

Grzegorz W. BĄK

Instytut Fizyki Politechniki Łódzkiej, Wólczańska 219, 93-005 Łódź

Zastosowanie spektroskopii dielektrycznej w badaniach materiałów molekularnych

1. Wstęp

W ciągu ostatniego ćwierćwiecza miał miejsce znaczący rozwój technik pomiarowych spektroskopii dielektrycznej. Obecnie dostępne są zestawy oferujące pomiar w zakresie częstotliwości przekraczającym 15 rzędów wielkości [1, 2]. Dostępność technik pomiarowych oraz głębsze zrozumienie procesów polaryzacji elektrycznej materii skondensowanej spowodowało znaczne zwiększenie zakresu zastosowań szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (SD). Niniejsza praca stanowi krótki i z konieczności niepełny przegląd zastosowań spektroskopii dielektrycznej do badań materii skondensowanej.

2. Układy jednoskładnikowe

2.1. Polikrystaliczne układy jednoskładnikowe

Jeżeli w układach polikrystalicznych stratności dielektryczne są zdominowane przez ruch nośników ładunku, to mogą wówczas zaistnieć dwa przypadki:

- droga przebywana przez nośniki w czasie jednego półokresu sinusoidalnego pola pomiarowego jest znacznie mniejsza od rozmiarów ziaren struktury polikrystalicznej — w takim przypadku tylko niewielka część nośników ładunku oddziałuje z barierą międzyziarnową, a odpowiedź dielektryczna jest zdominowana przez transport nośników we wnętrzu ziaren struktury;
- droga przebywana przez nośniki ładunku w czasie jednego półokresu pola sinusoidalnego jest porównywalna lub większa od rozmiarów ziaren struktury polikrystalicznej — w takim przypadku większość nośników ładunku oddziałuje z obszarem międzyziarnowym, co może określić odpowiedź dielektryczną materiału.

Dobierając odpowiednią częstotliwość sygnału pomiarowego można więc, w przypadku układów polikrystalicznych, badać transport we wnętrzu ziaren

badź oddziaływanie z obszarami międzyziarnowymi. Przykładem tego rodzaju badań mogą być badania prostych węglowodorów aromatycznych, w których trwałe momenty dipolowe molekuł są równe zero, a zjawisko polaryzacji elektrycznej związane jest z transportem ładunku [3, 4, 5].

2.2. Badanie struktury przerwy energetycznej

W przypadku układów niepolarnych, których odpowiedź dielektryczna zdominowana jest ruchem samoistnego lub wstrzykniętego ładunku elektrycznego, odpowiedź dielektryczna może być zdominowana relaksacjami ładunku między pułapkami. Przy upraszczającym założeniu, że relaksacje ładunku odbywają się pomiędzy dwiema studniami potencjału oddzielonymi barierą o wysokości E_t równej głębokości pułapek, podatność elektryczna wyraża się wzorem:

$$\chi^*(\omega) = \frac{Ne^2r^2}{3\epsilon_0kT} \frac{1}{1+i\omega\tau}$$

gdzie N jest koncentracją pułapkowych centrów przeskokowych (każde centrum składa się z 2 pułapek, więc koncentracja pułapek $N_t = 2N$), e jest ładunkiem elementarnym, r jest średnią odległością pomiędzy pułapkami, τ jest czasem relaksacji związanym z głębokością pułapek równaniem $\tau^{-1} = v_{ph} \exp(E_t/kT)$. Powyższe równania umożliwiają oszacowanie głębokości poziomu pułapkowego oraz koncentracji pułapek. Przedstawiona metoda badania struktury przerwy wzbronionej posiada w stosunku do metod klasycznych (TSC, TSD) wady i zalety. Zaletami są:

- łatwość wykonania eksperymentu i praktycznie dowolna grubość próbki (w klasycznym doświadczeniu TSC temperatura powinna być stała w całej objętości próbki).
- możliwość rejestrowania pułapek o głębokości zbyt dużej, aby mogły być zarejestrowane przy pomocy pomiarów TSC. Jak wiadomo, krzywa jarzenia jest powyżej pewnej temperatury zdominowana przez przewodnictwo stałoprądowe, co może uczynić niemożliwym rejestrację pewnych głębokich poziomów pułapkowych.

Do wad przedstawionej metody należy zaliczyć:

- mniejszą czułość i ograniczenie przedziału koncentracji pułapek, które mogą być zarejestrowane za pomocą pomiarów dielektrycznych, do pewnego przedziału koncentracji zależnego od wartości przenikalności elektrycznej danego materiału [6].

Badania przeprowadzone dla niektórych prostych węglowodorów aromatycznych wykazały zgodność wyników uzyskanych z badań odpowiedzi dielektrycznej i dzięki metodzie prądów termicznie wymuszonych [4, 7].

2.3. Badanie przemian fizykochemicznych (degradacja, sieciowanie, procesy starzenia itp.) i odmian strukturalnych (polimorfizm, izomery)

Monitorowanie przebiegu niektórych reakcji chemicznych uważane jest za potencjalnie ważne technologiczne zastosowanie spektroskopii dielektrycznej. Spośród wszystkich reakcji najwięcej uwagi poświęcono reakcjom sieciowania, w szczególności utwardzaniu żywic, ze względu na duże znaczenie tego procesu w technologiach przemysłowych.

Dla pomyślnego zastosowania spektroskopii dielektrycznej do monitorowania reakcji chemicznych niezbędne jest posiadanie odpowiednich czujników umożliwiających szybki, wiarygodny i powtarzalny pomiar. Można przyjąć, że problem ten został rozwiązany z początkiem lat 1990-tych [8].

W zależności od rodzaju reakcji sieciowania w czasie sieciowania może zmieniać się zarówno wartość, jak i ilość trwałych dipoli ośrodka [9]. Monitorowanie przebiegu reakcji za pomocą spektroskopii dielektrycznej może pomóc w identyfikacji rodzaju reakcji oraz określić jej kinetykę. Zarys tej obszernej tematyki przedstawiony jest w pracy [9] i przypisach tam zawartych.

Obok spektroskopii dielektrycznej często używaną klasyczną metodą monitorowania przebiegu reakcji jest metoda kolorymetrii różnicowej (DSC). Wykonane ostatnio badania sieciowania wybranych elementów szeregu ciekłokrystalicznych monomerów diepoksydowych dostarczyły możliwości porównania obydwu tych metod [10]. Uzyskane wyniki dowodzą, że badania odpowiedzi dielektrycznej umożliwiają monitorowanie takich etapów reakcji, które nie są rejestrowane przez pomiary DSC.

Obok innych technik badawczych, szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna może służyć rozróżnianiu odmiennych form danej substancji oraz monitorowaniu zachodzących przemian fazowych. Uważa się, że szczególne perspektywy zastosowań SD do tego rodzaju badań istnieją w przemyśle farmaceutycznym, gdzie szybkie rozpoznanie postaci substratów lub produktów procesu produkcji ma duże znaczenie praktyczne [11]. Ilustracją tego typu badań mogą być badania szeregu niskocząsteczkowych alkoholi cyklicznych [12]. Substancje te, gdy ochładzane ze stopu, mogą istnieć w kilku postaciach krystalicznych [13]. Badania kształtu spektralnego odpowiedzi dielektrycznej umożliwiają identyfikację postaci krystalicznej oraz monitorowanie przejść fazowych [12].

3. Układy wieloskładnikowe

3.1. Właściwości materii adsorbowanej

Materia adsorbowana może w istotny sposób zmienić właściwości powierzchni, np. jej zdolność emisyjną lub odporność chemiczną. Wynika stąd potrzeba poznania zjawiska adsorpcji oraz właściwości materii adsorbowanej. Jedną

z nich, dynamikę ruchów molekularnych w materii adsorbowanej, można badać za pomocą spektroskopii dielektrycznej.

Aby wpływ fazy zaadsorbowanej był mierzalny, jej ilość nie może być zbyt mała. Dlatego jako podłoża używa się materiałów o rozwiniętej powierzchni takich jak np. żel krzemionkowy lub materiały porowate.

Badania właściwości materii zaadsorbowanej na różnych podłożach wskazują na istotne różnice właściwości cienkich warstw materii o grubości kilku warstw molekularnych od właściwości materiałów w ilościach makroskopowych [14]. Możliwa jest również detekcja stanu i stopnia zanieczyszczenia powierzchni adsorbentu [14].

3.2. Właściwości koloidów, zawiesin i żeli

Badania właściwości koloidów i zawiesin cieszy się rosnącym zainteresowaniem, między innymi ze względu na znaczenie tych układów dla przemysłu farmaceutycznego. Analiza właściwości dielektrycznych koloidów i zawiesin może dostarczyć informacji o rozmiarach i niekiedy kształtach drobin, właściwościach powierzchni drobin tworzących Koli i właściwościach warstwy międzyfazowej, rozkładzie jonów wokół powierzchni drobin i stanie wody związanej w układzie [15, 16].

Głównym powodem zainteresowania właściwościami żeli są ich obecne i potencjalne zastosowania farmaceutyczne, głównie jako nośnika leków. Zastosowanie szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej umożliwia badania takich procesów jak transport jonów we wnętrzu żelu [17], rozkład wody w objętości żelu oraz formowanie i starzenie się żelu [18], a także rozłożenie leku w objętości żelu i jego oddziaływanie z matrycą żelową [19].

3.3. Starzenie mieszanin farmaceutycznych

Wiele leków przyjmowanych jest w postaci stałych mieszanin, które z czasem mogą zmieniać swoje właściwości, co może mieć wpływ na ich działanie farmaceutyczne. Procesy starzenia zachodzące w takich układach mogą, między innymi, polegać na:

- reakcjach chemicznych między składnikami preparatu (powstawanie kompleksów z przeniesieniem ładunku, tworzenie wiązań wodorowych, degradacja lub sieciowanie niektórych składników preparatu itp.),
- zmianie fazy krystalicznej lub stopnia krystaliczności preparatu,
- zmianie zawartości wody.

Jako przykład takich badań niech posłużą badania mieszanin chitozanu z diklofenakiem sodu (DS) i ketoprofenem (KTA), typowymi lekami przeciwzapalnymi. Ze względu na swoje właściwości biologiczne chitozan jest intensywnie badany jako potencjalny nośnik leków. Stwierdzono, że termiczne starzenie mieszanin CH/DS i CH/KTA wpływa na tempo uwalniania leku z objętości pastylki [20], co może oznaczać zmianę właściwości leczniczych. Celem badań

było ustalenie mechanizmu starzenia badanych układów oraz znalezienie możliwie prostej metody detekcji stanu wystarzanego preparatu. Przeprowadzone badania wykazały istotny wpływ procesów starzenia zachodzących w badanych układach na właściwości dielektryczne oraz na identyfikację zmian zachodzących pod wpływem wystarzania [21, 22].

Znanymi przykładami zastosowań SD do badania przydatności surowców farmaceutycznych są badania laktozy [23] oraz kwasu salicylowego i aspiryny w postaci pastylek [24]. Podczas badań przydatności laktozy jako nośnika leków okazało się, że niektóre partie laktozy używanej w postaci sprasowanych pastylek były wadliwe, produkowane przy ich użyciu tabletki ulegały powolnemu rozpadowi. Standardowe metody badawcze nie wykazywały różnicy między różnymi partiami surowca [23]. Wykonane badania odpowiedzi dielektrycznej wykazały istotną różnicę pomiędzy partią wadliwą i innymi partiami laktozy.

Badania właściwości dielektrycznych aspiryny i kwasu salicylowego wykazały istotne zmiany wartości stałej dielektrycznej w funkcji czasu termicznego wystarzania leku [24]. Takie zmiany są istotne z punktu widzenia wartości leczniczej badanych substancji, ponieważ wartość stałej dielektrycznej wpływa na ich rozpuszczalność i szybkość rozpuszczania, co wiąże się bezpośrednio z przyswajalnością leku.

3.4. Kompozyty polimerowe

W przypadku materiałów kompozytowych duże znaczenie mają badania procesów starzenia kompozytu, związanych przede wszystkim ze stanem obszarów połączeń składników kompozytu i zjawiskami tam zachodzącymi. W przypadku dwuskładnikowych kompozytów polimerowych przechowywanych w atmosferze zasadniczą rolę w procesie starzenia (przy założeniu, że składnikami kompozytu są materiały chemicznie stabilne) odgrywa warstwa wodnego elektrolitu powstająca w obszarze połączenia dwóch podstawowych składników kompozytu.

Istnieje kilka modeli opisujących właściwości fizyczne układów trójskładnikowych zawierających cienką warstwę elektrolitu [25,26,27]. Jedną z nich, najpełniej opisującą właściwości elektryczne, jest model Maurera [28]. Założeniem modelu jest, że pomiędzy materiałem wypełniacza o ułamkowej objętości ϕ_f i materiałem matrycy (objętość ułamkowa ϕ_m) znajduje się cienka warstwa elektrolitu o objętości ułamkowej ϕ_l i przewodnictwie σ_l . Przy założeniu, że wartość przewodnictwa warstwy elektrolitu σ_l jest odpowiednio duża ($\epsilon_l \ll \sigma_l/\omega$), a jej objętość niewielka ($\phi_l \ll \phi_f$), odpowiedź dielektryczna kompozytu dana jest układem równań:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad \tau = \frac{3\epsilon_{\text{vac}}}{2\sigma_l\phi_l} \frac{\phi_f[(\epsilon_f + 2\epsilon_m) - (\epsilon_f - \epsilon_m)\phi_f]}{(1 - \phi_f)}$$

Dwie cechy powyższych równań są szczególnie istotne, a mianowicie:

- odpowiedź dielektryczna jest typu debajowskiego,
- czas relaksacji jest odwrotnie proporcjonalny do iloczynu $\sigma_l \phi_l$. Umożliwia to badanie przewodnictwa cienkiej warstwy wodnego elektrolitu powstającego w wyniku starzenia, którego właściwości w istotny sposób określają właściwości kompozytu.

Badania przeprowadzone przez Maurera i współpracowników [29, 30, 31] wykazały, że badania odpowiedzi dielektrycznej takich kompozytów (w połączeniu z pomiarami wchłaniania wody z otoczenia) umożliwiają badanie wielu zjawisk podstawowych i związanych z procesem starzenia kompozytu, np. takich jak:

- przewodnictwo cienkich warstw elektrolitów w zależności od grubości warstwy,
- wpływ oddziaływania jonów z podłożem na przewodnictwo takich warstw,
- wpływ modyfikacji powierzchni wypełniacza na trwałość kompozytu,
- rozkład substancji modyfikującej na powierzchni wypełniacza.

3.6. Relaksacje w ograniczonej przestrzeni

Na dynamikę ruchów molekularnych cieczy w ograniczonej przestrzeni (dyskusja dotyczy ograniczeń w skali nano) mają wpływ dwa przeciwstawnie działające czynniki [32]:

- Oddziaływanie z powierzchnią ograniczającą przestrzeń. Takie oddziaływanie spowalnia ruchy molekularne, może również spowodować zmianę rozkładu czasów relaksacji.
- Zmniejszenie objętości cieczy do objętości porównywalnej z tą, w której odbywają się procesy kolektywne. Zmianie ulega wówczas dynamika ruchów molekularnych wynikająca ze zmian właściwości otoczenia.

Geometria ograniczająca ruchy molekularne jest realizowana na wiele sposobów, np. poprzez umieszczenie badanej substancji w porach zeolitów lub w objętości nanoporowatego szkła lub też w objętości mezoporowatych membran. Badania dynamiki ruchów molekularnych w ograniczonej przestrzeni w szerokim przedziale częstotliwości umożliwia próbę odpowiedzi na kilka podstawowych pytań fizyki molekularnej, a mianowicie:

- Przy jakiej skali mamy do czynienia jeszcze z cieczą o własnościach odpowiadających cieczy w ilościach makroskopowych (*How many molecules form a liquid?* to tytuł jednej z publikacji na ten temat [32]). Jaki jest wpływ temperatury na tę skalę?
- Jaki jest wpływ modyfikacji powierzchni ograniczających na dynamikę ruchów molekularnych?
- Jaki jest wpływ ograniczonej objętości na ruchy molekularne w polimerach?
- Jaki jest wpływ ograniczonej objętości na ruchy molekularne w ciekłych kryształach?

Spośród wielu prób odpowiedzi na te pytania na szczególną uwagę zasługują prace Kremiera i współpracowników dotyczące badań ruchów molekularnych glikolu etylenowego (GE) znajdującego się w porach różnych zeolitów [32] oraz prace dotyczące ruchów molekularnych nematycznych i ferroelektrycznych ciekłych kryształów wprowadzonych do objętości porowatych mezomembran [33, 34, 35]. Wyniki przeprowadzonych badań wraz z symulacjami komputerowymi umożliwiły odpowiedź na pytanie o skalę określającą przejście od makroskopowej do „molekularnej” objętości cieczy.

3.6. Półprzewodnikowe złącza prostujące

Badania właściwości elektrycznych umożliwiają poznanie właściwości materiałów tworzących złącze oraz struktury samego złącza. Badania tego rodzaju przeprowadzono dla wielu złącz prostujących z udziałem materiałów molekularnych, np. dla złącz tworzących z metalem diodę Schottky’ego [36, 37, 38] lub dla złącz powstałych w wyniku osadzania materiałów molekularnych na krzemie [39, 40, 41]. Dodatkowe informacje o materiałach tworzących złącze można uzyskać dzięki znajomości kształtu spektralnego odpowiedzi dielektrycznej złącza. Przykładem mogą być badania odpowiedzi dielektrycznej złącz krzemowych bombardowanych elektronami o energii 1.6 MeV [42]. Bombardowanie elektronami powoduje powstanie defektów sieci i nowych stanów pułapkowych w obrębie złącza, widocznych na krzywej $\varepsilon''(\omega)$ w postaci dodatkowych pików stratności.

Pomiary odpowiedzi dielektrycznej złącz umożliwiają również pomiar czasu życia nośników mniejszościowych w materiale półprzewodnikowym. W przypadku pomiaru odpowiedzi dielektrycznej złącza spolaryzowanego w kierunku przewodzenia rzeczywista i urojona część pojemności złącza $C^* = C - iG(\omega)/\omega$ wynosi:

$$C = \frac{G_0 \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_c^2}}{2} - \frac{1}{2}}}{\omega} \quad \frac{G}{\omega} = \frac{G_0 \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_c^2}}{2} + \frac{1}{2}}}{\omega}$$

gdzie τ_c jest rekombinacyjnym czasem życia nośników mniejszościowych, C jest pojemnością przypadającą na jednostkę powierzchni złącza, G_0 jest przewodnością przypadającą na jednostkę powierzchni złącza. Pomiedzy C i G_0 zachodzi związek:

$$C = G_0 \tau_c$$

Charakterystyczną cechą odpowiedzi dielektrycznej złącza spolaryzowanego w kierunku przewodzenia jest wzrost pojemności poniżej pewnej częstotliwości bliskiej odwrotności czasu życia nośników mniejszościowych. Wzrost ten jest

związany z występowaniem tzw. pojemności dyfuzyjnej. Rekombinacyjny czas życia może więc być oszacowany zarówno z kształtu spektralnego krzywej $C(\omega)$ i $G(\omega)/\omega$ oraz z równania $C = G_0\tau_c$. Przykładem takiego zastosowania spektroskopii dielektrycznej mogą być pomiary czasu życia nośników ładunku w cienkich warstwach diamentopodobnego węgla [43]. Czas życia τ_c oszacowany z pomiarów dielektrycznych wynosi około $4 \cdot 10^{-4}$ s i jest zgodny z wartościami uzyskanymi za pomocą innych metod. Otrzymana wartość czasu życia nośników jest stosunkowo duża, znacznie większa niż w przypadku klasycznych półprzewodników domieszkowanych. Tak znaczna wartość czasu życia nośników ładunku jest w strukturach amorficznych związana z wpływem pułapkowania na zjawisko rekombinacji.

4. Materiały biologiczne

Wielka złożoność układów biologicznych sprawia, że dla zrozumienia zachodzących w nich zjawisk konieczne jest na ogół łączenie wielu metod badawczych. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna może być jedną z tych metod.

Pierwsze próby zastosowania metod dielektrycznych do badań układów biologicznych miały miejsce już w XIX wieku, kiedy wraz z odkryciem wpływu elektryczności na działanie tkanek mięśniowych powstało przekonanie o zaletach elektroterapii [44]. Nieco później wykonano pierwsze badania przewodnictwa w zmiennym polu elektrycznym żywych i obumierających tkanek mięśniowych [45], skóry [46] i krwi [47]. Jednak dopiero w drugiej połowie XX w., wraz z rozwojem technik badawczych, powstały prace dotyczące, jak się wydaje, podstawowych problemów odpowiedzi dielektrycznej materiałów biologicznych. Całość obecnie badanych zagadnień można podzielić na trzy grupy, a mianowicie:

- analiza ilości i stanu wody zawartej w układach biologicznych,
- właściwości makrocząsteczek biologicznych (protein, krwi) w roztworach lub preparatach,
- właściwości dielektryczne tkanek.

4.1. Wkład wody swobodnej i związanej

Woda może występować w układach biologicznych w postaci swobodnej lub związanej. W wodzie rejestrowany jest pik stratności dielektrycznych o maksimum przypadającym na 17,2 GHz. Procesy relaksacyjne spowodowane istnieniem wody związanej przypadają na znacznie niższe częstotliwości z powodu ograniczeń ruchu wynikających ze związania z podłożem. Przykładem dyspersji dielektrycznej spowodowanej istnieniem wody związanej może być dyspersja zarejestrowana dla wodnego roztworu protein [48]. Wielkość inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$ tego procesu może posłużyć oszacowaniu ilości wody związanej

w układzie. Bardziej szczegółowa dyskusja tych relaksacji jest przedstawiona w pracy [49].

Woda, wiążąc się z innymi molekułami układu, wpływa również na ich relaksacje w polu elektrycznym. Czas relaksacji takich molekuł w otoczeniu ciekłym o lepkości η wynosi:

$$\tau = \frac{4\pi a \eta}{kT}$$

gdzie a jest promieniem molekuly. Otrzymana w ten sposób wartość promienia molekuly niekiedy różni się od wartości uzyskanych w inny sposób. Badania tego rodzaju przeprowadzono dla molekuł hemoglobiny [50], mioglobiny [51] i rybonukleozy [52]. Rozbieżności pomiędzy rozmiarami molekuł oszacowanymi różnymi metodami przypisano warstwie wody o grubości 2 – 3 warstw molekularnych związanej z badanymi makromolekułami. Zagadnieniu wody związanej w układach biologicznych przypisuje się duże znaczenie, ponieważ wiadomo, że ilość i stan wody związanej w tkankach zdrowych i chorych (np. tkankach guzów [53]) może się różnić. Relaksacje dielektryczne wody związanej z lipoproteinami pochodzenia ludzkiego od osób cierpiących na pewne choroby dziedziczne również różnią się od relaksacji rejestrowanych w podobnych układach pochodzących od osób zdrowych [54].

4.2. Właściwości krwi

Badania krwi stanowią istotną część dielektrycznych badań materiałów biologicznych. Początki tych badań miały miejsce u zarania XX w [55]. Jednak dopiero w ciągu ostatnich dziesięcioleci, dzięki rozwojowi technik pomiarowych, możliwe stały się badania wnikające w głąb struktury krwinek [56, 57, 58, 59, 60]. Przykładem takich badań mogą być badania limfocytów pochodzenia ludzkiego. Do przygotowania preparatów wykorzystano krew pochodzącą od ludzi zdrowych, chorych na raka krwi oraz krew zainfekowaną pewnym rodzajem wirusa (wirus Epsteina-Barra). Badania wykonano techniką domeny czasowej w przedziale częstotliwości 10 kHz – 100 MHz [61]. Założeniem upraszczającym modelu komórki limfocyty jest, że każdy z czterech elementów komórki (błona komórkowa, cytoplazma, błona jądrowa i kariolimfa) jest pod względem jego właściwości elektrycznych opisany przez rzeczywistą część przenikalności elektrycznej ϵ' i przewodnictwo elektryczne σ . Mając doświadczalny kształt spektralny przenikalności elektrycznej $\epsilon^*(\omega)$ można wyznaczyć wartości ϵ' i σ dla poszczególnych elementów modelu. Okazuje się, że zarówno przenikalność elektryczna ϵ' , jak i przewodnictwo ścian komórkowych oraz błony jądrowej komórek zdrowych różnią się istotnie od wartości tych parametrów dla komórek pochodzących od osoby chorej na raka bądź komórek zainfekowanych wirusem.

4.3. Dielektryczne właściwości tkanek

Ze względu na duże trudności doświadczalne badania właściwości dielektrycznych tkanek są w początkowej fazie rozwoju. Dotychczasowe badania wykazały, że w tkankach mogą wystąpić trzy podstawowe mechanizmy polaryzacji elektrycznej, a mianowicie relaksacje typu Maxwella-Wagnera, procesy związane z transportem jonów oraz relaksacje dipolowe [62].

Badania właściwości dielektrycznych tkanek pozwalają między innymi na monitorowania przepuszczalności błon komórkowych. Okazuje się, że po usunięciu tkanek z organizmu metabolizm zanika natychmiast, stratności dielektryczne związane z transportem jonów zmniejszają się powoli, w czasie kilku dni. Jest to związane ze stopniowym wzrostem przepuszczalności ścian komórkowych. Ciekawym przykładem badań dielektrycznych związanych z przepuszczalnością ścian komórkowych są badania tkanki pewnego rodzaju guza implantowanego żywym królikom [63]. Okazuje się, że w porównaniu ze zdrową tkanką, tkanka guza ma przy częstotliwościach rzędu kiloherców o rząd większe przewodnictwo i wyraźniej mniejszą podatność elektryczną. Zmiany te przypisywane są degeneracji i częściowemu zanikowi ścian komórkowych w obrębie guza.

Relaksacje związane z zawartością wody w substancji wypełniającej wnętrze komórki umożliwiają określenie proporcji pomiędzy wodą i innymi składnikami cieczy wewnątrzkomórkowej. Znany jest wzór empiryczny [11]

$$\epsilon'(\text{tkanki przy } f = 500 \text{ MHz}) = 78 - \%w/v$$

który umożliwia monitorowanie zawartości wody w tkankach.

5. Przyszłość spektroskopii dielektrycznej

Spośród wielu kierunków rozwoju zastosowań spektroskopii dielektrycznej dwa wydają się obecnie najbardziej obiecujące. Pierwszym z nich jest doskonalenie metod badawczych, zaś przykładem może być nanospektroskopia dielektryczna, zrealizowana przez Russela i współpracowników za pomocą mikroskopu sił atomowych [64]. Drugim z nich jest, w przekonaniu autora, zastosowanie spektroskopii dielektrycznej do badań materii biologicznej, w tym materii ożywionej. W tym przypadku podstawowymi trudnościami jest zrozumienie procesów elektrodowych oraz procesów polaryzacji w złożonych niejednorodnych układach z istotnym wkładem przewodnictwa jonowego.

Literatura

- [1] Jonscher A.K., *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric Press, London 1983.
- [2] Kremer F., Schonhals A., (Eds.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Berlin 2003.

- [3] Bąk G.W., Lipiński A., *Thin Solid Films* **151**, 289 (1987).
- [4] Bąk G.W., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 3447 (1988).
- [5] Bąk G.W., *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 2557 (1992).
- [6] Bąk G.W., *Phys. Stat. Sol.(a)* **172**, 509 (1999).
- [7] Bąk G.W., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 1129 (1987).
- [8] Kranbuehl D.E., et al., *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 5 (1991).
- [9] Mijowic J. *Dielectric Spectroscopy of Reactive Network-Forming Polymers*, Kremer F., Schonhals A., (Eds.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Berlin 2003.
- [10] Mossety-Leszczak B., Włodarska M., Galina H., Bąk G., Pakuła T., wysłane do druku.
- [11] Craig D.Q.M., *Dielectric Analysis of Pharm. Systems*, Taylor and Francis, London 1995.
- [12] Shablak M., et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **79**, 369 (1983).
- [13] Adachi K., et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **18**, 345 (1972)
- [14] Davies M., *Dielectric dispersion and absorption and some related studies in condensed phases*, in "Dielectric properties and molecular behaviour", N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price, M. Davies, van Nostrand Reinhold, London.
- [15] Schwan H.P. et al, *J. Phys. Chem* **66**, 2626 (1962).
- [16] Vogel E., Pauly H., *J. Chem. Phys.* **89**, 3823 (1988).
- [17] Dissado L.A., Rowe R.C., Haidar A. Hill R.H., *J. Coll. Int. Sci.*, **117**, 310 (1987).
- [18] Aliotta F., et al., *J. Phys. Chem.*, **97**, 733 (1993).
- [19] Craig D.Q.M., Banning D., Barker S.A., Booth S., *Int. J. Pharm.* **114**, 103 (1994).
- [20] Bodek K.H., *Ocena przydatności mikrokrystalicznego chitozanu jako polimerowego nośnika leków*, Akademia Medyczna w Łodzi, Łódź 2002.
- [21] K.H. Bodek, G.W. Bąk, *European Journal of Pharm. Biopharm.* **48 (2)**, 141 (1999).
- [22] Bąk G.W., Bodek K.H., Hilczer B., Pawłowski T., *IEEE Trans. Dielect. El. Insul.* **8**, 555 (2001).
- [23] Craig D.Q.M., et al., *J. Pharm. Pharmacol.*, **43**, 444 (1991).
- [24] Labhasetvar V.D., Dorle A.K., *Int. J. Pharm.*, **47**, 261 (1988).
- [25] Davies W.E.A., *J. Phys.D* **4**, 1176 (1971).
- [26] Hashin Z., Shtrikman S., *J. Mech. Phys. Sol.* **19**, 335 (1962).
- [27] Pakuła T., Kryszewski M., Grębowicz J., Gałęski A., *Polymer J.*, **6**, 94 (1974).
- [28] Maurer F.H.J., in „*Controlled Interphases in Composite Materials*”, H. Ishida (ed.), Elsevier 1990, pp. 491 – 504.
- [29] Steeman P.A., Maurer F.H.J., van Es M.A., *Polymer* **32**, 523 (1991).
- [30] Steeman P.A., Baetsen J.F.H., Maurer F.H.J., *Polymer Eng. Sci.*, **32**, 351 (1992).

- [31] Steeman P.A., Maurer F.H.J., *Composite Interphases* **1**, 1 (1993).
- [32] Kremer F. et al., *J. Phys.: Condensed Matter* **11**, A175 (1999).
- [33] Róžański S.A., Stannarius R., Groothues H., Kremer F., *Liquid Crystals* **20**, 59 (1996).
- [34] Sinha G.P., Aliev F.M., *Phys. Rev. E* **58**, 2001 (1998).
- [35] Róžański S.A., Stannarius R., Kremer F., *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **8**, 488 (2001).
- [36] Ozaki M., *Appl. Phys. Lett.* **35**, 83 (1979).
- [37] Waldrop J.R. et al., *Appl. Phys. Lett.* **38**, 53 (1981).
- [38] Angappane S., *Thin Solid Films* **417**, 202 (2002).
- [39] Jeszka J.K. et al., *Synth. Metals* **71**, 2205 (1995).
- [40] Park C., Park Y.W., *Synth. Metals* **71**, 2295 (1995).
- [41] Campos et al., *Synth. Metals* **75**, 61 (1995).
- [42] Jonscher A.K., *Universal Dielectric Law*, Chelsea Dielectric Press, London 1996.
- [43] Bąk G.W., Dłużniewski M., Saryga E., Kania S., Walocha J., *Diamond and Related Materials*, **9** (7), 1357 (2000).
- [44] Du Bois-Reymond E., *Untersuchungen über Tierische Elektrizität*, G. Reimer, Berlin 1849.
- [45] Hermann L., *Pfuegers Arch. Gesamte Physiol. Menschen Tiere* **5**, 223 (1872).
- [46] Galler H., *Pfuegers Arch. Gesamte Physiol. Menschen Tiere* **149**, 156 (1913).
- [47] Hober R., *Pfuegers Arch. Gesamte Physiol. Menschen Tiere* **148**, 189 (1912).
- [48] Pethig R., *Dielectric and electronic prop. of biol. materials*, Wiley, New York 1979.
- [49] Schwan H.P., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **125**, 344 (1965); Grant E.H., *J. Mol. Biol.* **19**, 133 (1966).
- [50] Grant E.H., et al., *Biochem. J.* **122**, 691 (1971).
- [51] South G.P., Grant E.H., *Proc. Royal. Soc.* **A307**, 335 (1972).
- [52] Keefe S.E., Grant E.H., *Phys. Med. Biol.* **19**, 701 (1974).
- [53] Webb S.J., Booth A.D., *Science* **174**, 72 (1971).
- [54] Grant E.H. et al., *Lancet* (1972) 1159.
- [55] Hober R., *Pfuegers Arch. Gesamte Physiol. Menschen Tiere* **133**, 237 (1910).
- [56] Surowiec A. et al., *Phys. Med. Biol.* **31** (1), 43 (1986).
- [57] Irimajiri A. et al., *Biochim. Biophys. Acta* **869**, 203 (1987).
- [58] Asami K. et al., *Biochim. Biophys. Acta* **1010**, 49 (1989).
- [59] Lisin R. et al., *Biochim. Biophys. Acta* **1280**, 34 (1996).
- [60] Polevaya Y. et al., *Biochim. Biophys. Acta* **1419**, 257 (1999).
- [61] Feldman Y. et al., *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 3208 (1996).
- [62] Foster K.R., Schwan H.P., *Crit. Rev. Biomed. Eng.* **17**, 25 (1989).
- [63] Smith S.R., et al., *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **33**, 522 (1986).
- [64] E. Vidal Russel, et al., *Phys. Rev. Letters* **81**, 1461 (1998).