

DIELEKTROMOS VIZSGÁLATOK LIPID KOMPLEXEKEN

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

NAGY KÁROLY

tudományos munkatárs

MTA

SZEGEDI BIOLÓGIAI KÖZPONTJA, BIOFIZIKAI INTÉZET

1977

B1413



TARTALOM

	oldal
1. BEVEZETÉS	5
2. LIPIDEK ELEKTROMOS TULAJDONSÁGAI	
Irodalmi áttekintés	12
3. DIELEKTRIKUMOK ELMÉLETE	
3.1. Általános áttekintés	25
3.2. A komplex dielektromos tényező	28
3.3. A dielektromos relaxáció Debye-egyenletei ..	30
3.4. A dielektromos relaxáció molekuláris elmélete	35
3.5. A frekvencia és a hőmérséklet felcserél- hetősége relaxációs folyamatokban	39
4. DIELEKTROMOS MÉRÉSEK LIPID KOMPLEXEKEN	
4.1. Kísérleti anyagok, mintakészítés	41
4.2. A mérőberendezés	45
4.3. A mérési eredmények ismertetése	49
4.4. A mérési eredmények értelmezése	58
5. ÖSSZEFOGLALÁS	75
6. FÜGGELÉK	
6.1. Dielektrikumok helyettesítő körei	78
6.2. Heterogén dielektrikumok Maxwell-Wagner elmélete	80
7. IRODALOM	84



A DOLGOZATBAN HASZNÁLT JELÖLÉSEK

C	kapacitás
C_0	légkapacitás
$\vec{D}$	elektromos eltolódás-vektor
$\vec{E}$	elektromos térerősség-vektor
ΔE	aktiválási energia
e	az elektron töltése
H	entalpia
h	Planck-állandó
I	áramerősség
j	imaginárius egység
k	Boltzmann-állandó
k_s	sebességi állandó
M	elektromos dipólusmomentum
m_e	az elektron nyugalmi tömege
N	részecskeszám, koncentráció
$\vec{P}$	dielektromos polarizáció-vektor
q	elektromos töltés
R	ohmikus ellenállás
S	entrópia
t	idő
T	hőmérséklet
U	feszültség
$\vec{Z}$	impedancia-vektor

δ	dielektromos veszteségi szög
ϵ^*	komplex dielektromos állandó
ϵ'	a dielektromos állandó valós része
ϵ''	a dielektromos állandó képzetes része
ϵ_0	sztatikus dielektromos állandó
ϵ_∞	dielektromos állandó végtelen frekvencián
κ	váltóáramú vezetőképeség
μ	mozgékonyosság
ν	frekvencia
σ	egyenáramú vezetőképeség
τ	relaxációs idő
φ	fáziskülönbség
ω	körfrekvencia

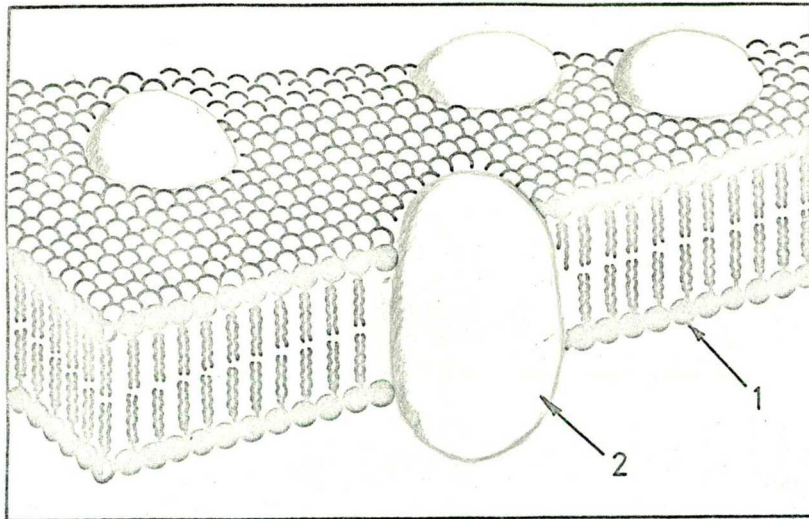
BEVEZETÉS

A biofizikai kutatások egyik fő területe az élő szervezetben lejátszódó legkülönbözőbb bioelektromos folyamatok /pl.: membránpotenciál, ingerelhetőség, ingerületterjedés, stb./ mechanizmusának tisztázása. A biofizikának ez a fejezete évszázadokra nyúlik vissza, hiszen Galvani 1789-ben tett felismerésével vette kezdetét, rohamos fejlődése azonban csupán mintegy három évtizede indult meg. A biofizika ezen bioelektro-
nikának is nevezett ágának a jelentőségét Szent-Györgyi "Bioelectronics" című könyvében, ha kissé túlhangsúlyozottan is, így fogalmazta meg: "... az élő sejt lényegében egy olyan elektromos berendezés,... amelynek üzemanyaga az elektron, vagy pontosabban az az energia, amelyet az elektron a fotoszintézis során a fotontól nyer, s ezt az energiát az elektron fokozatosan leadja, miközben áthalad az egész celluláris gépezeten."

A kutatók érdeklődése először a kétségtelenül könnyebben felismerhető ionikus folyamatokra irányult. Részletesen vizsgálták ionok membránokon keresztüli transzportját. Kimutatták, hogy az élő szervezetek csaknem valamennyi membránja tartósan, vagy időlegesen ionszelctív. A tiszta lipid membránok /mesterséges membránok/ viszont nem engednek át számottevő mértékben

ionokat, töltéstranszportjukat elektronok biztosíthatják. A kísérleti eredmények arra engednek következtetni, hogy biomembránokban a két folyamat talán nem is választható szét kategorikusan, az ionikus folyamatokat elektronikusok előzhetik meg, befolyásolhatják, kapcsolhatják. E két különböző folyamat fizikai alapjai és a közöttük levő kapcsolat azonban koránsem tisztázott, elsősorban azért, mert a membránok elektronikus tulajdonságai nem teljesen ismertek.

A biomembránok nagy részének alapvető struktúrája megegyezik: vázuk egy lipid kettős réteg, amelyben



1. ábra. A biomembránok vázlatos szerkezete
/1: lipid kettős réteg, 2: makromolekulák/

a lipid molekulák úgy helyezkednek el, hogy hidrofíli részeik a membránból kifelé néznek, hidrofób láncuk pedig a membránban egymással szembe helyezkednek el

/1. ábra/. Ebbe a vázba különféle makromolekulák épülnek be, amelyek a membránt az egyes speciális folyamatok ellátására alkalmassá teszik. Ez a beépülés nem kizárólag additív jellegű, az egyes makromolekulák többé-kevésbé kölcsönhatásba lépnek a lipid molekulákkal, komplexeket képezve. A lipidek hidrofíl részét a membránok felületén orientáltan elhelyezkedő vízmolekulákból álló vízréteg fedi. /Ennek a rendezett vízrétegnek a vastagsága bizonyos körülmények között 1 mikront is elérhet [9]./ E struktúrált vízréteg elektromos tulajdonságai /akárcsak más fizikai jellemzői, mint pl. hővezetési, hőtágulási együthatója, fagyáspontja, gőznyomása, diffúziós sajátságai, stb./ erősen eltérnek a "bulk" víz tulajdonságaitól, amint erre vékony vízrétegeken végzett elektromos mérésekből következtetni lehet [39]. A rendezett vízréteg minden bizonnyal befolyásolja a membránon keresztüli töltéstranszportot - erről szintén keveset tudunk. Az élő membránok elektromos tulajdonságainak kísérletes vizsgálata igen körülményes, sőt bizonyos méréseket nem lehet rajtuk elvégezni. A problémát elsősorban a méretviszonyok okozzák. A membrán belső oldalára helyezett elektród /általában tömény káliumkloridot tartalmazó üveg elektród/ nemcsak mechanikailag sérti meg a membránt, hanem az elektródból kioldódó sók nagyságrendi változást okozhatnak a korábbi koncentráció viszonyokban, így jelentősen befolyásolják a

membrán elektromos tulajdonságait. Ezért a mérések egy, a korábbi viszonyokhoz képest megváltozott membránon történnek, amelyekből csak korlátozott érvényű következtetések vonhatók le a sértetlen membránra. Egy másik kísérleti nehézséget jelent, hogy ha az élő membrán valamely paraméterét változtatjuk, ez több más paraméter megváltozását vonja maga után. Így nagyon nehéz egyértelmű kapcsolatot létesíteni a megváltozott kísérleti eredmények és a megváltoztatott paraméterek között. A kísérleti nehézségek arra késztették a kutatókat, hogy egy olyan mesterséges rendszert hozzanak létre, amelynek szerkezete egyes lényeges vonatkozásokban megegyezik a biológiai membránok szerkezetével és egzaktabb fizikai mérésekre is alkalmas. Mueller és munkatársai [38] 1962-ben közölték az első sikeres kísérletet: olyan kettős /bimolekuláris/ lipid réteget alakítottak ki két vizes fázis között, amely több órán át stabil volt, vastagsága pedig gyakorlatilag megegyezett a biológiai membránok vastagságával /60-100 Å/. A modellt - annak molekuláris szerkezetére utalva - bimolekuláris lipid membránnak /BLM/ nevezik. A BLM egzakt elektromos mérésekre akkor alkalmas, ha egy olyan jól szigetelő falon /pl. teflonon/ levő lyukon készítik, amely két vizes fázist választ el. A két vizes oldatba helyezett elektródon keresztül vizsgálhatjuk a BLM elektromos tulajdonságait. A BLM-ek elektromos vezetőképessége és vezetésének aktiválási energiája,

ionpermeabilitása - megfelelő adalékanyagok hozzáadása esetén - jól megegyezik a biológiai membránok jellemzőivel. A BLM rendszer lehetőséget ad arra, hogy egyszerre csak egy paramétert /ionkoncentrációt, hőmérsékletet, pH-t, adalékanyagok koncentrációját, stb./ változtassuk, és így reprodukálható mérési eredményekhez jussunk.

A bimolekuláris lipid membrán méréstechnikai előnyeivel szemben szólnunk kell hátrányairól is. Bizonyos fürdetőoldat koncentrációknál a BLM rövid élettartamú, vagy el sem készíthető, vagy nem lesz a membrán bimolekuláris. Az egyes membrántulajdonságok szűk hőmérséklettartományban vizsgálhatók, "szélsőségesen" alacsony vagy magas hőmérsékleten /10°C alatt és 40°C felett/ a BLM-ek élettartama rövid, lecsökken a stabilitásuk, így bizonyos mérések elvégzését lehetetlenné teszik. A kísérleti nehézségek váltották ki azt a mérész gondolatot, hogy szilárd lipid mintákon is végezzenek elektromos méréseket, amelyek talán információkat adnak a BLM egyes elektromos tulajdonságairól is. Rosenberg [41] és Karvaly [25] részletesen foglalkoztak ezzel a kérdéssel /ld. 2.fejezet/, és eredményeik szerint bizonyos körülmények között a szilárd, kristályos lipid mintákban és BLM-ekben a töltéshordozók mozgása és generálódása minőségileg azonos lehet. Ezek szerint szilárd, kristályos lipid mintákon végzett mérések eredményei alapján következtetések vonhatók le a BLM-ek elektromos tulajdonságaira

és ez reményt nyújt arra, hogy egyes vezetési mozzanatok extrapolálhatók legyenek biomembránokra.

Az elektromos tulajdonságok egyen- és váltóárammal vizsgálhatók. Az egyenáramú mérések általában rövidebb idő alatt és egyszerűbben elvégezhetők, mint a váltóáramúak. Az egyenfeszültség hatására folyó áram a mintában elmozduló szabad töltéshordozóktól származik. A váltóáramú mérések több információt adnak a mintákról, mivel a váltóáram "érzi" az elektromos dipólusok, lokálisan kötött töltések és a csak bizonyos térrészben /pl. egy makromolekulán, vagy doménen belül/ mozgó töltések elmozdulását is.

Annak ellenére, hogy a váltóáramú vizsgálatok igen sok többlet információt adnak, a váltóáramú méréstechnika nem gyakori vizsgálati módszer, különösen ritkán alkalmazzák lipidek elektromos tulajdonságainak tisztázására. A hiányosságok pótlása érdekében részletes váltóáramú vizsgálatokat végeztünk /széles hőmérséklet- és frekvenciatartományban/ szilárd lipid mintákon. A disszertáció célja ezeknek a kísérleti eredményeknek és az ebből levonható következtetéseknek az ismertetése. Ennek érdekében az értekezés áttekintést ad azokról a közleményekről, amelyek a lipidek /BLM-ek/ elektromos tulajdonságainak vizsgálatával és azok értelmezésével foglalkoznak /2.fejezet/. A 3. fejezetben ismertetjük a dielektrikumok alapvető fenomenológiai és molekuláris elméletét. A 4. fejezetben

összefoglaljuk a $-100/-/+120/$ °C hőmérséklettartományban, 10^2-10^6 Hz frekvenciaintervallumban az oxidált koleszterin-jód és az oxidált koleszterin-2,4-dinitrofenol mintákon végzett dielektromos mérések eredményeit. Az eredmények diszkussziója az 5. fejezetben található. Külön fejezetben /6.fejezet/ ismertetjük a dielektromos mérések kiértékelése során alkalmazott módszereket, összefüggéseket. A felhasznált irodalom a 7. fejezetben található. A dolgozatban szereplő mennyiségeket, kifejezéseket VAMS egységrendszerben adjuk meg.

2. LIPIDEK ELEKTROMOS VEZETÉSI TULAJDONSÁGAI

/Irodalmi áttekintés/

A szerves anyagok félvezető tulajdonságai több, mint harminc éve ismeretesek, az alapvető vizsgálati módszereket és vezetési elméleteket ismertető könyvek mégis aránylag későn jelentek meg. Két, igen részletes, nagy szakirodalmat összefoglaló munkát kell megemlítenünk: Gutmann és Lyons [17], és Boguslavsky [3] könyvét. Az ezekben ismertetett mérőmódszerek és elméleti alapok első-sorban szilárd halmazállapotú, szerves anyagokra, molekulakristályokra terjednek ki, de felhasználhatók a biológiai rendszerekben lejátszódó nem ionikus folyamatok értelmezésénél is. Szintén alapvető, összefoglaló munkának tekinthetjük Tien [45] könyvét, amelyben BLM-ek vizsgálati módszereit, vezetési elméleteit ismerteti.

Az élő rendszerek elektromos jelenségeinek megértése szempontjából elsősorban a biomembránok elektromos tulajdonságait kell tisztázni, mivel a bioelektromos jelenségek membránokon keresztül játszódnak le. A biomembránok, ill. a lipidstruktúrák elektromos tulajdonságainak ismerete lényeges a membránokon keresztüli töltéstranszport megértése szempontjából. A lipidek a membránban /mint említettük/ igen szabályos rácsszerkezetet alkotnak, amely a molekulakristályok szerkezetére emlékeztet. A két struktúra hasonlósága azt sugallja, hogy a tiszta lipid membránok a molekulakristályokhoz hasonlóan félvezető tulajdonságokkal rendelkeznek.

Bhowmik és munkatársai [2] BLM-eken és szilárd mintákon végzett elektromos vizsgálatai igazolják ezen minták félvezető sajátságait.

A lipidek /beleértve a BLM-eket és a multirétegeket is/ elektromos vezetőképessége több nagyságrenddel növekedett, ha különböző adalékanyagokat /pl. jódot/ tettek hozzájuk. A lipid struktúrába beépült anyagok molekuláris kölcsönhatásai, s ezek megnyilvánulásai az elektromos vezetőképességben, alapvető fontosságúak voltak, hiszen a biomembránokban a lipid vázba különféle makromolekulák épülnek be, amelyek szerepe lényeges a membránok vezetési tulajdonságainak alakulása szempontjából.

Bhowmik és munkatársai [2] spektroszkópiai vizsgálatokkal kimutatta, hogy oldatban a lipidek jóddal töltésátadó komplexet képeznek. Rosenberg és Jendrasiak [42] szintén spektroszkópiai mérésekkel igazolta, hogy ezen anyagok szilárd állapotban ugyanolyan komplexet képeznek, mint oldószerekben. Ez a megállapítás igen lényeges a jódtartalmú lipid membránok vezetési tulajdonságainak értelmezése szempontjából, mivel ezen komplexek elsősorban elektronikus vezetők.

Különféle anyagok lipidek elektromos vezetőképességében megnyilvánuló hatásait vizsgálták Rosenberg és munkatársai [41]. Trinitrobenzol, dinitrofenol, jód, viz, pikrinsav, stb. tartalmú, különböző struktúráltságú /szilárd pasztilla, BLM, multiréteg/ lipid

minták egyenáramú vezetési tulajdonságait tanulmányozták hőmérséklet függvényében. Megállapították, hogy az egyenáramú vezetőképesség a jól ismert

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{\Delta E}{2kT}\right] \quad /1/$$

Arrhenius összefüggés helyett két állandót és egy paramétert tartalmazó kifejezéssel adható meg:

$$\sigma = \sigma'_0 \exp\left[\frac{\Delta E}{2kT_c} - \frac{\Delta E}{2kT}\right]. \quad /2/$$

A fenti összefüggésekben σ_0 és σ'_0 preexponenciális tényező, ΔE a vezetés aktiválási energiája, k Boltzmann-állandó, T_c un. karakterisztikus hőmérséklet, T abszolút hőmérséklet. A karakterisztikus hőmérséklet egy-egy anyagcsoportra jellemző állandó, a minták struktúrájától, és az alkalmazott elektródoktól függetlenül.

Értéke oxidált koleszterinre 490 K. A /2/ kifejezést, a kémiai reakciókinetikában a reakció sebességre érvényes hasonló kifejezés analógiájaként, kompenzációs szabálynak nevezik. /Szervetlen félvezetőkre szintén ismeretes hasonló összefüggés, s ott Meyer-Neldel szabályként idézik, ld. [12, 41]./

Az /1/, /2/ egyenlet összehasonlításából a preexponenciális tényezőre a következő formula adódik:

$$\sigma_0 = \sigma'_0 \exp\left[\frac{\Delta E}{2kT_c}\right], \quad /3/$$

azaz a kompenzációs szabály azt fejezi ki, hogy a σ_0 preexponenciális tényező az aktiválási energia függvénye.

Kemény és Rosenberg [27] fontos megfigyelésre hívják fel a figyelmet: a /3/ preexponenciális tényező értéke több nagyságrenddel nagyobb, mint a becslések alapján várható érték. A σ_0 a töltéshordozók jellemzőivel a következő alakban adható meg:

$$\sigma_0 = e \mu_0 N_0 \quad /4/$$

ahol e a töltéshordozó töltése, N_0 a sűrűsége, μ_0 a mozgékonyasága. Nagy σ_0 , nagy mozgékonyaság, vagy nagy töltéshordozó sűrűség miatt adódhat. Mivel a mozgékonyaság a biológiai félvezetőkben kicsi [17, 27], nagy σ_0 -t csak a töltéshordozók nagy sűrűsége okozhat. /Az elméletek kidolgozásánál elsősorban ebből a tényből indultak ki./

A kompenzációs szabály értelmezésével Eley [12] részletesen foglalkozott. Megemlíti, hogy egyes szerzők [1, 13, 14] a kompenzációs szabály jelentkezését csupán mérési pontatlanság következményének tekintik. /Ez olyan esetekben valóban indokolt, amikor a karakterisztikus hőmérséklet távol esik a vizsgált hőmérséklettartománytól./ Eley párhuzamot von a ΔS aktiválási entrópia és ΔH aktiválási entalpia változással kifejezett

$$k_s = \frac{kT}{h} \exp \left[\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \right] \quad /5/$$

sebességi állandó és a /2/ egyenlet között. /Az /5/ egyenletben R egyetemes gázállandót, h Planck-állandót jelöl./ Így az entrópia a vezetési sávban levő állapotsűrűség logaritmusával, az entalpia pedig az akti-

válási energiával függ össze. Ezek szerint a kompenzációs szabály általános alakja:

$$\Delta S = a \Delta H + b, \quad /6/$$

/a és b konstansok/ magába foglalja a /3/ összefüggést is.

Eley a kompenzációs szabályra több lehetséges, a szakirodalomban korábban felvetett magyarázatot /ld. [12]/ ismertet: 1. hőmérsékletfüggő aktiválási energia; 2. az aktiválási energiák eloszlásfüggvénye, melynek szélessége $1/kT_c$; 3. a legáltalánosabb, az energia és az entrópia között fennálló kapcsolat, amely a /6/ kifejezéssel adható meg. A jelenségre² határozott magyarázatot nem ad, hanem különböző vezetési modellek részletes tárgyalásával érzékelteti a probléma összetettségét. A harmadik lehetőséget nyitott kérdésnek tekinti.

A kompenzációs szabály elméletének kidolgozása előtt két alapvető kérdést kellett tisztázni: milyen töltéshordozók és milyen mechanizmussal mozognak a lipid mintákban. Az első kérdésre Rosenberg [42] vizsgálatai alapján nagy valószínűséggel válaszolhatunk. Mint említettük megállapították, hogy a lipidek különböző anyagokkal /elsősorban a jódtartalmú mintákra vonatkozó eredményeket használjuk fel/ töltésátadó komplexeket képeznek. Mivel a donor-akceptor komplexek elsősorban elektronikus vezetők, feltételezték, hogy a jódtartalmú lipid mintákban a

töltéstranszportot elektronok biztosítják. Ezt a feltételezést Karvaly [25] BLM-eken végzett jó izotópos kísérletekkel egyértelműen bizonyította.

Kemény, Rosenberg [27] a BLM-ekre ismert kísérleti adatokat felhasználva kiszámította a töltéshordozó effektív tömegét, s ez $100m_e$ körüli értéknek adódott. Ez csaknem egy nagyságrenddel nagyobb, mint az elméletileg várható érték. Ebből a tényből kiindulva Kemény és Rosenberg [27] javasolt egy modellt, a "kis polaron" modellt, amely alapján a vezetési tulajdonságok és a kompenzációs szabály értelmezhető volt. /Polaronnak nevezzük az elektront és a vele együtt mozgó polarizációs teret [17]. Megjegyezzük, hogy a polaron modellt /pl.hemoglobinen végzett/ dielektromos vizsgálatok is kézenfekvővé tették [40], mivel megfigyelték, hogy kapcsolat van az elektromos vezetőképesség, ill. aktiválási energia és a dielektromos állandó, s ezen keresztül az anyag polarizációs tulajdonságai között./ Keményék szerint a töltéstranszport termikusan aktivált polaronok /alagút-effektus révén jutnak át a potenciálhegyen/ mozgásával történik. Ezekre a feltételezésekre támaszkodva, ebből a modellből származtatták a szerzők kompenzációs szabályt. Számításaik összhangban voltak a kísérleti eredményekkel. A kompenzációs szabály jelentkezését az anyagban kialakult polaronok mozgásának tulajdonítják. Eredményeik szerint a karak-

terisztikus hőmérséklet a Debye-hőmérséklet fele.

/A Debye-hőmérséklet a kristályrácsra jellemző állandó, értéke $h\gamma_m/k$, ahol γ_m két rácsállandó hosszúságú hullám frekvenciája./

Kemény és Goklany [28] a modellt később módosította. A problémát most más oldalról közelítették meg, nevezetesen a vezetőképesség hőmérsékletfüggését megadó formula nagy preexponenciális tényezőjére kerestek választ. Mivel nagy σ_0 csak a töltéshordozók nagy állapotsűrűsége miatt jelentkezhethet /és ez az aktiválási entrópiával kapcsolatos/, Keményék feltételezték, hogy az aktuális töltéshordozók olyan kölcsönhatásba lépnek a molekulákkal, amely azok konformációváltozását okozza. Ekkor a konformációváltozás az aktiválási energiával arányos aktiválási entrópiát eredményez, s így ez kompenzációs szabály szerű viselkedéshez vezet. Ez a tárgyalásmód több vonatkozásban emlékeztet Volkenstein [47] konformon elméletére, miszerint az elektron kölcsönhatása biológiai makromolekulákkal azok konformáció változását okozhatja. Volkenstein az elektron és az általa létrehozott konformációváltozást együtt konformonnak nevezte. Keményék modelljében a töltéshordozó un. "kis polaron" volt, amely a potenciálhegyeket átugorva változtatják helyüket és vesznek részt a töltéstranszportban. Későbbiekben Kemény [30] a fenti modelljét úgy finomította, hogy figyelembe vette a szomszédos molekulák kölcsönhatásait. A molekulák közötti kapcsolatot a molekula-

kristályoknál szokásos intermolekuláris erők, míg a konformációváltozást az elektronok ezeket perturbáló hatása biztosította. Felhívják a figyelmet, hogy ebben a modellben a fononokat tulajdonképpen elektronok csatolják, szemben a szupravezetéssel, ahol a fononok kapcsolják az elektronokat /Cooper-párok/. A konformon képződés kollektív tulajdonság, amely Kemény szerint elektronok molekularácson belüli kollektív tulajdonság következménye. A modell részletes kvantummechanikai tárgyalását a [29] közlemény tartalmazza. Megemlítjük, hogy Kemény [31-33] különböző biológiai anyagoknál jelentkező kompenzációs szabály eredetének további elméleti lehetőségeivel is foglalkozik, azonban ezekre nem térünk ki, mivel ezek kísérletileg nem vizsgálhatók.

Az eddigiekből kitűnik, hogy lipidekben a töltéshordozók keletkezésének és mozgásának mechanizmusa korántsem tisztázott. A vezetési folyamatok tisztázása érdekében elméleti módszert dolgoztak ki. Christov [7, 8] számításokat közöl annak eldöntésére, hogy a töltéshordozók alagút-effektussal, vagy töltésugrással mozognak. Eredményei szerint megadható egy olyan kritikus hőmérséklet, amely felett töltésugrás, alatta pedig alagút-effektus a valószínűbb. Az oxidált koleszterin BLM-ekre érvényes kísérleti adatokat felhasználva ez a hőmérséklet 174, ill. 56 K, ha a potenciálgát alakja háromszög, ill. parabola [26]. Így joggal valószínűsíthető, hogy BLM-ekben a töltések a potenciálgátat átugorva mozognak. /Gutmann [18]

számításai alapján az alagút-effektus valószínűbb, aminek az az oka, hogy a töltéshordozó effektív tömegének a szabad elektron nyugalmi tömegét tekintette. Igaz, akkor még nem jelent meg Kemény, Rosenberg [27] munkája, amelyben közölték a töltéshordozó effektív tömegét BLM-ekben./

Jonscher [23, 24] elméleti munkái alapján lehetőség nyílt a vezetési mechanizmusok egyértelmű megállapítására. Kimutatta ugyanis, hogy ha a váltóáramú vezetőképesség a frekvencia monoton növekvő függvénye, akkor a vezetés töltésugással történik. Számításai alapján a váltóáramú vezetőképesség χ ekkor a következő alakban adható meg:

$$\chi(\omega) = B(T) \omega^{n(T)}, \quad /7/$$

ahol B/T lassan változó függvénye a hőmérsékletnek, és a kitevő $0 \leq n \leq 1$ intervallumban változik, kissé hőmérsékletfüggő. A váltóáramú vezetőképesség frekvenciafüggését vizsgálva a lipidek töltésugrásos vezetését kísérletileg is bizonyították [25, 26, 44].

A lipidek váltóáramú paramétereit BLM-állapotban aránylag kevesen vizsgálták. Ennek főleg kiértékelési okai vannak, mivel az ilyen rendszereknél a fürdető oldat, elektródeffektusok, határfelületi jelenségek annyira torzithatják a mérési eredményeket, hogy magára a BLM-re csupán becslések mondhatók. A mérés-technikai nehézségeket kiküszöbölve /megfelelő elektród,

fürdető oldat, stb. alkalmazásával/ megbízható mérésekről Läger [35], Vočyanoy [46], Coster [9], Boguslavsky [4, 5], Lebedev [36] és munkatársaik számoltak be.

Lägerék [35] váltóáramú kapacitásméréssel határozta meg a BLM-ek vastagságát /a BLM dielektromos állandójának ismeretében/. Coster [9] viszont arról számol be, hogy a BLM dielektromos paramétereire csak igen durva közelítő értékek adhatók meg, mivel a membrán felületét kb. 40000 Å vastag, orientál vízmolekulákat tartalmazó vizréteg fedi, és így ez a rendszer nem helyettesíthető egyetlen párhuzamos RC körrel. Felhívja a figyelmet arra, hogy ennek a strukturált vizrétegnek dielektromos tulajdonságai jelentősen eltérnek a folyadék állapotban levő vizétől, amely megakadályozza, hogy a helyettesítő körök paramétereit pontosan meghatározzák. /A víz makroszkopikus határfelületek közelében is megfigyelhető rendhagyó elektromos tulajdonságaival bővebben a [39] irodalom foglalkozik./ A strukturált vizrétegnek jelentős szerepe van pl. a membránok ionpermeabilitása, és a membránok felületén lejátszódó felületi folyamatok szempontjából [9, 43].

Boguslavskyék [4, 5] főként jóddal módosított BLM-eken végzett váltóáramú vizsgálatokat. Rendszerüket két, sorosan kapcsolt párhuzamos RC körrel helyettesítették. Az egyiket a BLM-hez, a másikat egyéb alkotóelemekhez rendelték. Eredményeik szerint az egyes RC tagok alacsony jódd koncentrációnál frekvenciafüggetlennek tekinthetők. A jódd koncentráció növelé-

sekor a kapacitás menete alacsonyfrekvenciás diszperziót jelez, míg a vezetőképesség a frekvencia monoton növekvő függvénye. Vodyanoy [46] ekkor csupán szemléleti alapon feltételezte, hogy a membránban a töltéshordozók "ugrálva" mozognak. Mint tudjuk, feltevésük helyesnek bizonyult, amelyet vezetőképesség vizsgálataik későbbi eredményekkel [25, 26, 44] összhangban/ valószínűsítettek.

A BLM-ek felületi elektron-csere folyamataira Rosenberg és Bhowmik [43] hívta fel a figyelmet. A felületi reakciók szerepe akkor vált fontossá, amikor megállapították, hogy a jódtartalmú membránok elsősorban elektronikus vezetők. Ekkor ugyanis a membrán felületén egy olyan elektród folyamatnak kell lejátszódnia, amely elektront vagy lyukat generál. Ezek a folyamatok részletesen a [25] irodalomban találhatók.

Az idézett irodalomban található mérési eredmények részben BLM-ekre, részben szilárd lipid mintákra vonatkoznak. Felmerül a kérdés, hogy a szilárd mintákon végzett elektromos mérések eredményeiből vonhatók-e le következtetések a BLM-ek, ill. a biomembránok vezetési tulajdonságaira. Erre a kérdésre a [25, 41] irodalom ad kielégítő magyarázatot. Az ugyanis, hogy a különböző szerkezetű minták vezetési aktiválási energiái csaknem megegyeznek, a karakterisztikus hőmérséklet azonossága, valamint, hogy a különböző elektródok nem befolyásolják ezeket az értékeket azt bizonyítja, hogy az eredmények olyan tulajdonságot tükröznek,

amely a minták strukturáltságától, stb. független. Ez a megállapítás lehetőséget ad arra, hogy szilárd lipid minták vezetési tulajdonságaiból BLM-ek, ill. biomembránok hasonló tulajdonságaira következtessünk. Ezt a lehetőséget Karvaly [25] és Szundi [44] kihasználta, s váltóáramú vizsgálatokat végeztek szilárd lipid mintákon. A váltóáramú vezetőképesség a frekvencia monoton növekvő függvénye volt, amely a lipidek /beleértve a BLM-eket is/ töltésugrásos vezetési mechanizmusát egyértelműen igazolta.

Szilárd halmazállapotú lipid minták dielektromos állandójának valós része a jód-, ill. víztartalom növelésekor extrém nagy értéknek adódott [25, 44]. Mivel ez lényegesen nagyobb volt, mint az egyes anyagok koncentrációja alapján számított érték, a szerzők jelenséget Maxwell-Wagner polarizációnak, ill. /mivel a dielektromos állandó valós része a mintában levő exciton állapotokkal van kapcsolatban [19, 25]/ a mintában kialakuló exciton állapotoknak tulajdonították. A dielektromos spektrumra a jódnak és a víznek a hatása minőségileg azonos volt, így feltételezték, hogy BLM-ekben is kialakulhatnak exciton állapotok, s az excitonok ütközésekor keletkezett töltéshordozók okozzák a vezetőképesség erős növekedését. /A jód és a víz dielektromos spektrumra gyakorolt hatására az összefoglalásban visszatérünk./

Az idézett szakirodalomban a szerzők gyakran foglalkoznak a membránok ionikus tulajdonságaival is, azonban ezekre nem térünk ki, mivel ezek nem kapcsolódnak szorosan a később ismertetett vizsgálatainkhoz.

Nem térünk ki az elektromos tulajdonságokhoz szorosan kapcsolódó mágneses tulajdonságokra sem, mert ezeket a [22] irodalom részletesen tárgyalja.

3. DIELEKTRIKUMOK ELMÉLETE

3.1. Általános áttekintés

A dielektrikumok vizsgálata Faraday 1837-ben végzett kísérletével vette kezdetét, fejlődése azonban csak 1929 után indult meg, amikor megjelent Debye "Polar Molecules" [11] c. könyve, amely elméleti alapot adott a további kutatáshoz. Faraday megállapította, hogy ha egy U_0 feszültségre feltöltött C_0 légkapacitású kondenzátor fegyverzetei közé szigetelő anyagot helyez, a feszültség U -ra csökken, miközben a kapacitás C -re növekszik. Megfigyelései szerint ugyanazon anyagnál a kapacitások hányadosa állandó:

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{U_0}{U}, \quad /8/$$

amelyet /relatív/ dielektromos állandónak nevezünk.

A jelenséget a következőképpen értelmezhetjük. Az elektromos térbe helyezett szigetelőben elektromos dipólusok vannak /ezek vagy a molekulák szerkezete miatt, vagy az elektromos tér hatása következtében alakulnak ki - később részletezzük/. A dipólusok a külső tér irányába fordulva a szigetelő határfelületén elektromos töltést, un. polarizációs töltést hoznak létre. Ezt a jelenséget dielektromos polarizációnak nevezzük. A polarizációs töltések a kondenzátor fegyverzetein levő töltések egy részét leárnyékolják,

amely a fegyverzetek közötti feszültség csökkenéséhez vezet.

A dielektrikumokat két csoportba sorolhatjuk: az egyik csoport molekuláinak állandó elektromos dipólusai vannak, a másik csoport molekuláiban akkor alakulnak ki /indukálódnak/ a dipólusok, amikor elektromos térbe helyezzük az anyagot. A permanens dipólussal rendelkező molekulák pozitív és negatív töltéseinek mennyisége azonos, azaz az anyag elektromosan semleges, azonban az egyenlőtlen töltéseloszlás következtében a pozitív és negatív töltések súlypontjai nem esnek egybe. Indukált dipólusok esetén az elektromos tér okozza a molekulák egyenlőtlen töltéseloszlást úgy, hogy az eredmény az előzővel azonos. Ha egy molekulán a töltéseket $+q$ -val és $-q$ -val, a középpontjuk közötti távolságot l -el jelöljük, akkor a molekula dipólusmomentuma $M = ql$. A töltés az elemi töltés nagyságrendjébe esik $/\sim 10^{-10}$ CGS egység/, a töltések közötti távolság nagyságrendje 10^{-8} cm, így a dipólusmomentum nagyságrendje 10^{-18} CGS egység, ezt Debye tiszteletére 1 D /debye/-nak nevezünk.

A dipólusmomentum nagysága a molekulák méretétől és szimmetriájától függ. A szimmetria centrummal nem rendelkező molekulák polárosak, azaz van állandó dipólusmomentumuk /pl. a vízmolekula/. Azok az anyagok, amelyek molekuláinak szimmetria középpontja van /pl. benzol C_6H_6 , széntetraklorid CCl_4 , stb./, apolárosak,

permanens dipólusmomentumuk nulla. Az apoláros molekula polarizálhatósága két folyamatból eredhet: az elektromos tér eltolja az elektronokat az atommaghoz képest /elektron polarizáció/, vagy az atommagok tolódnak el egymáshoz képest /atomi polarizáció/. Általában az előbbi hatás nagyobb.

Elektromos tér nélkül a dipólusok a tér minden irányában egyenlő valószínűséggel helyezkednek el, irányukat a termikus mozgás következtében állandóan változtatják. Ha a dielektrikumot elektromos térbe helyezzük, a dipólusok igyekeznek befordulni a tér irányába. A dipólusok elmozdulásából eredő polarizációt orientációs polarizációnak nevezzük. A mérések során alkalmazott térerősség azonban olyan kicsi, hogy nem képes jelentősen orientálni a dipólusokat, csupán megnöveli az elektromos tér irányába történő elfordulások valószínűségét. A dielektrikum permittivitása annál nagyobb, minél több dipólus áll be a tér irányába és minél nagyobb a molekula dipólusmomentuma /minél jobban polarizálható a molekula/.

A dipólusok elmozdulásához időre van szükség. Ennek az a következménye, hogy ha váltakozó elektromos térbe helyezzük a dielektrikumot, a dipólusok forgásukhoz képest alacsony frekvencián követik a teret, azonban ha növeljük a frekvenciát lesz olyan tartomány, ahol már nem képesek követni az elektromos teret, azaz nem árnyékolják le a fegyverzet töltéseit,

amely a dielektromos állandó csökkenésében tükröződik. Az a körfrekvencia, amelynek reciproka megegyezik a dipólusok mozgási idejével, az un. relaxációs idő, a dielektrikum lényeges molekuláris jellemzője.

A dielektrikumok fenomenológiai jellemzésére a dielektromos állandót használják, ez mérőberendezésekkel közvetlenül mérhető. A mérőfrekvencia változtatásával a relaxációs idő egyértelműen meghatározható, ezért a mérőberendezések általában váltakozó árammal, széles frekvenciatartományban működnek. Az idő-frekvencia felcserélhetőség elve [16, 19] lehetővé teszi az egyenáramú méréseket is, azonban ezek kiértékelését az idő-frekvencia transzformáció nehézkessé teszi. A számítógépes adatfeldolgozás elterjedésével azonban ez a mérés technika is elterjedt, különösen lassú folyamatok vizsgálatánál.

A továbbiakban a dielektromos állandó frekvenciafüggésének leírásával, majd molekuláris alapjaival foglalkozunk.

3.2. A komplex dielektromos tényező

A váltóáramú mennyiségek egy adott frekvenciánál két paraméterrel, amplitúdóval és fázisszöggel adhatók meg. Ez lehetővé teszi, hogy vektoroknak, azaz

komplex számoknak tekintsük őket [6]. /A továbbiakban felhasználásra kerülő fizikai mennyiségek - elektromos térerősség $\vec{E}$ /, eltolódás $\vec{D}$ és polarizáció $\vec{P}$ - definíciói, a közöttük fennálló kapcsolat részletes tárgyalása a [6, 21] irodalomban található./

A komplex dielektromos tényező ϵ^* /, amely változó elektromos térben a dielektrikum egyértelmű jellemzője, Maxwell egyik un. anyagi egyenlete $\vec{D} = \epsilon^* \vec{E}$ alapján vezethető be. Megjegyezzük, hogy a dielektromos állandó általános esetben tenzor, homogén dielektrikum esetén azonban, amelyet a továbbiakban felteszünk, skaláris mennyiség.

Legyen a külső elektromos tér időben periodikus:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(j\omega t), \quad /9/$$

ahol $\vec{E}_0$ a térerősség amplitúdója, t az idő, j imaginárius egység, ω körfrekvencia. Ekkor a dielektrikumban a térerősség, azaz az eltolódás

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_0 \exp[j(\omega t - \delta)] \quad /10/$$

alakú, ahol a térerősség amplitúdóját $\vec{D}_0$, a külső és a belső tér közötti fáziskülönbséget δ jelöli.

/9/-/10/ alapján a komplex dielektromos tényező a következő alakban adható meg:

$$\epsilon^* = \frac{|\vec{D}_0|}{|\vec{E}_0|} \exp(-j\delta) = \frac{|\vec{D}_0|}{|\vec{E}_0|} (\cos \delta - j \sin \delta) = \epsilon' - j\epsilon''. \quad /11/$$

Az ϵ' a dielektromos állandó valós része, a térrel fázisban levő komponens, a dielektrikumban tárolt

energiával arányos mennyiség. Az ϵ'' a dielektromos állandó képzetes része, a dielektrikumban elnyelődött energiával arányos. A dielektrikumok jellemzésére azonban a

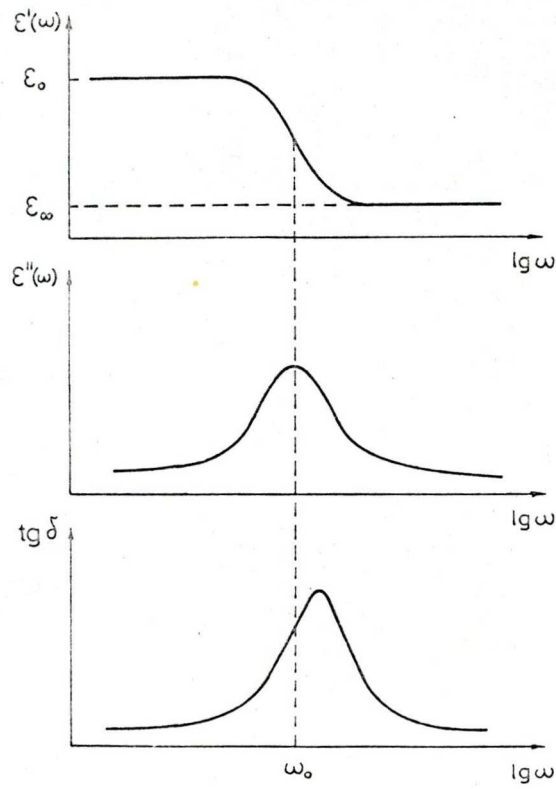
$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}, \quad /12/$$

un. veszteségi tényezőt használják. Az ϵ' és ϵ'' frekvenciafüggését a Debye-egyenletek írják le, ezeket a következő fejezetben ismertetjük.

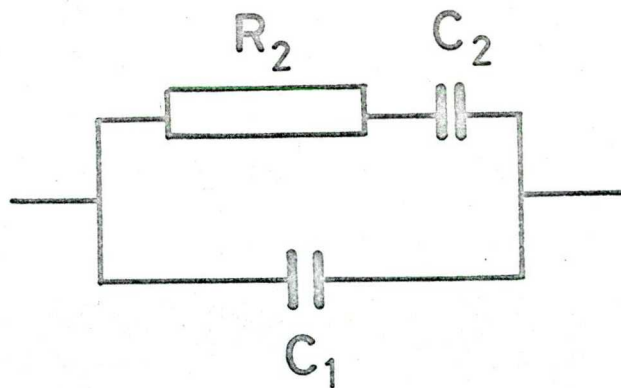
3.3. A dielektromos relaxáció Debye-egyenletei

Említettük, hogy a dielektromos állandó valós része az $\omega = \tau^{-1}$ frekvencián lecsökken. A dielektromos állandó képzetes részének ugyanezen a frekvencián maximuma van, mivel - rezonancia miatt - a dipólusok ezen a frekvencián képesek a legtöbb energiát elnyelni a külső elektromos térből. Az $\epsilon'(\omega)$ és $\epsilon''(\omega)$ függvényeket és a veszteségi tényezőt a 2. ábrán vázoljuk.

Egy dielektrikum helyettesíthető kondenzátorokból és ellenállásokból összeállított elektromos hálózattal, ha az egyes tagokat úgy kapcsoljuk, hogy a rendszer eredő ϵ' és ϵ'' -jének frekvenciamenete azonos a 2. ábrán bemutatottal. Egy olyan dielektrikumra, amely csak egyféle dipólusokat tartalmaz, Debye megadott egy lineáris RC tagokat tartalmazó hálózatot,



2. ábra. A dielektromos jellemzők frekvenciafüggése egyszerű Debye-relaxáció esetén



3. ábra. A Debye-relaxáció elektromos modellje

amely a frekvencia függvényében úgy viselkedik, mint

egy poláros dielektrikum /3.ábra/. A szakirodalomban a Debye-egyenleteket különböző feltételekből kiindulva vezetik le [10, 19, 20], itt a 3. ábrán bemutatott hálózat alapján vezetjük le.

Az ábra jelöléseivel írjuk fel a hálózat eredő komplex impedanciájának $1/\bar{Z}$ reciprokát:

$$\frac{1}{\bar{Z}} = j\omega C_1 + \frac{1}{\frac{1}{j\omega C_2} + R_2}, \quad /13/$$

amelyet egyszerűbb alakra hozva kapjuk:

$$\frac{1}{\bar{Z}} = j\omega \left[C_1 + \frac{C_2}{1 + j\omega R_2 C_2} \right]. \quad /14/$$

Ha ezt összehasonlítjuk a kondenzátorok impedanciájára érvényes általános összefüggéssel $1/\bar{Z} = j\omega C$, láthatjuk, hogy /14/-ben a zárójelben levő kifejezés az eredő kapacitásnak tekinthető. Ez komplex mennyiség és a frekvencia függvénye:

$$C^*(\omega) = C_1 + \frac{C_2}{1 + j\omega R_2 C_2}. \quad /15/$$

Ennek valós és képzetes része a következő:

$$C'(\omega) = C_1 + \frac{C_2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad /16/$$

$$C''(\omega) = C_2 \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad /17/$$

ahol $\tau = R_2 C_2$. Vegyük a kapacitás valós részének határértékeit, ha a frekvencia nullához, ill. végtelenhez tart:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} C'(\omega) = C_1 + C_2 = C_0, \quad /18/$$



$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} C'(\omega) = C_1 = C_{\infty} . \quad /19/$$

Ha ezeket behelyettesítjük a /15/-/17/ egyenletekbe, és az egyenleteket elosztjuk a légkapacitással, hogy a dielektromos állandóra kapjunk összefüggést, akkor

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau} , \quad /20/$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} , \quad /21/$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} . \quad /22/$$

A /20/-/22/ egyenleteket Debye-egyenleteknek nevezzük [19].

A /20/ egyenlet gyakoribb alakja a következő:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + j\omega\tau} . \quad /23/$$

A Debye-egyenletekben τ a már említett relaxációs idő, a rendszer^{elektromos} egyensúlyának beállítására jellemző idő. Ugyanis, ha a 3. ábrán vázolt hálózatra U_0 feszültséget kapcsolunk, az átfolyó áramra a következő egyenlet érvényes:

$$I(t) = I \exp(-\frac{t}{\tau}) , \quad /24/$$

ahol τ az áram exponenciális csökkenésére jellemző időállandó, a rendszer relaxációs ideje.

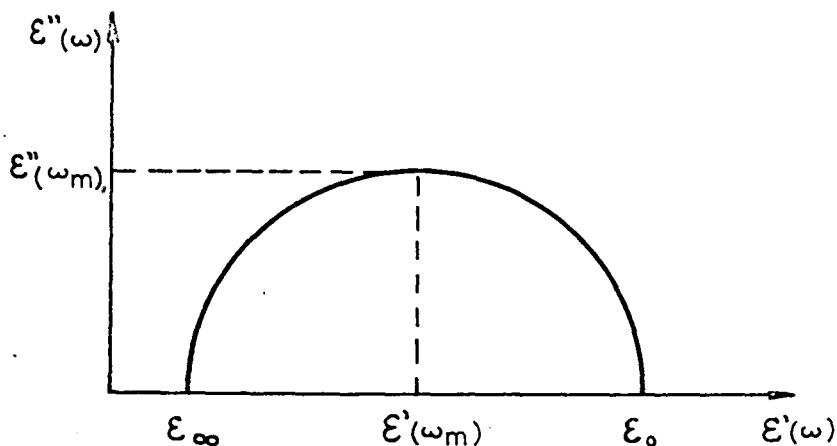
Arról, hogy az $\varepsilon'(\omega)$ -nek inflexiós pontja, az $\varepsilon''(\omega)$ -nek pedig maximuma van az $\omega = \tau^{-1}$ frekvenciánál, a /21/ és /22/ egyenletek differenciálásával meggyőződhetünk.

Ha az $\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$ különbség elegendően nagy, lehetőség

van egy kiértékelési módszerre, amelyet Cole-Cole dolgozott ki [10, 19, 20]. Ha a /21/, /22/ kifejezésekből $(\omega\tau)$ -t kiküszöböljük, a következő egyenlethez jutunk:

$$[\epsilon'(\omega) - \epsilon'(\omega_m)]^2 + [\epsilon''(\omega)]^2 = [\epsilon''(\omega_m)]^2 \quad /25/$$

Ez az ún. Cole-Cole egyenlet, amely szerint, ha $\epsilon''(\omega)$ -t az $\epsilon'(\omega)$ függvényében ábrázoljuk, olyan félkört kapunk, amelynek sugara $\epsilon''(\omega_m)$, középpontja pedig az $\epsilon'(\omega)$ tengelyen van /4. ábra/. A félkör akkor lenne szabályos,



4. ábra. A dipólus relaxáció Cole-Cole diagramja

ha a dielektrikum dipólusai egyetlen relaxációs idővel jellemezhetők lennének. A gyakorlatban ez általában nem teljesül, a félkör torzul, középpontja nem az ϵ' tengelyre esik. A torzulás mértékéből és a középpont eltolódásából molekuláris kölcsönhatásokra lehet következtetni [19, 20].

3.4. A dielektromos relaxáció molekuláris elmélete

A fenomenológiai tárgyalás után nézzük meg, milyen molekuláris folyamatok okozhatnak relaxációt. A már említett dipólus mozgáson kívül a potenciálhegyeket átugorva mozgó töltések, a csak bizonyos térrészben mozgó töltések /pl. egy makromolekulán belül/ és a Maxwell-Wagner effektus /amely inhomogén dielektrikumban, a különböző dielektromos állandójú anyagok érintkezési felületénél lép fel - ld. a függelékben/ is ugyanolyan relaxációt okoz, mint a dipólusok. Ezeket a folyamatokat a dielektromos állandó diszperziós tartományának vizsgálatával általában nem lehet elkülöníteni, egyéb mérések /aktiválási energiák mérése, egyenáramú mérések/ segítségével azonban többnyire szétválaszthatók az egyes folyamatok.

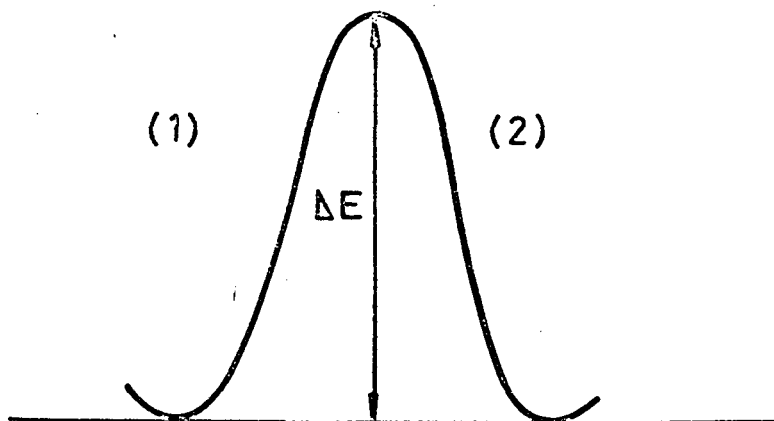
A relaxációs folyamatok molekuláris értelmezésénél ismét Debye nevét kell elsőként emlitenünk, mivel ő dolgozta ki az első ellentmondásmentes elméletet - folyadékokra. Gondolatmenete szerint az elektromos dipólusok kvázi-folyamatosan állanak be a külső elektromos tér irányába. A folyamatos elfordulást csupán a Brown-mozgás miatt bekövetkező ütközések teszik fokozatossá. Ez az elképzelés gázoknál azért nem alkalmazható, mert a Brown-mozgás miatti ütközések gyakorisága lényegesen kisebb a dipólusok relaxációs

idejénél, azaz az elfordulás gyakorlatilag folytonos. Szilárd anyagoknál viszont az átfordulás a többé-kevésbé rögzített helyzetek miatt csupán ugrásszerűen mehet végbe. A továbbiakban ezzel az elképzeléssel fogunk részletesen foglalkozni, mivel ez kapcsolódik kísérleti munkánkhoz.

Szilárd dielektrikumok molekuláris elméletét Fröhlich [15] dolgozta ki. A szilárd anyag dipólusainak a szomszédos molekulákkal való kölcsönhatás következtében általában több egyensúlyi helyzete van. Ezek lokális potenciális energia minimumoknak felelnek meg, amelyeket potenciálgátak választanak el egymástól. A dipólusok irányukat kétféleképpen változtathatják: kismértékű rugalmas elmozdulással, vagy elegendő energia esetén a potenciálgát átugrásával. Az első esettel, amely a kristályok rácsrezgésének felel meg, s az infravörös frekvenciatarományban ad abszorpciót és a dielektromos diszperzióhoz általában nem járul hozzá, itt nem foglalkozunk.

A továbbiakban egy egyszerű modell alapján, Fröhlich nyomán /idézte a [20] irodalomban/ tárgyaljuk a dielektrikumok elméletét. A modell szerint a molekulának két egyensúlyi helyzete van, amelyeket az 5. ábrán /1/ ill. /2/ jelöl.

Külső elektromos tér nélkül egy pozitív töltés átmeneti valószínűsége w^+ az /1/ helyzetből a /2/-be megegyezik egy negatív töltés átmeneti valószínű-



5. ábra. A relaxáció potenciálhegy modellje

ségével w^- a /2/ helyzetből az /1/-be:

$$w_{12}^+ = w_{21}^- , \quad /26/$$

és hasonlóan:

$$w_{21}^+ = w_{12}^- . \quad /27/$$

N_1^+ jelölje azoknak az egységnyi térfogatban levő pozitív töltéseknek a számát, amelyek az /1/ potenciálvölgyben vannak, és N_2^- a /2/ helyzetben levő negatív töltések számát, akkor

$$N_1^+ = N_2^-, N_2^+ = N_1^- \text{ és } N_1^+ + N_2^+ = N_1^- + N_2^- = \frac{N}{2} , \quad /28/$$

ahol N az egységnyi térfogatban levő összes molekulák száma.

Egységnyi térfogatban a polarizációnak nullának kell lenni:

$$P = M \Delta N = M(N_1^+ - N_2^+ + N_1^- - N_2^-) = 0 , \quad /29/$$

ahol M egy molekula dipólusmomentuma.

Ha állandó elektromos teret kapcsolunk a kristályra, az átmeneti valószínűségek a két irányban megváltoznak, új egyensúly áll be, amelyben $N_1^+ \neq N_2^-$, stb. A különböző N-ek megváltozásának sebessége az elektromos tér kikapcsolásakor a következő:

$$\frac{dN_1^+}{dt} = -\frac{dN_2^+}{dt} = -N_1^+ w_{12}^+ + N_2^+ w_{21}^+, \quad /30/$$

$$\frac{dN_2^-}{dt} = -\frac{dN_1^-}{dt} = -N_2^- w_{21}^- + N_1^- w_{12}^- = -N_2^- w_{12}^+ + N_1^- w_{21}^+. \quad /31/$$

Ezekből megkapjuk a polarizáció megváltozásának sebességét a következő egyenlet szerint:

$$\frac{dP}{dt} = M \frac{d(\Delta N)}{dt} = 2M(N_2^+ w_{21}^+ + N_2^- w_{12}^+ - N_1^+ w_{12}^+ - N_1^- w_{21}^+), \quad /32/$$

$$\frac{dP}{dt} = -M(w_{12}^+ + w_{21}^+) \Delta N, \quad /33/$$

azaz

$$\frac{dP}{dt} = -(w_{12}^+ + w_{21}^+) P. \quad /34/$$

Itt felhasználtuk a /28/ összefüggést.

A /34/ differenciálegyenletnek megfelelően a polarizáció az elektromos tér kikapcsolásakor a

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad /35/$$

egyenlet szerint csökken, ahol

$$\tau = (w_{12}^+ + w_{21}^+)^{-1}, \quad /36/$$

a mikroszkopikus relaxációs idő.

Az E külső elektromos tér bekapcsolásakor az átmeneti valószínűségek a statisztikus termodinamika

alapján a következő alakban adhatók meg:

$$w_{12}^+ = b \exp\left[\frac{-\Delta E + ME}{kT}\right] = b \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \left[1 + \frac{ME}{kT}\right], \quad /37/$$

$$w_{21}^+ = b \exp\left[\frac{-\Delta E - ME}{kT}\right] = b \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \left[1 - \frac{ME}{kT}\right]. \quad /38/$$

Itt b az un. frekvenciafaktor, amely hőmérsékletfüggő lehet. Az exponenciális tényezőt egyszerűen megadhatjuk a fenti alakban, hiszen $ME/kT \ll 1$. Ha a /37/ és /38/ egyenleteket /36/-ba helyettesítjük, kapjuk hogy

$$\tau = B \exp\left[\frac{\Delta E}{kT}\right], \quad /39/$$

ahol B hőmérsékletfüggő, idő dimenziójú mennyiség, ΔE a relaxációs folyamat aktiválási energiája.

Fröhlich szerint, ha a polarizáció az elektromos tér kikapcsolásakor a /35/ egyenlet szerint csökken, a permittivitás követi a Debye-egyenleteket.

3.5. A frekvencia és hőmérséklet felcserélhetősége relaxációs folyamatokban

A dipólusok orientációs állapotát a molekulák hőmozgása szabja meg. A külső elektromos tér csak megnöveli az elfordulások valószínűségét a tér irányába. Az ilyen termikusan aktivált folyamatokat az aktiválási entrópia $/\Delta S/$ és entalpia változással $/\Delta H/$ írhatunk

le, amelyekkel a relaxációs idő /39/ alapján a

$$\tau = B \exp \left[-\frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT} \right] \quad /40/$$

alakban adható meg [19, 20]. Ha az entrópiát állandónak tekintjük, amelyet többnyire megtehetünk, a /39/ összefüggéshez jutunk.

A /39/ egyenlet szerint a relaxációs idő a hőmérséklet változtatásakor változik - növekvő hőmérséklettel csökken. Eszerint, ha állandó frekvencián a hőmérséklet függvényében vizsgáljuk a dielektromos állandó képzetes részét, ennek maximuma lesz azon a hőmérsékleten, ahol a dipólusok relaxációs ideje megegyezik a körfrekvencia reciprokával. Ezt könnyen beláthatjuk, ha a /39/ egyenletet a /22/ Debye-egyenletbe helyettesítjük és az így kapott összefüggést hőmérséklet szerint differenciáljuk.

A dielektromos vizsgálatok szempontjából tehát a frekvencia és a hőmérséklet felcserélhető. Ennek ékes bizonyítéka, hogy az $\epsilon'(T)$ és $\epsilon''(T)$ függvényekből szintén megszerkeszthető a 4. ábrán bemutatott Cole-Cole diagram.

A frekvencia-hőmérséklet felcserélhetősége mérés technikai szempontból is igen jelentős. A műszerek frekvenciatartománya korlátozott, a hőmérséklet változtatásával azonban elérhető, hogy a dielektromos állandó diszperziós tartománya a műszer frekvencia-intervallumába essen.

4. DIELEKTROMOS MÉRÉSEK LIPID KOMPLEXEKEN

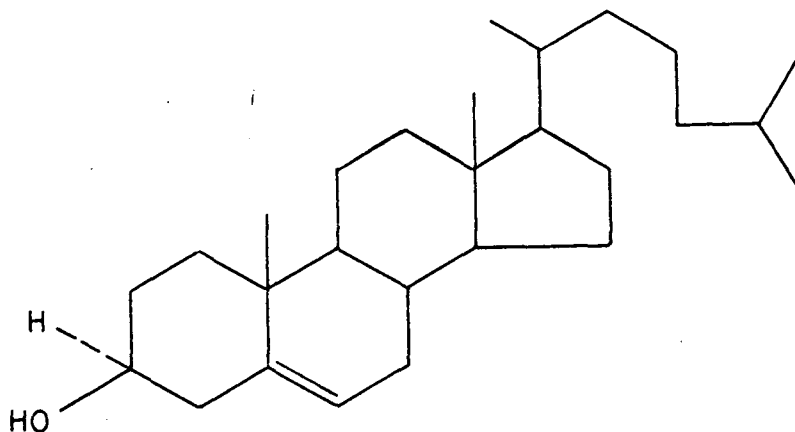
4.1. Kísérleti anyagok, mintakészítés

Dielektromos vizsgálatokat végeztünk száraz, szilárd /kristályos/ lipid, lipid komplex mintákon. A mérések célja az volt, hogy megállapítsuk mintáink vezetési mechanizmusát, ennek változását a hőmérséklet változtatásakor; megvizsgáljuk mintáink /szakirodalomban eddig nem közölt/ dielektromos tulajdonságainak, relaxációs folyamatainak hőmérsékletfüggését.

Kísérleti anyagok

Kísérleteink során tiszta oxidált koleszterin /az ábrákon rövidítve OK/, különböző molarányú oxidált koleszterin-jód /rövidítve OK:I₂/ és oxidált koleszterin-2,4-dinitrofenol /rövidítve OK:DNP/ mintákat vizsgáltunk. Az oxidált koleszterint azért választottuk, mert BLM-ek készítésére ez az egyik leggyakrabban használt anyag, egyenáramú tulajdonságai a szakirodalomból [25, 26, 41, 42, 44] ismeretesek és fizikai tulajdonságai lehetővé teszik a szilárd, száraz minták készítését és ezek széles hőmérséklettartományban való vizsgálatát.

A koleszterin /molekulasúlya 386/ fehér színű, polikristályos anyag. Jó szigetelő. Szerkezeti képletét



6.ábra. A koleszterin szerkezeti képlete

a 6. ábrán mutatjuk be. Könnyen oxidálódik, oxidálás-kor számos oxidációs termék keletkezik. Két kristályos módosulata van: vízmentes állapotban tükristályos, egy víz molekulával pedig monoklin lemezes.

Stabil BLM készítésére a koleszterin oxidálás után alkalmas. Az oxidált koleszterin több anyaggal töltésátadó komplexet képez. Fizikai tulajdonságai kedvezőek szilárd minták készítésére. Nagy nyomással pasztillává préselhető, olvadáspontja 136 °C. Nem nagyon higroszkópos, könnyű kiszáritani, szemben egyéb, pl. lecitin membránképző anyagokkal, s így száraz minták méréséhez nem kell nagy vákuumot használni.

Az oxidált koleszterin jóddal 1:1 molarányú stabil töltésátadó komplexet képez [2]. A komplexképződés során melléktermék nem keletkezik, vagy olyan kevés, hogy spektroszkópiai úton nem mutatható ki [2].

A jód szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú, rombos rendszerben kristályosodó anyag. Molekulasúlya 256. Legtöbbször egy vegyértékű, olvadáspontja 113,5 °C. Erősen szublimál, dielektromos állandója 4,0. Az oxidált koleszterin szerkezetéből következik, hogy a jód több helyen kapcsolódhat hozzá, a kapcsolat helye azonban nem tisztázott.

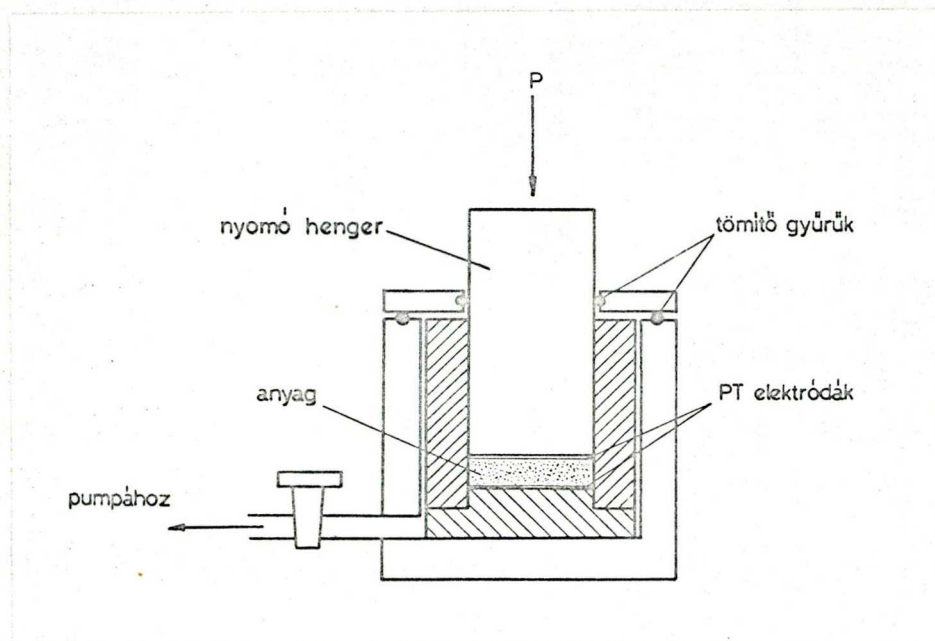
A dinitrofenol / $C_6H_3OH(NO_2)_2$ / sárga, kristályos por. Molekulasúlya 184, olvadáspontja 114 °C. Rombos rendszerben kristályosodik, az oxidált koleszterinnel töltésátadó komplexet képez [41].

Mintakészítés

A komplexek készítése során a megfelelő arányú /szilárd/ OK:I₂, ill. OK:DNP keveréket homokfürdőben 240-250 °C-ra hevitik, majd az összeolvadt anyagot lehűtik és porrá törik. Az így kezelt anyag oldatának optikai abszorpciós spektrumában megjelenik a töltésátadó komplexre jellemző 296 és 382 nm-es csúcs.

Mintáink oxidált koleszterin-jód molaránya 200:1, 100:1, 50:1, 20:1 és 10:1, az oxidált koleszterin-dinitrofenol molaránya pedig 100:1, 50:1 és 20:1 volt.

A dielektromos méréseket pasztillákon végeztük. Az anyagokat pasztillává préselés előtt 24 órán át 60-70 °C-on, vákuumszáritószekrényben, néhány torr nyomáson tartottuk. Az így kiszáritott anyagot a préselő cellába helyeztük. A préselő berendezés váz-



7. ábra. A pasztilla készítésére használt berendezés

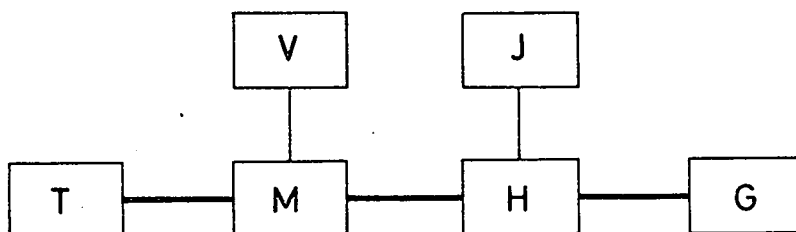
latát a 7. ábrán mutatjuk be. Préselés előtt a por alakú anyagból - a cellát $\sim 10^{-2}$ torr nyomáson tartva - eltávolítottuk a légzárványokat. Anyagainkból platina lemezek között 3 cm átmérőjű, különböző vastagságú /0,3-0,6 mm/ pasztillákat préseltünk. Préseléskor a nyomás $230-240 \text{ kp/cm}^2$. Ekkora nyomás hatására a platina lemezek stabilan tapadtak a minták felületéhez, úgy, hogy a nagy hőmérsékletváltoztatás hatására sem váltak le.

A mintákat a préselő cellából kivéve azonnal a mérőcellába helyeztük, ahol gyorsan /8-10 perc alatt/ felhevítettük. E hőkezeléssel biztosítottuk annak a nedvességnek az eltávolítását, amelyet a minta a készítés során esetleg felvett. A hőkezelés másik oka, hogy ekkor a minta kissé deformálódik, amely kapacitásának ingadozásában nyilvánul meg.

A hőkezelést követő többszöri fűtés, ill. hűtés során a minta stabil maradt, a mérési eredmények jól reprodukálódtak. A hőkezelés után a mintatartót lezártuk, majd a kívánt hőmérsékletre hűtöttük.

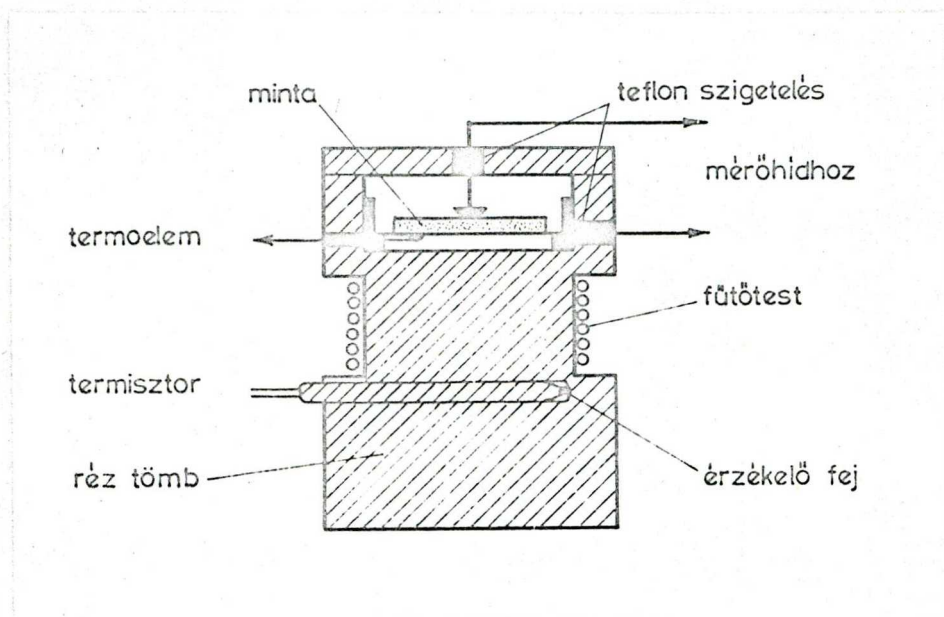
4.2. A mérőberendezés

Kísérleti elrendezésünk blokk-diagramját a 8. ábrán mutatjuk be. Itt M a mintatartót, H a mérőhidat, G a generátort, I nullindikátort, T hőmérsékletstabilizáló egységet és V voltmérőt jelöl.



8. ábra. A mérőberendezés blokk-diagramja

A mintatartó vázlatos rajza a 9. ábrán látható. A mintatartót úgy alakítottuk ki, hogy földfüggetlen



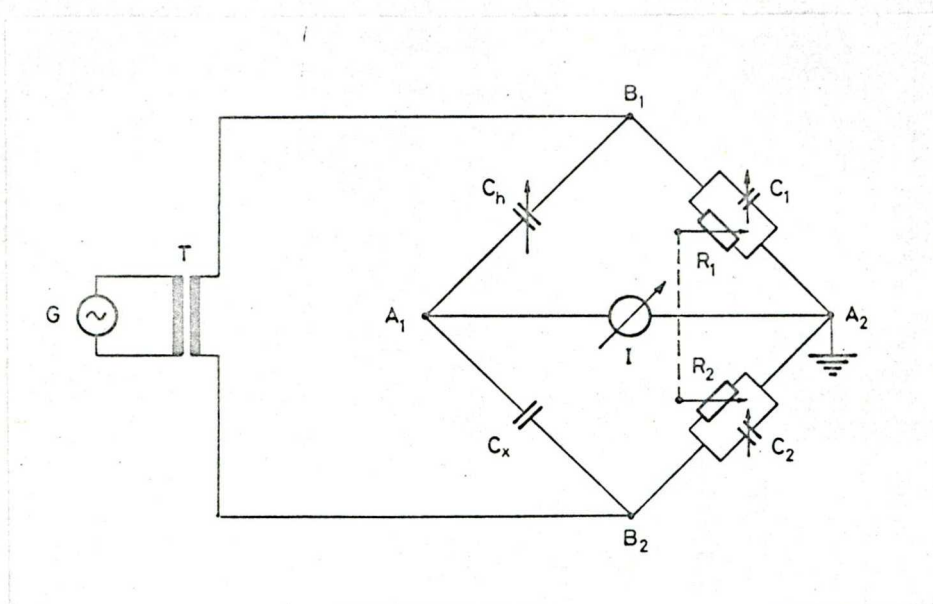
9. ábra. A mintatartó vázlatos rajza

és földelt rendszerű mérőberendezésekhez egyaránt alkalmazható legyen. A mintatartó szigetelései teflonból készültek. A cella fűtéséről 20 W-os fűtőtest gondoskodott. A hőmérséklet szabályozáshoz érzékelőként termisztort alkalmaztunk, amelynek érzékelő csúcsát - a hőmérsékletingadozás elkerülése érdekében - a fűtőtest közvetlen közelében helyeztük el. A minták hőmérsékletét közvetlenül a minta alatt elhelyezett réz-konstantán termoelemmel mértük. A minták hőmérsékletingadozása egy méréssorozat /kb. 30 perc/ alatt legfeljebb $\pm 0,2$ fok volt. A méréseket állandó hőmérsékleten /15-20 percet várva a konstans hőmérséklet beállásáig/, a frekvencia függvényében végeztük. Alacsony hőmérsékletet a mintatartó "szárazjégbe", vagy cseppfolyós nitrogénbe való merítésével és egyidejű fűtéssel állítottunk elő.

A mintatartó fűtőáramát egy általunk készített hőmérsékletszabályzó biztosította. A szabályzóhoz kapcsolódó érzékelő termisztor egy hidágban van, amellyel szemben elhelyezett potenciométer teszi lehetővé a kívánt hőmérséklet beállítását. Amíg a termisztor ellenállása nem azonos a potenciométer ellenállásával, addig a hidágban nullindikátorként alkalmazott integrált áramkör feszültséget érez, amelyet felerősítve egy teljesítmény fokozatra juttat. Itt a fűtőtest egy teljesítménytranzisztor emitter körébe van kapcsolva, ahol az áramintenzitás a hid kiegyenlítő-lenségével arányos.

A minták hőmérsékletmérésére használt réz-konstantán termoelem termofeszültségét Rohde-Schwarz gyártmányú, UVV-120001 típusú Voltan voltmérővel mértük. Érzékenysége $10 \mu\text{V/skr.}$

Mérőhídként TEL-MES gyártmányú, TR-9701 típusú váltóáramú mérőhidat alkalmaztunk. Kapcsolási rajzát a 10. ábrán mutatjuk be. A hid táplálása a T szimmetrizáló transzformátoron keresztül történik. Így lehetőség van aszimmetrikus generátor használatára is, valamint a generátor nem befolyásolja a hid kiegyenlítését. A hid felépítését tekintve Schering típusú. A C_x ismeretlen kapacitás mellett levő C_1 , pF-ben hitelesített forgókondenzátoron olvassuk le a kapacitásértékeket. A két kondenzátorral szemben van a közösen kapcsolható ellenállás ág, amellyel a veszte-



10.ábra. A mérőhid kapcsolási rajza

ségi tényező méréstartománya állítható be. Az ismeretlen kapacitással szemben levő RC kör $R_1 C_1$ értékének ω -val való szorzata adja a veszteségi tényező értékét. A C_2 kondenzátor a C_x szórt kapacitását és a C_1 kezdő kapacitását kompenzálja. A hid kiegyenlítése /a helyes méréstartomány megválasztása után/ a C_n és C_1 forgókondenzátorokkal történik.

A mérőhid 50 Hz-től 300 kHz-ig használható, a kapacitás méréshatárai 10 pF - 1 μ F, a veszteségi tényező méréshatárai 10^{-6} - 10^{-1} , a mérőfrekvenciától függően. A kapacitásmérés pontossága 1-2 %, a veszteségi tényezőtől függően, a veszteségi tényező mérési pontossága 3 %. Az alkalmazható mérőfeszültség max. 40 V. Méréseinket 2-5 V feszültséggel végeztük.

Nullindikátorként szelektív mérővevőt /TEL-MES gyártmányú, TT-1302 típusú / alkalmaztunk. A készülék

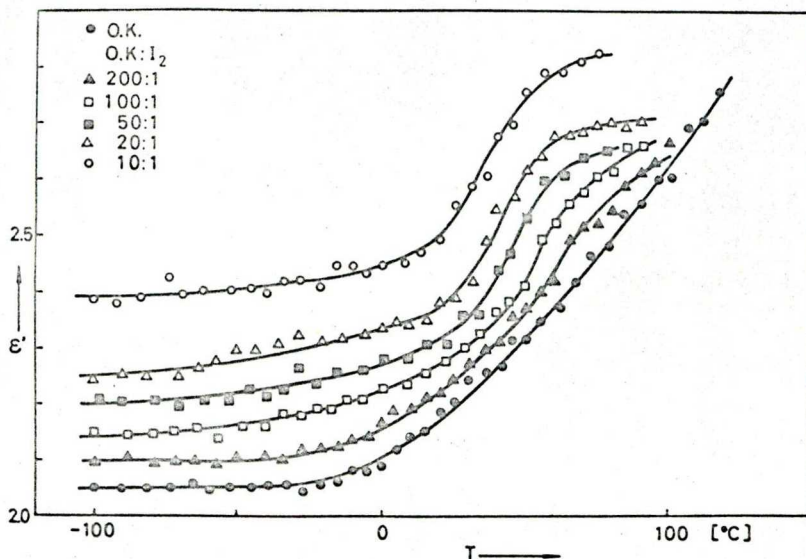
30 Hz - 1 MHz frekvenciatartományban használható. Legérzékenyebb méréstartományában a műszer végkitérése 100 μ V. Sávszélessége 10 Hz, ill. 280 Hz.

A hid táplálására ZOPAN gyártmányú, PO-18 típusú RC generátort alkalmaztunk. Frekvenciatartománya 20 Hz - 600 kHz, frekvenciastabilitása 0,05 % óránként. Kimenő feszültsége 0-30 V.

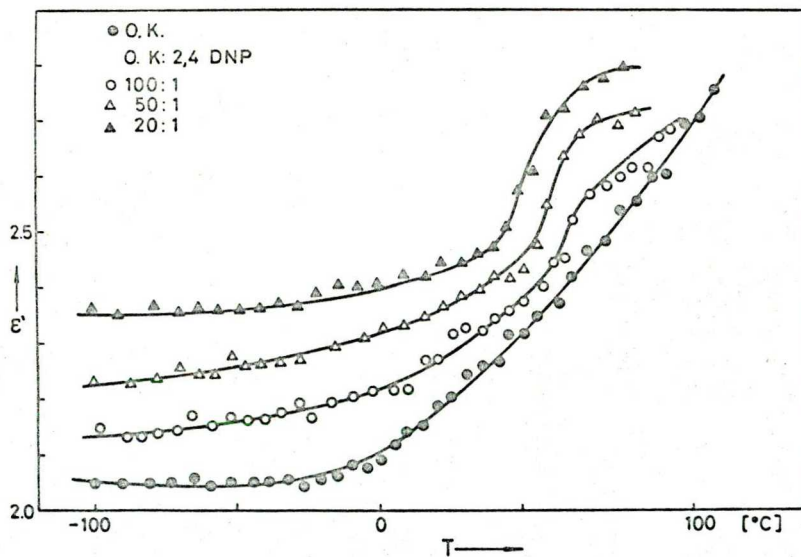
4.3. A mérési eredmények ismertetése

Mintáink dielektromos paramétereit 10^2 - 10^5 Hz frekvenciatartományban, $(-100) - (+120)$ °C hőmérséklet-intervallumban vizsgáltuk. A méréseket kb. öt fokonként, frekvenciadekádanként három frekvencián végeztük. A mérési eredmények nagy mennyisége lehetetlenné teszi, hogy valamennyit táblázatban közöljük, így csak azokat az adatokat adjuk meg, amelyeket az anyagban lejátszódó molekuláris folyamatok értelmezésénél felhasználunk.

A tiszta oxidált koleszterin dielektromos állandójának valós része a frekvencia függvényében nem változik. Az ϵ' nem mutatott frekvenciafüggést akkor sem, ha mintánkat erősen felmelegítettük, vagy lehűtöttük. Ha viszont a hőmérséklet függvényében nézzük az ugyanazon frekvenciához tartozó ϵ' értékeket, akkor a hőmérséklet növelésekor ezek növekedését figyelhetjük meg /11.ábra/.



11. ábra. A dielektromos állandó valós részének hőmérsékletfüggése jódos minták esetén



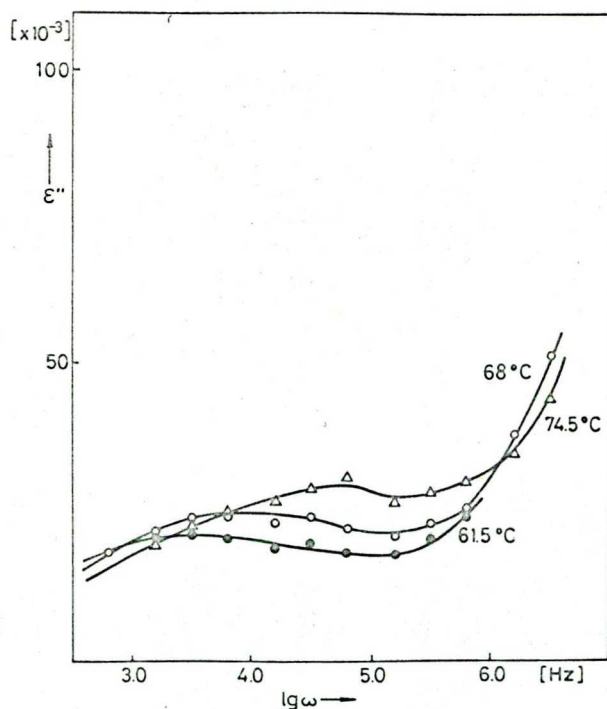
12. ábra. A dielektromos állandó valós részének hőmérsékletfüggése dinitrofenolt tartalmazó minták esetén

Ha jódot, ill. dinitrofenolt tartalmaztak mintáink, ezek alacsony koncentrációinál enyhe, nagyobb-

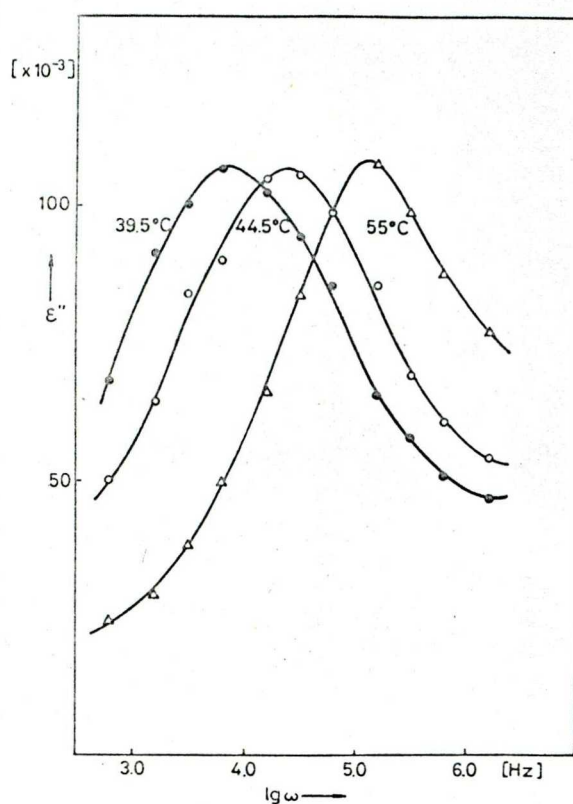


baknál határozott frekvencia, ill. hőmérsékletfüggést mutat a dielektromos állandó valós része /11-12. ábra/. Megfigyelhetjük - szintén a 11-12. ábrán -, hogy az adalékanyagok nemcsak növelik a dielektromos állandót, hanem az $\epsilon(T)$ függvényeket alacsonyabb hőmérséklet felé tolják. A fenti ábrákon 4-6 méréssorozat átlagát adjuk meg, ettől az egyes mérési eredmények eltérése max. $\pm 5\%$ volt.

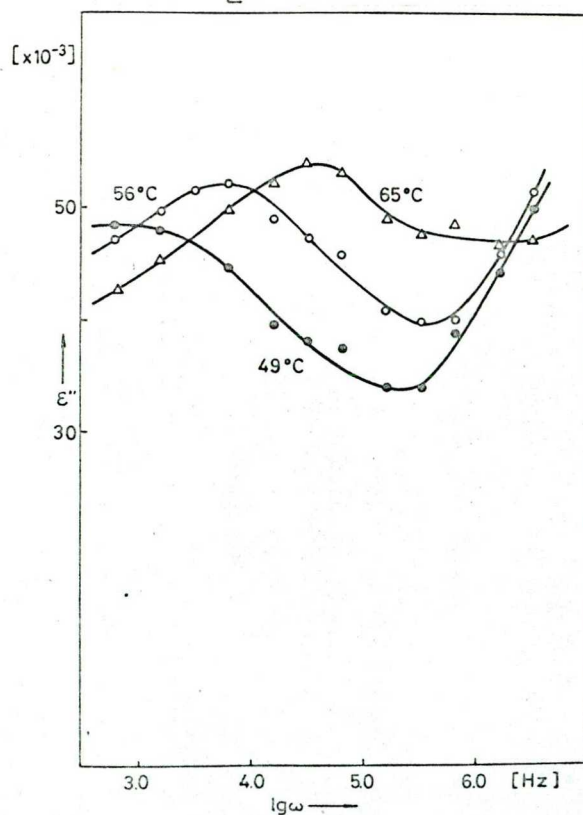
Az oxidált koleszterin dielektromos állandójának képzetes része bizonyos hőmérsékleteken a frekvencia függvényében /aránylag lapos/ maximumot mutat /13. ábra/.



13. ábra. Az oxidált koleszterin dielektromos állandója képzetes részének frekvenciafüggése



14. ábra. A dielektromos állandó képzetes részének frekvenciafüggése, OK: I_2 20:1 molarányú minta esetén

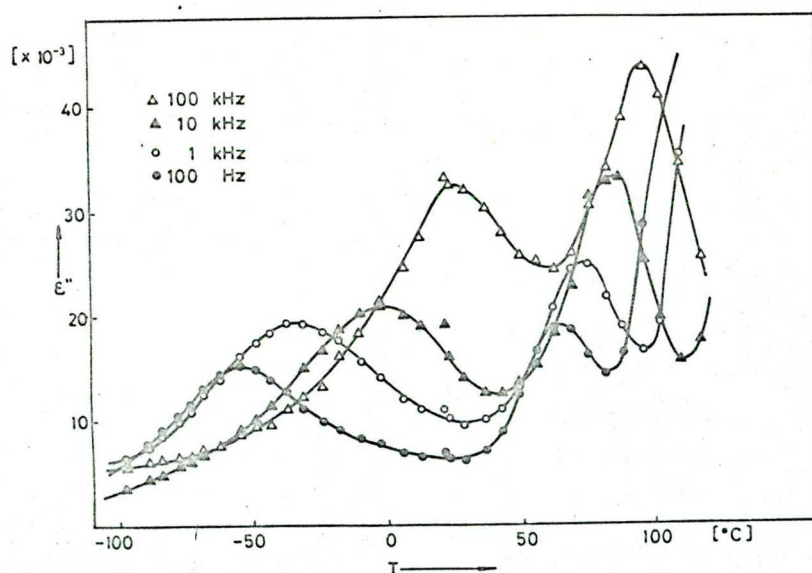


15. ábra. A dielektromos állandó képzetes részének frekvenciafüggése OK:DNP 50:1 molarányú minta esetén

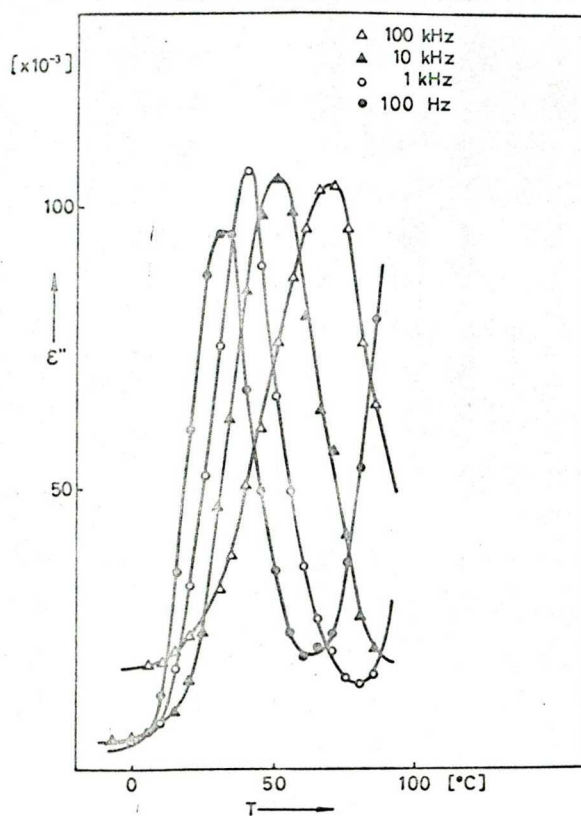
Jód, ill. dinitrofenol hatására ezek a maximumok erősen megnövekedtek /14-15. ábra/. Az adalékanyagok nemcsak megnövelték, hanem magasabb frekvenciák felé tolták a csúcsokat.

A rendelkezésre álló frekvenciatartományban az ϵ'' függvények maximuma csak szűk hőmérséklettartományban figyelhető meg, ezért célszerűbb állandó frekvencián a hőmérséklet függvényében vizsgálni a veszteségi csúcsokat. A frekvencia-hőmérséklet felcserélhetősége lehetővé teszi, hogy áttérjünk a hőmérsékletfüggés vizsgálatára. Az $\epsilon''(T)$ függvényeket a 16-18. ábrán mutatjuk be, amelyeken látható, hogy maximumai élesebbek, a hozzájuk tartozó hőmérséklet pontosabban meghatározható, mint az $\epsilon''(\omega)$ maximumaihoz tartozó ω .

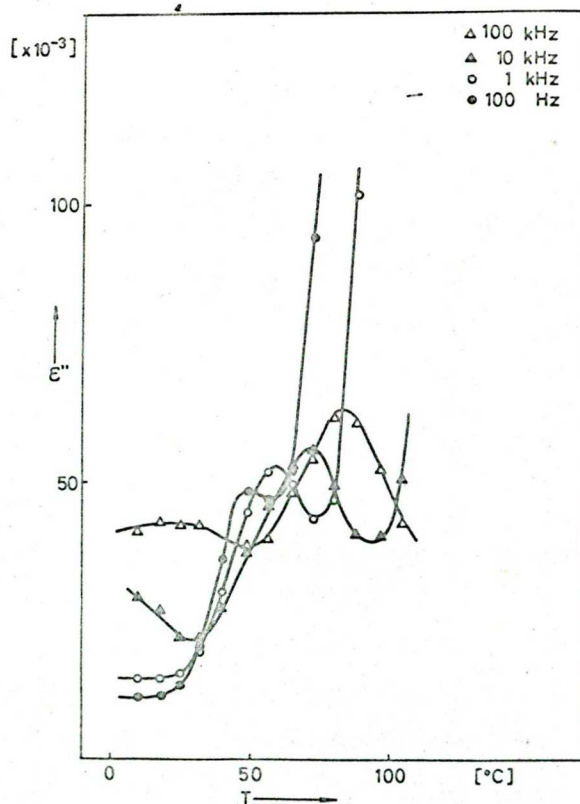
A 16. ábrán az oxidált koleszterin $\epsilon''(T)$ függvénye



16. ábra. Az oxidált koleszterin dielektromos állandója képzetes részének hőmérsékletfüggése



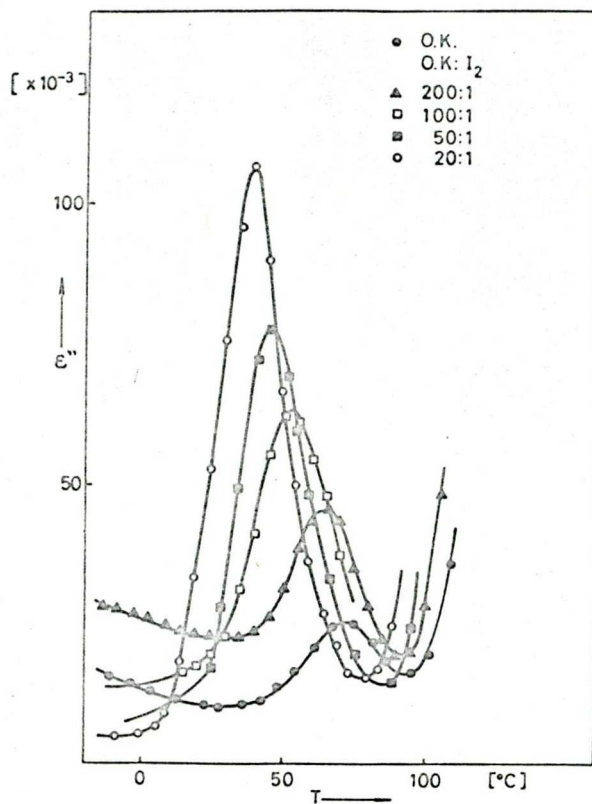
17.ábra. OK: I_2 20:1 mólarányú minta dielektromos állandója képzetes részének hőmérsékletfüggése



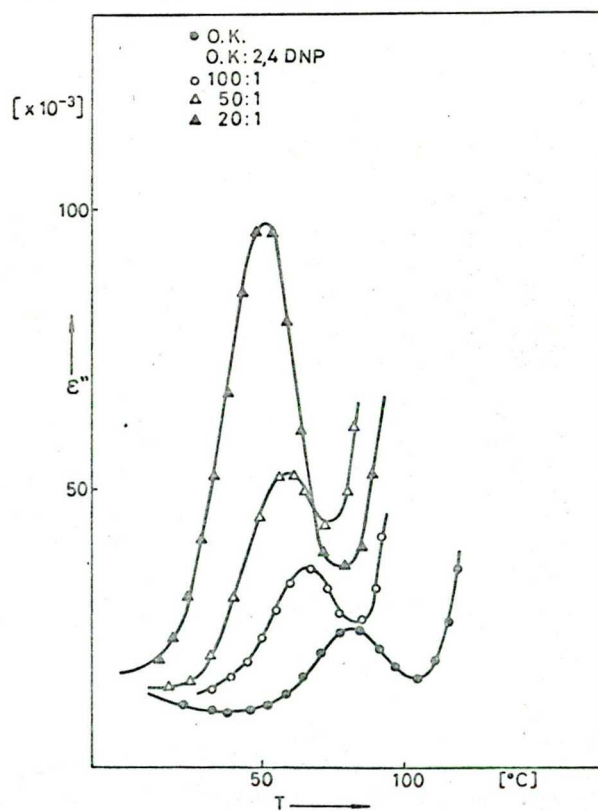
18.ábra. OK:DNP 50:1 mólarányú minta dielektromos állandója képzetes részének hőmérsékletfüggése

két maximumot mutat. Az alacsony hőmérséklethez tartozó csúcs a jódtól, ill. dinitrofenol koncentráció növelésekor erősen csökken, majd annyira lapos lesz, hogy a "maximumhoz" tartozó hőmérséklet nem határozható meg. A 17-18. ábrán ezért ezt a hőmérséklettartományt, ahol az ϵ'' gyakorlatilag konstansnak tekinthető, nem mutatjuk be.

A magasabb hőmérséklethez tartozó csúcsok a jódtól és a dinitrofenol koncentráció növelésekor alacsonyabb hőmérséklet felé tolódnak. Az összehasonlíthatóság érdekében a 19-20. ábrán különböző minták 1 kHz-en mért $\epsilon''(T)$ függvényeit mutatjuk be. Az egyes frekvenciákon a maximumokhoz tartozó hőmérsékleteket az I. táblázatban foglaljuk össze.



19.ábra. Jód tartalmú minták veszteségi csúcsai
1 kHz-en



20.ábra. Dinitrofenolt tartalmazó minták veszteségi csúcsai 1 kHz-en

γ [Hz]	O.K.	O.K:I ₂ 200:1	O.K:I ₂ 100:1	O.K:I ₂ 50:1	O.K:I ₂ 20:1	O.K:I ₂ 10:1	O.K:DNP 100:1	O.K:DNP 50:1	O.K:DNP 20:1
10 ²	68,0	56,0	44,5	37,0	32,0	28,0	54,0	50,0	43,0
2,5x10 ²	72,0	58,5	47,0	40,5	34,5	29,0	61,5	52,5	46,5
5x10 ²	75,0	62,0	50,0	43,0	36,5	32,0	64,0	54,0	48,0
10 ³	76,0	66,0	52,5	45,0	39,0	35,0	67,0	58,0	51,5
2,5x10 ³	80,0	68,0	55,5	50,5	42,0	39,0	70,5	60,0	55,0
5x10 ³	83,5	70,5	60,0	54,0	47,5	44,0	74,0	64,0	57,0
10 ⁴	87,0	75,5	63,0	55,5	50,5	48,5	76,5	68,0	59,0
2,5x10 ⁴	90,0	80,5	66,0	63,5	54,0	51,0	82,0	74,5	65,0
5x10 ⁴	94,0	83,5	74,0	68,0	59,0	59,0	85,5	78,0	67,0
10 ⁵	97,5	87,5	78,5	73,5	67,5	63,0	89,0	82,0	74,0
2,5x10 ⁵	103,0	92,5	83,0	77,0	74,5	75,0	93,5	87,5	82,0
5x10 ⁵	107,5	97,0	88,0	85,5	77,5	-	97,0	94,0	84,0

I. táblázat. Az egyes minták veszteségi maximumaihoz tartozó hőmérséklet °C-ban.
A táblázatban 4-6 méréssorozat átlagát adjuk meg, ettől az eltérés ±0,2 fok volt.

4.4. A mérési eredmények értelmezése

Mintáink dielektromos állandójának valós része csak nagy adalékanyag koncentrációknál mutat határozott diszperziót /11-12.ábra/, annak ellenére, hogy a veszteségi tényezőnek alacsony koncentrációknál is van maximuma. Ennek az a magyarázata, hogy mérőműszerünk kapacitás mérési pontossága - mintáink kis kapacitása /10-20 pF/ miatt - nem tette lehetővé, hogy az $\epsilon'(\omega)$ ill. $\epsilon'(T)$ függvények diszperziós tartományát és inflexiós pontját pontosan meghatározzuk. Így a relaxációs folyamatokra a veszteségi tényezőből vonunk le következtetéseket.

A dielektromos állandó valós részének enyhe frekvenciafüggése alapján kizárhatjuk az elektród polarizáció fellépését, mivel ekkor alacsony frekvencián az $\epsilon'(\omega)$ függvények erősen növekednének [20].

A dielektromos veszteségi spektrumok /13-18.ábra/ áttekintésekor az a legszembetűnőbb, hogy ha adalékanyagot teszünk az oxidált koleszterinhez, nem jelenik meg új veszteségi csúcs. A jód és a dinitrofenol csupán eltolja a tiszta oxidált koleszterinre jellemző csúcsot, konstans frekvencián alacsonyabb hőmérséklet felé. Az oxidált koleszterin-jód és az oxidált koleszterin-dinitrofenol komplexhez rendelhető csúcs hiánya arra enged következtetni, hogy a jód, ill.

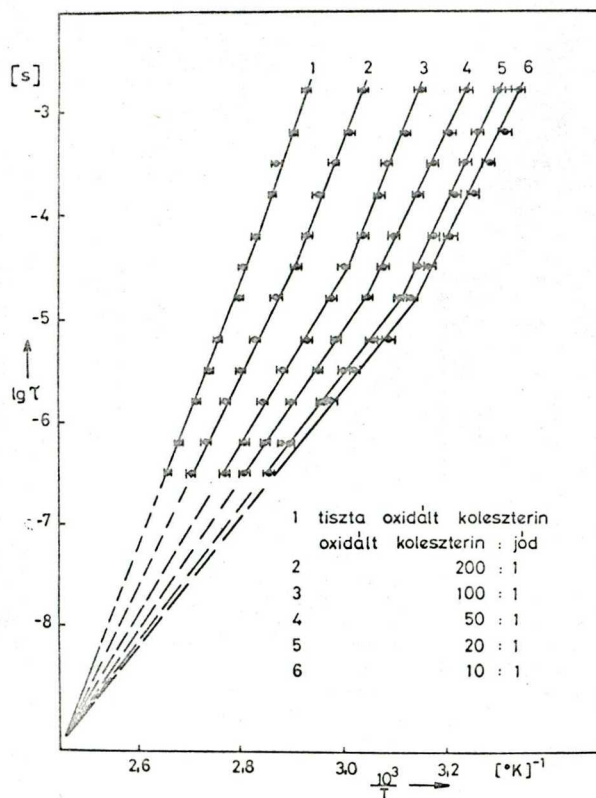
a dinitrofenol nemcsak egy molekulával lép kölcsönhatásba /hiszen ekkor megjelenne a spektrumban egy új veszteségi csúcs/, hanem a kölcsönhatás több molekulára terjed ki, erősen kollektív jellegű. A kollektív kölcsönhatás a kristályszerkezet következménye, mivel szilárd molekulakomplexekben nem diszkrét donor-akceptor párok alakulnak ki, mint oldatban, hanem egy-egy donorhoz /a kristályszerkezettől függően/ több akceptor tartozik [34].

A 16. ábrán bemutatott dielektromos veszteségi spektrumon az alacsony hőmérsékletnél megfigyelhető csúcsot Maxwell-Wagner effektus /ld. 2. függelék/ okozza. Ezt a következő tények igazolják. Említettük, hogy ez a veszteségi csúcs az adalékanyagok koncentrációjának növelésekor csökken, majd eltűnik. Ebből arra következtethetünk, hogy ezt a veszteséget nem dipólusok mozgása okozza. Ugyanis, ha egy dipólmozgás okozta veszteségi csúcs adalékanyagok koncentrációjának növelésekor csökken, a csökkenést egy új veszteségi csúcs megjelenése és növekedése kíséri. Ez esetünkben nem teljesül, így a dipólmozgás okozta veszteséget kizárhatjuk. Meghatároztuk ennek az alacsony hőmérsékleten jelentkező relaxációnak az aktiválási energiáját. Ez, az adalékanyagok koncentrációjától függetlenül 0,6-0,7 eV között változott. A koncentrációfüggetlen aktiválási energia azt sugallja, hogy ezt a veszteséget Maxwell-Wagner effektus okozza. Ekkor ugyanis,

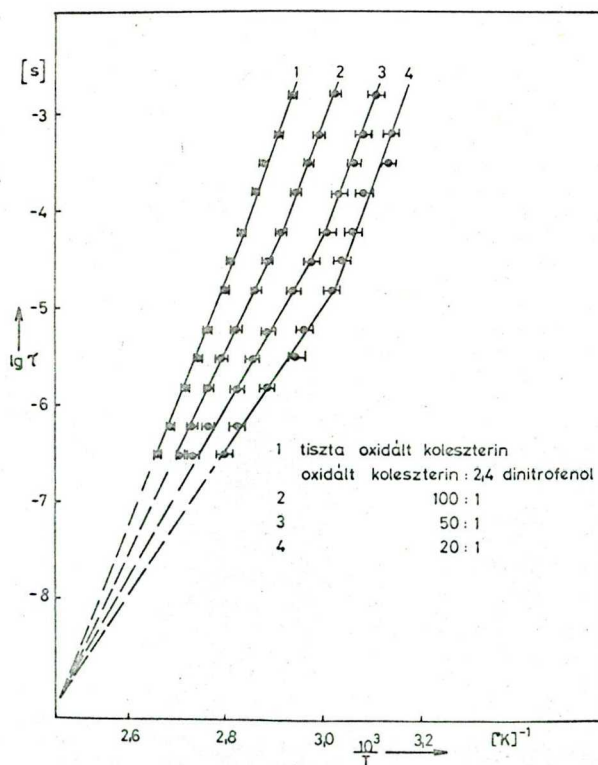
a függelékben található /59/ egyenlet alapján, az adalékanyag koncentrációjának növelése mennyiségi változást jelent, nevezetesen növekszik a "vezető" dielektrikum vastagsága /az $OK-I_2$ és $OK-DNP$ komplexek a tiszta oxidált koleszterinhez képest jó vezetőnek tekinthetők/. Így a relaxáció aktiválási energiája nem változik szükségszerűen az adalékanyagok koncentrációjának változtatásakor.

A Maxwell-Wagner effektus a minta inhomogenitása miatt jelentkezik. Az alacsony hőmérsékletű csúcsok csökkenése, majd eltűnése a jó, ill. a dinitrofenol koncentráció növelésekor arra utal, hogy mintáink inhomogenitása az adalékanyagok hatására csökken. Az adalékanyagok molekulái részben a mikrokristályokba, részben azok felületére épülnek. A felületre épült molekulák a mikrokristályok illeszkedését szorosabbá teszik, így az inhomogenitás csökken, amely a csúcs csökkenésében nyilvánul meg.

A magasabb hőmérsékleten jelentkező relaxációs folyamat aktiválási energiájának meghatározása érdekében az $E^*(T)$ maximumaihoz tartozó hőmérséklet /I. táblázat/ reciprokának a függvényében ábrázoltuk az egyes frekvenciák reciprokának $1/\tau$ -nak/ a logaritmusát /21-22. ábra/. Az ábrák egyenesei két szakaszra bonthatók. Az egyik szakasz, az alacsonyabb hőmérséklet-hez tartozó, nagyobb aktiválási energiájú ΔE_d^1 , a másik, magasabb hőmérsékleten, kisebb aktiválási



21. ábra. Jód tartalmú minták relaxációs időinek függése a reciprok hőmérséklettől



22. ábra. Dinitrofenol tartalmú minták relaxációs időinek függése a reciprok hőmérséklettől



energiájú $/\Delta E_d^2/$. Ezeket az értékeket a II-III. táblázatban foglaljuk össze. Az adalékanyagok koncentrációjának növelésekor alacsonyabb hőmérsékleten kissé, magasabb hőmérsékleten erősen^{csökken} az aktiválási energia. A magas hőmérsékletű szakaszok közös ponthoz tartanak, amelyhez tartozó hőmérséklet jódos mintáknál 407 K, dinitrofenolt tartalmazó mintáknál 404 K. A két hőmérséklet hibahatáron belül azonosnak tekinthető a tiszta oxidált koleszterin olvadáspontjával /409 K/.

A 21-22. ábra Arrhenius függvényeinek töréspontjai az adalékanyagok koncentrációjának változtatásakor különböző hőmérsékleten jelennek meg. A töréspontokhoz^{/T_t/} tartozó hőmérsékleteket szintén a II-III. táblázatban adjuk meg.

Az Arrhenius diagramok /21-22. ábra/ törését a relaxáció molekuláris értelmezésénél ismertetett Fröhlich-elmélet alapján magyarázhatjuk meg. Fröhlich szerint a töltésmozgás szempontjából a kristályszerkezet egyik jellemzője az a potenciálgát, amelyet a töltéseknek /dipólusoknak/ át kell ugorniuk. Így ennek a potenciálgátnak a magasságváltozása, azaz az aktiválási energia változása, a kristályszerkezet változását jelzi. Esetünkben tehát feltételezhetjük, hogy az oxidált koleszterin és komplexei kristályszerkezete a hőmérséklet változtatásakor egy bizonyos hőmérsékleten módosul, és a változáshoz tartozó hőmérséklet a komplexképző anyagok koncentrációjának

O.K:I ₂ mólarány	$\epsilon''_{\max}$	ΔE_{α} [eV]	T _t [°C]	ΔE_d^1 [eV]	ΔE_d^2 [eV]
tiszta O.K.	2,8 x10 ⁻²	3,02	79,0	2,90	2,52
200:1	4,6 x10 ⁻²	2,65	69,5	2,64	2,02
100:1	6,4 x10 ⁻²	2,23	59,0	2,48	1,64
50:1	7,8 x10 ⁻²	1,91	53,5	2,30	1,45
20:1	1,1 x10 ⁻¹	1,59	47,0	2,19	1,30
10:1	3,2 x10 ⁻¹	1,13	44,0	2,11	1,25

II. táblázat. A táblázatban 4-6 mérés középértékét adjuk meg. ΔE_{α} eltérése $\pm 6\%$, ΔE_d^1 , ΔE_d^2 -é $\pm 4\%$, $\epsilon''_{\max}$ -é 3% , T_t -é $\pm 2^\circ$ volt.

O.K.:2,4DNP mólarány	$\epsilon_{\max}^{\parallel}$	ΔE_{α} [eV]	T_t [°C]	ΔE_d^1 [eV]	ΔE_d^2 [eV]
O.K.	$2,8 \times 10^{-2}$	3,02	79,0	2,90	2,52
100:1	$3,6 \times 10^{-2}$	2,32	71,0	2,69	2,12
50:1	$5,3 \times 10^{-2}$	2,04	61,5	2,74	1,75
20:1	$9,8 \times 10^{-2}$	1,68	58,0	2,78	1,49

III. táblázat. A táblázatban 4-6 mérés középértékét adjuk meg. ΔE_{α} eltérése $\pm 6\%$, $\Delta E_d^1, \Delta E_d^2$ -é $\pm 4\%$, $\epsilon_{\max}^{\parallel}$ -é 3% , T_t -é $\pm 2^\circ$ volt.

növelésekor csökken.

A magasabb hőmérsékleten kialakuló kristályszerkezetben a jódtól és a dinitrofenoltól erősen csökken a relaxáció aktiválási energiáját /a II-III. táblázatban ΔE_d^2 jelöli/. Ebben a kristályszerkezetben mozgó töltések relaxációs idejének hőmérsékletfüggése a 21-22. ábra alapján

$$\tau = \tau_0' \exp \left[\frac{\Delta E}{kT} - \frac{\Delta E}{kT_c} \right] \quad /43/$$

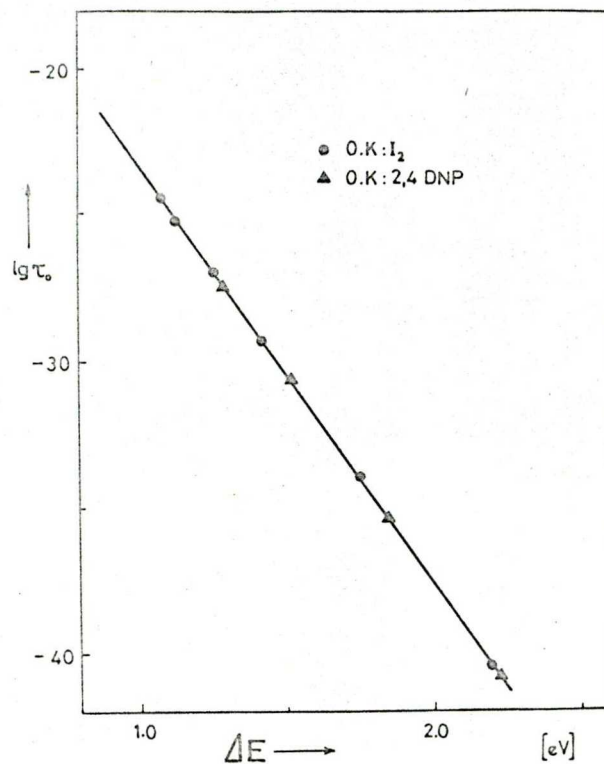
alakban adható meg, ahol a hőmérsékletfüggetlen preexponenciális tényező,

$$\tau_0 = \tau_0' \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT_c} \right], \quad /44/$$

az aktiválási energia függvénye. A relaxációs idő hőmérsékletfüggésére tehát érvényes a kompenzációs szabály.

A /44/ egyenlet alapján, ha a 21-22. ábra egyeneseinek tengelymetszeteit ábrázoljuk az aktiválási energia függvényében olyan egyenest kapunk, amelynek meredeksége $/-2kT_c/^{-1}$. Ezt a függvényt a 23. ábrán mutatjuk be. Ez az ábrázolás lehetőséget ad a karakterisztikus hőmérséklet pontosabb meghatározására. A konvergáló egyenesek ugyanis kis szög alatt metszik egymást, amely T_c -ben nagy hibát eredményez.

Nézzük meg, milyen molekuláris folyamat eredményezi az általunk megfigyelt relaxációt. Mint emli-



23. ábra. A τ függése az aktiválási energiától

tettük, relaxációt dipólusmozgás, töltésugrásos vezetési mechanizmus, egy meghatározott térrészben mozgó töltés és Maxwell-Wagner effektus okozhat. Kizárásos alapon állapítsuk meg, melyik folyamat a legvalószínűbb.

Amennyiben töltésugrással mozgó töltések okoznák a relaxációt, aktiválási energiájának meg kellene egyeznie az egyenáramú vezetés aktiválási energiájával, hiszen ugyanazt a folyamatot "látja" mindkét vizsgálati módszer. Az oxidált koleszterin egyenáramú vezetési aktiválási energiája /Rosenbergék [41] szerint/ 4 eV, vizsgálataink szerint pedig 2,5 eV. Ez az egyik érv, amely a töltésugrás okozta relaxáció ellen szól. A másik, a karakterisztikus hőmérséklet különbözősége.

Az egyenáramú vezetésnél $T_c = 490 \text{ K}$ [41], relaxációnál $T_c = 407 \text{ K}$. Mivel a karakterisztikus hőmérséklet molekuláris folyamatot tükröz, ugyanazon folyamat nem eredményezhet két, lényegesen különböző értéket. Nem kételkedve Rosenbergék adataiban és elfogadva /később bizonyítjuk/, hogy a töltéshordozók ezen anyagokban magas hőmérsékleten is a potenciálhegyeket átugorva mozognak, jogosan feltételezzük, hogy a relaxációt nem töltésugrás okozza.

Egyszerű számítás alapján kizárhatjuk, hogy a relaxációt nem egy meghatározott térrészben mozgó töltés okozza. Egy μ mozgékonyságú töltés τ idő alatt E térerősség hatására $s = \mu \tau E$ utat fut be. Ha az irodalomból ismert lehető legszélsőségesebb értékeket alkalmazzuk [17, 27], hogy egy felső korlátot adjunk a befutott úthosszra, mm nagyságrendbe eső értéket kapunk. Eszerint állíthatjuk, hogy nem lokálisan kötött töltés mozgása okozza a relaxációt.

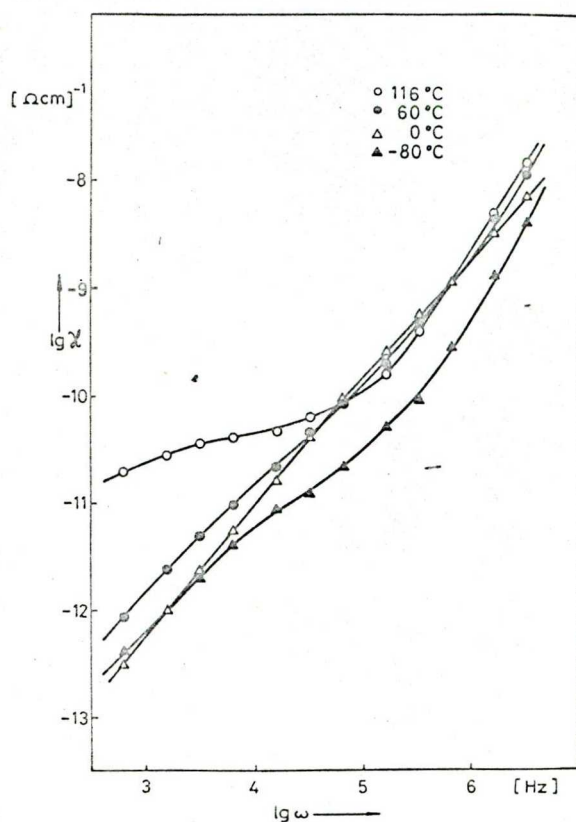
A Maxwell-Wagner effektust a 6.2. fejezet alapján zárhatjuk ki. Ugyanis, ekkor a relaxációs idő fordítottan arányos a "vezető" dielektrikum vezetőképességével és csak a rétegek vastagságától függ. Így a relaxáció aktiválási energiája nem függ /legalább kis koncentrációknál nem/ az adalékanyag koncentrációjától, ellentétben megfigyeléseinkkel. Így kizárhatjuk, hogy ezt a relaxációt ez az effektus okozza.

Ezek után jogosan feltételezhetjük, hogy az általunk megfigyelt relaxációt elektromos dipólusok

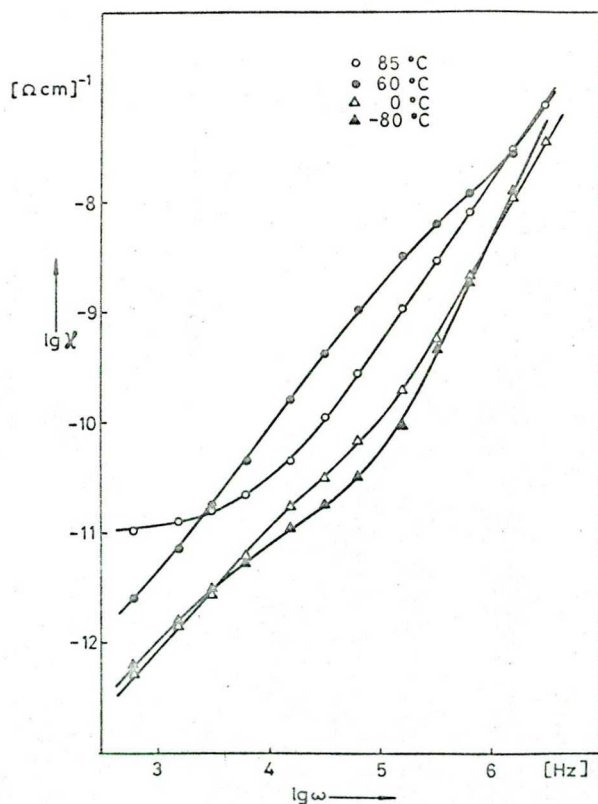
mozgása okozza.

Mintáink vezetési mechanizmusának meghatározása érdekében megvizsgáltuk a váltóáramú vezetőképesség frekvenciafüggését, különböző hőmérsékleteken /24-26. ábra/. A λ váltóáramú vezetőképesség a frekvencia monoton növekvő függvénye széles frekvencia- és hőmérséklettartományban. A görbék meredeksége változik attól függően, hogy az adott hőmérsékleten a veszteségi maximum milyen közel van a vizsgált frekvenciatarományhoz. A meredekségek 0,6-1,2 között változnak. A jó d, ill. a dinitrofenol növeli a minták vezetőképességét, elsősorban az alacsony frekvenciás tartományban /27. ábra, itt az ábra zsúfoltságának elkerülése érdekében csak néhány koncentrációhoz tartozó görbét mutatunk be/.

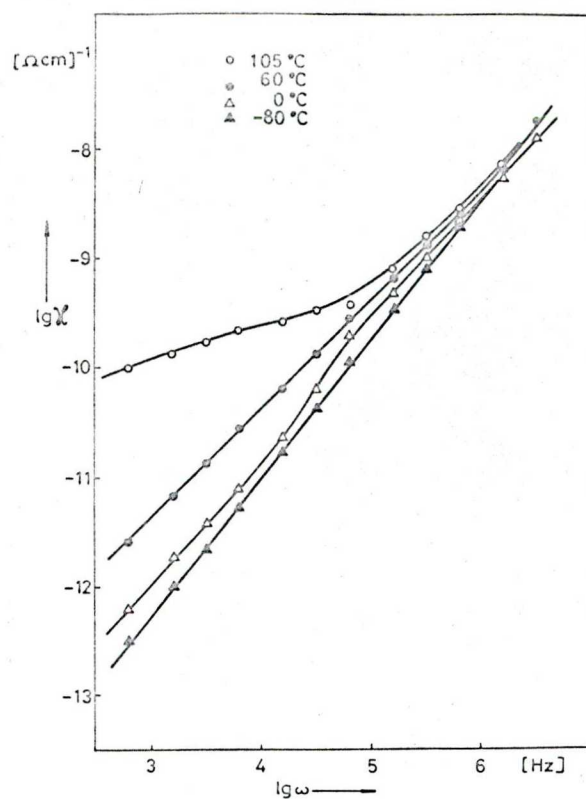
A különböző minták váltóáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggését a 28-30. ábrán mutatjuk be. Itt is megfigyelhető a relaxációs folyamatra utaló maximum, amely az adalékanyagok hatására alacsonyabb hőmérséklet felé tolódik. Magasabb hőmérséklet felé haladva, a maximumok után a vezetőképesség logaritmusai lineárisan változik a reciprok hőmérséklettel. Ezt a szakaszt azonban csak alacsony frekvencián figyelhetjük meg, mivel a frekvencia növelésével a görbék magasabb hőmérséklet felé tolódnak, s kihaladnak a vizsgált hőmérséklettartományból. A lineáris szakaszok párhuzamosak, azaz az ebből meghatározható aktiválási



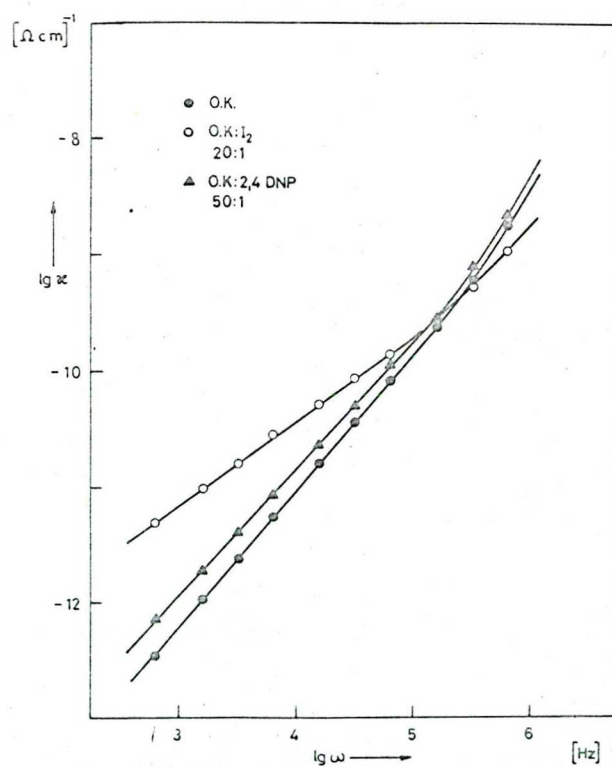
24. ábra. Az oxidált koleszterin váltóáramú vezetőképességének frekvenciafüggése



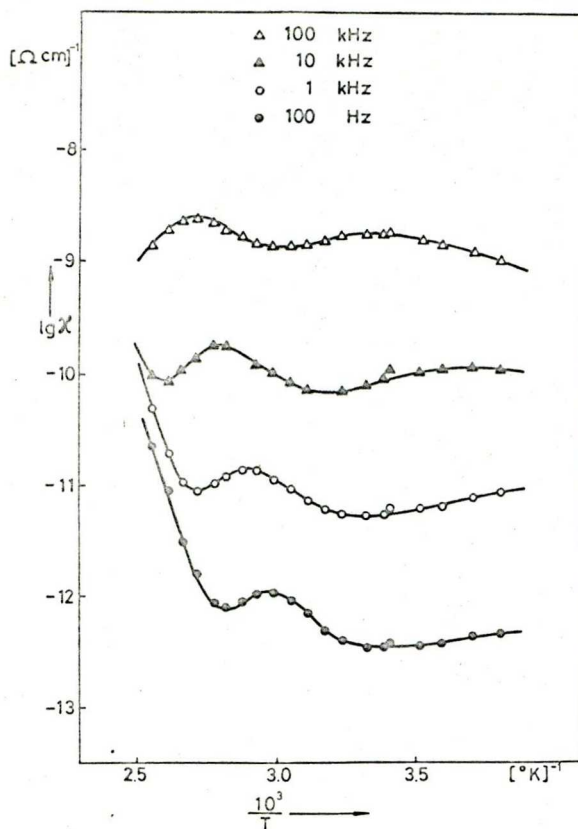
25. ábra. OK:I₂ 20:1 mólarányú minta váltóáramú vezetőképességének frekvenciafüggése



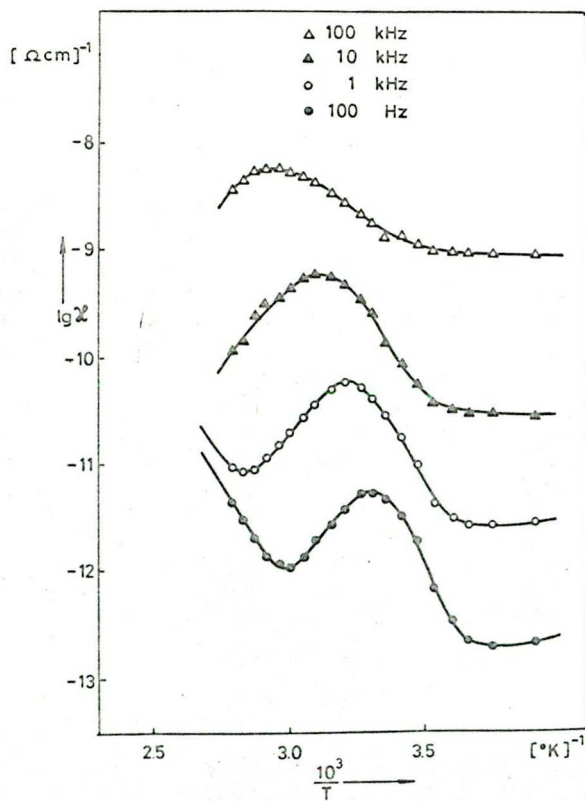
26. ábra. OK:DNP 50:1 molarányú minta váltóáramú vezetőképességének frekvenciafüggése



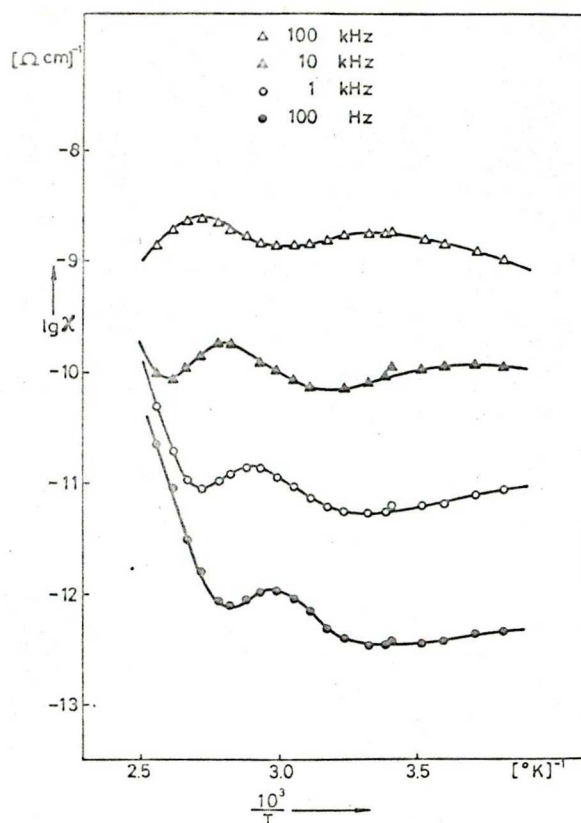
27. ábra. Különböző minták váltóáramú vezetőképességének frekvenciafüggése 25 °C-on



28. ábra. Az oxidált koleszterin váltóáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggése



29. ábra. OK: I_2 20:1 mólarányú minta váltóáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggése



30. ábra. OK:DNP 50:1 molarányú minta váltóáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggése

energia nem függ a frekvenciától. A váltóáramú vezetés aktiválási energiáit ΔE_{κ} a II-III. táblázatban foglaljuk össze.

Nézzük meg, milyen következtetések vonhatók le a váltóáramú vezetőképesség frekvencia-, ill. hőmérsékletfüggéséből. Amint a 2. fejezetben idéztük, a váltóáramú vezetőképesség frekvenciamenete alapján eldönthető, hogy a töltéshordozók milyen mechanizmussal mozognak az anyagban. Vizsgálataink szerint mintáink vezetőképessége a /7/ egyenlettel írható le, azaz a töltéshordozók a potenciálhegyeket átugorva mozognak.

A váltóáramú vezetőképesség frekvencia függésének jellege nem változik, κ növekvő frekvenciával

növekszik, annak ellenére, hogy mintáink szerkezete a hőmérséklet növelésekor megváltozik. A megváltozott kristálystruktúrában is érvényes a /7/ összefüggés, azaz ebben a szerkezetben is a töltésugrásos vezetési mechanizmus a valószínűbb.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Különböző struktúrájú /szilárd, multiréteg, BLM/ lipid minták egyenáramú vezetési aktiválási energiáinak és a karakterisztikus hőmérsékletnek azonosága alapján feltételezték, hogy a vezetés folyamata ezen anyagoknál független a minták halmazállapotától, szerkezetétől. Szilárd mintákon végzett váltóáramú vezetőképességi vizsgálatok szerint a töltéshordozók a potenciálhegyeket átugorva mozognak, s az előzőeknek megfelelően a töltések BLM-ekben is ezzel a mechanizmussal terjednek. Váltóáramú méréseket eddig csak lipidéken csak szobahőmérsékletű mintákon végeztek, és így ezek hőmérsékletfüggése, aktiválási energiái nem ismeretesek.

Lipidek váltóáramú jellemzői és relaxációs folyamatai hőmérsékletfüggésének meghatározása érdekében dielektromos vizsgálatokat végeztünk szilárd, kristályos oxidált koleszterin, oxidált koleszterin-jód és oxidált koleszterin-dinitrofenol mintákon.

Feltételezzük, hogy az oxidált koleszterin kristályszerkezete a hőmérséklet növelésekor egy meghatározott hőmérsékleten megváltozik, amire a dipólusok aktiválási energiáinak megváltozásából következtettünk. A kristályszerkezet megváltozására jellemző hőmérséklet adalékanyagok hozzáadásával

alacsonyabb hőmérséklet felé tolható.

Mintáink váltóáramú vezetőképessége szobahőmérsékletnél lényegesen alacsonyabb és magasabb hőmérsékleten is a frekvencia monoton növekvő függvénye, azaz az anyag kristályszerkezetének megváltozása nem befolyásolja a vezetés mechanizmusát.

A váltóáramú vezetőképesség aktiválási energiái alacsony hőmérsékleten nem határozhatók meg egyértelműen, mivel a veszteségi maximumok miatt a vezetőképességnek itt nincs lineáris szakasza. Magasabb hőmérsékleten /a relaxációs csúcsok után/ a váltóáramú vezetés aktiválási energiája adalékanyagok koncentrációjának növelésekor csökken. Az egyenáramú vezetőképesség analógiája alapján ebben a hőmérséklettartományban jelentkeznie kellene a kompenzációs szabálynak a váltóáramú vezetőképességnél is. Ennek kimutatása, a meglehetősen szűk hőmérsékletintervallum miatt, nem állt módunkban.

Az oxidált koleszterin dielektromos állandójának képzetes részét a hőmérséklet függvényében vizsgálva két veszteségi csúcsot figyeltünk meg. Az alacsony hőmérsékleten jelentkező relaxáció aktiválási energiája nem változott a jód, ill. dinitrofenol koncentráció változtatásakor, amely arra utal, hogy ezt a veszteséget mintáink inhomogenitása miatt jelentkező Maxwell-Wagner effektus okozza.

Ha adalékanyagot tettünk az oxidált koleszterinhez, a dielektromos spektrumban nem jelent meg új veszteségi csúcs, hanem a tiszta anyagra jellemző veszteségi csúcs alacsonyabb hőmérséklet felé tolódott. Ebből arra következtettünk, hogy a jód és a dinitrofenol több oxidált koleszterin molekulával lép kölcsönhatásba.

A dielektromos relaxációra az adalékanyagok hatása megegyezett, a karakterisztikus hőmérsékletek /hibahatáron belül/ azonosak voltak. Ezek alapján feltételezzük, hogy a biológiai anyagok egy-egy csoportjában egyes molekuláris folyamatokhoz tartozhat egy karakterisztikus hőmérséklet. Így az oxidált koleszterinnek eddig két karakterisztikus hőmérséklete ismert: elektromos vezetésére 490 K, dipólusainak mozgására 407 K a jellemző.

A szakirodalomban eddig a karakterisztikus hőmérsékletet anyagi /anyagcsoportra jellemző/ állandónak tekintették. Ezt pontosabban úgy fogalmazhatjuk, hogy a karakterisztikus hőmérséklet egy anyagcsoport meghatározott molekuláris tulajdonságára, folyamatára jellemző, azaz egy anyagcsoporthoz több jellemző hőmérséklet tartozhat.

Alacsony hőmérsékleten a relaxációs idők nem mutattak kompenzációs szabályt. Ebből arra következtünk, hogy a relaxációs folyamatnál megfigyelt karakterisztikus hőmérséklet nemcsak az anyagcsoport,

hanem a struktúra jellemzője is. Ezek szerint az oxidált koleszterin dipólusrelaxációjára nem biztos, hogy BLM-állapotban is érvényes a kompenzációs szabály, és ha érvényes is, nem valószínű, hogy a karakterisztikus hőmérséklet megegyezik a szilárd mintáknál kapott értékkel. Ez kézenfekvő, hiszen BLM-ben a kölcsönhatások kiterjedése és erőssége lényegesen eltér a szilárd mintákétól.

Megjegyezzük, hogy a szakirodalomban a karakterisztikus hőmérsékletet elméleti értéknek tekintik olyan szempontból, hogy erre a hőmérsékletre az anyag maradandó változások nélkül nem melegíthető fel, ill. ehhez közeledve a függvények nem lineárisak. Esetünkben ez az állítás nem érvényes, hiszen a karakterisztikus hőmérséklet gyakorlatilag megegyezik a tiszta anyag olvadáspontjával. Így lehetőség van tiszta anyag esetén ennek a hőmérsékletnek az elérésére és az említett feltételezések igazolására, vagy cáfolására. Sajnos mi ezt nem tehattük meg, mivel a karakterisztikus hőmérséklethez tartozó relaxációs idő igen rövid, GHz-es frekvenciatartományban vizsgálható, amelyet méréstechnikai nehézségek miatt nem tudtunk megközelíteni.

6. FÜGGELEK

6.1. Dielektrikumok helyettesítő körei

A váltóáramú mérőberendezések /mérőhidak/ gyakran nem közvetlenül mérik a dielektromos állandót és a veszteségi tényezőt, hanem ezekkel ekvivalens másik két komponenst, pl. az impedancia-vektor abszolút értékét és a fázisszöget, vagy a kapacitást és a jósági tényezőt. Ezekből a dielektrikum jellemzői az impedancia-vektorokra érvényes számítási szabályok alapján nyerhetők.

Egy veszteséges dielektrikum egy kondenzátorral és egy ellenállással helyettesíthető, amelyek párhuzamosan vagy sorosan kapcsolhatók. A helyettesítés akkor helyes, ha az RC körök impedancia-vektora megegyezik a dielektrikum impedancia-vektorával.

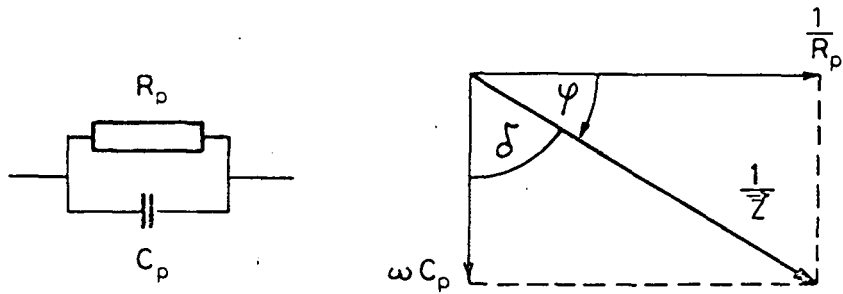
A párhuzamosan kapcsolt RC helyettesítő kör impedancia-vektorát az 31. ábra alapján abszolút értékével és a dielektrikumra jellemző veszteségi tényezővel a következő alakban adhatjuk meg:

$$|\bar{Z}|^{-1} = \left[\frac{1}{R_p^2} + \omega^2 C_p^2 \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad /45/$$

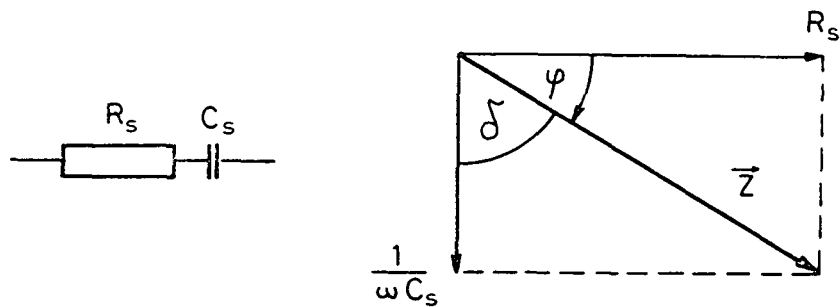
$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega C_p R_p}. \quad /46/$$

Soros helyettesítő kör esetén ezek a mennyiségek





31. ábra. Párhuzamos RC kör és vektorábrája



32. ábra. Soros RC kör és vektorábrája

az 32. ábra alapján a következőképpen írhatók:

$$|\bar{Z}| = \left[R_s^2 + \frac{1}{\omega^2 C_s^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad /47/$$

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_s R_s. \quad /48/$$

A két helyettesítő kör ekvivalens, az egyik ismeretében a másik kiszámítható. Az impedancia-vektorok azonossága miatt az /45/, /47/ és /46/, /48/ egyenleteknek azonosnak kell lenni, amely a kapacitás és az ellenállás átszámítására a következő összefüggéseket eredményezi:

$$C_s = C_p(1 + \operatorname{tg}^2 \delta), \quad /49/$$

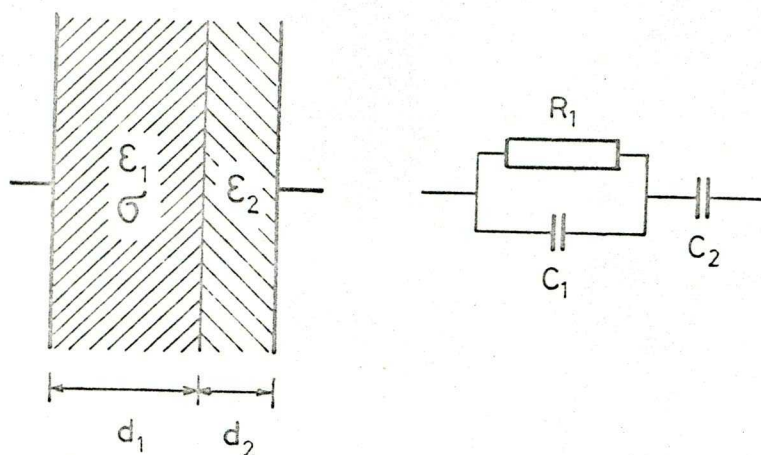
$$R_s = \frac{R_p}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}. \quad /50/$$

Ezek szerint, ha $\operatorname{tg} \delta \ll 1$, a soros és párhuzamos kapacitás megegyezik, nagy veszteségi tényező esetén viszont az ellenállások azonosak. Ezeket az azonosságokat mérőhidak tervezésénél, az áramkörök egyszerűsítése érdekében, gyakran kihasználják.

6.2. Heterogén dielektrikumok Maxwell-Wagner elmélete

A dielektrikumok heterogenitásának következményét egy egyszerű példa alapján érzékeltetjük.

Tekintsünk egy olyan kondenzátort, amelynek dielektrikuma két különböző anyagból áll /33. ábra/. Az egyes anyagok dielektromos állandója ϵ_1, ϵ_2 és vastagsága d_1, d_2 legyen különböző, az egyik vezetőképesége σ_1 , a másik legyen szigetelő. Ekkor az



33.ábra. Inhomogén dielektrikum modellje és helyettesítő köre

egységnyi felületre jutó kapacitások:

$$C_1 = \frac{\epsilon_1}{4\pi d_1} + \frac{\sigma_1}{j\omega d_1}, \quad C_2 = \frac{\epsilon_2}{4\pi d_2}. \quad /51/$$

Ennek megfelelően az eredő kapacitás:

$$C^* = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} = \frac{\left[\epsilon_1 - j \frac{4\pi \sigma_1}{\omega} \right] \frac{1}{4\pi d_1} \frac{\epsilon_2}{4\pi d_2}}{\left[\epsilon_1 - j \frac{4\pi \sigma_1}{\omega} \right] \frac{1}{4\pi d_1} + \frac{\epsilon_2}{4\pi d_2}}, \quad /52/$$

amelyet egyszerűbb alakra hozva kapjuk:

$$C^* = \frac{1}{4\pi} \frac{\epsilon_2 \left[\epsilon_1 - j \frac{4\pi \sigma_1}{\omega} \right]}{\left[\epsilon_1 - j \frac{4\pi \sigma_1}{\omega} \right] d_1 + \epsilon_2 d_2}. \quad /53/$$

Ha ezt $4(d_1 + d_2)\pi$ -vel szorozzuk, az eredő dielektromos állandót nyerjük:

$$\epsilon^* = \frac{\epsilon_2 \left[\epsilon_1 - j \frac{4\pi \sigma_1}{\omega} \right]}{\left[\epsilon_1 - j \frac{4\pi \sigma_1}{\omega} \right] f_1 + \epsilon_2 f_2}, \quad /54/$$

ahol

$$f_1 = \frac{d_1}{d_1 + d_2}, \quad f_2 = \frac{d_2}{d_1 + d_2}.$$

Vegyük /54/ következő határértékeit:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon^* = \frac{\epsilon_2}{f_2} = \epsilon_0, \quad /55/$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon^* = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 f_2 + \epsilon_2 f_1} = \epsilon_\infty. \quad /56/$$

Ha az /54/-/56/ egyenleteket a /24/ Debye-egyenletbe helyettesítjük, egyszerűsítés után a következő összefüggést kapjuk:

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\frac{4\pi\sigma_1}{j\omega} f_2}{\epsilon_1 f_2 + \epsilon_2 f_1 + \frac{4\pi\sigma_1}{j\omega} f_2}, \quad /57/$$

amelyet egyszerűbben írva:

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + j\omega \frac{\epsilon_1 f_2 + \epsilon_2 f_1}{4\pi\sigma_1 f_2}}. \quad /58/$$

Az 33. ábrán vázolt elrendezés tehát úgy viselkedik, mint egy olyan poláros dielektrikum, amelynek relaxációs ideje

$$\tau = \frac{\epsilon_1 f_2 + \epsilon_2 f_1}{4\pi\sigma_1 f_2}. \quad /59/$$

Ezt, az inhomogenitás következményeként jelentkező "relaxációt" Maxwell-Wagner effektusnak nevezzük. Annak eldöntése, hogy Debye-relaxációról, vagy a fenti effektusról van-e szó, általában nehézkes. Hőmérsékletfüggő mérések, a komponensek arányának változtatása, vagy egyéb /pl. egyenáramú/ mérések segíthetnek a két folyamat megkülönböztetésében.

A disszertáció a MTA Szegedi Biológiai Központja Biofizikai Intézetében készült. Köszönetemet fejezem ki DR. KESZTHELYI LAJOSnak, a fizikai tudományok doktorának, az intézet igazgatójának a dolgozat megírását biztosító messzemenő támogatásáért. Megköszönöm DR. KARVALY BÉLA, biológiai tudományok kandidátusa, tudományos főmunkatárs, az értekezés témavezetője hasznos tanácsait, munkám során és a disszertáció összeállításakor nyújtott önzetlen segítségét. Köszönetet mondok DR. SZUNDI ISTVÁN, tudományos munkatársnak munkámmal kapcsolatban tett hasznos észrevételeiért, tanácsaiért.

Köszönettel tartozom KÓNYA LÁSZLÓNÉ DR-nak a vegyészeti munkák elvégzéséért és NAGY SÁNDORNÉnek a dolgozat ábráinak gondos elkészítéséért.

Megköszönöm a membrán-csoport valamennyi munkatársának munkámmal kapcsolatos észrevételeit, ötleteit, tanácsait.

7. IRODALOM

1. Banks, B.E.C., Damjanovic, V., Vernon, C.A.: Nature 240, 147 /1972/
2. Bhowmik, B.B., Jendrasiak, G., Rosenberg, B.: Nature 215, 842 /1967/
3. Boguslavsky, L.I., Vannikov, A.V.: Organic Semiconductors and Biopolimers, Plenum Press, New York /1970/
4. Boguslavsky, L.I., Bogolepova, F.I., Lebedev, A.V.: Chem. Phys. Lipids 6, 296 /1971/
5. Boguslavsky, L.I., Lebedev, A.V.: Experientia Suppl. 18, 163 /1971/
6. Budó Á.: Kísérleti fizika, Tankönyvkiadó, Budapest /1968/
7. Christov, S.G.: Ann. Phys. /Leipzig/ /7/ 12, 20 /1963/
8. Christov, S.G.: Ann. Phys. /Leipzig/ /7/ 15, 87 /1965/
9. Coster, H.G.L., Simons, R.: Biochim. Biophys. Acta 203, 17 /1970/
10. Daniel, V.V.: Dielectric Relaxation, Academic Press, London /1967/
11. Debye, P.: Polar Molecules, Chemical Catalog Co. New York /1929/
12. Eley, D.D.: J. Polymer Sci. Part C, 73 /1967/
13. Exner, O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 29, 1094 /1964/
14. Exner, O.: Nature 201, 488 /1964/
- Fröhlich, H.: Theory of Dielectrics, Oxford University Press, London /1949/

16. Géher K.: Lineáris hálózatok, Műszaki Könyvkiadó,
Budapest /1972/
17. Gutmann, F., Lyons, L.E.: Organic Semiconductors,
John Wiley and Sons, Inc. New York /1967/
18. Gutmann, F.: Nature /London/ 219, 1359 /1968/
19. Hedvig P.: Elektromos vezetés és polarizáció
műanyagokban, Akadémiai Kiadó, Budapest /1969/
20. Hill, N.E., Vaughan, W.E., Price, A.H., Davies, M.:
Dielectric Properties and Molecular Behaviour,
Van Nostrand Reinhold Company, London /1969/
21. Horváth J.: Optika, Tankönyvkiadó, Budapest /1966/
22. Horváth L.: Elektromos és mágneses vizsgálatok
lipid-jód molekulakomplexeken, Doktori értekezés,
JATE, Szeged /1976/
23. Jonscher, A.K.: J. Non-cryst. Solids 8-10, 293 /1972/
24. Jonscher, A.K.: Nature /London/ 5463, 191 /1974/
25. Karvaly B.: Vizsgálatok mesterséges bimolekuláris
lipid membránokon, Kandidátusi ért. Szeged /1974/
26. Karvaly, B., Szundi, I., Nagy, K.: Bioelectrochem.
Bioenerg. 2, 339 /1975/
27. Kemény, G., Rosenberg, B.: J. Chem. Phys. 53, 3549
/1970/
28. Kemény, G., Goklany, I.M.: J. Theor. Biol. 40, 107
/1973/
29. Kemény, G., Goklany, I.M.: J. Theor. Biol. 48, 23
/1974/
30. Kemény, G.: J. Theor. Biol. 48, 231 /1974/

31. Kemény, G.: Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 71, 2655
/1974/
32. Kemény, G.: Proc, Nat. Acad. Sci. U.S.A. 71, 3064
/1974/
33. Kemény, G., Mahanti, S.D.: Proc. Nat. Acad. Sci.
U.S.A. 72, 999 /1975/
34. Kőrös E.: Molekulakomplexek, Akadémiai Kiadó,
Budapest /1975/
35. Läger, P., Lesslauer, W., Marti, E., Richter, J.:
Biochim. Biophys. Acta 135, 20 /1967/
36. Lebedev, V.A., Boguslavsky, L.I.: DAN SzSzSzR 189,
1122 /1969/
37. Likhtenshtein, G.I.: Water in Biological Systems,
Vol. 1. Ed. L.P. Kayushin, Consultants Bureau,
New York /1971/
38. Mueller, P., Rudin, D.O., Tien, H.T., Wescott, W.C.:
Nature 194, 979 /1962/
39. Nagy K., Karvaly B., Szundi I.: MTA Biol. Oszt.
Közl. 19, 157 /1976/
40. Postow, E., Rosenberg, B.: Bioenergetics 1, 467 /1970/
41. Rosenberg, B., Bhowmik, B.B., Harder, H.C.,
Postow, E.: J. Chem. Phys. 49, 4108 /1969/
42. Rosenberg, B., Jendrasiak, G.L.: Chem. Phys. Lipids
2, 47 /1968/
43. Rosenberg, B., Bhowmik, B.B.: Chem. Phys. Lipids
3, 109 /1968/

44. Szundi I., Karvaly B., Nagy K.: MTA Biol. Oszt. Közl.
19, 139 /1976/
45. Tien, H.T.: Bilayer Lipid Membranes /BLM/, Marcel
Dekker Inc. New York /1974/
46. Vodyanoy, V.Ya., Vodyanoy, I.Ya. Fedorovich, N.A.:
Fiz. Tverd. Tela. 12, 3321 /1970/
47. Volkenstein, M.V.: J. Theor. Biol. 34, 193 /1972/

