

## БИПОЛЯРОНЫ И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Красинькова М. В., Мойжес Б. Я.

Материалы для фотохимического преобразования энергии и фотографирования работают по общей схеме: 1) при освещении образуются электроны и дырки; 2) они транспортируются к реакционным центрам (РЦ); 3) локализуются на РЦ — образуется скрытое изображение; 4) идут полезные химические реакции проявления скрытого изображения. Образование биполярона позволяет сконцентрировать на РЦ заряд и энергию двух носителей тока. Это облегчает реакцию проявления и способствует сохранению скрытого изображения от стирания (рекомбинации носителей).

При фотоллизе воды особенно трудно проходит реакция выделения  $O_2$ , для которой требуется одновременно четыре дырки. Дырочные биполяроны могут окислять воду до  $H_2O_2$  в одностадийной реакции.

При фотосинтезе транспортные цепи прослеживаются с помощью ЭПР, но РЦ не дают сигнала ЭПР. Биполяроны на РЦ позволяют концентрировать энергию при слабом освещении. Одноэлектронные (радикальные) состояния РЦ нежелательны и потому, что они могли бы явиться катализаторами побочных реакций окисления с участием парамагнитной молекулы  $O_2$  (↑↑).

*Введение.* При фотохимическом и фотоэлектрическом преобразовании энергии первичным актом является поглощение света материалом и рождение электронно-дырочной пары. Таким образом создается неравновесная концентрация носителей ( $n_0 + n_\phi$ ) и ( $p_0 + p_\phi$ ), где  $n_0$  и  $p_0$  — равновесные концентрации электронов и дырок,  $n_\phi$  и  $p_\phi$  — дополнительные концентрации, появляющиеся при освещении.

Квазиуровни Ферми [1, 2] для неравновесных концентраций электронов и дырок равны

$$\mu_e = \mu_0 + kT \ln \frac{n_0 + n_\phi}{n_0}, \quad (1)$$

$$\mu_p = \mu_0 - kT \ln \frac{p_0 + p_\phi}{p_0}, \quad (2)$$

где  $\mu_0$  — уровень Ферми при термодинамическом равновесии. Максимальная ЭДС фотоэлектрического преобразования энергии в этом случае

$$e_{\max} = \frac{1}{q} (\mu_e - \mu_p) = \frac{kT}{q} \ln \frac{(n_0 + n_\phi)(p_0 + p_\phi)}{n_0^2}, \quad (3)$$

где  $n_s$  — собственная концентрация носителей тока ( $n_s^2 = n_0 p_0$ ). Для реализации  $e_{\max}$  необходимы два контакта: один, пропускающий только электроны, а другой — только дырки. Такие контакты можно сделать, например, при помощи широкозонных и сильно легированных полупроводников, как показано на рис. 1. В фотоэлектрических преобразованиях получаемая ЭДС (3) используется во внешней электрической сети. В фотохимических преобразованиях ЭДС используется для получения высокоэнергетических химических соединений.

Одним из условий эффективного преобразования солнечной энергии является получение ЭДС порядка ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Из (3) видно, что для этого нужно создать большую концентрацию неравновесных носителей тока. Поэтому для всех фотопреобразователей важное значение имеет уменьшение скорости рекомбинации. Для фотохимических реакций, кроме того, еще

желательно сосредоточить в одном месте (на реакционном центре РЦ) заряд и энергию не одного, а двух (или даже больше) электронов или дырок.

Биполярны — устойчивые связанные состояния, образованные двумя электронами или дырками (молекулы  $e_2$  или  $h_2$ ). Притяжение между носителями одного знака (вместо нормального кулоновского отталкивания) может возникнуть, например, вследствие инерционности поляризации среды или образования дополнительной ковалентной связи. При фотохимическом преобразовании солнечной энергии биполярны помогают успешно выполнить оба условия: 1) собрать на РЦ два электрона [3], чтобы реакция могла идти без промежуточных молекул с одним неспаренным электроном (радикалов), которые могут иметь

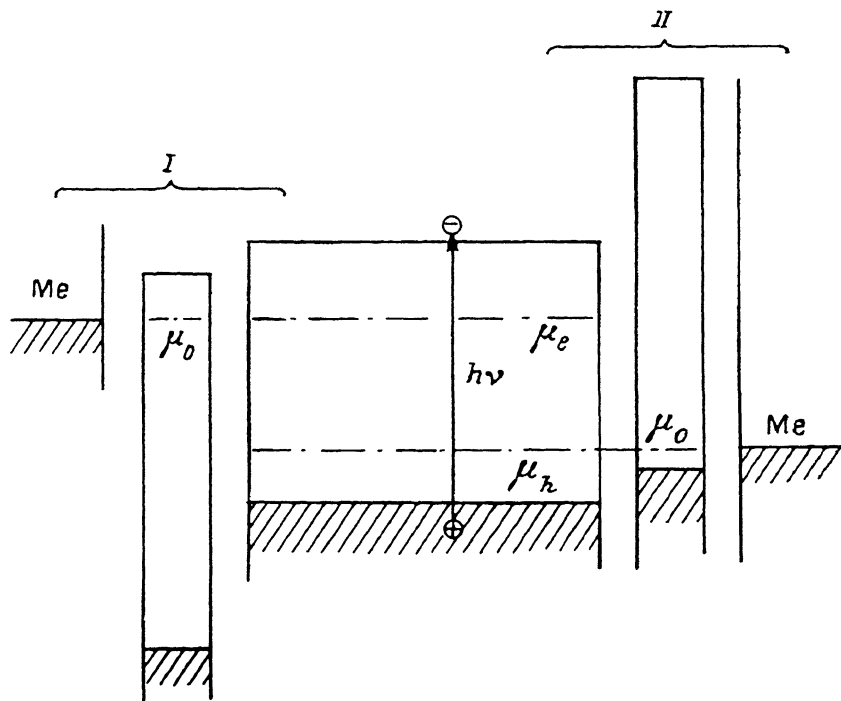


Рис. 1. Электронный (I) и дырочный (II) контакты к полупроводнику, позволяющие реализовать максимальную ЭДС.

Для простоты и наглядности между материалами оставлены зазоры.

большую энергию или быть нежелательными из-за своей высокой химической активности; 2) локализовать неравновесные носители, уменьшив таким образом скорость рекомбинации. Биполярны не дают сигнала ЭПР. Поэтому биполяронные гипотезы основываются на разных косвенных соображениях, как, впрочем, и гипотезы о природе электронных пар в сверхпроводниках.

В настоящей статье обсуждается возможность участия биполяронов в следующих процессах: 1) при образовании скрытого изображения в галогенидах серебра; 2) в процессах, происходящих в оксидных анодах при фотоэлектролизе воды; 3) при некоторых световых реакциях при фотосинтезе. Объединяющим моментом здесь является то, что все эти процессы идут по общей схеме. Сначала идут быстрые электронные процессы, в результате которых носители заряжают РЦ и образуется изображение. Затем скрытое изображение проявляется — идут сравнительно медленные химические реакции.

## 1. Биполярны. Транспорт и локализация

Понятие биполярона было введено в физику твердого тела Пекаром [4]. Связанное состояние двух электронов (поляронов) в ионном кристалле, по Пекару, возникает в идеальной решетке за счет инерционности ионной поляризации и корреляции в двухэлектронной волновой функции  $e_2$ . Такие биполярны имеют

радиус, намного больший постоянной решетки, и являются биполяронами большого радиуса.

Позже рассматривались другие возможности возникновения притяжения между двумя электронами. Если электроны локализованы на одном узле решетки или примеси, то такие биполярны называют биполяронами малого радиуса. Энергию отталкивания двух электронов на одном узле называют энергией Хаббарда ( $U$ ). Образованию биполярона соответствует отрицательная энергия Хаббарда [5] ( $U < 0$ ). На центрах с отрицательной энергией Хаббарда одноэлектронные состояния неустойчивы: происходит диспропорционирование заряда — спонтанное образование узлов с двумя электронами и без электронов. Так, например [6],  $Tl^{2+}$  в  $Pb_{1-x}Tl_xTe$  диспропорционирует на  $Tl^{1+}$  и  $Tl^{3+}$ .

Существуют и двухцентровые биполярны (димеры) с участием ковалентной связи, когда поляроны находятся на соседних узлах. Такие биполярны часто встречаются в водных растворах. Например, в водном растворе устойчивы ионы  $Hg_2^{2+}$ ,  $S_2^{2-}$ , а  $Hg^+$  и  $S^-$  неустойчивы.<sup>1</sup>

Биполярны должны иметь значительно меньшую подвижность, чем одиночные электроны (поляроны), так как биполярны значительно сильнее деформируют решетку и имеют меньшую энергию трансляции вследствие меньшего интеграла перекрытия двухэлектронной волновой функции по сравнению с одноэлектронной. По тем же причинам биполярны значительно легче локализуются на разных дефектах в кристалле. Особенно благоприятны условия для локализации биполярона на границе твердого тела с водой вследствие очень высокой диэлектрической проницаемости воды ( $\epsilon \approx 80$ ).

Транспорт носителей к реакционному центру (РЦ) должен быть одноэлектронным, поскольку подвижность электронов выше, а спаривание электронов (если, конечно, оно имеет место) должно происходить уже на РЦ.

## 2. Скрытое фотографическое изображение

При фотографировании не ставится задача получения высокого КПД, как при фотохимическом преобразовании энергии, хотя повышение чувствительности во многих случаях важно. Однако принципиального различия между фотографированием и фотохимическим преобразованием солнечной энергии нет. Различие лишь в том, что, например, при фотоллизе воды (и фотосинтезе) образование изображения и полезная реакция проявления происходят непрерывно, а скрытое фотографическое изображение должно существовать в течение длительного времени. Последнее возможно, если неэкспонированные кристаллики не имеют свободных носителей тока и скорость тепловой генерации носителей в них достаточно мала, т. е. фоточувствительный полупроводник должен быть широкозонным и собственным, а электроны и дырки, образующиеся при экспозиции, должны быстро локализоваться с большим временем локализации. В случае галогенидов серебра центрами роста фазы металлического серебра при проявлении являются заполненные глубокие электронные ловушки [7, 8].

Эксперименты показывают, что в некоторых фоточувствительных материалах (в том числе в галогенидах серебра, фоторефрактивных силленитах [9]) центры скрытого изображения не дают сигнала ЭПР. Кроме того, с помощью коротких световых импульсов было установлено [7], что устойчивое скрытое изображение у галогенидов серебра получается только тогда, когда в кристаллике поглощается минимум два кванта света, разделенных сравнительно небольшим интервалом времени. Это привело к гипотезе, что центрами скрытого изображения являются не одно-, а двухэлектронные ловушки [10]. Однако для заполнения таких ловушек двумя электронами необходимо, чтобы электроны на них притягивались друг к другу ( $U < 0$ ), т. е. ловушки должны быть локализованными биполяронами. В противном случае устойчивыми будут состояния с одним электроном на ловушке, пока все одноэлектронные состояния не будут заполнены. Таким образом, то обстоятельство, что для образования скрытого

<sup>1</sup> Как показывают эксперименты, в водных растворах неустойчивы все ионы с незаполненными  $s$ - или  $p$ -оболочками.

позображения необходимы два электрона, понижает чувствительность фотоматериала, особенно при низких освещенностях. Образование же биполяронов уменьшает вероятность стирания позображения при хранении. Кроме того, при химическом проявлении биполяроны увеличивают энергию зародыша новой фазы.

Сравним между собой времена ионизации одно- ( $\tau_1$ ) и двухэлектронной ( $\tau_2$ ) ловушек. Воспользуемся для этого формулами теории активированного комплекса [11]

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{kT}{h} \alpha_1 (N_e \Delta V_1) e^{-\beta E_1^{(1)}}, \quad (4)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{kT}{h} \alpha_2 (N_e \Delta V_2)^2 e^{-\beta E_2^{(2)}}, \quad (5)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — так называемые коэффициенты прохождения [11]. Для электронных адиабатических процессов  $\alpha \approx 1$ . Для неадиабатических процессов, каким является ионизация ловушек, типичные значения  $\alpha$  равны  $10^{-5}$  [11],  $N_e$  — плотность состояний в зоне проводимости,  $\Delta V_1$  и  $\Delta V_2$  — объем кристалла, занимаемый волновой функцией электрона в активированном комплексе,  $E_1^{(1)}$  и  $E_2^{(2)}$  — энергия одного электрона на одноэлектронной ловушке и двух электронов на двухэлектронной ловушке соответственно,  $\beta = (kT)^{-1}$ .

Оценим численно  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Известно [7], что скрытое позображение в галогенидах серебра стирается под действием ИК излучения с  $h\nu > 0.7$  эВ. Поэтому положим  $E_1^{(1)} = E_2^{(2)} \sim 0.7$  эВ. Примем в оценке, что  $\Delta V_1 = \Delta V_2 \sim 10^{-21}$  см<sup>3</sup>, а  $N_e \sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>,  $\alpha_1 = \alpha_2 \approx 10^{-5}$ . Получаем, что при  $T = 300$  К  $\tau_1 \approx 10^6$ ,  $\tau_2 \approx 10^8$  с. Таким образом, при равной энергии активации биполярон оказывается устойчивее полярона. При этом мы еще не учли, что должно быть  $\alpha_2 \ll \alpha_1$ .

Свободная энергия одно- и двухэлектронного центров по отношению к собственному полупроводнику

$$\Delta f_1 = \mu_1 - \mu_i = \frac{E_g}{2} - E_1^{(1)} - kT \ln N_1^{(1)}, \quad (6)$$

$$\Delta f_2 = 2(\mu_2 - \mu_i) = E_g - E_2^{(2)} - kT \ln N_2^{(2)}, \quad (7)$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $N_1^{(1)}$  и  $N_2^{(2)}$  — количество ловушек в микрокристаллике галогенида серебра. Из (6) и (7) видно, что свободная энергия двухэлектронной ловушки в 2 с лишним раза больше одноэлектронной при одинаковых глубине и концентрации ловушек.

Поскольку двухэлектронный центр не дает сигнала ЭПР, выяснить его природу трудно. Однако известно [7, 8], что волновая функция электронов проводимости в галогениде серебра локализуется на ионах серебра с образованием  $\text{Ag}^0$ . Так как на поверхности потенциал Маделунга меньше, то и электрону, и электронному биполярону, по-видимому, выгоднее локализоваться на поверхности микрокристалликов.

Однако вследствие отрицательного потенциала Маделунга вряд ли на поверхности в подрешетке серебра может существовать одноцентровый биполярон  $\text{Ag}^{-1}$ . Если же есть вакансии в подрешетке галогена, то  $\text{Ag}^{-1}$  может перейти на эту вакансию. Возможно также образование двухцентрового биполярона  $\text{Ag}^0 - \text{Ag}^0$  с ковалентной связью (аналогично димеру  $\text{Hg}_2^{2+}$  в водном растворе) или полицентрового большого биполярона [4].

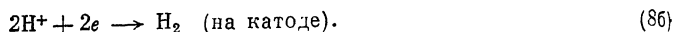
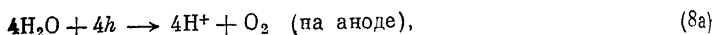
Для сохранения скрытого позображения нужна прочная локализация не только электронов, но и дырок. В галогенидах серебра край валентной зоны образован  $d$ -электронами катиона. Известно также [12], что в халькогенидах и оксидах серебра ионы  $\text{Ag}^{2+}$  диспропорционируют на  $\text{Ag}^{3+}$  (дырочный биполярон) в нормальный катион  $\text{Ag}^+$ . Можно думать, что диспропорционирование  $\text{Ag}^{2+}$  с образованием дырочного биполярона имеет место и в галогенидах серебра.<sup>3</sup>

<sup>2</sup>  $N_e$  в (4) и (5) необходимы для выполнения принципа детального равновесия.

<sup>3</sup> Свойства галогенидов серебра во многом аналогичны свойствам галогенидов золота, но сильно отличаются от свойств галогенидов меди, которые не дают скрытого позображения.

### 3. Фотоэлектролиз воды на оксидах

Если расстояние между квазиуровнями электронов и дырок (рис. 1) при освещении превышает разность потенциалов некоторой электрохимической реакции, то такая реакция может идти под действием света. Важнейшей фотоэлектрохимической реакцией является реакция разложения воды



Источниками фотоэда, необходимой для реакции, являются полупроводники с достаточно широкой запрещенной зоной или два полупроводника с меньшими  $E_g$ , соединенных последовательно. Часто полупроводник является и одним

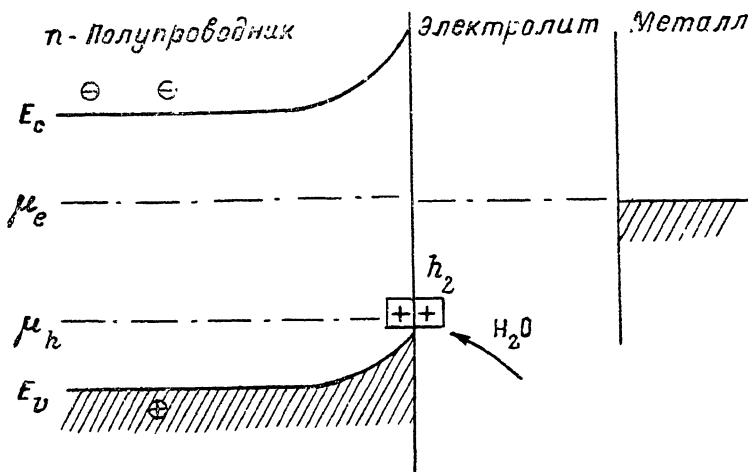


Рис. 2. Энергетическая диаграмма для фотоанода при освещении.

$\mu_e$  и  $\mu_h$  — квазиуровни Ферми,  $h_2$  — уровень дырочного биполярона на поверхности полупроводника.

из электродов [13], другим электродом является металл, обладающий минимальным перенапряжением. Поиски подходящих полупроводниковых материалов ведутся широким фронтом [2, 13, 14]. В качестве кислородного электрода используются предельные окислы, устойчивые к окислению:  $n\text{-TiO}_2$ ,  $n\text{-SrTiO}_3$ ,  $n\text{-BaTiO}_3$ , в качестве водородного —  $p\text{-GaP}$ ,  $p\text{-GaAs}$ ,  $p\text{-CdTe}$  и др.

В стандартных условиях напряжение электролиза воды составляет 1.229 В [15]. Однако для выделения кислорода, согласно (8a), нужно на ПЦ сконцентрировать одновременно четыре дырки. Это чрезвычайно маловероятно. Важно также, что молекула  $\text{O}_2$  имеет два электрона с параллельными спинами. Закон сохранения момента количества движения накладывает дополнительные ограничения на реакцию (8a): для нее необходимо присутствие электронов с неспаренными спинами. Поэтому при напряжении 1.229 В скорость реакции (8a) очень мала. Установлено [16], что анодная реакция при фотоэлектролизе воды идет через образование перекиси водорода в качестве промежуточного продукта



с последующим химическим или электролитическим разложением перекиси водорода:  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2h \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2$ . У реакции (9) стандартный потенциал 1.776 В [15], но она имеет значительно большую скорость, чем (8a), так как для (9) нужны две дырки, а не четыре одновременно. Кроме того,

Биполярны вообще не свойственны кристаллам, содержащим  $\text{Cu}^+$  [12]. В этой связи интересно сравнить между собой супердиониты на основе серебра и меди. Ионная проводимость у них по величине одного порядка, но соединения меди имеют значительно большую электронную проводимость, что практически исключает возможность их применения в качестве твердых электролитов.

$H_2O_2$  — диамагнитная молекула, и отпадают ограничения, связанные со спином молекулы  $O_2$ . Отметим, что одноэлектронные анодные реакции требуют еще большего напряжения, чем (9), например простейшая реакция  $h + OH^- \rightarrow OH^0$  имеет [16] электродный потенциал 2.0 В.

На рис. 2 показана энергетическая диаграмма  $h$ -окисла, на поверхности которого идет реакция (8a) [17]. В предельных окислах дырки под действием света возникают в  $p$ -зоне понов  $O^{2-}$  и диффундируют из объема к поверхности. Последние исследования купратных сверхпроводников [18] указывают на то, что две дырки на ионах  $O^{2-}$  в окислах могут притягиваться друг к другу с образованием дырочного биполярона  $h_2$  (например, пероксиданиона  $O_2^{2-}$ ). Вследствие большой диэлектрической проницаемости воды образование биполярона на поверхности окисла может быть еще более выгодным, а затем, как вариант (9), возможна реакция



Можно предположить, что образование биполярона  $h_2$  на поверхности окисла идет одновременно с хемосорбцией в этом месте двух молекул воды и образованием комплекса  $2H_2O \cdot h_2$ . Очень важно то, что последующие стадии реакции в комплексе могут протекать адиабатически, ибо, как уже отмечалось в разделе 2, прохождение двух электронов через потенциальный барьер должно быть значительно менее вероятным процессом, чем прохождение одного электрона. Так как комплекс  $2H_2O \cdot h_2$  имеет положительный заряд, ему выгодно отдать два протона соседним молекулам воды и образовать комплекс  $h^{OH^-} - h^{OH^-}$ , который затем превращается в молекулу  $H_2O_2$ . Как уже отмечалось, реакция нейтрализации  $OH^-$  с образованием радикала  $OH^0$  (одноэлектронный процесс) имеет более высокий электродный потенциал, чем образование молекулы  $H_2O_2$ . По-видимому, именно на заключительной стадии реакции (образовании  $H_2O_2$ ) особенно важно присутствие биполярона  $h_2$ .

Когда с увеличением освещенности и концентрации дырок в объеме квазиуровень Ферми дырок приближается к уровню бидырок на поверхности, положение квазиуровня Ферми дырок на поверхности относительно края валентной зоны стабилизируется [5, 6]. После этого дальнейшее увеличение концентрации дырок в объеме вызывает уменьшение первоначального (темнового) изгиба зон на поверхности (рис. 2), а это ведет к увеличению концентрации электронов на поверхности и увеличению скорости рекомбинации электронов и дырок на поверхности. Этим, по-видимому, объясняется известный экспериментальный факт [16], что очень медленное выделение кислорода у некоторых окислов не удается существенно ускорить при увеличении интенсивности света.

Отметим еще, что при больших интенсивностях света резко увеличивается деградация окисла на аноде (фотокоррозия) [2]. Это можно объяснить тем, что, как показывают оценки [19], дырки в кислородной зоне могут приводить к выделению кислорода из решетки: 4



#### 4. Фотосинтез

Остановимся кратко на возможности участия биполяронов в реакциях фотосинтеза [20, 21]. Фотосинтез (ФС) начинается с поглощения кванта света молекулой хлорофилла или другого пигмента с образованием экситона. Первичная концентрация энергии при ФС осуществляется путем быстрой миграции экситонов на центры, где экситон диссоциирует на электрон и дырку. Уже на этом этапе ФС работает эффективнее, чем полупроводниковые преобразователи солнечной энергии, так как избыточная энергия квантов ( $h\nu - E_g$ ) не пропадает, а используется для концентрации энергии, ибо один центр диссоциации приходится на ~100 молекул-антенн. Однако возможности экситонной концентрации энергии ограничены малым временем жизни экситонов.

4 По этой же причине у высших окислов ( $TiO_2$ ,  $BaTiO_3$ ,  $WO_3$ . . .) попытки получить дырочную проводимость приводят лишь к образованию кислородных вакансий, тогда как электронная проводимость получается легко.

После диссоциации экситона электрон и дырка по своим транспортным цепям быстро, чтобы избежать рекомбинации, расходятся к разным сторонам мембраны (рис. 3). Первичные (световые) химические реакции при фотосинтезе совершаются на обеих границах мембраны и воды, в которой растворены реагирующие ионы и молекулы. На дырочной стороне мембраны выделяется кислород, согласно брутто-реакции (8а). На другой стороне мембраны электроны стимулируют двухэлектронные брутто-реакции присоединения протонов  $H^+$  к хинону ( $Q + 2e + 2H^+ \rightarrow QH_2$ ) либо органическому катиону  $NADP^+$  ( $NADP^+ + 2e + H^+ \rightarrow NADPH$ ). Пути электронного транспорта довольно хорошо изучены с помощью чувствительного ЭПР.<sup>5</sup> Однако, несмотря на большие усилия, до сих пор не обнаружены сигналы ЭПР от реакционных центров и промежуточных продуктов химических реакций при ФС, хотя химические реакции требуют значительно большего времени, чем переходы электрона с одной молекулы на соседнюю.

Таким образом, есть основания выдвинуть гипотезу, что при ФС не только

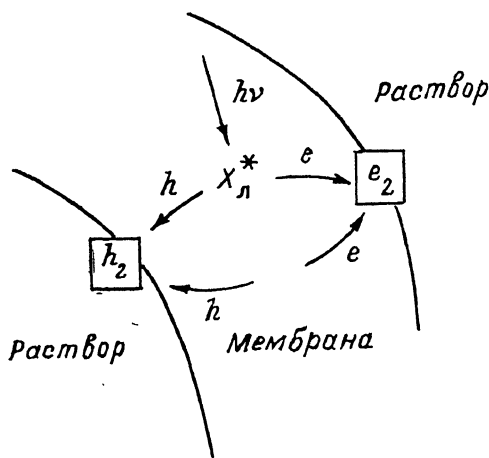


Рис. 3. Электронный транспорт и образование биполяронов при фотосинтезе.

брутто-реакции, но и элементарные электрохимические реакции являются двухэлектронными. Если это так, то на реакционных центрах электроны должны притягиваться друг к другу. Иначе при малых освещенностях, например, у тенелюбивых растений и глубоководных водорослей вероятность попадания двух электронов на один центр была бы очень мала, а обычные растения не давали бы линейной зависимости выхода от освещенности в очень широком диапазоне изменения освещенности.

Молекулы, по которым идет одноэлектронный транспорт, расположены внутри мембраны, состоящей из липидов, которые не имеют полярных групп, способствующих образованию биполяронов. Биполяронам ( $e_2$  и  $h_2$ ) легче образоваться на молекулах, контактирующих с водой. Именно там и расположены реакционные центры световых реакций при ФС. При образовании биполярона, как уже обсуждалось, происходит концентрация и заряда, и свободной энергии, необходимая для химической реакции. В то же время уменьшается вероятность флуктуаций, которые могут привести к обратной или какой-либо побочной реакции.

Очень важно также то, что спаривание электронов на РЦ световых реакций делает фотосинтез более безопасным для растения в аэробных условиях. Дело в том, что молекула  $O_2$  имеет спин, равный единице ( $s=1$ ), а устойчивые органические молекулы до и после окисления, как правило, имеют спин, равный нулю. Вследствие этого закон сохранения момента количества движения уменьшает реакционную активность молекулы  $O_2$ . В то же время молекулы с неспаренными электронами (радикалы) катализируют реакции окисления с участием  $O_2$ . Поскольку световые химические реакции идут медленно, особенно при низкой освещенности, они не должны приводить к накоплению промежуточных продуктов с неспаренными электронами, что может вызвать нежелательные побочные реакции окисления. Так как образование биполяронов со спаренными электронами — значительно более быстрый процесс, чем химические реакции, образование биполярона должно не только концентрировать рассеяющую сол-

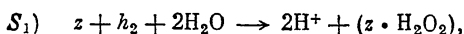
<sup>5</sup> Отметим, что в отличие от оксидных фотоанодов с  $E_p > 3.0$  эВ (см. раздел 3) при фотоллизе воды две фотосинтетические системы с энергией возбуждения  $\sim 1.5$  эВ включаются последовательно. Это позволяет лучше использовать спектр излучения солнца.

нечную энергию, но и уменьшать вероятность побочных реакций окисления молекулами  $O_2$ .

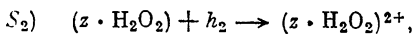
При помощи экспериментов с короткими импульсами света было установлено [21], что выделение кислорода происходит после 4 световых импульсов (*s*-схема). При этом ионы  $H^+$  поступают в раствор после 1-го, 3-го и удвоенное количество  $H^+$  после 4-го импульсов. Поскольку ЭПР активные реакционные центры не обнаружены после всех световых тактов, следует предположить, что «скрытое изображение» после каждого импульса не имеет неспаренных электронов, т. е. реакции на дырочной и электронной сторонах мембраны идут через образование биполяронов.

Особенно трудно идет реакция выделения  $O_2$ . Для ее объяснения предложены разные схемы [22], большая часть которых основана на одноэлектронных окислительно-восстановительных реакциях. Далее предлагается гипотетическая схема выделения  $O_2$ , базирующаяся на двухэлектронных реакциях. При этом считается, что образование биполярона ( $h+h \rightarrow h_2$ ) — быстрый электронный процесс, происходящий за меньшее время, чем продолжительность световых импульсов.<sup>6</sup>

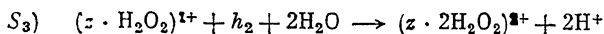
Предполагается также, что в 1-м такте, как в окисных фотоанодах (см. раздел 3), образуется  $H_2O_2$  в связанном состоянии на РЦ  $z$ :



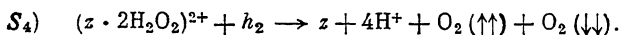
во 2-м



в 3-м



и, наконец, в 4-м также идет реакция выделения кислорода



Особенность реакции  $S_4$  заключается в том, что обе молекулы  $O_2$  появляются в основном высокоспиновом состоянии из диамагнитного комплекса. Если бы молекулы  $O_2$  появлялись по-одиночке, то должны были бы наблюдаться какие-то промежуточные радикальные формы, которые могли бы катализировать вредные побочные реакции окисления молекулами  $O_2$  ( $\uparrow\uparrow$ ). Радикалы должны были бы катализировать и реакцию выделения кислорода из перекиси водорода, что также нежелательно, так как из  $H_2O_2$  легче получить нужный организму водород, чем из воды.

Предполагаемая биполяронная схема реакций носит гипотетический характер, впрочем, как и другие предлагавшиеся схемы [22]. Однако следует иметь в виду, что все ионы с незаполненными *s*- или *p*-оболочками неустойчивы в водном растворе по отношению к реакции образования более сложных комплексов со спаренными электронами ( $S_2^{2-}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $I_3^-$  . . .). Известным недостатком схемы является то, что на каждом этапе предполагается образование комплексов с удвоенным зарядом по сравнению с предлагавшимися одноэлектронными схемами [22]. Возможно, образующийся положительный заряд реакционных центров в какой-то мере компенсируется ионами хлора ( $Cl^-$ ), присутствие которых, как показывает эксперимент [21], необходимо для выделения  $O_2$  растениями.

Отметим, что реакции дыхания клетки имеют много общего с фотосинтезом [23, 24]. Электронный транспорт поперек мембраны и присоединение ионов  $H^+$  вместе с электронами к молекулам составляют основу процесса дыхания. Давно обсуждается вопрос о том, какие электронные процессы при дыхании

<sup>6</sup> ЭПР сигнал, связанный с реакционным центром  $z$  реакции выделения  $O_2$ , регистрируется только при низких температурах (4—20 К) [22]. Это можно объяснить тем, что образование биполярона связано с движением полярных групп, которое при низких температурах может быть затруднено. Какая-то энергия активации при образовании биполярона нужна и по той простой причине, что на больших расстояниях между дырками должно существовать кулоновское отталкивание. Отметим, что скрытое фотографическое изображение в галогенидах серебра также не образуется при низких температурах [7].



являются одноэлектронными, а какие двухэлектронными [25]. Следует ожидать, что медленные химические реакции будут двухэлектронными, а электронный транспорт поперек липидной мембраны — одноэлектронным.

#### Список литературы

- [1] Шоки В. Теория электронных полупроводников. М., 1953. 715 с.
- [2] Гершнер Х. // Преобразование солнечной энергии. Вопросы физики твердого тела / Под ред. Б. Серафима. М., 1982. С. 106—150.
- [3] Мойжес Б. Я. // Кинетика и катализ. 1984. № 4. С. 996—999.
- [4] Пекар С. И., Томасевич О. Ф. // ЖЭТФ. 1951. Т. 21. В. 11. С. 1218—1223.
- [5] Anderson P. W. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. P. 953—955.
- [6] Драбкин И. А., Мойжес Б. Я. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 4. С. 625—648.
- [7] Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л., 1980. 672 с.
- [8] Hamilton J. F. // Adv. Phys. 1988. V. 37. N 4. P. 359—441.
- [9] Красилькова М. В., Мойжес Б. Я. // ФТТ. 1988. Т. 31. В. 9. С. 81—86.
- [10] Мойжес Б. Я. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 11. С. 3460—3461.
- [11] Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., 1954. 349 с.
- [12] Драбкин И. А., Мойжес Б. Я. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 9. С. 1715—1718.
- [13] Мямлин В. А., Плесков Ю. В. Электрохимия полупроводников. М., 1965. 338 с.
- [14] Heller A. // Science. 1984. V. 223. N 4641. P. 1141—1152.
- [15] Ефимов А. Н., Белорукова Л. П., Василькова И. В., Чечев В. П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л., 1983. 392 с.
- [16] Tomkiewicz M., Fay H. // Appl. Phys. 1979. V. 18. N 1. P. 1—28.
- [17] Subla Rao G. V. // Bull. Mater. Sci. 1988. V. 10. N 4. P. 283—289.
- [18] Chakraverty V. K., Avignon M., Feinberg D. // J. Lett. Commun. Metals. 1989. V. 150. P. 11—31.
- [19] Krasin'kova M. V., Moizhes B. Ja. // Current Rep. FTI. N. Y., 1990. V. 7.
- [20] Клейтон Н. Р. Фотосинтез. М., 1984. 350 с.
- [21] Говинджи А. Фотосинтез. М., 1987. Т. 1. 728 с. Т. 2. 470 с.
- [22] Говинджи А. // ЖВХО им. Менделеева. 1986. Т. 31. В. 6. С. 514—524.
- [23] Mitchel P. // Science. 1979. V. 206. N 4423. P. 1148—1159.
- [24] Николс Д. Биоэнергетика. М., 1985. 114 с.
- [25] Ленингер А. Митохондрия. М., 1966. 316 с.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Получена 9.01.1990  
Принята к печати 21.06.1990