürliche Lichtspektrum von 300 nm bis 1050 nm ab.

Zweitens erlaubt die Trennung den Organismen, sich an wechselnde Lichtverhältnisse anzupassen. Bei schwachem Licht – etwa unter einer Pflanzendecke – verringert sich das Verhältnis von RZ zu LHC und als Folge vergrößert sich der Absorptionsquerschnitt jedes RZ. Durch Variation und Kombination der Pigmente ist sogar eine Akklimatisierung an wechselnde Lichtqualitäten möglich.

Drittens sind die biosynthetischen Investitionskosten der LHC (meist weniger als 40 Aminosäurereste pro Chromophor) gegenüber RZ (100 bis 200 Reste) vergleichsweise gering.

Die funktionale Trennung in LHC und RZ hat aber auch Nachteile. Einer ist der „Prokrustes-Effekt“: Egal wie energiereich ein absorbiertes Photon ist, es wird immer nur der

◆ QUERGELESEN

- » Bei der grünen Photosynthese absorbieren Lichtsammelkomplexe Licht und leiten die dabei aufgenommene Energie zu Reaktionszentren weiter. Dort findet eine Ladungstrennung statt.
- » Hybridsysteme aus natürlichen Lichtsammelkomplexen und metallischen Nanopartikeln sind aussichtsreiche Kandidaten für eine künstliche Photosynthese.
- » Mit Silbernanopartikeln ließ sich die Fluoreszenzintensität des Lichtsammelkomplexes Peridinin-Chlorophyll-Protein um bis zum 18-Fachen steigern.

Teil genutzt, der der Anregungsenergie des primären Donors im Reaktionszentrum entspricht. Selbst bei einer Quantenausbeute von 1 entspricht dies z. B. bei Anregung in ein Carotinoid oder die höherenergetische Soret-Bande eines Chlorophylls (~ 430 nm) einem Verlust von etwa 35 Prozent, da das photochemisch aktive 1S -Niveau zwischen 660 und 700 nm liegt. Im Extremfall des Bakteriochlorophylls b liegt der Verlust sogar bei etwa 60 Prozent ($360 > 1000$ nm).

Ein zweites Problem ist der „Schwarze-Schaf-Effekt“: Da meist Hunderte von Pigmenten in den Antennen kooperieren und an der Weiterleitung an die RZ beteiligt sind, reichen wenige Antennenpigmente mit kurzer 1S -Lebensdauer, um erfolgreich, aber letztlich unproduktiv (es entsteht Wärme) mit dem RZ um die Anregung zu konkurrieren. In Lösung ist dieser Effekt als Konzentrations-Quenching bekannt, da sich bei der mit höheren Konzentrationen erhöhten Kooperativität Fallen (das sind Verunreinigungen mit kurzer 1S -Lebensdauer) zunehmend bemerkbar machen. Für eine effiziente Lichtsammlung ist es deshalb wesentlich, solche Fallen zu minimieren. Andererseits dient dieser Mechanismus auch als Sicherheitsventil, denn solche Fallen machen es möglich, überschüssige Energie abzuleiten und damit den Photosyntheseapparat zu schützen – beispielsweise bei sprunghaftem Anstieg der Lichtintensität durch Wolkenlöcher oder Sonnenflecken unter einem Blätterdach.⁴⁾

Verschiedenartiger Aufbau

◆ Die RZ aller photosynthetischen Organismen sind monophyletisch, d. h. sie lassen sich aus einem einzigen, ursprünglichen RZ ableiten. Dagegen entstanden die LHC im Laufe der Evolution mehrfach und unabhängig voneinander. Entsprechend unterschiedlich sind ihr Aufbau und ihre Pigmentierung (Abbildung 1 a–f). Da im Gegensatz zu den RZ auch keine Integration in die Membran notwendig ist, enthalten

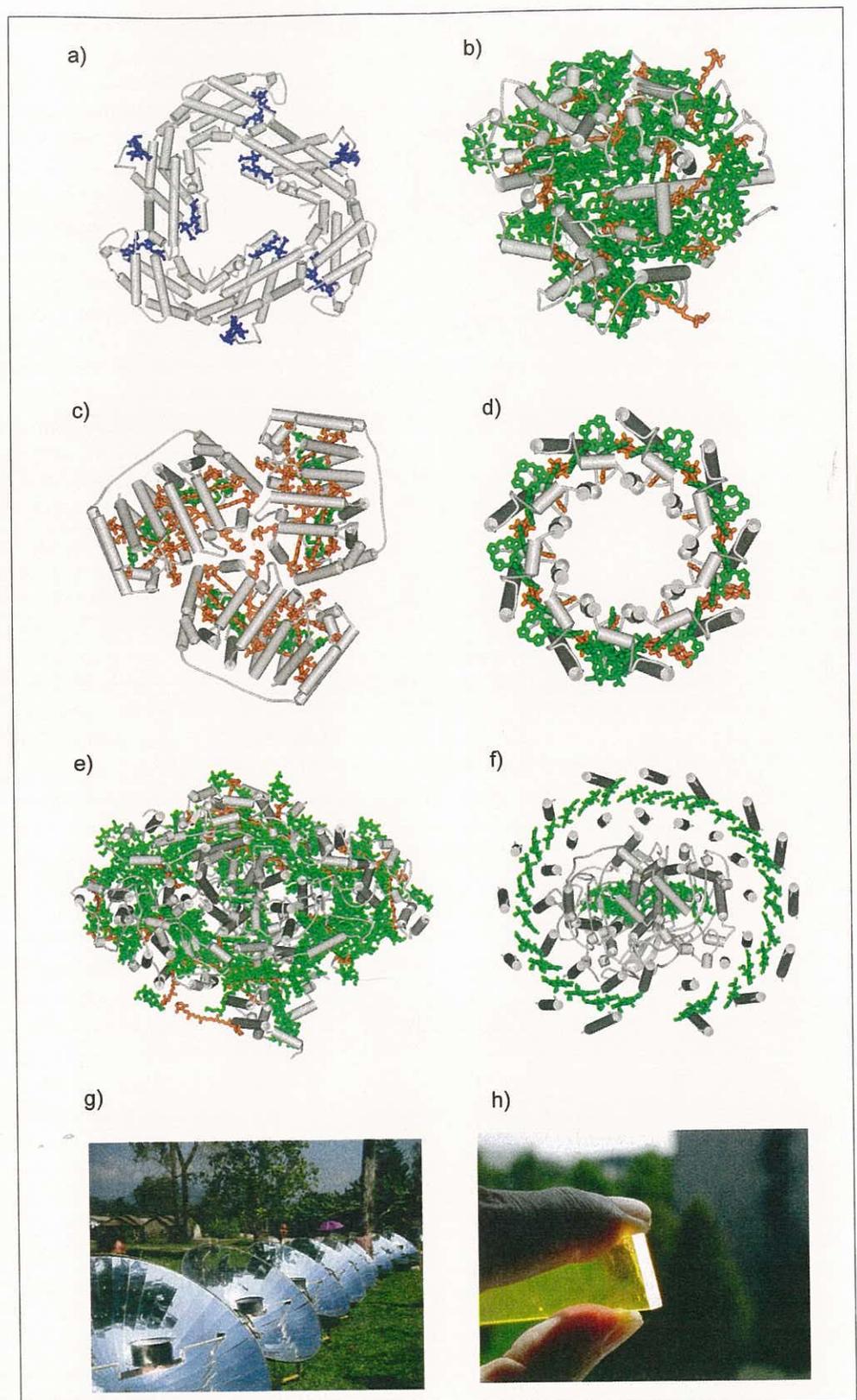


Abb. 1. Natürliche und technische Antennen.

- a) C-Phycocyanin aus dem Cyanobakterium *Mastigocladus laminosus*,
 b) peripherer Lichtsammelkomplex des Photosystems II (LHC II) der Erbse,
 c) PCP-Trimer aus dem Dinoflagellaten *Amphidinium carterae*,
 d) peripherer Lichtsammelkomplex des Purpurbakteriums *Rhodospseudomonas acidophila* (LH2),
 e) Photosystem I (integrierte RZ-LHC Einheit) aus dem Cyanobakterium *Synechococcus elongatus*,
 f) Kern-Antenne (LH1, äußerer Ring) und Reaktionszentrum (Zentrum) des Purpurbakteriums *R. palustris*,
 g) Parabolspiegel für Solarkocher,
 h) Lichtsammlung durch Totalreflexion.

(Foto 1g: <http://solarcooking.org>, Foto 1h: Heinz Langhals)

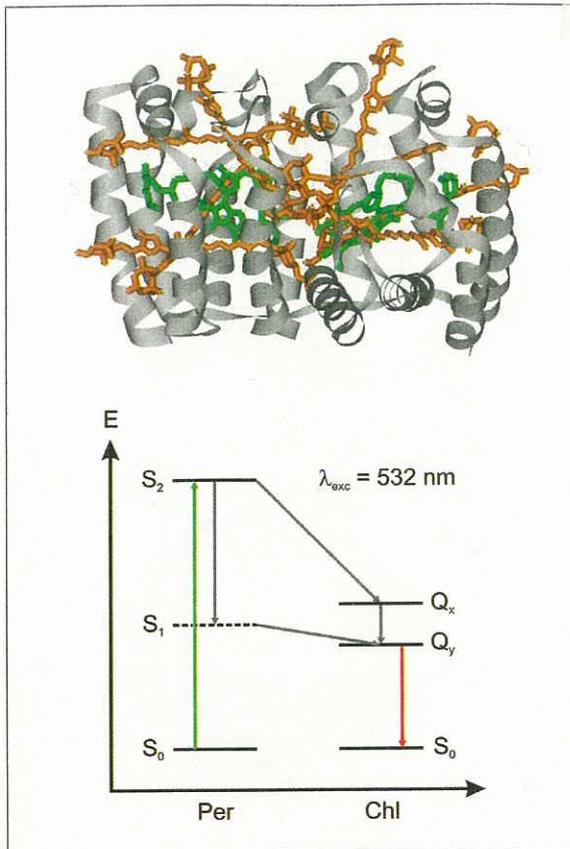


Abb. 2. a) PCP-Monomer aus zwei Pigment-Clustern von jeweils vier Carotinoiden (Per) und einem Chlorophyll (Chl), die von einem bootförmigen Protein umschlossen sind.

b) Energieübertragung der Peridinine auf die Chlorophylle nach elektronischer Anregung durch grünes Laserlicht.

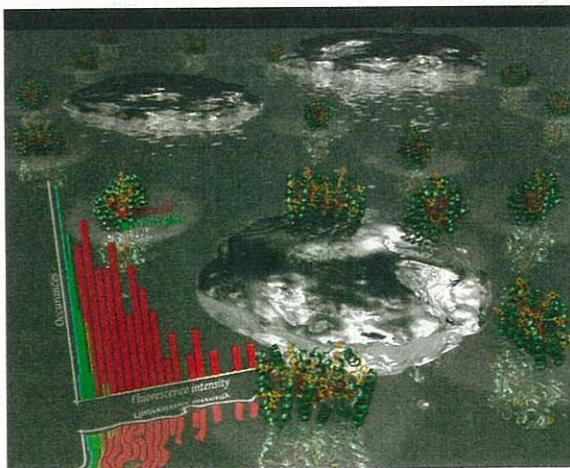


Abb. 3. In einen Polymerfilm eingebettete PCP-Komplexe lagern sich in unterschiedlichen Abständen an die Silbernanosinseln an. Die Wechselwirkungen mit dem Plasmonenfeld sind stark von Orientierung und Abstand abhängig. Die strukturelle Heterogenität zeigt sich in der Verteilung von Fluoreszenzintensitäten, gemessen für 60 einzelne PCP-Moleküle (in Rot). Das Histogramm in Grün dient als Referenz und zeigt die Fluoreszenzintensitäten von PCP-Molekülen auf einer Glasoberfläche ohne Silberinseln.

(Mit freundlicher Genehmigung von Peter Schwaderer)

viele Algen und photosynthetische Bakterien wasserlösliche LHC, die nahe der RZ mit der Membran assoziiert sind. Beispiele für solche membranexternen LHC sind die Phycobilisomen der Cyanobakterien und Rotalgen, die Biliproteine enthalten, und die Peridinin-Chlorophyll-Proteine (PCP) von Dinoflagellaten, welche das stark modifizierte Carotinoid Peridinin (Per) enthalten.

Ähnlich verschieden wie die LHC-Strukturen sind die Mechanismen der Energieleitung. Der Transport über Entfernungen, die größer als 20 Å sind, erfolgt durch dipolare Kopplung nach dem Förster-Mechanismus. Bei kürzeren Entfernungen der Chromophore dominieren die (ebenfalls dipolaren) excitonischen Wechselwirkungen, die mehrere Chromophore kollektiv anregen. Nur bei noch dichter Packung der Chromophore ist auch ein Energietransfer durch Elektronenaustausch möglich (Dexter-Mechanismus); dieser ist insbesondere bei Carotinoiden mit in der Regel sehr kurzen ¹S-Lebensdauern wichtig. In den letzten Jahren halfen Einzelmolekülspektroskopie-Untersuchungen an LHC, diese Prozesse zu verstehen.^{5,6} Unsere Gruppen konzentrierten sich dabei auf drei Systeme: ein Biliprotein (PEC) der Cyanobakterien⁷, einen Bakteriochlorophyll-Carotinoid-Komplex (LH2) der Purpurbakterien und das Peridinin-Chlorophyll-Protein (PCP) aus Dinoflagellaten.⁸

Das Peridinin-Chlorophyll-Protein

◆ PCP aus *Amphidinium carterae* ist ein bootförmiges Protein, das zwei Pigmentcluster aus jeweils vier Carotinoiden (Per) und einem Chlorophyll (Chl) enthält (Abbildung 2 a), und nativ zu Trimeren aggregiert (Abbildung 1 c, S. 1121).⁸ Die Absorption des Per im PCP überdeckt sehr gut das in klarem ozeanischen Wasser vorherrschende blaugrüne Spektrum. In marinen Ökosystemen trägt PCP deshalb erheblich zur Primärproduktion bei. Neben dem hohen Carotinoidgehalt ist dafür die im

Gegensatz zu anderen Carotinoidkomplexen ungewöhnlich hohe Energietransfereffizienz zum Chl_a essentiell (Abbildung 2 b).

Zum Verständnis dieses Lichtsammertyps erwies sich ein Rekonstitutionsansatz als nützlich, der maßgeblich durch Arbeiten von Roger Hiller aus Sydney und Eckhard Hofmann aus Bochum möglich wurde. Die N-terminale Hälfte des durch eine Verdopplung entstandenen PCP-Gens lässt sich in *Escherichia coli* exprimieren. Das resultierende Protein bindet in vitro einen Per₄Chl_a-Cluster; dieses Halbmer des PCP dimerisiert zu einer Struktur, die funktionell und strukturell dem PCP-Monomer entspricht.

Dieses System eignet sich gut zum Studium des Energietransfers, da sich durch Ersatz von Chl_a durch modifizierte Chlorophylle Eigenschaften wie ¹S-Energie und -Lebensdauer parametrisch ändern lassen.^{9,10} Als besonders hilfreich erwies sich die Rekonstitution mit Chlorophyll-Gemischen und die Einzelmolekülspektroskopie von individuellen Komplexen, die zwei unterschiedliche Chlorophylle enthalten.¹¹

Mit natürlichen Antennen Licht sammeln

◆ Die umfangreichen Untersuchungen an natürlichen LHC und RZ der letzten Jahre werfen die Frage auf, wie diese Erkenntnisse genutzt werden können, um eine künstliche Photosynthese zu realisieren. Erste Ansätze auf diesem Weg folgen dem natürlichen Prinzip der funktionalen Trennung in LHC und RZ.¹² Sie konzentrieren sich aber vorwiegend auf makroskopische Antennen, die entweder Spiegel oder totalreflektierende Strukturen nutzen (Abbildung 1 g–h, S. 1121).

Antennen auf Basis natürlicher Lichtsammelkomplexe bieten die Aussicht, ihre über Jahrtausende entwickelte effektive Lichtsammel-fähigkeit technisch zu nutzen. Ein weiterführender Ansatz besteht in der Herstellung von Hybridsystemen aus Biomaterialien und metallischen Nanopartikeln. Farbstoffe, die

sich in der unmittelbaren Nähe der Partikeln befinden, können z.B. durch elektromagnetische Kopplung mit den Nanopartikeln wechselwirken. Eine zentrale Rolle spielen dabei Plasmonen, also kollektive Schwingungen von Elektronen an der Oberfläche der metallischen Nanostrukturen.

Solche Plasmonen sind in der Regel komplex, aber vergleichbar mit optischen Nanoantennen, die bei Empfang resonanter Strahlung zu verstärkten lokalen Feldern führen. Daneben ändern sich radiative und nicht-radiative Zerfallswege eines Farbstoffs in Abhängigkeit von Materialeigenschaften wie Abstand und relativer Orientierungen im Hybrid.

Silbernanopartikel steigern die Effizienz der Lichtsammlung

◆ Unserer Gruppe gelang es, ein Hybrid aus PCP und Silbernano-

partikeln zu erzeugen und somit die optischen Eigenschaften des PCP extrinsisch zu verändern.¹³⁾ Dazu erzeugten wir zunächst nanometergroße Silberinseln durch eine Abwandlung der bekannten Silberspiegelprobe auf einer Glasoberfläche. Diese scheibchenförmigen Partikel erreichen Durchmesser von 70 bis 140nm und Höhen von 30 bis 40nm. Die in einem Polymerfilm eingebetteten PCP-Moleküle lagern sich auf einer mit solchen Silberinseln präparierten Glasoberfläche zufällig in unterschiedlichen Abständen und Orientierungen an die Inseln an.

Mit der Einzelmolekülspektroskopie ließ sich der Einfluss der Plasmonen auf die Fluoreszenz individueller Moleküle messen (Abbildung 3). Die Wechselwirkung mit den Plasmonen führt zu einer bis zu 18-fachen Verstärkung der Fluoreszenzintensität. Die Breite der Vertei-

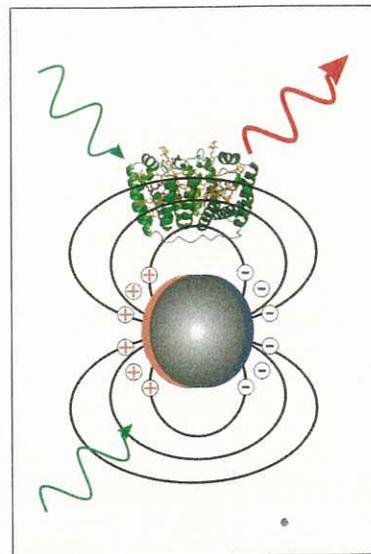
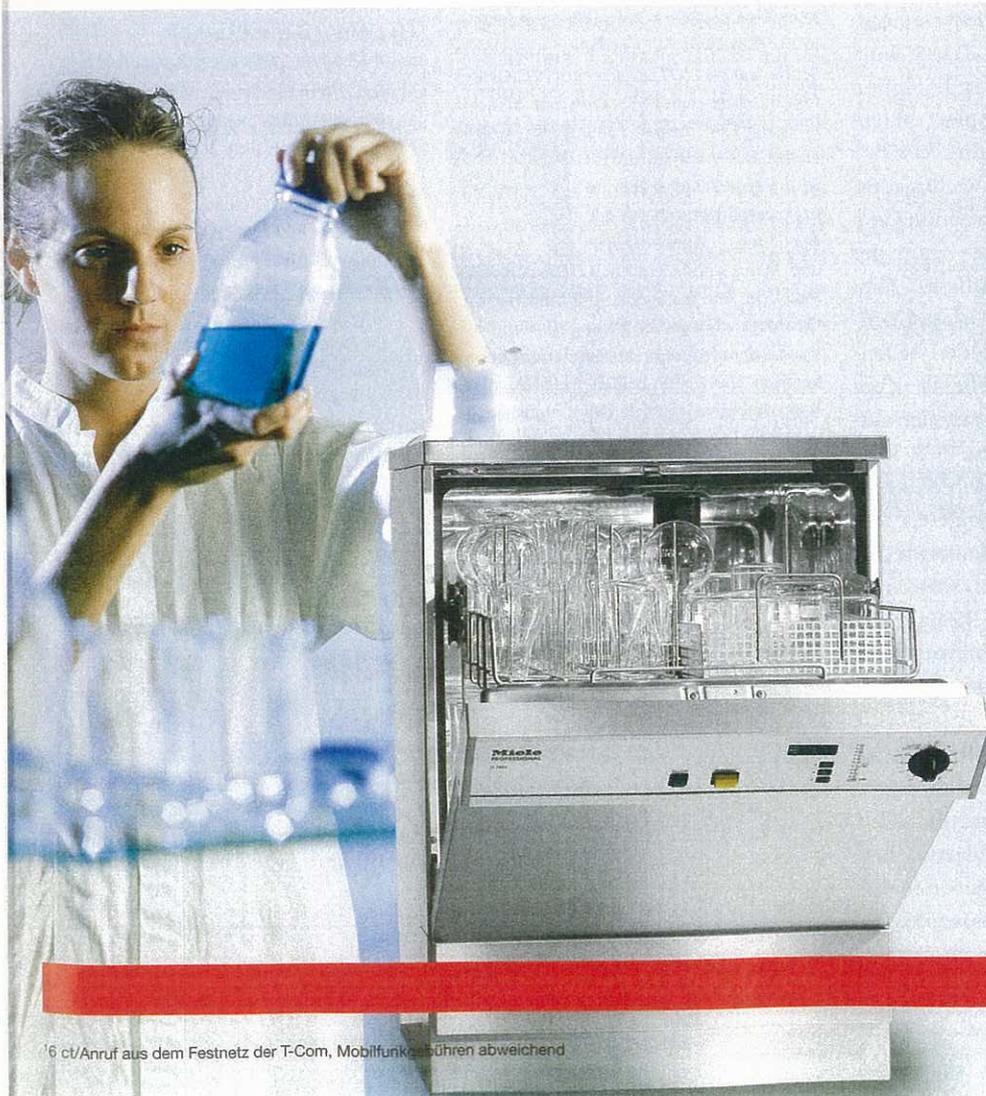


Abb. 4. Grünes Licht regt sowohl die Fluoreszenz des PCP als auch Plasmonen in den Silbernanopartikeln an. Das Plasmon induziert ein elektrisches Feld in seiner Umgebung. Befindet sich ein PCP-Komplex in diesem Feld, so kann es als Folge der Wechselwirkung zu einer Verstärkung der Fluoreszenzintensität kommen.



Weltneuheit für die Laborglas-Aufbereitung

Laborglas-Reinigungsautomat G 7893

- Nur 60 cm breites Gerät mit integrierter Heißlufttrocknung **Trocknung Plus**
- Integrierter HEPA-Filter, S-Klasse EU 12
- Großer 2-Etagen-Spülraum
- Qualität Made in Germany

Typisch Miele



Telefon 0180 230 31 31¹⁾
Anzeigenseite mit Absender/Stempel faxen:
Telefax (05241) 89 78 66 589
www.miele-professional.de

NC

Miele
PROFESSIONAL

¹⁾ ct/Anruf aus dem Festnetz der T-Com, Mobilfunkgebühren abweichend

lung von PCP auf den Silberinseln zeigt, dass individuelle Moleküle verschieden beeinflusst werden und spiegelt die strukturelle Inhomogenität des Systems wieder. PCP-Moleküle, die besonders günstig zu den Nanopartikeln liegen, zeigen hohe Intensitäten. Moleküle in geringen Abständen zu den Inseln verursachen einen Energietransfer vom PCP zu den Silbernanopartikeln und damit eine abgeschwächte Fluoreszenz. Das PCP bleibt unabhängig von der Fluoreszenzverstärkung oder -abschwächung strukturell und funktionell intakt.

Aufgrund ergänzender spektroskopischer Untersuchungen und einer theoretischen Modellierung vermuten wir, dass der wesentliche Mechanismus hinter der Fluoreszenzverstärkung auf einer Vergrößerung der Anregungsrate des PCP beruht. Dies zeigt sich in einem schnellerem Photobleichen und verkürzten Fluoreszenzlebensdauern. Die Plasmonen agieren gleichsam als Nanoantennen, die in der unmittelbaren Umgebung des PCP verstärkte lokale Felder erzeugen (Abbildung 4, S. 1123). Damit kann selbst der im Laufe der Evolution optimierte PCP-Komplex Licht noch effizienter sammeln.

Dieses Ergebnis hat wichtige Implikationen für die Anwendung von Lichtsammelkomplexen in der künstlichen Photosynthese. Zum einen verringert eine plasmonenverstärkte Absorption die Bedeutung des Prokrustes-Effekts. Zum anderen haben Lichtsammler auf Carotinoidbasis, wie das PCP, Wissenschaftler zur Konstruktion künstlicher Komplexe angeregt, die sich ebenfalls auf Carotinoide als wesentliches Pigment stützen.¹⁴⁾ Hybride aus solchen Komplexen und metallischen Nanopartikeln könnten ähnliche Plasmoneneffekte zeigen.

Die Einzelmoleküluntersuchungen am PCP-Silber-Hybrid zeigen, dass eine Anwendung in Solarzellen die Herstellung von metallischen Nanostrukturen mit optimierten Abständen und Orientierungen der Bestandteile zueinander voraussetzt.¹⁵⁾

Dies ist durch entsprechende Strukturierungstechniken prinzipiell möglich. Eine größere Herausforderung ist aber wohl, die Stabilität insbesondere der biologischen Komponenten für diese Hybride weiter zu verbessern.

Stephan Wörmke, Jahrgang 1976, studierte Physik an der Universität Kiel und an der Königl. Techn. Hochschule Stockholm. Im Rahmen seiner Promotion in physikalischer Chemie an der LMU München beschäftigte er sich mit der Spektroskopie einzelner PCP-Lichtsammelkomplexe.



Sebastian Mackowski, geboren 1973, ist Assistenzprofessor am Institut für Physik an der Nicolaus Copernicus Universität in Torun, Polen. Seine Forschungsschwerpunkte zielen auf die hochauflösende optische Spektroskopie von Hybriden, anorganischen und biologischen Nanostrukturen. **Hugo Scheer**, geboren 1942, ist seit 1980 Professor am Botanischen Institut der LMU München. Zu seinen Forschungsinteressen zählen die Primärprozesse der Photosynthese, insbesondere Chlorophyll-Proteine, Biliproteine und Model-Komplexe, sowie die Rolle von Chlorophyllen in der photodynamischen Therapie von Krebs.



Hugo Scheer, geboren 1942, ist seit 1980 Professor am Botanischen Institut der LMU München Professor für Physikalische Chemie und beschäftigt sich mit der Abbildung, Spektroskopie und Manipulation einzelner Moleküle. Sein Engagement in München umfasst die vielfältige Vernetzung des Center for Nano Science (CeNS), der Sonderforschungsbereiche sowie der beiden Exzellenzcluster Nano Initiative Munich (NIM) und Munich Center for Integrated Protein Science (CIPSM).



Literatur und Anmerkungen

- 1) G. Renger, Primary Processes of Photosynthesis: Principles and Apparatus, RCS Publ., Cambridge, 2008.
- 2) B. Green, W. Parson, Light-Harvesting Antennas in Photosynthesis, Kluwer, Dordrecht, 2003.
- 3) J. Deisenhofer, J. R. Norris, The Photosynthetic Reaction Center, Academic Press, New York, 1993.
- 4) B. Demmig-Adams, Photoprotection, Photoinhibition, Gene Regulation and Environment, Kluwer, Dordrecht, 2006.
- 5) J. Köhler, T. J. Aartsma, In: Chlorophylls and Bacteriochlorophylls: Biochemistry, Biophysics, Functions and Applications (Hrsg.: B. Grimm, R. Porra, W. Rüdiger, H. Scheer) Kluwer, Dordrecht, 2006.
- 6) S. Wörmke, S. Mackowski, T. H. P. Brotsudarmo, C. Bräuchle, A. Garcia-Martin, P. Braun, H. Scheer, E. Hofmann, Appl. Phys. Lett. 2007, 90, 193901/1-3.
- 7) P. Zehetmayer, M. Kupka, H. Scheer, A. Zumbusch, Biochim. Biophys. Acta, 2004, 1608, 35-44.
- 8) E. Hofmann, P. M. Wrench, F. P. Sharples, R. G. Hiller, W. Welte, K. Diederichs, Science 1996, 272, 1788-1791.
- 9) T. H. P. Brotsudarmo, E. Hofmann, R. Hiller, S. Wörmke, S. Mackowski, A. Zumbusch, C. Bräuchle, H. Scheer, FEBS Lett. 2006, 580, 5257-5262.
- 10) R. P. Ilagan, T. W. Chapp, R. G. Hiller, F. P. Sharples, T. Polivka, H. A. Frank, Photosynth Res. 2006, 89, 1-11.
- 11) S. Mackowski, S. Wörmke, T. H. P. Brotsudarmo, C. Jung, R. G. Hiller, H. Scheer, C. Bräuchle, Biophys. J. 2007, 93, 3249.
- 12) K. Sanderson, Nature 2008, 452, 400-402.
- 13) S. Mackowski, S. Wörmke, A. Maier, T. Brotsudarmo, H. Harutyunyan, A. Hartschuh, A. Govorov, H. Scheer, C. Bräuchle, Nano Lett. 2008, 45701, 558-564.
- 14) T. Polivka, R. Hiller, H. Frank, Arch. Biochem. Biophys. 2007, 458, 111-120
- 15) Die Forschungsarbeiten entstanden im Rahmen des SFB 533 „Lichtinduzierte Dynamik von Biopolymeren“ und der Exzellenzcluster Nano Initiative Munich (NIM) und Munich Center for Integrated Protein Science (CIPSM).

3rd EuChemS Chemistry Congress

Chemistry – the Creative Force

29.08. – 02.09.2010 · NUREMBERG · GERMANY