

# AZ ELEKTRONVEZETÉS MECHANIZMUSA LIPIDEKBEN ÉS LIPID–JÓD KOMPLEXEKBE

SZUNDI ISTVÁN, KARVALY BÉLA és NAGY KÁROLY

MTA Szegedi Biológiai Központ, Biofizikai Intézet

## Bevezetés

Az elektromos jelenségek számos biológiai folyamatban játszanak szerepet. A jelenségek egy része jól értelmezhető a biológiai rendszerekben jelenlevő ionok mozgásával. Általában azonban az ionok kötött vagy legalábbis kvázi-kötött állapotban vannak, vagyis mozgásuk erősen gátolt, ami sok esetben kérdésessé teszi az ionikus szemléletmód alkalmazhatóságát. Másrészt bizonyos jelenségekben egyes folyamatok természete elektronikus mozzanatok jelenlétére utal. Sok, az élő szervezet felépítésében résztvevő anyagot vizsgáltak már meg elektromos vezetés szempontjából. Ezek közül a többség — főleg száraz állapotban — inkább szigetelőnek mondható, mintsem vezetőnek. Ez azonban nem jelenti azt, hogy ezek hidratált állapotban és speciálisan rendezett struktúrákba rendeződve is ugyanúgy viselkednek.

Ismeretes, hogy az anyag szerveződésében igen jelentős szerepük van a molekulák közötti kölcsönhatásoknak. Ezek többnyire irányítottak, egy-egy meghatározott elrendeződéshez, ill. képződményhez vezetnek. A kölcsönhatásban résztvevő molekulák és a kölcsönhatások természetétől függően e képződmények lehetnek pl. új vegyületek, aggregátumok, kristályok, komplexek stb. A biológiában kitüntetett szerepet játszanak a nagy fokúan rendezett struktúrák (pl. membránok) és komplexek. Mind a struktúrák, mind a komplexek nagy része alacsony kötési energiával jön létre. Éppen ezért e komplexek az ún. gyenge komplexekhez sorolhatók. Tekintettel ezek fontosságára, néhány tulajdonságukkal az alábbiakban részletesen foglalkozunk.

## A töltésátadó komplexekről általában

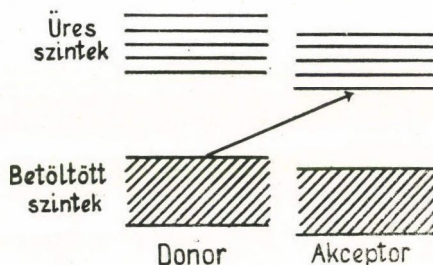
Igen nagyszámú és a legkülönbözőbb fizikai, kémiai és fizikai-kémiai tulajdonságú komplex ismeretes. Ezek egy csoportja szigorú sztöchiometriai arányokban képződik és tisztán is kinyerhető, mások több sztöchiometriai arányban képződnek, és ezek egymástól nehezen vagy egyáltalán nem izolálhatók, míg egy harmadik csoportot képeznek az igen gyenge (sokszor alig észrevehető) kölcsönhatásban jelentkező komplexek.

Az egyik igen érdekes komplex típust az ún. töltésátadó (töltésátviteli, donor-akceptor, charge transfer) komplexek képezik, amelyek biológiai jelen-

tőségét is — különösen SZENT-GYÖRGYI úttörő munkássága nyomán — egyre jobban felismerjük [1]. A komplexek kialakításában ún. elektron donor (D) és elektron akceptor (A) molekulák vesznek részt, s e kölcsönhatás során a donor elektronja részben az akceptorra kerül át. A jelenség kvantummechanikai magyarázata MULLIKENTŐL származik [2]. Eszerint a komplex alapállapota egy hibrid állapot, amikor is a donor—akceptor komplex állapotfüggvénye egy nem-kötő ( $\psi_0(\text{DA})$ ) és egy kötő [ $\psi_1(\text{D}^+\text{A}^-)$ ] állapot hullámfüggvényének keverésével (lineáris kombinációjával) állítható elő:

$$\psi(\text{DA}) = a\psi_0(\text{DA}) + b\psi_1(\text{D}^+\text{A}^-). \quad (1)$$

A nem-kötő állapotban csak a permanens és indukált dipólok kölcsönhatása szerepel, míg a kötőállapot az elektron teljes átadását jelenti, tehát egy ionos állapot. Az állapotok valószínűségét az  $a$ , illetve  $b$  együtthatók szabják meg. Ha  $a \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow 1$ , akkor az állapot lényegében ionos, ha pedig  $a \rightarrow 1$ ,



1. ábra. Donor—akceptor kölcsönhatás általános energetikai sémája

$b \rightarrow 0$ , akkor nem-kötő állapotról van szó. A töltésátadás a molekulapályák, nevezetesen a donor legfelső betöltött és az akceptor legalsó betöltetlen pályájának átfedésétől függ. Szilárd állapotban a kristályszerkezettől függően az átfedés igen jelentős lehet és nem korlátozódik csupán molekulaméretekre, ezért a szilárd töltésátadó komplexek általában nagyobb vezetőképességgel rendelkeznek, mint az összetevők. Számos közülük tipikus félvezető sajátosságokat mutat. Meg kell jegyezni, hogy a kristályos állapoton kívül egyéb rendezett állapot is biztosíthatja a molekulapályák átfedését, következésképpen a megnövekedett vezetőképességet. Pl. a biológiai objektumok szervezetsége elvileg lehetővé teszi az ilyen rendszerek kialakulását, így a töltésátadó komplexek jó elektronikus (elektron, ill. lyuk) vezetőként viselkedhetnek egyes biológiai struktúrákban.

A töltésátadó komplexek felismerésének egyik legegyszerűbb módja az optikai spektroszkópia. A komplexek gerjesztésekor az elektronátmenetek a donor legmagasabb betöltött szintjéről az akceptor legalacsonyabb betöltetlen szintjére történnek (1. ábra). Ez egy új abszorpciós sávot eredményez,

amely gyakran a látható tartományba esik, ezért e komplexek általában színesek. Az oldat-állapotban mért abszorpció nem követi a jól ismert LAMBERT — BEER-törvényt és az abszorpciós állandó értéke erősen hőmérsékletfüggő, mivel a komplex koncentrációja — az egyensúlyi állandón keresztül — a komponensek koncentrációjával és a hőmérséklettel egyaránt változik. Ennek alapján lehet spektroszkópiai úton meghatározni az egyensúlyi állandót és a komplexképződés termodinamikai adatait, illetve a komplex összetételét [2].

A töltésátadó komplexek skálája igen széles, vizsgálatukról több monográfia és összefoglaló jelent meg [3, 4, 5, 6]. Különösen a jód mutat nagy hajlandóságot komplexképzésre szerves molekulákkal. Közismerten a jód a különböző oldószerekben különböző színnel oldódik. Azokban az oldószerekben, amelyekkel nem hat kölcsön ( $\text{CCl}_4$ , alkánok) a színe lila, abszorpciója 520 nm körül van. Sok oldószerben barnás színt mutat (benzol, víz), ami komplexképződésre vall. A színváltozást egy új, többnyire a látható tartomány elején elhelyezkedő abszorpciós sáv, az ún. charge-transfer sáv okozza. Számos jód-komplex egyensúlyi állandóját és termodinamikai adatait határozták meg spektrofotometriai és kalorimetriás módszerrel [7]. Ugyancsak vizsgálták a komplexképződés hatását a jód diffúziójára különböző oldószerkeverékekben és azt találták, hogy a komplexképződés erősen befolyásolja azt [8, 9].

Mint említettük, sok esetben a donor és akceptor több mólaránynál is képez komplexet, amelyek közül némely metastabilis. A pirén és a jód például egy stabil 1 : 2 és egy metastabil 2 : 1 komplexet képez [10]. A sztöchiometriai arány is erősen befolyásolja a komplex tulajdonságát, az elektromos vezetőképeség olykor nagyságrendekkel is különbözhet [11].

Igen érdekesen viselkedik a violantrén—jód komplex. Röntgendiffrakciós mérések szerint a szilárd komplex amorf szerkezetű, a jódmolekulák homogéne oszlanak el a donor mátrixban [12]. Ez az eset bizonyítja, tulajdonképpen nem a kristályos szerkezet szükséges, hanem egy olyan *rendezettség*, ill. *elrendeződés*, amely biztosítja a donor és akceptor molekulapályáinak bensőséges átfedését, vagyis a töltésátvitelt. A töltésátadó komplexek igen érzékenyek a sztérikus hatásokra is. Jelentős eltérés tapasztalható például a fenotiazin—jód rendszer esetében, ha a fenotiazin nincs szubsztituálva, illetve ha metil és etil csoportokat tartalmaz [13].

Sokszor a komplexek vezetőképesége igen nagy, úgyhogy korábban ionos vezetésre is gondoltak, amikor is az ionokat kémiai reakció termékeinek vélték. Azonban még az elektrolízis FARADAY-törvénye szerint számított töltésmennyiség tízszeresének átvezetése után sem volt lényeges a vezetőképeség megváltozása, ami kizárja az ionos vezetés lehetőségét [10]. A nagy vezetőképeség a donor—akceptor párokból álló láncokkal magyarázható, amelyek mentén a polarizálhatóság igen nagy, vagyis intramolekulárisan könnyen mozdulnak el az elektronok. A kötés ugyanis polarizációs jellegű és nem kovalens, avagy ionos [3].

### Lipid—jód töltésátadó komplexek és a BLM-ek vezetési mechanizmusa

A bimolekuláris lipid membránok (BLM) elektromos tulajdonságait jód jelenlétében vizsgálva azt tapasztalhatjuk, hogy a vezetés több nagyságrenddel nagyobb, mint jódmentes esetben. Izotópos kísérletek adatai szerint nincs számottevő ionikus vezetés jód jelenlétében, tehát a vezetés valószínűleg elektronikus természetű [14]. Ennek ellenére kevésbé elfogadott és erősen vitatott az elektronikus töltéshordozók léte és membránon keresztüli transzportja. Minthogy a lipid—jód rendszerekben az ellenállás-csökkenés igen drasztikus, ezek alkalmas rendszernek tűnnek a kérdés tisztázására.

A mesterséges membránokat felépítő lecitin, ill. oxidált koleszterin jóddal töltésátadó komplexeket képez [15]. Lecitin esetében a molarány 2 lecitin : 1 jód molekula, míg az oxidált koleszterin 1 : 1 arányú komplexet képez. A lecitinnel képzett komplex abszorpciós spektrumában az ún. trijodid sávok jelentkeznek 293, ill. 366 nm-nél mind vizes, mind apoláros közegben, míg oxidált koleszterinnel 332 nm-nél figyelték meg a komplex sávot apoláros oldószerben. Ez esetben meghatározták az egyensúlyi állandót és a komplexképződés termodinamikai adatait is. A komplex az egyensúlyi állandó értéke alapján a gyenge komplexekhez sorolható. A lecitin—jód komplex abszorpciós spektrumát szilárd állapotban is meghatározták és hasonlóan találták az oldatban észlelthez.

Az oxidált koleszterin jód komplexek vezetési tulajdonságait részletesen vizsgálták száraz és nedves állapotban egyaránt [16]. Hasonló jellegű tanulmányokat folytattak oxidált koleszterin alapú BLM-eken jód jelenlétében és hiányában is. Mindkét esetben félvezető jellegű viselkedést találtak, ami elektronikus vezetésre utal.

A félvezetők egyenáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggése a

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( - \frac{E}{2kT} \right) \quad (2)$$

alakban írható fel, ahol  $\sigma_0$  az ún. preexponenciális tényező,  $E$  a vezetés aktiválási energiája,  $k$  a Boltzman-állandó,  $T$  az abszolút hőmérséklet. A BLM-en és a nedves szilárd mintákon végzett mérési eredmények azonos aktiválási energiákat adtak jód jelenlétében is és anélkül is (I. táblázat). Ugyanakkor a jód bevitele azonos arányban változtatta meg a preexponenciális tényezőt a BLM és a szilárd minta esetében egyaránt (I. táblázat). Ezek az adatok arra engednek következtetni, hogy a BLM-ben és a szilárd mintában a töltéshordozók természete és az elektromos vezetés mechanizmusa szükségképpen megegyezik. Ily módon a szilárd mintákon mért eredmények átvihetők a BLM-re, ahol a sokkal bonyolultabb mérési körülmények igen megnehezítenék, illetve lehetetlenné tennék egyes mérések elvégzését. A BLM vezetésével kapcsolatban megválaszolendő fontosabb kérdések a töltéshordozók természetét, kelet-

## I. táblázat

Oxidált koleszterin és jódkomplexének félvezető paraméterei

A lipid állapota	Bulk lipid minta (kristályos)		Bimolekuláris lipid membrán	
	E [eV]	[ohm cm] <sup>-1</sup>	E [eV]	[ohm cm] <sup>-1</sup>
Száraz	3,97	1,05 · 10 <sup>14</sup>	—	—
Száraz, jódozott	2,68	5,95 · 10 <sup>9</sup>	—	—
Nedves	2,15	4,71 · 10 <sup>6</sup>	1,98	1,52 · 10 <sup>2</sup>
Nedves, jódozott	0,81	1,18	0,80	1,07 · 10 <sup>-4</sup>

kezésük és mozgásuk mechanizmusát jelentik. A töltéshordozók természetén a vezetésben résztvevő elektronoknak, ill. lyukaknak a mobilis ionokhoz viszonyított részarányát értjük. Attól függően, hogy az elektronikus töltéshordozók (elektronok és lyukak) lényeges túlsúlyban vannak az ionokhoz vagy elenyésző kisebbségben, beszélünk predominantán elektron- vagy ionvezetésről, ill. predominantán elektronikus vagy ionikus töltéstranszportról. A töltéshordozók keletkezési mechanizmusához a következők tartoznak:

- kívülről (az elektródákból) kerülnek-e a töltéshordozók az anyagba, vagy pedig az anyag belsejében keletkeznek;
- ha az utóbbi eset áll fenn, milyen folyamat eredményeként jönnek létre?

A harmadik kérdés, hogy a töltéshordozók mozgása során a félvezetőknél jól ismert alagúteffektusról vagy pedig a töltésugrásos (hopping) vezetés valószínűsítéséről lehet szó?

Az első kérdés eldöntéséhez speciális félvezetőfizikai mérésekre van szükség, amelyek hiányában csak bizonyos feltételezéseket lehet tenni. A második kérdés első része bizonyos értelemben eldöntöttnek tekinthető a BLM-en és a szilárd mintákon végzett egyenáramú mérések alapján [14, 16]. A BLM esetében ugyanis az elektródákat a membrán két oldalán elhelyezkedő elektrolit oldat alkotja, amely alapvetően különbözik a szilárd minták mérésekor használatos fémelektrodáktól, ennek ellenére a vezetés aktivációs energiája azonos mindkét esetben. Ebből következik, hogy a töltéshordozók a BLM és a szilárd minta belsejében keletkeznek, azaz a sebesség-meghatározó folyamat nem az elektródfelületről való töltésátlépés!

A kérdés másik felének, valamint a harmadik kérdésnek megválaszolására olyan kísérleti módszerre van szükség, amely felvilágosítást képes adni az anyag belsejében uralkodó töltésviszonyokról, polarizációs állapotokról, valamint különbözőképpen tükröződik benne a kétféle vezetési mechanizmus [17]. A dielektromos spektroszkópia alkalmasnak látszik erre a célra. A módszer és a vizsgált jelenségek ismertetésével több monográfia foglalkozik [18, 19, 20]. A következőkben ennek alapjait foglaljuk össze.

### A dielektromos módszer rövid ismertetése

A dielektromos spektroszkópia feladata a dielektromos állandó ( $\epsilon$ ) és veszteség ( $\text{tg } \delta$ ) mérése a váltakozó áram (kissé pontosabban: az elektromágneses tér) frekvenciájának függvényében. Ismeretes, hogy egy kondenzátor  $U$  feszültség alatt  $Q = CU$  töltésmennyiséget tárol a fegyverzetén.  $C$ -t a kondenzátor kapacitásának nevezzük. Valamely anyag dielektromos állandója az a szám, amely az adott anyaggal töltött kondenzátor kapacitásának ( $C$ ) és a kondenzátor vákuumban mért kapacitásának ( $C_0$ ) hányadosa  $\epsilon = C/C_0$ . A gyakorlatban a levegőn mért kapacitást  $C_0$ -nak tekinthetjük. Az áramnak a kondenzátoron való áthaladásakor az elektromos energia egy része az anyagban elnyelődik, veszteség lép fel, hasonlóan az ohmikus ellenállásokhoz (Joule-hő). Ezért a kondenzátor feszültsége és az áthaladó áram fáziskülönbsége ( $\varphi$ ) nem  $90^\circ$  lesz, hanem egy bizonyos szöggel ( $\delta$ ) attól eltér:

$$\delta = 90^\circ - \varphi . \quad (3)$$

A veszteség jellemzésére a  $\text{tg } \delta$  mennyiség használatos. Ha az anyaggal töltött kondenzátort egy kapacitás ( $C$ ) és egy ellenállás ( $R$ ) párhuzamos kapcsolásával helyettesítjük, akkor

$$\text{tg } \delta = \frac{1}{\omega RC}, \text{ ahol } \omega = 2\pi\nu: \text{ körfrekvencia} \quad (4)$$

$\nu$ : frekvencia.

A párhuzamosan kapcsolt ellenállással tulajdonképpen az anyag elektromos átvezetését jellemezzük. Molekuláris szinten a dielektromos állandó az anyag polarizálódásának, vagyis a pozitív és negatív töltéseknek az elektromos tér által meghatározott irányban való elmozdulásának eredménye. A polarizáció legáltalánosabb esetben három komponensből ered:

1. a permanens dipólusok egymással kötött, de térben elkülönülő súlypontú pozitív és negatív töltései jelenlétéből származó orientációs polarizációból,
  2. az atommagok egyensúlyi helyzetük körüli mozgásából adódó atom-polarizációból,
  3. az elektronfelhő deformálhatóságából származó elektronpolarizációból.
- A 2. és 3. együttesen alkotja az eltolódási polarizációt.

A felsorolt elemi polarizációs jelenségekben a mozgás lefolyásához szükséges idő nagyon különböző. A dipólusok orientációs mozgása a leglassúbb, amit a molekulák mérete, kölcsönhatása (amely a mikroszkopikus viszkozitásban kifejezésre is jut) és természetesen a hőmérséklet szab meg. Értéke  $10^{-12}$  s-től néhány száz s-ig terjedhet.

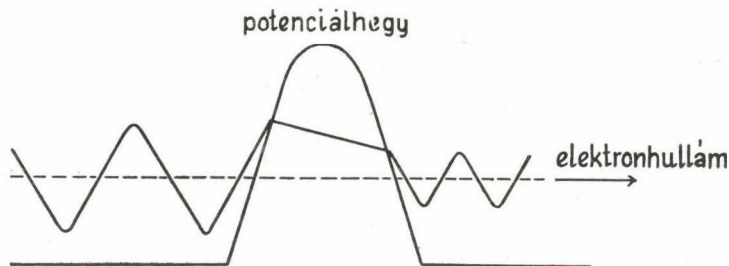
Az atompolarizáció értéke általában nem jelentős, az atommagok vibrációs mozgásának frekvenciája a fény infravörös tartományába esik. Az elekt-

ronpolarizáció a fény elektromos rezgéseit is követni képes elektronmozgás, értékét a törésmutató alapján lehet meghatározni.

A dielektromos állandó frekvenciafüggésének vizsgálatakor elérhetjük azt a frekvenciaértéket, amely felett a dipólusok orientációja már nem képes követni a külső elektromágneses tér változásait, azaz a dipólus-polarizáció „befagy”. Következésképpen a dielektromos állandó értéke egy kritikus frekvenciartományban hirtelen lecsökken. E frekvenciaintervallumban beszélünk diszperzióról vagy dipólus-relaxációról. A kritikus frekvencia értéke (ahol a csökkenő görbének inflexiós pontja van) a dipólusok mozgásának saját frekvenciájával (rezonanciájával) van kapcsolatban. A rezgő dipólus rendszer rezonancia esetén maximális energiát vesz fel a külső, periodikus elektromos tértől, ezért a kritikus frekvenciánál maximális dielektromos veszteség tapasztalható. Ez a frekvenciaérték a mozgást végző részecske geometriájától (vagyis a méretétől és az alakjától), deformálhatóságától, környezetének gátló hatásától (viszkozitásától) és természetesen a hőmérséklettől függ. Ezért a dielektromos állandó értéke, illetve az ebből számítható ún. mólupolarizáció lehetővé teszi, hogy meghatározzuk a molekula permanens dipólusmomentumát és polarizálhatóságát, melyből a molekula szerkezetére: a kémiai kötések geometriájára, a molekulán belüli elektroneloszlásra stb. következtethetünk. Természetesen a kiértékelés sokkal bonyolultabbá válik, ha a minta saját vezetéssel is rendelkezik, ugyanis a veszteségben ekkor a dipólrelaxáció mellett ez utóbbi is jelen van. Különösen bonyolulttá válik a helyzet, ha a vezetés frekvenciafüggő.

A molekulaszervezeti méréseket többnyire oldott állapotban levő anyagon végzik lehetőleg alacsony vezetőképességű és kis dielektromos állandóval rendelkező oldószerben. Némely esetben a vizsgálandó objektum, ill. jelenség természeténél fogva a méréseket nagy vezetőképességű közegben kell végezni (pl. vizes oldatban), vagy maga az anyag rendelkezik számottevő vezetőképességgel. Amennyiben a minta homogén, elvi nehézség nem támad a mérés kiértékelésével kapcsolatban. Heterogén rendszerekben a köztesfelületeken az elektromágneses hullám szóródik (hasonlóan a fény szóródásához a kolloid oldatokban) és ez további energia elnyelődéséhez vezet, vagyis járulékos dielektromos veszteséget okoz. Szemléletesen ez azt jelenti, hogy a köztesfelületeken töltés- és energiafelhalmozódás jön létre. A töltéseknek az anyagban való elmozdulása okozza ezt a típusú dielektromos veszteséget. Azon frekvenciaértéknél, mely megegyezik a töltésszétválasztás saját frekvenciájával, rezonanciás energiaátadás jön létre, és a veszteség maximumot mutat. A heterogén minták viselkedése tehát formálisan megegyezik a dipólusokból álló rendszerével. A dielektromos állandó értéke a kritikus frekvenciánál lecsökken, ugyanakkor a veszteség maximumot mutat. Vagyis a dipólusrelaxációhoz hasonló jelenségről van szó. Magát a jelenséget Maxwell–Wagner-féle polarizációnak nevezik (erről részletesebben szólunk a [21] közleményben). A

heterogenitást okozó részecskék alakja jelentősen befolyásolja az anyag dielektromos viselkedését. Pl. nyújtott ellipszoid alakú, viszonylag nagy vezetőképességű részecskék abnormálisan megnövelik az alacsonyfrekvenciás dielektromos állandót és rendkívül nagy veszteséget idéznek elő. Gyakran a dielektromos veszteség nem mutat számottevő frekvenciafüggést, illetve nincs észrevehető maximuma. Az azonban nagyon valószínűtlen, hogy az anyag az egész frekvenciatartományban egyenletesen eloszló relaxációs folyamatokat mutasson. Sokkal inkább kézenfekvő magyarázat, hogy a kevésbé frekvenciafüggő veszteséget az anyag vezetése és relaxációs folyamat együttesen okoz-

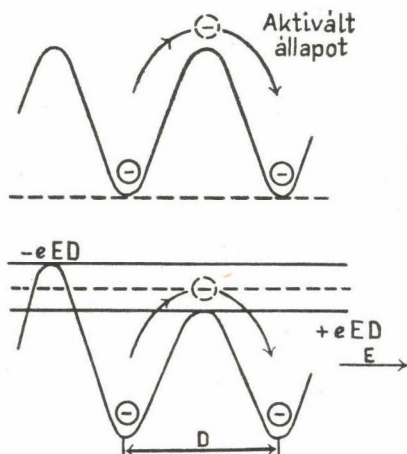


2. ábra. Elektron áthaladása potenciálhegyen alagút-effektussal

zák. Mivel a dielektromos veszteség a töltések térirányban való elmozdulásával kapcsolatos, segítségével kiszámítható az anyag ún. váltóáramú vezetőképessége ( $\chi$ ), ami a vezetés konkrét mechanizmusával kapcsolatos frekvenciamenetet mutat.

A félvezetők vezetését kétféle mechanizmus szerint képzelhetjük el.

1. *Az alagút effektus.* Az elektronikus töltéshordozók, a kvantummechanika törvényei szerint, bizonyos valószínűséggel találhatók meg a tér egy



3. ábra. Elektron áthaladása potenciálhegyen hopping- (töltésugrásos) mechanizmussal



adott pontjában. Ha a tér két pontja között egy potenciálhegy helyezkedik el, akkor is átjuthatnak a részecskék az egyik pontból a másikba, ha átlagosan nem is rendelkeznek olyan energiával, mint a kérdéses potenciálhegy magassága. Ez egy tipikusan kvantummechanikai jelenség az ún. tunnel-effektus v. alagút-effektus. Ekkor lényegében arról van szó, hogy az elektron véges valószínűséggel „átbújik” a potenciálhegy alatt (2. ábra). Ennek a vezetési típusnak a jellemzője, hogy a váltóáramú vezetőképesség nem növekszik a frekvenciával, hanem inkább csökken [22].

2. A *töltésugrásos (hopping) mechanizmus* szerint a töltéshordozók közbelső aktivált állapotokon keresztül az egyik egyensúlyi állapotból rendezetlen módon a másikba ugrálnak (3. ábra). A külső tér ezeket az ugrásokat teszi egyirányúvá és így hoz létre makroszkopikus áramot. A modell ekvivalens centrumok esetében a következő frekvenciafüggést adja a vezetőképességre [23]:

$$\kappa \propto \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (5)$$

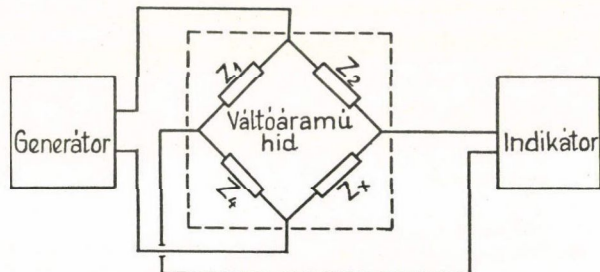
ahol  $\tau$  — a töltéshordozó átlagos élettartamát meghatározó relaxációs idő. Eszerint a vezetőképesség a külső tér frekvenciájával növekszik. Ha a centrumok nem ekvivalensek, akkor a potenciálhegyek átugrása időben statisztikus lesz, s ennek eloszlásától függően a vezetőképesség előbb konstans, majd a frekvencia hatványfüggvénye lesz [23]:

$$\kappa \propto \omega^n, \quad (6)$$

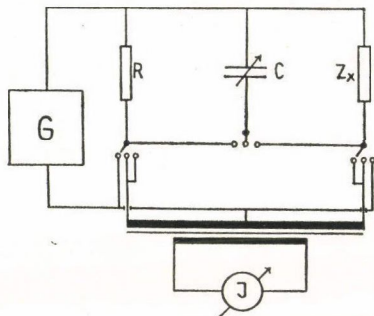
ahol  $n < 1$ . A modell nem tételezi fel a félvezetőknél ismert sáv szerkezetet, így amorf anyagokra is alkalmazható. Az előbbieket alapján tehát a vezetőképesség frekvenciafüggéséből a töltéstranszport mechanizmusok valamelyike valószínűsíthető.

### Kísérleti vizsgálatok

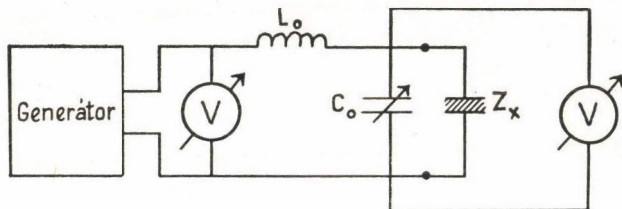
Az oxidált koleszterinhez jódot adva a vezetőképesség nagyságrendekkel növekszik. Egyetlen mérőeszközzel azonban lehetetlen ilyen nagy változást átfogni. Ezenkívül a frekvenciatartománynak is lehetőleg nagyoknak kell lennie, hogy a polarizációs és vezetési tulajdonságokat szétválaszthassuk. Az 1 MHz alatti frekvenciatartományban általában hídmódszert használnak a dielektrometriás méréseknél. A mérőberendezés elvi vázlatja a 4. ábrán látható. A híd kiegyenlítését ellenállásból és kapacitásból álló tagokkal végezzük. Az általunk használt híd TELMES TR-9701 típusú volt. Frekvenciatartománya 50 Hz—300 kHz. A mérhető veszteség maximális értéke  $\text{tg } \delta = 0,1$ . Generátorként ZOPAN PO-18 típusú RC generátort, indikátorként TELMES TT-1302 típusú szelektív mérővevőt használtunk. A nagyobb vezetőképességű



4. ábra. Dielektromos mérőhíd elvi rajza



5. ábra. Impedancia-mérőhíd elvi rajza



6. ábra. Rezonancia-elven működő veszteségmérő készülék elvi rajza

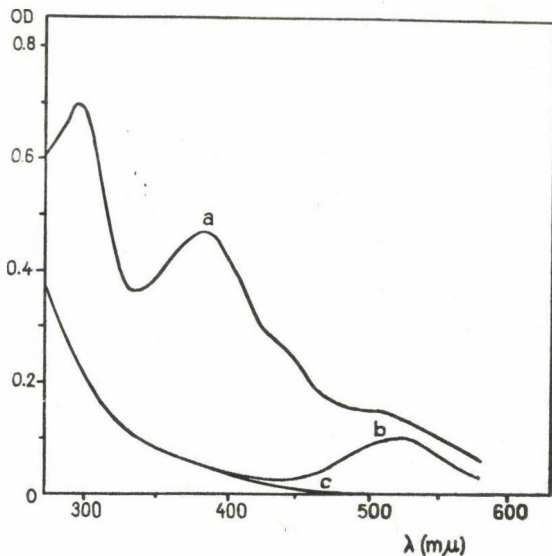
mintákat ELEKTRONIKA TT-3152 impedancia mérőhíddal mértük. A készülék elvi felépítését az 5. ábra mutatja be. A  $Z_x$  ismeretlen impedanciát ismert ohmikus ellenállással hasonlítjuk össze és mérjük a rajtuk átfolyó áramok fáziskülönbségét. A készülék méréshatára  $Z: 1 \Omega - 1 M\Omega$  és  $\varphi: 0 - 90^\circ$ . Frekvenciatartománya 25 Hz–1 MHz. Magasabb frekvenciákon rezonancia elven működő készüléket használnak. A mérés elvét a 6. ábrán láthatjuk. A minta elhangolja a rezgőkört és lerontja a jóságát, vagyis csökkenti a kondenzátor sarkain mérhető feszültséget. Az elhangolás mértéke a minta kapacitásával, a jósági tényező változása a minta veszteségével kapcsolatos. Az általunk használt készülék TESLA BM 311 G típusú volt, amellyel  $\text{tg } \delta \leq 0,5$  mérhető. Frekvenciatartománya 50 kHz–50 MHz.

Az oxidált koleszterint TIEN szerint készítettük [25]. A jódkomplex minták készítésénél a finoman elporított oxidált koleszterinhez ismert arányban jódot adtunk, majd több napon át 60 °C-on, a jód tökéletesebb megkötése érdekében, száraz atmoszférában hőkezeltük. A dielektromos méréseket 3 cm átmérőjű, 0,5–1 mm vastagságú pasztillákon végeztük. A pasztillákat az anyag képlékenységtől függően maximálisan 1000 atm. nyomással a mérő-elektrodák között összehérseltük, miután a présformát légtelenítettük. Elektrodaként az anyag felőli oldalon grafittal bevont alumínium fóliát használtunk. A mintákat, a mérés előtt,  $P_2O_5$  fölött szárítottuk több napon át, hogy a megkötött nedvességtől megszabadítsuk. A nedvesség hatásának vizsgálatára a mintákat szobahőmérsékleten telített gőztérbe helyeztük, és több napon át ott tartottuk. A jódmentes mintát nedves szűrőpapíron tartva nedvesítettük. A nedvességtartalmat súlyméréssel határoztuk meg. A jódtartalmú minták készítése közben jódvesztéssel kell számolni, ezért a tényleges jódtartalmat a minták elkészítése után nátriumtioszulfátos titrálással állapítottuk meg. A leírt eljárásokkal kapott mérési eredményeket a következő fejezetben részletezzük.

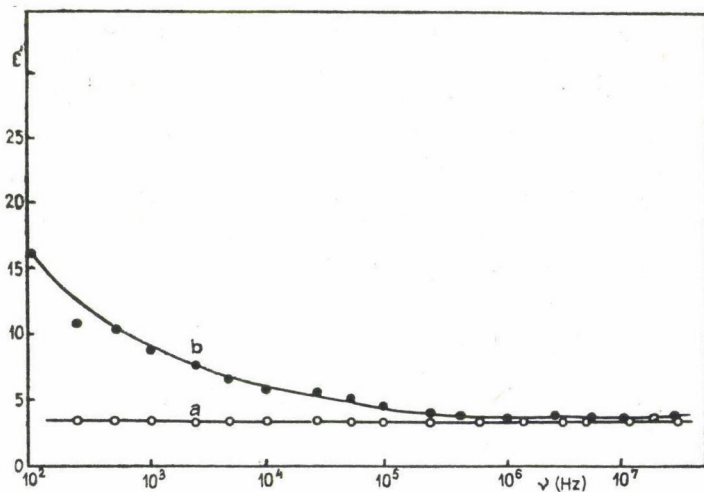
### Mérési eredmények és azok értelmezése

Az oxidált koleszterin–jód komplex jelenlétének igazolására felvettük a mintákból készített oldatok abszorpciós spektrumát. Oldószerként  $CCl_4$ -t használtunk. A 7. ábrán bemutatott spektrum nem azonos a [15] szerzői által közölt spektrummal. A két abszorpciós sáv jelenléte és helyzete más jódkomplexekben is megtalálható ún. trijodid szerkezet jelenlétére utal. A 430–440 nm-nél jelentkező váll a [15] szerzői által közölt, 332 nm-nél abszorbeáló komplex dimerizációjával magyarázható. Elképzelhető, hogy a trijodid szerkezetért is dimerizációs folyamat felelős [26].

A jódmentes száraz és nedves minták dielektromos adatai a 8. és 9. ábrán láthatók. A nedvesség különösen észrevehető hatást gyakorol a dielektromos állandóra az alacsony frekvenciás tartományban, amely Maxwell–Wagner-polarizációval értelmezhető. A minta nedvességtartalma mindössze 1,1%, ami nem okozna ekkora változást egyszerű addíció esetén. A vezetőképesség megnövekedése sem értelmezhető a víz söntölő hatásával, hiszen magasabb frekvenciákon a görbe menete megmarad, csupán egy nagyságrenddel feljebb tolódott, míg egy söntként viselkedő vízoszlop nem mutatna frekvenciával növekedő vezetőképességet. A vizsgált rendszerben az elektródpolarizáció torzítása is kizárt, mivel a polarizációs ellenállás általában növekszik a frekvencia csökkenésével, amely a vezetőképességre csökkentő hatással lenne. Az ábrán jól láthatóan egy ellentétes frekvenciamenet tapasztalható, ami a vezetőképesség alacsonyfrekvenciás szakaszát a nagyfrekvenciás részhez vi-

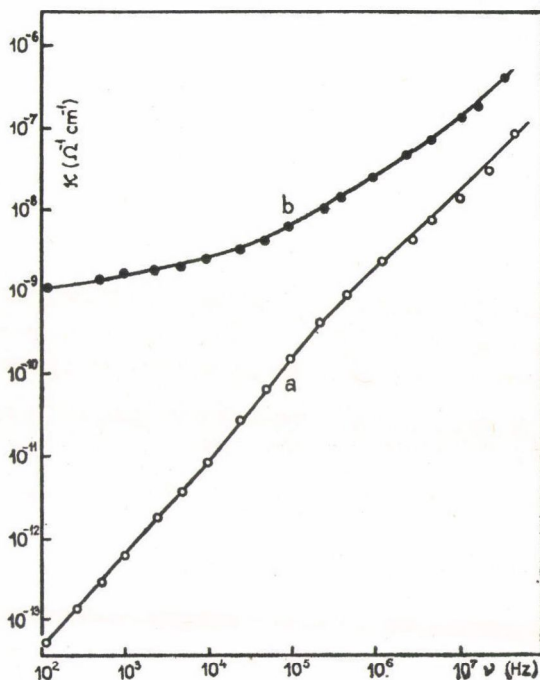


7. ábra. Oxidált koleszterin—jód komplex abszorpciós spektruma (a); a megfelelő koncentrációjú jód és oxidált koleszterin abszorpciós spektrumainak algebrai összege (b); a tiszta oxidált koleszterin abszorpciós spektruma (c). Jól látható, hogy a komplex abszorpciós spektruma (a) alapvetően különbözik a komplex komponensei abszorpciós spektrumainak összegétől (b)



8. ábra. A száraz (○) és nedves (●) oxidált koleszterin dielektromos állandójának frekvenciafüggése

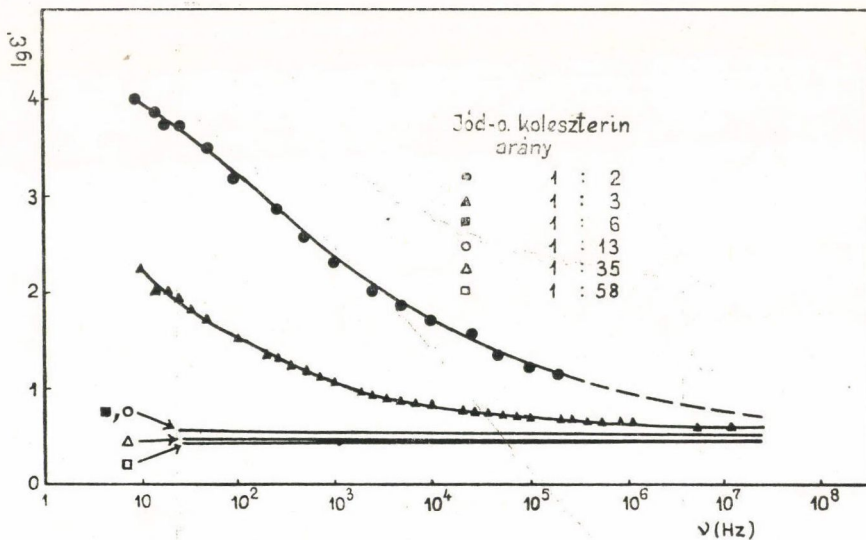
szonyítva megemeli. Ilyen hatást a Maxwell—Wagner-polarizációnál jelentkező veszteség képes előidézni. Emlékeztetve az előző fejezet végén mondotakra, a vezetőképesség frekvenciafüggése egyértelműen a töltésugrások vezetési mechanizmust részesíti előnyben.



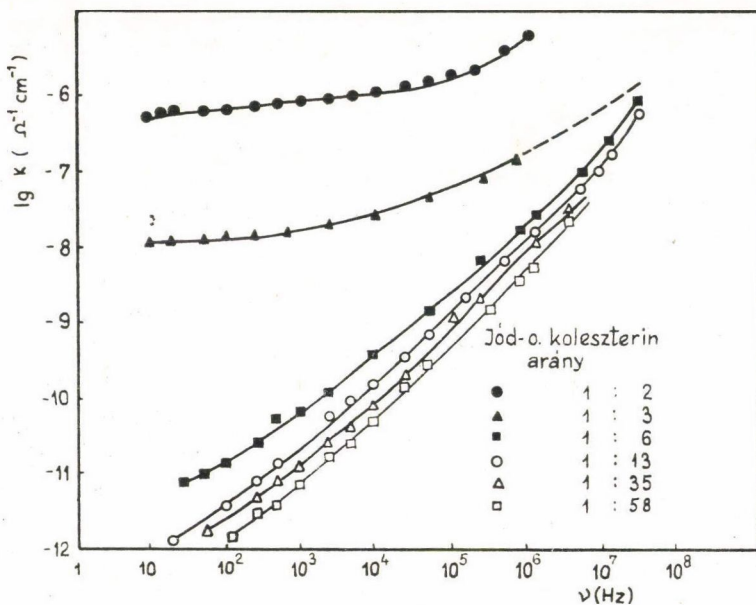
9. ábra. A száraz (○) és nedves (●) oxidált koleszterin váltóáramú vezetőképességének ( $\kappa$ ) frekvenciafüggése

A jódtartalmú minták dielektromos állandója a 10. ábrán látható. Szembetűnő az alacsonyfrekvenciás tartományban a jódtartalom növekedésével a dielektromos állandó óriási (sok nagyságrenddel való!) megugrása, amely az anyag abnormális polarizálhatóságára utal. Ha a 11. ábrán levő vezetőképességi adatokat is figyelembe vesszük, kézenfekvő az alacsonyfrekvenciás tartományban Maxwell–Wagner-polarizációt feltételezni. A nagy vezetőképességű inhomogenitásokat minden bizonnyal a töltésátadó komplexekből álló igen nagy méretű domének jelentik, amelyekben a donor–akceptor kölcsönhatás kiterjedése miatt a töltéshordozók erősen delokalizáltak, és ez nagy polarizálhatóságot és vezetőképességet eredményez.

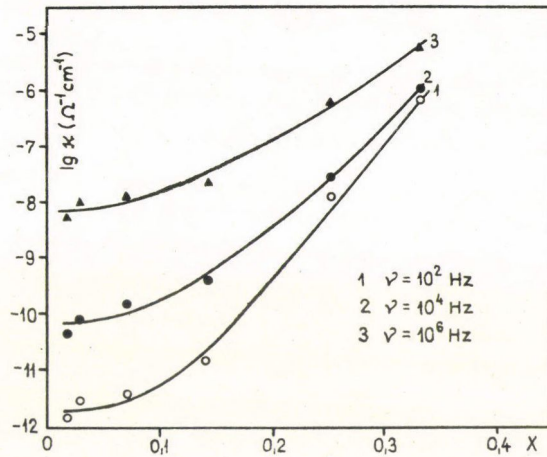
A töltéshordozók keletkezését az exciton elmélettel értelmezhetjük. Az excitonok tulajdonképpen delokalizált gerjesztett állapotokat jelentenek. Az excitonok egymással, illetve ionokkal és kristályhibákkal való ütközése szabad elektronikus (elektron, ill. lyuk) töltéshordozók és immobilis ionikus centrumok keletkezéséhez vezet. Figyelembe véve a dielektromos állandó kvantummechanikai értelmezését, miszerint az arányos az anyagban a gerjesztett állapot sűrűségével, érthető, hogy a magas dielektromos állandónak meg-növekedett vezetőképességgel kell együtt járnia. Előzetes ESR vizsgálataink ugyancsak jelentős szabad elektron koncentrációról tanúskodnak. A száraz



10. ábra. Különböző jódtartalmú száraz oxidált koleszterin—jód komplexek diektromos állandójának frekvenciafüggése

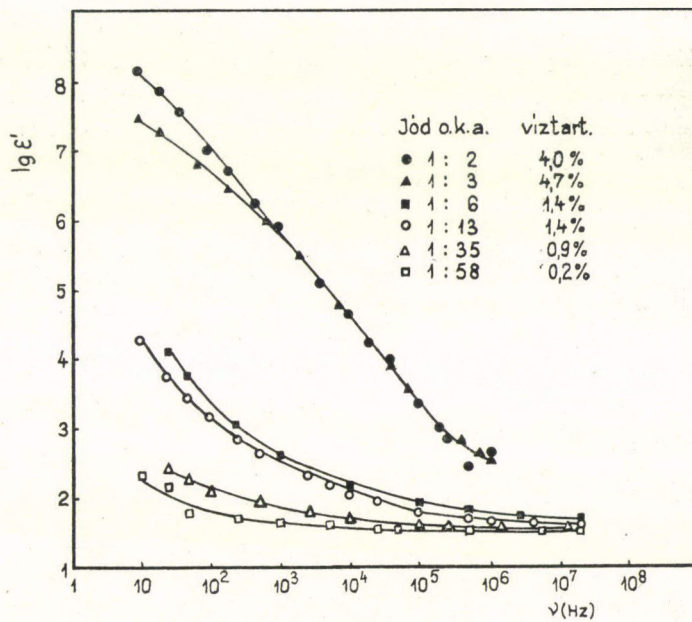


11. ábra. Különböző jódtartalmú száraz oxidált koleszterin—jód komplexek  $\kappa$  váltóáramú vezetőképességének frekvenciafüggése

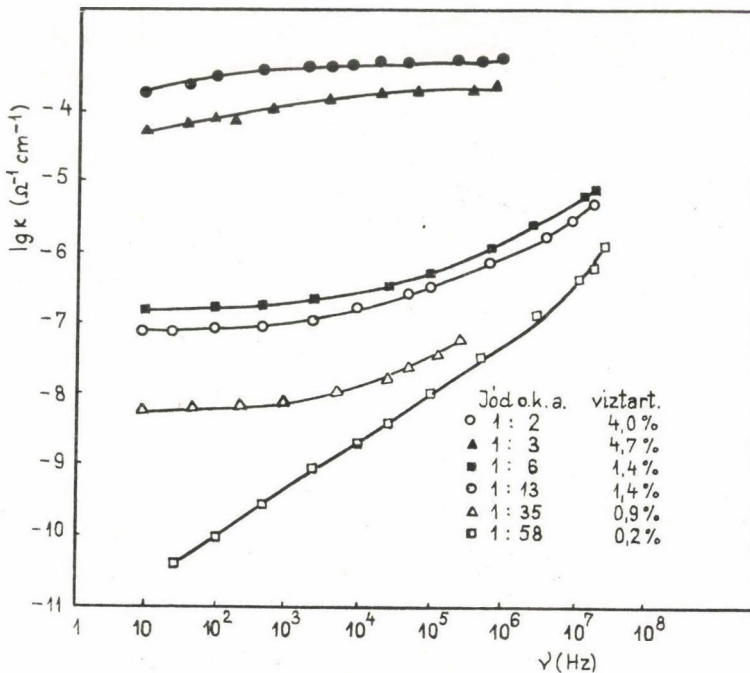


12. ábra. Oxidált koleszterin—jód komplex váltóáramú vezetőképességének a móltörttől való függése különböző frekvenciákon

$$\left( X = \frac{\text{jód mólszám}}{\text{ox. kol. mólszám} + \text{jód mólszám}} \right)$$



13. ábra. Nedves oxidált koleszterin—jód komplexek dielektromos állandójának frekvenciafüggése (a minták víztartalma technikai okok miatt különbözik)



14. ábra. Nedves oxidált koleszterin—jód komplexek  $\kappa$  váltóáramú vezetőképességének frekvenciafüggése (a minták víztartalma technikai okok miatt különbözik)

jódozott minták vezetőképessége nagyfrekvenciás szakaszából úgy tűnik, hogy a vezetés ebben az esetben is valószínűleg töltésugrásos mechanizmus szerint történik. A 12. ábrán a vezetőképesség látható a jódtartalom függvényében. A maximum valószínűleg csak magasabb jódtartalomnál érhető el, ami arra utal, hogy a komplexben feltehetően 1 : 1 molekularány (ez megerősíti a dimerre vonatkozó feltevésünket).

A nedvesség hatása a jódozott mintákon még kifejezettebben jelentkezik, mint a jódtmentes esetben. A 13. ábra a nedves jódozott minták dielektromos állandójának frekvenciafüggését mutatja be. Nyilvánvaló, hogy a kötött víz szerepe rendkívül jelentős. Néhány százalék víz a dielektromos állandót több nagyságrenddel megemeli. Ez azt jelenti, hogy rendkívüli szerepe lehet a gerjesztett állapotok kialakításában. A vezetőképességre ugyancsak nagy hatással van, amint ez a 14. ábrán látható. Nem csupán az alacsonyfrekvenciás tartományban eredményez több nagyságrendű növekedést, de a magasabb frekvenciákon is jelentősen megnöveli a vezetőképességet, vagyis nem kizárólag a Maxwell—Wagner-polarizáción keresztül fejti ki hatását, hanem a gerjesztett állapotok elősegítésével a töltéshordozók keletkezésében is szerepe van. Ugyanakkor a vezetőképesség frekvenciamenete alapján a vezetés mechanizmusát karakterében nem változtatja meg, azaz az elektronikus töltés-



hordozók térirányú mozgása diszkrét centrumok között létrejövő töltésugrás, azaz hopping.

Amint az elméleti részben kimutattuk, a nedves bulk mintákra és a BLM-ekre vonatkozó aktivációs energia értékek és karakterisztikus hőmérsékletek megegyezése (I. táblázat) — jód jelenlétében és jód nélkül egyaránt — arra utalnak, hogy az elektronvezetés mechanizmusa azonos valamennyi esetben. Ebből jutottunk arra a felismerésre, hogy a bulk mintákra kapott vezetési mechanizmus alkalmas módosításokkal átvihető a BLM-ekre is. Ez valóban így van, a BLM-ek elektronvezetése is hopping. A bulk és BLM minták közötti különbség elsősorban a térerősségviszonyokban jelentkezik (bulk mintáknál legfeljebb néhány volt/cm, míg a BLM-eknél  $10^6$  volt/cm értéket is elér), ami azonban a vezetés alapvető jellegét nem változtatja meg.

#### IDODALOM

1. SZENT-GYÖRGYI, A.: Introduction to a Submolecular Biology. Academic Press, New York—London (1960).
2. MULLIKEN, R. S.: Recueil **75**, 845 (1956).
3. DEWAR, M. I. S., ROGERS, H.: J. Am. Chem. Soc. **84**, 395 (1962).
4. BRIEGLER, G.: Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe. Springer Verlag, Berlin (1961).
5. FOSTER, R.: Organic Charge-Transfer Complexes. Academic Press, New York (1969).
6. ROSE, J.: Molecular Complexes. Pergamon Press, Oxford (1967).
7. ANDREWS, L. J., KEEFER, R. M.: Molecular Complexes in Organic Chemistry. Holden—Day, San Francisco (1964).
8. NAKANISHI, K., OZASA, T., ASHITANI, K.: J. Phys. Chem. **75**, 963 (1971).
9. NAKANISHI, K., KITAJIMA, S.: J. Phys. Chem. **76**, 2470 (1972).
10. KOMMANDEUR, J., HALL, F. R.: J. Chem. Phys. **34**, 129 (1961).
11. MATSUNAGA, Y.: J. Chem. Phys. **42**, 1982 (1965).
12. BENTLEY, W. H., DRICKAMER, H. G.: J. Chem. Phys. **42**, 1573 (1965).
13. KAN, K., MATSUNAGA, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 2096 (1972).
14. KARVALY, B., ROSENBERG, B., PANT, H. C., KEMÉNY, G.: Biophysik **10**, 199 (1973).
15. BHOWMIK, B., JENDRASIÁK, G. L., ROSENBERG, B.: Nature **215**, 842 (1967).
16. ROSENBERG, B., BHOWMIK, B., HARDER, H. C., POSTOW, E.: J. Chem. Phys. **49**, 4108 (1968).
17. KARVALY, B., SZUNDI, I.: Congress of the Condensed Matter Division of EPS, Budapest (1974).
18. HEDVIG, P.: Elektromos vezetés és polarizáció műanyagokban. Műszaki Könyvkiadó (1969).
19. DANIEL, V.: Dielectric Relaxation. Academic Press, New York (1967).
20. HILL, E. et al.: Dielectric Properties and Molecular Behaviour. van Nostrand Reinhold Publ. Co. London (1969).
21. NAGY, K., KARVALY, B., SZUNDI, I.: MTA Biol. Oszt. Közl. **19**, (1976).
22. L. pl. (18)-ban.
23. POLLAK, M.: Phil. Mag. **23**, 519 (1971).
24. JONSCHER, A. K.: J. Non-Cryst. Solids **8—10**, 293 (1972).
25. TIEN, H. T., CARBONE, S., DAWIDOWICZ, E. A.: Nature **212**, 165 (1966).
26. KARVALY, B., SZUNDI, I., NAGY, K.: (előkészületben).