

IONIZÁLÓ SUGÁRZÁSOK ÁLTAL KRISTÁLYOS SZILÁRD TESTEKBEN KIVÁLTOTT FOLYAMATOK

TARJÁN IMRE:

(Orvosi Fizikai Intézet, Budapest)

Az atomi rend tipikus képviselői a kristályok. Ideális rend, tökéletes kristályrács azonban nincs a természetben. A rendtől (periodicitástól) való eltéréseket *rácshibáknak* (*defektusoknak*) nevezzük. Jelentőségükre az utóbbi évtizedek vizsgálatai derítettek fényt. A hibák lényegesen befolyásolják a testek számos makroszkópikus tulajdonságát, és ma már több iparág is felhasználja a hibákra vonatkozó ismereteket, egyes iparágak pedig ezekre az ismeretekre épülnek. pl. félvezető, lumineszcens anyagok, fotóanyagok előállítása.

A következőkben az ionizáló sugárzások által kristályos szilárd testekben kiváltott folyamatokkal foglalkozunk. Sugárzások hatására egyesfajta hibák felszaporodnak és új típusú hibák is keletkeznek. A kristályokon — mint viszonylag egyszerű és áttekinthető struktúrákon — nyert eredmények más objektumokkal kapcsolatban is érdekesek lehetnek, és különösen a primér jelenségek vonatkozásában a biológus is értékes információkat vagy munkájához termékeny gondolatokat kaphat.

Előbb áttekintést adunk a kristályokban mindenkor jelenlevő alapvető rácshibákról, majd pedig bemutatunk néhány hibatípust, amelyeket ionizáló sugárzások hoznak létre bizonyos kristályokban.

I. Az alapvető rácshibák két csoportra oszthatók: ponthibák és vonalhibák vagy diszlokációk. Mindegyik összefügghet szennyezésekkel, azaz kémiai hibákkal is. A hibák felhalmozódása felületi vagy térfogati hibákat hoz létre.

1. A *ponthibák* közé tartoznak az üres rácspontoknál (ún. hiányhelyeknél), továbbá a rácsközi térben (intersticiálisan) elhelyezkedő atomoknál vagy ionoknál fellépő hibák (1. ábra). Az előbbieket *vakanciáknak*, az utóbbiakat *intersticiumoknak* nevezzük. A ponthibák koncentrációja egy adott kristály esetén a hőmérséklettel nő. Az alábbi összefüggés szolgáltatja annak az esetnek valószínűségét (p), hogy egy rácspontnál hiba található:

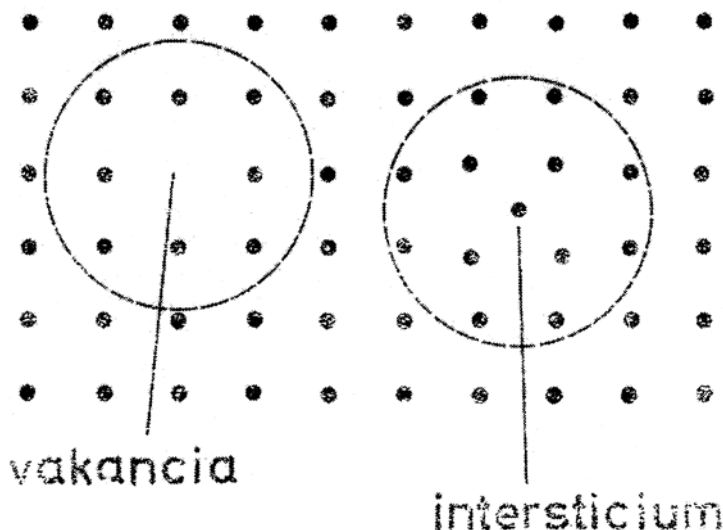
$$p \sim \exp(-W/kT),$$

ahol W a hiba keletkezéséhez szükséges energia, T az absz. hőmérséklet, k a Boltzmann-féle állandó. NaCl esetén pl. az olvadáspont közelében átlagosan kb. minden tízezredik rácsponton vakancia található.

A ponthibák közé soroljuk azokat a hibákat is, amelyeket szubsztitúciós, illetve intersticiális helyzetben levő egyes szennyező atomok hoznak létre.

A ponthibák kisebb-nagyobb torzulást idéznek elő a rácsban, amely több ráczállandónyi távolságra is kiterjedhet. Az 1. ábrán a körök éppen ezt jelölik.

A pont hibák a kristályban vándorolnak, diffundálnak. Az intersticium mozgására vonatkozólag kétféle elképzelés létezik. Az egyik szerint az intersticiális részecske egy szabályos rácspontban levő részecske helyét foglalja el, miközben ez kerül intersticiális helyzetbe. A hiba a folyamat többszöri ismétlődése



1. ábra. Ponthibák.

során vándorol tovább. A másik elképzelés szerint ugyanaz az intersticiális részecske kerül újabb és újabb intersticiális helyzetbe. Az intersticium mozgására vonatkozólag az aktivációs energia pl. réz esetén 0,2—0,6 eV. Ugyancsak egyszerűen képzelhető el a vakanciák vándorlása is. Ha pl. egy szomszédos részecske betölti az üres rácspontot, megürül a szomszédos rácspont, ami vakancia elmozdulását jelenti. A folyamat természetesen ismétlődhet.

Az elemi pont hibák vándorlásuk során összetett defektusokat képezhetnek, pl. két szomszédos vakancia vakanciapárt alkot, létrejöhetnek azonban nagyobb hibák is, amelyek vonal vagy felület mentén elhelyezkedő vakanciákból vagy intersticiumokból állnak. A vakancia-aggregátumok kis üregeket hoznak létre, amelyek térfogati hibáknak tekinthetők. A vakanciák és az intersticiumok egymással és más típusú hibákkal is kölcsönhatásba léphetnek: vakanciák és intersticiumok rekombináció folytán megsemmisítik egymást; szennyező atomok elfoghatnak intersticiumokat vagy vakanciákat stb. A pont hibáknak diszlokációkkal való kölcsönhatását később tárgyaljuk.

Az intersticiumot és ennek keletkezésekor visszamaradt vakanciát (a két pont hibát együtt) röviden *Frenkel-féle hibának* nevezzük. „Szoros csomagolású” kristályok esetén intersticiális helyzetben a részecskék csak alacsonyabb hőmérsékleteken figyelhetők meg. Az ilyen kristályokban magasabb hőmérsékleteken csak vakanciák észlelhetők. Ebben az esetben *Schottky-féle hibákról* beszélünk. Egy lehetséges képződési módjuk abban áll, hogy először a felületen keletkezik vakancia és ez diffúzió révén jut azután a kristály belsejébe. Ezüsthalogenidekben Frenkel-féle, alkálihalogenidekben Schottky-féle hibahelyek vannak.

A következőkben néhány példát említünk a pont hibáknak a kristályok tulajdonságaira gyakorolt szerepével kapcsolatban.

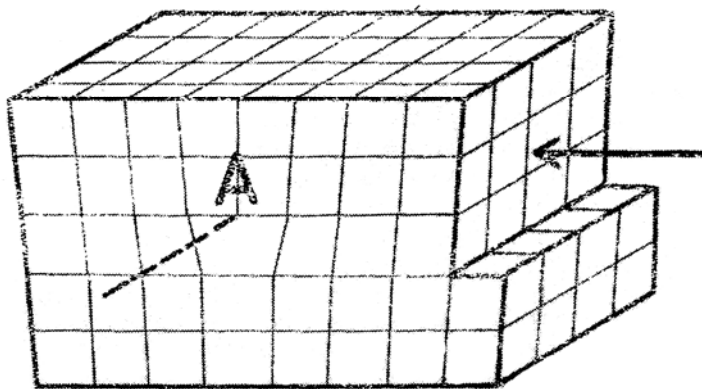
Vakanciák, illetve interstíciumok koncentrációjának megváltozása megváltoztatja a kristály sűrűségét. A pont hibák befolyásolják a kristályok rugalmas viselkedését. — A pont hibák a rácsrezgéseket (fononokat) szórják, ezért a termikus vezetőképességben csökkenést hoznak létre. — Fontos termikus effektus a következő. Hozzunk létre egy kristályban (pl. röntgensugárzással) nagy mennyiségben Frenkel-féle hibákat. Egy Frenkel-féle hiba képződéséhez néhány eV energia szükséges. Ha a kristályt megfelelő sebességgel felmelegítjük egy bizonyos hőmérséklet-tartományban, a fölösleges számban levő vakanciák és interstíciumok rekombinálnak, és a képződésükkor befektetett energia hő formájában felszabadul. A felszabadult hő látszólagos csökkenést hoz létre a kristály-példány hőkapacitásában.

Mint hogy a pont hibák környezetében a kristály belső elektromos erőtere helyileg megváltozik, a pont hibákon az elektronok szóródnak. A szóródás megnöveli pl. a fémek elektromos ellenállását. — A belső potenciál megváltozása a defektusoknál lokalizált elektronállapotokat hoz létre, ami főként a szigetelő és félvezető kristályok esetén számos konzekvenciával jár, pl. új abszorpciós sávok jelentkeznek, a kristály lumineszcens vagy fényelektromos tulajdonságokat mutat, megváltozik elektromos viselkedése, stb.

Külön kiemeljük, hogy ionkristályokban a vakanciák és interstíciumok mozgása ionvezetést hoz létre, ha a kristályt elektromos erőterbe helyezzük. Az ionáramot a kristályokban levő szennyezések jelentősen befolyásolhatják.

Egyéb tulajdonságok is érzékenyen reagálnak a pont hibákra, pl. a hibák szerepet játszanak a diffúziós folyamatokban, egyes fázisátalakulásokban stb.

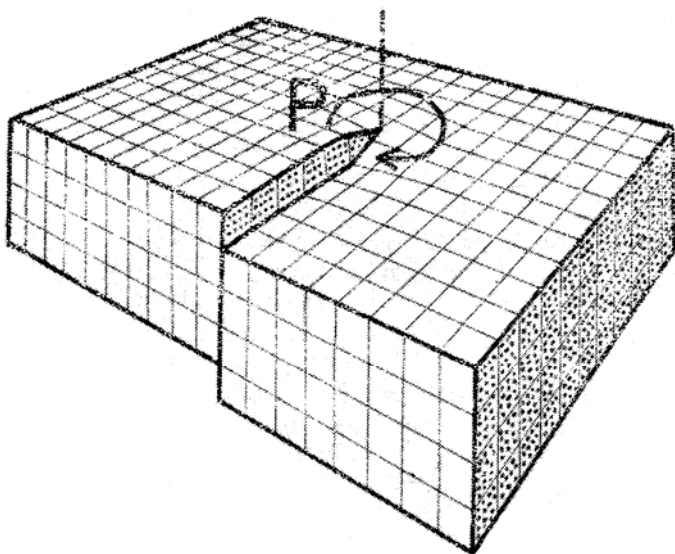
Frenkel- vagy Schottky-féle hibák a kristályokban az egyensúlyi koncentráción felüli mennyiségben is kelthetők. Egyik módszer a kristálynak megfelelő anyaggal való szennyezése. Ha pl. alkálifluorid kristályba kétértékű fém-szennyezést viszünk, ezek pozitív ionhiányokat (pozitív vakanciákat) hoznak létre. Egy másik módszer abban áll, hogy a kristályt magasabb hőmérsékletreől hirtelen hűtjük le alacsonyabb hőmérsékletre. Ezáltal mintegy befagyaszthatjuk a magasabb hőmérsékletre tartozó nagyobb hibakonzentrációt. Hibák kelthetők



2. ábra. Eldiszlokáció.

plasztikus deformálás révén, és hibák keletkeznek sugárzások hatására is, amire az előzőkben már utaltunk.

2. A *diszlokációk* vonal menti szabálytalanságoknak tekinthetők. Két alaptípust különböztetünk meg, az egyik az *éldiszlokáció*, a másik a *csavardiszlokáció*. Ha pl. a kristályt a 2. ábra szerint a nyíl irányában megnyomjuk, a rácscsíkok úgy mozdulnak el, hogy a kristály bizonyos helyén egy rácscsík mintegy beékelődve többletként jelentkezik (az ábrán az A-val jelölt sík). A rácsszerkezet lényegében csak a többletsík élének közelében egy vonal, az ún. diszlokációs vonal mentén torzul el. Ez a vonal reprezentálja az éldiszlokációt. Az ábrán a diszlokációs vonal a rajz síkjára merőlegesen, a szaggatott vonaldarab meghosszabbításában fekszik.



3. ábra. Csavardiszlokáció.

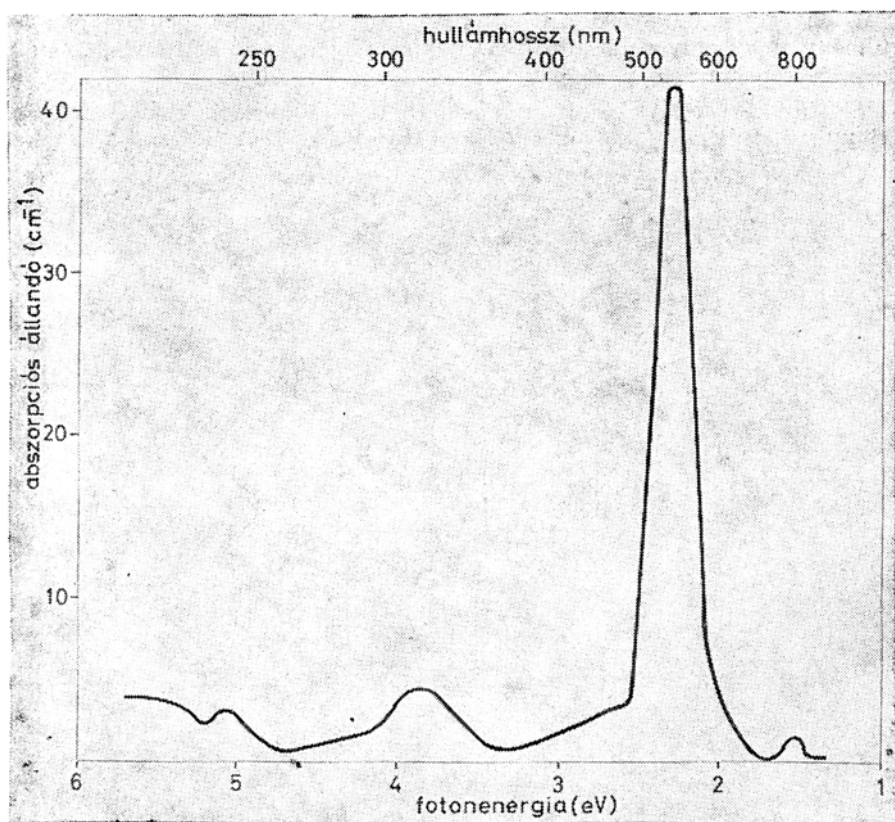
A 3. ábrán deformáció hatására keletkezett csavardiszlokációt szemléltetünk. A rácsszerkezetben a deformáció jelen esetben is egy vonal mentén lép fel (az ábrán vázolt esetben a függőleges vonaldarab meghosszabbításában), és ez reprezentálja a csavardiszlokációt. Ha a P pontból kiindulva a diszlokációs vonalat körüljárjuk, csavarvonal mentén haladunk.

A valóságban a két alaptípus ritkán fordul elő. Vegyük ugyanis tekintetbe, hogy a diszlokációk a kristályban elmozdulhatnak, és így kölcsönhatásba léphetnek egymással vagy ponthibákkal, amelyek ugyancsak vándorolni képesek. Így igen bonyolult helyzetek adódnak, amelyek állandó változáson mennek keresztül. Részletezés nélkül, néhány érdekességet említünk a ponthibák és diszlokációk kölcsönhatásával kapcsolatban. Pl. diszlokációk találkozásakor vakanciák vagy intersticiumok keletkezhetnek, azaz diszlokációk ponthibákat kelthetnek. A fordított jelenség is ismeretes, ugyanis vakanciák vagy intersticiumok csoportja a környezetet úgy deformálhatja, hogy abban diszlokációk jönnek létre.

II. A továbbiakban ionkristályokban, és pedig alkálihalogenid kristályokban ionizáló sugárzások által keltett hibahelyek természetéről, főbb tulajdonságairól és keletkezésük mechanizmusáról adunk rövid áttekintést. Az alkálihalogenidek a sugárhatások szempontjából jó modellanyagoknak bizonyultak: könnyen előállíthatók nagy egykristályok formájában, szerkezetük viszonylag egyszerű, a sugárzások hatására létrejött változások jól megfigyelhető módon jelentkeznek bennük, aránylag sokat tudunk róluk, és így kedvező lehetőség nyílik az újabb ismeretek mélyebb értelmezésére.

A legszembetűnőbb jelenség a szintelen alkálihalogenid kristályoknak sugárzás hatására végbemenő színeződése, pl. NaCl sárgára, KCl ibolyaszínűre, KBr kék stb. színeződik. A szín a sugárzás minőségétől (α -, β -, γ -, röntgensugárzás) nem függ lényegesen.

A színeződésre vonatkozólag az abszorpciós színekép nyújt részletes és pontos felvilágosítást. Példaként a KCl kristályt tárgyaljuk. A besugárzás előtt a kristály csak a távoli UV ($200 \mu\text{m}$ alatt) és az infravörös ($20 \mu\text{m}$ fölött) tartományban abszorbeál, a közbeeső tartományban átlátszó. Besugárzott kristály esetén éppen a közbeeső tartomány válik érdekessé. A 4. ábrán egy röntgenezett KCl kristály abszorpciós színeképét mutatjuk be a $200\text{--}800 \text{ m}\mu$ tartományban. Ezért a színeképet a sugárzás által keltett hibák, az ún. *színcentrumok*



4. ábra. Röntgenezett KCl-kristály abszorpciós színeképe

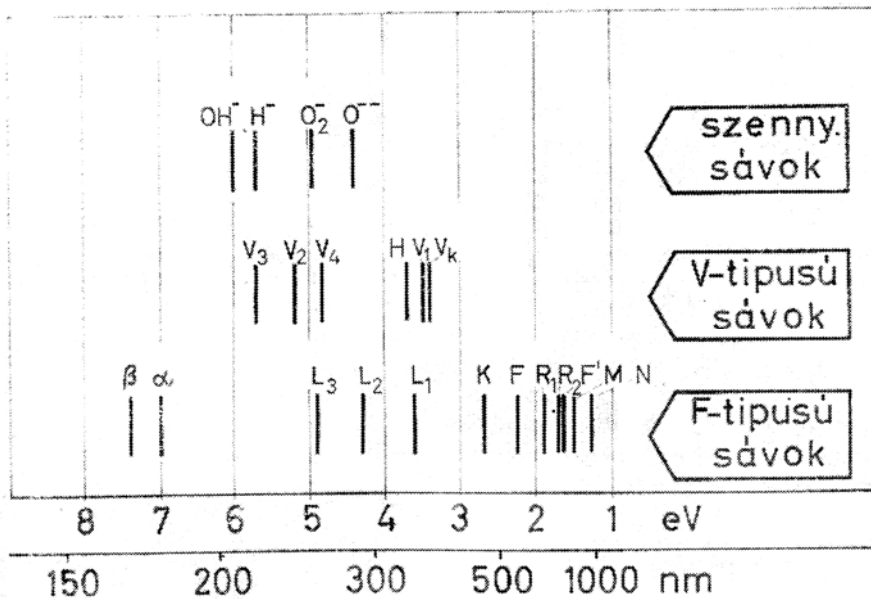
felelősek, amelyek a fényt másképpen nyelik el, mint azok a tartományok, amelyekben a sugárzás nem hozott létre változást. A színekép több sávból tevődik össze, amelyek többféle színcentrumtól származnak.

A 4. ábra szobahőmérsékleten röntgenezett kristály abszorpciós színeképét szemlélteti. A röntgenezés után a kristályt cseppfolyós nitrogén hőmérsékletére (kb. 100 °K) hűtöttük, és az abszorpciós színeképet ezen a hőmérsékleten vettük fel. Alacsonyabb hőmérsékleten ugyanis a sávok kevésbé fedik át egymást, és a színekép könnyebben analizálható. A színekép milyensége függ a hőmérséklettől, amelyen a röntgenezést végezzük, és megváltozik, ha a röntgenezés után a kristályt melegítjük. Ezek a jelenségek azzal függnek össze, hogy egyes centrumok csak elég alacsony hőmérsékleten (pl. 100 °K) stabilisak, mások viszont magasabb hőmérsékleten alakulnak ki. A színekép fényvel való megvilágítás hatására is megváltozik, egyes centrumok ugyanis fény hatására átalakulnak.

A színezett kristályok hosszabb-rövidebb idő alatt elszíntelenednek. Melegítés, fényvel való megvilágítás, deformálás hatására a színtelenedés gyorsul. Szobahőmérsékleten röntgenezett és sötétben tárolt kristály esetleg hónapok alatt sem színtelenedik el teljesen, erős megvilágítás hatására viszont, vagy magasabb hőmérsékleten (pl. NaCl esetén 180 °C felett) a színtelenedés percek alatt végbemehet.

Mind a színeződés sebességét és a színezhetőséget, mind pedig a színtelenedést lényegesen befolyásolja a színtelen kristály előléte, pontosabban az a körülmény, hogy milyen rácshibák vannak a besugárzandó kristályban, és mekkora ezek koncentrációja.

Jelenleg kb. 20 fajta centrumot ismerünk. A fontosabb abszorpciós sávok maximumainak helyét (a sávokat három csoportra osztva) és a sávok szimbólumait

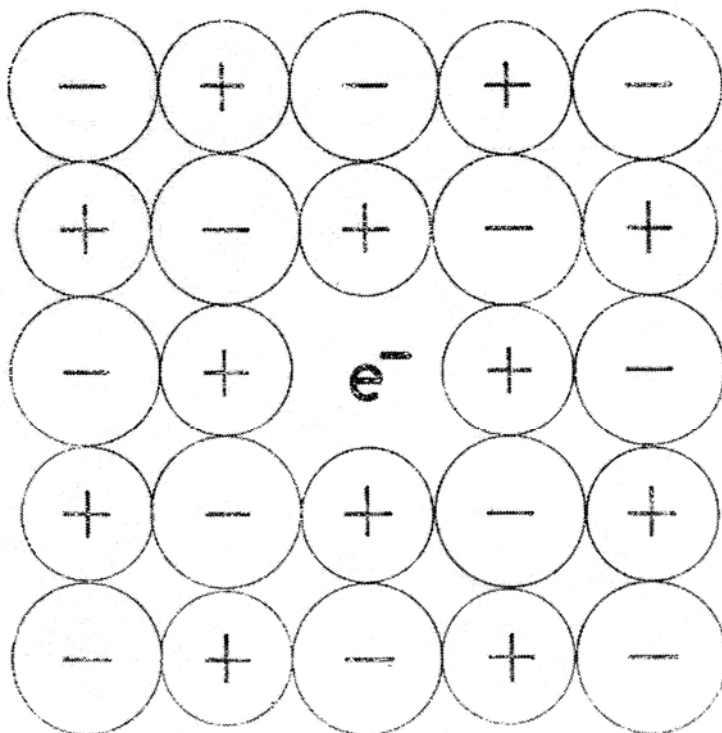


5. ábra. Röntgenezett KCl-kristályon jelentkező fontosabb abszorpciós sávok maximumainak helye.

mát az 5. ábra tünteti fel. A színcentrumok felosztásának alapját az a felismerés képezi, hogy sugárzás hatására egyes kötött elektronok szabaddá válnak, és a rácsközi térben vándorolva valamilyen hibánál (ahol az energetikai viszonyok kedvezőek) fogságba esnek. Nemcsak a szabaddá vált elektron, hanem a helyén létrejött *elektronlyuk*, másszóval *defektelektron* is képes vándorolni és alkalmas hibahelyen ez is elfogódhat. A defektelektron mozgását ugyancsak elektronmozgásként foghatjuk fel. A defektelektron ugyanis akkor mozdul el, amikor az elektronlyukba egy elektron átmerül valamely szomszédos iontól. A folyamat többször ismétlődhet, és így a lyukvándorlás elektronok lépésenként történő elmozdulásának tekinthető.

A színcentrumok egyik csoportjába azok a centrumok tartoznak, amelyek fogságba esett elektronokhoz tartoznak, ezek az ún. *F-típusú centrumok*, a másikba pedig azok, amelyek fogságba esett defektelektronokkal kapcsolatosak, ezeket *V-típusú centrumoknak* nevezzük. Az ábrán a legfelső sorban az ismeretebb szennyezésekkel összefüggő sávok helyét is jelöljük.

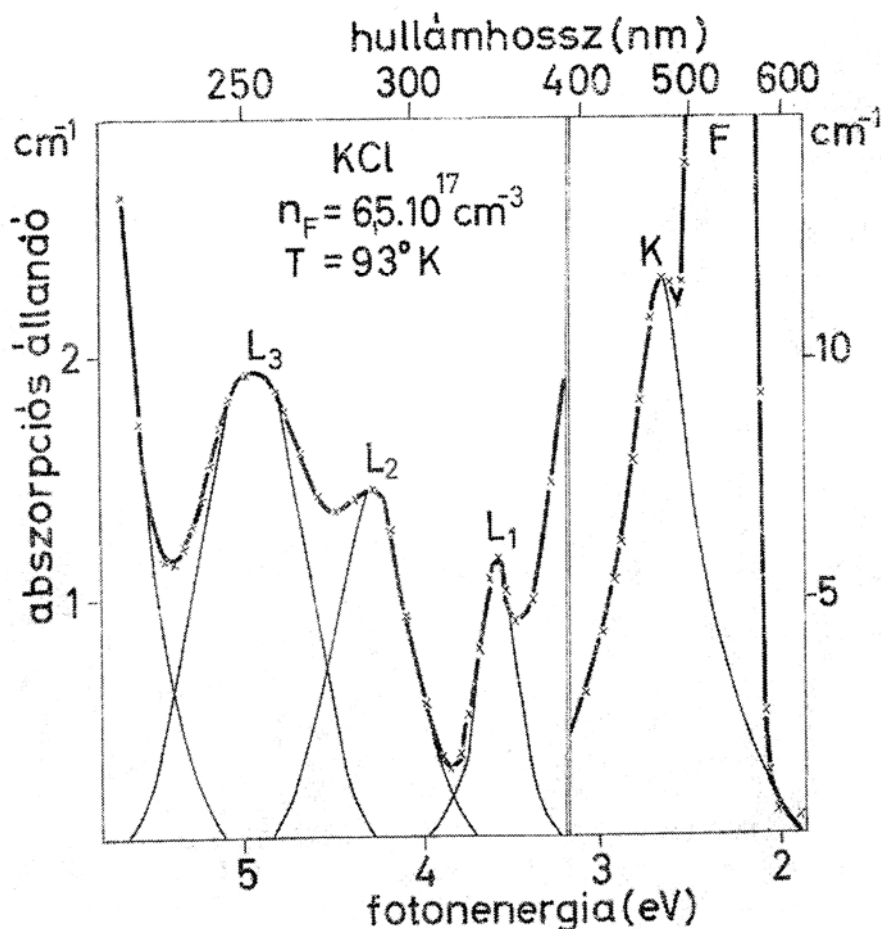
A színcentrumok természetének és képződésük folyamatának felderítése céljából az említett vizsgálatokon kívül más optikai megfigyeléseket, továbbá, elektromos, mágneses, stb. vizsgálatokat is végeztek. Mindezekre kedvező lehetőségek állnak fenn, mert pl. a színezett kristályokon az egyes sávokban való megvilágítás hatására dikroizmus, fotovezetés, optikai és termolumineszcencia stb. figyelhető meg. Értékes felvilágosítások nyerhetők az ionvezetőképességre, hővezetőképességre, dielektromos veszteségre, deformálhatóságra, sűrűsége vo-



6. ábra. F-centrum modellje

nátkozó mérésekből is. Az utóbbi időben igen eredményesen alkalmazták a mágneses spektroszkópiai módszereket, magnetooptikai eljárásokat, Mössbauer-féle effektust stb. Mindegyik vizsgálat más és más oldalról világítja meg a folyamatokat, és minél több a kapott információ, annál teljesebb és meggyőzőbb a szerzett ismeretanyag.

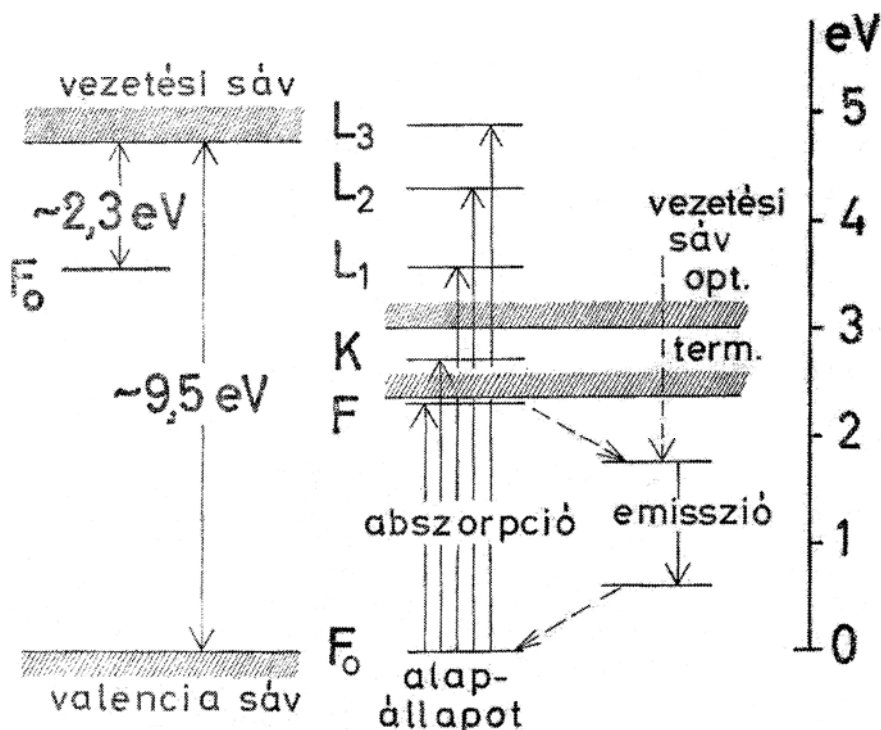
A legtöbbet vizsgált és legismertebb centrum az *F-centrum*. Az *F-centrum*ot egy halogén vakanciánál elfogott elektron hozza létre (6. ábra). A körök a halogén és alkáli ionokat jelölik. Közvetlenül belátható, hogy a halogén vakanciaelektron elfogására alkalmas hiba, hiszen itt negatív töltéshiány áll fenn, és az elfogott elektron éppen ezt a hiányt pótolja. Az *F-centrumok* felelősek a abszorpciós színeképpen az *F-*, *K-* és *L-sávok* (7. ábra) megjelenéséért. A 7. ábrán a vastag vonallal kihúzott görbe a mérési eredményt mutatja (a jobb oldalon kisebb léptéket alkalmazva), a vékony vonallal kihúzott görbék pedig az egyes sávokat, amelyeket a mért abszorpciós görbe felbontásával nyerünk. Ha a kristályt e sávok valamelyikében megvilágítjuk, megfelelő körülmények



7. ábra. *F-centrum*ból származó sávok *KCl* esetén.

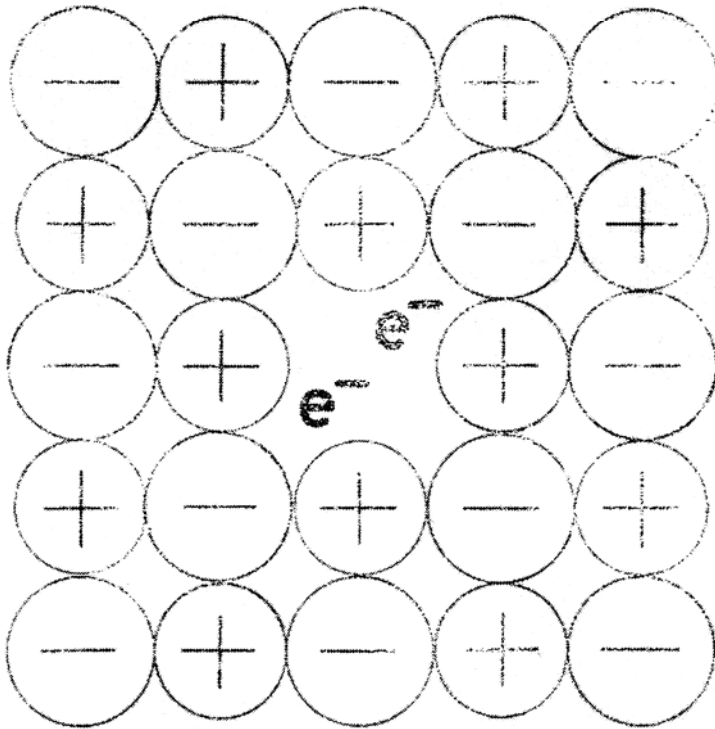
között, fotovezetés, valamint lumineszcencia is észlelhető. Az emittált fény az infravörös tartományba esik. Mindezek alapján az F-centrum energianívó-rendszerének elhelyezkedését a kristály elektronsávrendszerében a 8. ábra alapján képzelhetjük el. A baloldalon csak az F-centrum alapnívóját tüntettük fel (F_0), a teljes nívórendszert az ábra jobb oldalán láthatjuk. A fölfelé mutató nyilak az abszorpciós átmeneteket jelölik. Az F-sávot az alapnívóról az első gerjesztési nívóra, a K-sávot az alapnívóról a második gerjesztési nívóra való átmenet hozza létre, és így tovább. Az F-centrum a gerjesztéskor felvett energiát részben fonon-emisszió révén adja le, és az energiának csak tört része szabadul fel infravörös foton kibocsátása közben. A fonon-átmeneteket az ábra jobb oldalán lefelé mutató szaggatott nyilakkal, a foton-emissziót folyamatos nyilakkal jelöltük. Gerjesztéskor a rácskonfiguráció megváltozik, és ennek következtében a vezetési sáv alsó szélé lefelé tolódik. Az ábrán az eredeti helyzetéhez az „optikai”, a megváltozotthoz a „termikus” szót írtuk. Jól látható az ábrán az is, hogy az F-nívó csak igen kevéssel fekszik a megváltozott vezetési sáv alatt, ami a tapasztalattal egyezésben azt jelenti, hogy a nem túl alacsony hőmérsékleten az F-nívóra gerjesztett elektronok termikus úton is a vezetési sávba juthatnak, tehát nem túl alacsony hőmérsékleten az F-sávban való megvilágítás is fotovezetést eredményez.

Az említett F-centrum-modell helyességét a mágneses rezonancia spektroszkópiai vizsgálatok igazolták meggyőzően. A szintelen alkálihalogenid kristály diamágneses, ha azonban F-centrumokat tartalmaz, paramágnesessé vá-



8. ábra. F-centrum energianívóinak rendszere.

lik. Ez a tény összhangban van azzal, hogy az F-centrum egyetlen elektront tartalmaz. A mágneses rezonancia spektroszkópia felvilágosítást ad az elektron-rács csatolásra, azaz arra vonatkozólag, hogy miként kapcsolódik az F-centrum elektronja a környező ionokhoz. E vizsgálatok alapján mondhatjuk, hogy az F-centrum elektronja igen nagy valószínűséggel a vakanciában tartózkodik, és csak kisebb valószínűséggel található a vakanciával határos alkáli-ionok valamelyikénél és még kisebb valószínűséggel a távolabbi szomszédoknál. KBr esetén pl. a vakanciában való tartózkodás valószínűsége 0,7; a hat szomszédos alkáli-ionnál összesen 0,24; a távolabbi szomszédoknál pedig összesen kb. 0,06. A tartózkodási valószínűség nem mutat irányfüggést, tehát az F-centrum gömb-szimmetrikus.

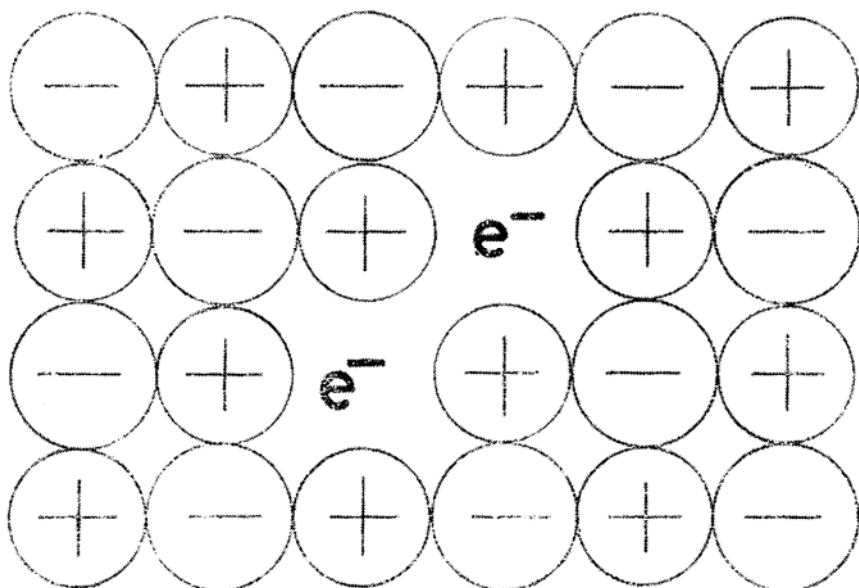


9. ábra. F⁻-centrum modellje

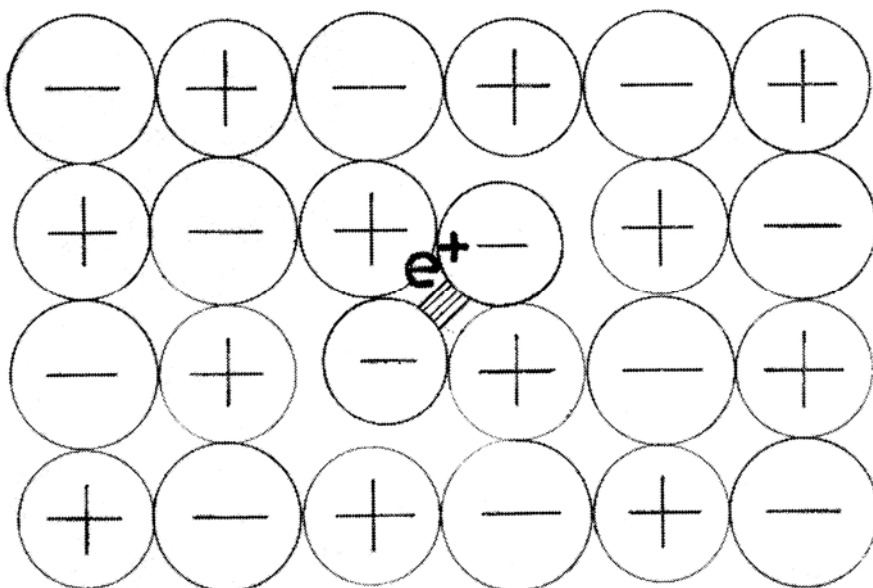
Egy érdekes, ugyancsak F-típusú centrum az F[']-centrum, amely az F[']-sávot hozza létre. Az F[']-centrum egy halogén vakanciánál fogásba esett két elektronnal modellizálható. A második elektron nyilván lazábban kötődik a hibához, ezért van az, hogy az F[']-centrum kevésbé stabilis, mint a F-centrum, és a legtöbb kristály esetén az F[']-sáv csak jóval a szobahőmérséklet alatt figyelhető meg.

A többi F-típusú centrum összetett centrum, és pedig F-centrumok társulása folytán jön létre. Viszonylag egyszerű az M-centrum, amely két asszociált F-centrumnak tekinthető (10. ábra). Az M-centrum nem szimmetrikus, amit jól igazolnak a polarizált fényvel végzett abszorpciós és lumineszcencia-vizs-

gálatok, valamint a mágneses rezonancia spektroszkópiai megfigyelések. Kevésbé tisztázott a többi F-típusú centrum szerkezete. Nagyon valószínű azonban, hogy az *R-centrumok* három F-centrum társulása révén jönnek létre.



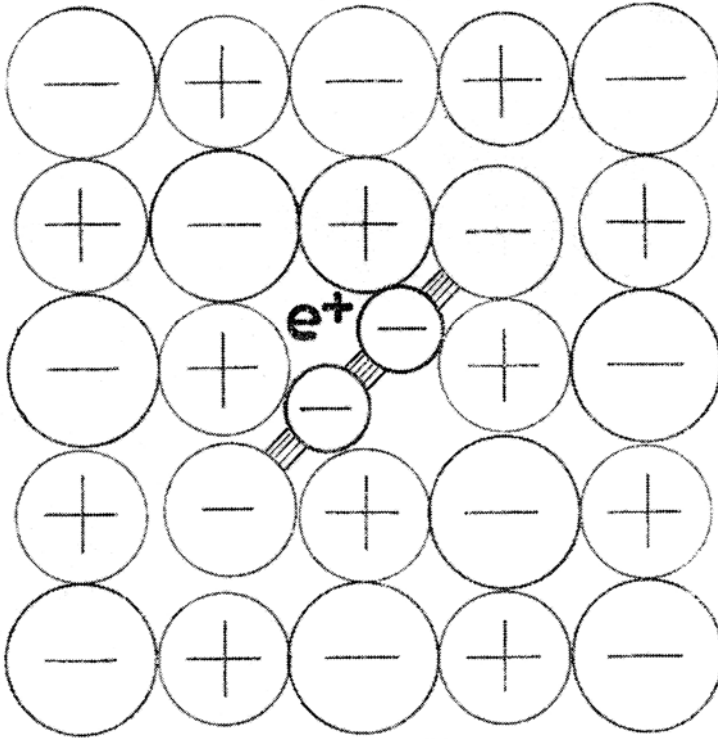
10. ábra. M-centrum modellje.



11. ábra. V_k -centrum modellje.

Ismeretesek olyan centrumok is, amelyeket nagyszámú asszociált F-centrum képez. Ilyen, ún. *kolloid-centrumoknak* nagy dózisok hatására történő felszaporodása okozza pl. a NaCl kékre való átszíneződését.

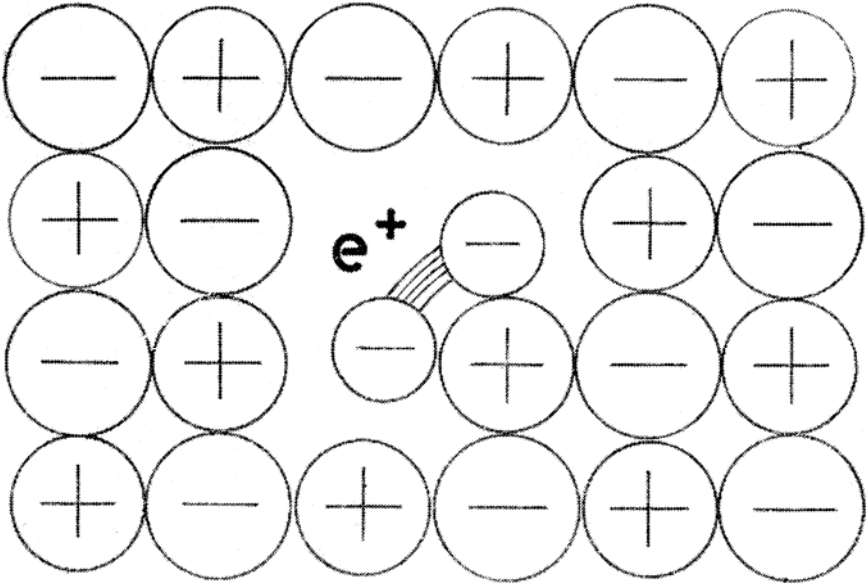
A V-típusú centrumok közül a legegyszerűbbek csak alacsony hőmérsékleten stabilisak. Ilyen pl. az ún. *V_K-centrum*, amely egy halogén ionnál fogságba esett defektelektronnal modellizálható (11. ábra). Az elektronlyuk a tapasztalat szerint nem egy halogén-ionnál, hanem két szomszédos halogén-ionnál tartózkodik, éspedig a kettőnél egyenlő valószínűséggel. Az elektronlyuk a rácsban pozitív töltéstöbbletként jelentkezik (ezért jelezzük a jelenlétét e^+ szimbólummal), és a két szomszédos halogén-iont mintegy egymáshoz kapcsolja. A kapcsolódást az ábrán egymáshoz közelebb rajzolt és vonalakkal összekötött körökkel szemléltettük. A defektelektron jelenléte miatt a halogénionok csökkent méretűek, ezért szimbolizáltuk őket kisebb körökkel.



12. ábra. H-centrum modellje.

Egy másik V-típusú centrum a *H-centrum*, amely intersticiális halogénionnál fogságba esett defektelektronnal modellizálható (12. ábra). Itt a defektelektron négy, átlósan elhelyezkedő halogén-ionnál tartózkodik.

Arra is gondolhatunk, hogy mindegyik F-típusú centrumnak megvan a V-típusú megfelelője. Az ún. *V_F-centrum* valóban olyan centrum, amelyet egy alkáli vakanciánál fogságba esett defektelektron hoz létre, a *V_F-centrum* tehát az F-centrum V-típusú megfelelőjének tekinthető (13. ábra). Ez a megállapítás azonban csak közelítőleg fedi a valóságot, a mágneses spektroszkópiai vizs-



13. ábra. V_F -centrum modellje.

gálatok szerint ugyanis teljes megfelelés nem áll fenn. Az F és V_F -centrumok között pl. lényeges különbség mutatkozik a szimmetriaviszonyokban. Az F-centrum gömbszimmetrikus, a V_F nem az. Több V-típusú centrum szerkezetét még nem ismerjük, valószínű, hogy egyesek szennyezésekkel függnek össze. Az előzőkben ismertetett centrumok létezése — mint említettük — bizonyítottan tekinthető, és ez az első eset, amikor közvetlenül ki lehetett mutatni ionkristályok esetén defektelektron kötődését reguláris rácshelyen vagy intersticiálisan elhelyezkedett negatív ionnál. Ilyen helyzet nyilván szobahőmérsékleten is létrejön, csak ilyenkor rövid az élettartama.

Eddig a már kialakult színcentrumok tulajdonságairól volt szó. A következőkben a *színcentrumok képződésének mechanizmusával* foglalkozunk. Az érdeklődés e téren is elsősorban az F-centrumokkal kapcsolatban jelentkezett, de még itt is sok a tisztázatlan kérdés.

Az elnyelt sugárzás a kristályban — mint már említettük, — elektron-defektelektron-párokat hoz létre. Alkálihalogénidek esetében gyakorlatilag mindig a negatív halogén-ionról válik le elektron, ami azt jelenti, hogy primer aktusban a defektelektron is a halogén-ionnál jelentkezik. Ha a gerjesztési energia elég nagy, az elektron elszakad a defektelektrontól és egyik a másiktól függetlenül diffundál a rácspan, míg nem jön létre rekombináció, amely természetesen energiefelzabarádással jár. Ha viszont a gerjesztési energia egy bizonyos érték alatt marad, az elektron és defektelektron nem szakad el egymástól, és az elektron-defektelektron-pár együtt vándorol a kristályban. Az egymást kötve tartó elektron-defektelektron-párt *excitonnak* (gerjesztési részecskének) nevezzük. A hidrogénatomban egy elektron protonhoz, az excitron esetén defektelektronhoz, ill. a kettő egymáshoz kötődik. Miként a hidrogénatom, úgy az exciton is csak diszkrét energiaállapotokban létezhet. Az exciton a rácstól energiát vehet fel, és a rácspanak energiát adhat le. Ha az excitron

energiáját leadja, megsemmisül. Ha a ráctól felvett energia elég nagy, az exciton elektronra és defektelektronra esik szét, amelyek a továbbiakban már egymástól függetlenül mozognak tovább. Erről az esetről az előzőkben már volt szó.

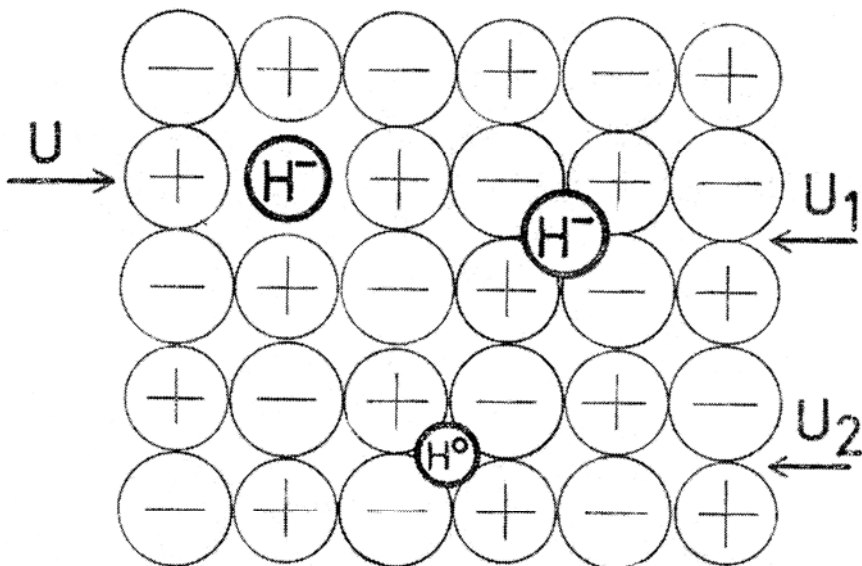
Színcentrumok képződéséhez vakanciákra is szükség van. Vakanciák mindig rendelkezésre állnak (magányosak, párok, csoportok), de mint a tapasztalat mutatja, sugárzás hatására keletkeznek is. F. Seitz szerint F-centrumok, illetve F-típusú centrumok képződnek, ha elektronok fogságba esnek halogén vakanciáknál és V-típusú centrumok, ha defektelektronok fogódnak el alkáli vakanciáknál. Különösen kedvezőek a feltételek a fogságba esésre magányos vakanciáknál, hiszen így áll helyre a kristályban az elektromos semlegesség. A színezés kezdeti szakaszában a centrumok képződésében elsősorban a meglévő magányos vakanciák játszanak szerepet, később pedig egyre inkább azok, amelyek a sugárzás hatására jönnek létre. F. Seitz szerint magányos vakanciák képződésénél fontos szerepet játszanak a vakanciapárok és csoportok mellett a diszlokációk, pontosabban ezek találkozásakor keletkezett ún. diszlokációs lépcsők. Ha ugyanis az excitonok vándorlásuk közben diszlokációkkal találkoznak (diszlokációs lépcsőkhöz vándorolnak), e helyeken fogságba esnek és energiájukat leadják. (Az excitonok általában könnyen elfogódnak rácshibáknál.) A leadott energia a rácsrezgéseket helyileg felfokozza (fonon-emisszió), mintegy a hőmérsékletet helyileg megemeli. Ez a „termikus csúcs” elegendő ahhoz, hogy a hibát, pl. a diszlokációs lépcsőt határoló ionok elmozduljanak és a hibáról vakanciák szakadjanak le. A leszakadt vakanciák részben még a folyamatot elindító exciton, részben pedig újabb excitonok hatására keletkezési helyüktől elvándorolnak. A színcentrumok képződéséhez tehát a szükséges feltételek fennállanak: magányos vakanciák, elektronok és defektelektronok egyaránt. A színezés kezdeti szakaszán, amikor a színcentrumok képződésében főként a meglévő vakanciák vesznek részt, kevesebb energia szükséges egyetlen F-centrum keltésére, mint később, amikor a vakanciák keltése is energiát emészt fel. NaCl esetén egy F-centrum keltéséhez 40–200 eV energia szükséges.

J. H. O. Varley, F. Seitztől eltérő mechanizmusra tesz javaslatot, különös tekintettel az alacsony hőmérsékleten végbemenő folyamatokra. Szerinte a sugárzás negatív halogén-ionokat, pl. Cl^- -ionokat közvetlenül ionizál, sőt azt is lehetségesnek tartja, hogy kétszeres ionizáció következtében pozitív halogén ionok, tehát pl. Cl^+ -ionok keletkeznek. (A kétszeres ionizáció kb. tízszer kisebb valószínűséggel következik be, mint az egyszeres.) A pozitív halogén-ionok helyzetét a velük szomszédos pozitív alkáli-ionok instabilissá teszik, és így a viszonylag kisméretű pozitív halogén-ionok a szomszédok által kifejtett tisztító erő hatására könnyen kerülnek intersticiális helyzetbe. Itt egy, esetleg két elektront véve föl, csakhamar stabilisabb halogén-atomokká, illetve negatív halogén-ionokká alakulnak át. Intersticiális halogén-atomok és intersticiális halogén-ionok keletkezését a kísérletek alátámasztják (l. a H^- és a V-centrumokat). Az F-centrumok kialakulását ezek után már könnyű elképzelni, ha feltételezzük, hogy a keletkezett negatív ionhiányoknál elektronok esnek fogságba.

A probléma nincs lezárva, valószínűleg mindkét feltételezett mechanizmus tartalmaz igazságot.

Tekintsük át röviden a szennyezések szerepét is. Főként az egy- és kétértékű pozitív és negatív ionos szennyezéseket vizsgálták. Ezek a szintelen kristályrácsba általában alkáli, illetve halogén-iont helyettesítve épülnek be, pl. a H^- -ion vagy az OH^- -ion halogén-iont, a Ca^{++} -ion alkáli-iont helyettesít.

Az egyértékűeknél a semlegesség a szubsztitúciós beépülés következtében biztosítva van. A kétértékű ionok esetén az elektromos semlegesség biztosításához még megfelelő vakancia jelenléte is szükséges, amely esetleg a szennyező ionhoz társul, pl. a Ca^{++} -ionhoz egy alkáli vakancia asszociálódik. Ha a szennyezések elég nagy koncentrációban vannak jelen, az abszorpciós színekben jól megfigyelhető sávokat hoznak létre.



14. ábra. U-centrumok modellje.

A szennyezést tartalmazó hibahelyek sugárzás hatására vakanciaforrásként szerepelhetnek, továbbá mint donorok vagy akceptorok viselkednek. Mindezek következtében sugárhatásokban fontos szerepet visznek. Igen feltűnő jelenség pl. az, hogy az OH^- -centrumokat vagy a Ca^{++} -ionokat tartalmazó kristályok könnyen színeződnek. A mechanizmus a legtöbb esetben még kevésbé tisztázott. Viszonylag elég sokat tudunk az alkálihidrid molekulákkal szennyezett kristályokról. Ha pl. KBr-hoz kálium-hidridet adunk, egyes halogén-ionok helyére H^- -ionok épülnek be. (14. ábra.), ún. U-centrumok képződnek, amelyek 5,5 eV-nál az U-sávot hozzák létre. Besugárzás hatására az U-centrumok átalakulnak. Ismeretes pl. az a folyamat, amelynek eredményeként a H^- -ion intersticiális helyzetbe kerül, U_1 -centrumot hoz létre (14. ábra), és visszahagy egy halogén vakanciát. Az is ismeretes, hogy a H^- -ion elektronjától megszabadulva, mint halogén-atom foglal helyet intersticiális helyzetben (U_2 -centrum, l. a 14. ábrát), és az elektron a visszahagyott halogén vakanciában fogságba esve F-centrumot hoz létre. Az intersticiális halogén atomok igen mozgékonyak, és megfelelő körülmények között halogén molekulákat képeznek.

Végezetül visszatérünk néhány sorban a bevezetőben mondottakra: a szilárdtest-fizikai kutatások termékenyítő hatást gyakorolhatnak a biológiai struktúrákban végbemenő folyamatok vizsgálatára, nemcsak a kutatási módszerek alkalmazását, hanem a finomabb folyamatok értelmezését illetően is. Kevésbé

ismeretesek eddig pl. olyan vizsgálatok, amelyek a hibaképzés lehetőségeivel és konzekvenciáival foglalkoztak, pedig feltételezhetjük, hogy az óriásmolekulákban, pl. a DNS-molekulákban is, léteznek termikus eredetű ponthibák, vagy képződhetnek kémiai hibák. A molekulák különböző helyein a hibaképződés valószínűsége más és más. Ahol a kötés lazább, ott nagyobb, ahol erősebb, ott kisebb valószínűséggel keletkeznek hibák. Ezek lehetnek egyszerűek és összetettek. Szerepet játszhatnak pl. a nukleotida-bázisok átalakulásában, addíciók, deléciók keletkezésében, a bázisok szekvenciájának megváltozásában. A hidrogénkötés laza kötés, közelítő becslés szerint, ha 0,2 eV kötési energiával számolunk; átlagosan kevesebb, mint minden kétezredik hidrogénkötés hibásnak tekinthető. A bázisokon belül kisebb a hibaképződés lehetősége. Persze a hibák képződése és eltűnése a környezettel való kölcsönhatásban megy végbe. Ezen elképzelés szerint tehát hibák mindig vannak, nemcsak fény, ionizáló sugárzás, hanem egyéb ágens következtében is keletkeznek. Natív állapotban azonban mindazok az atomok, atomcsoportok, amelyek a példaként felhozott DNS-molekulákat felépítik, a molekulák környezetében is megtalálhatók, és így mindig megfelelő atom, atomcsoport kerülhet a megfelelő helyre. Azt is mondhatjuk, hogy natív állapotban gyakorlatilag csak cserélődések történnek és a molekulák idő-átlagban tekintve teljesek, tökéletesek. Ilyen körülmények között a hibák képződése és eltűnése, bár ezek állandóan végbemenő folyamatok, az életfolyamatokat nem befolyásolják. Ebben az elképzelésben a hibás hidrogénkötés azért nem idézi elő a helixek letekeredését, mert előbb áll helyre a kötés, mielőtt a szétválás folytatódna.

Más a helyzet, ha megváltozik a molekulák környezete, pl. a koncentrációviszonyok, vagy a környezetben idegen atomok is vannak. Ilyen esetben a visszaépülési valószínűség csökkenése, vagy idegen részecskék beépülése következtében a molekula kisebb-nagyobb mértékben átalakulhat, szélső esetben denaturálódhat.

A szokásos körülményektől eltérő helyzet áll elő akkor is, ha a molekulákat sugárzás éri. Ilyenkor kis térfogaton belül sok hiba jön létre, az elektronszerkezetben is keletkeznek zavarok, amelyek a molekulában tovaterjednek. Tekintetbe véve, hogy a milióben is változások mennek végbe, a molekula könnyen szenvedhet irreverzibilis átrendeződést.

Nagyobb sérülés termikus rezgések hatására is bekövetkezhet, de ennek valószínűsége kicsiny. Lehetséges azonban, hogy azok a sérülések, amelyeket a kozmikus sugárzásnak tulajdonítunk, részben termikus eredetű hibák véletlen felhalmozódása következtében jönnek létre.

Mindazt, amit biológiai vonatkozásban mondtunk, a szabadjára eresztett fantázia játékanak kell tekinteni, csupán a hibák szerepére akartunk utalni egyes folyamatok kiváltásában.