

点即为图 1 中点划线与圆弧的交点, α 表征着 ϵ_{it} 点上的半径与 ϵ' 轴的交角为 $\alpha\pi/2$, $0\leq\alpha\leq1$ 。当 $\alpha=0$ 时, 式 (1) 给出德拜型介电弛豫规律。此时出现在 (ϵ', ϵ'') 平面上的测点恰好给出一个半圆周, 圆心落在实轴上。不同温度下实验给出的圆弧的圆心都不在实轴上而有 $\alpha>0$, 表明样品的介电弛豫都不是德拜型的。故不能应用德拜理论提供的公式来分析晶体中缺陷跨越位垒产生电位移运动的规律。从等效电路可以看出^[3], 此时样品中的交流电导率 σ^* 也是个复数; 它和复 ϵ^* 事实上无法分开。能同时提供复 ϵ^* 和复 σ^* 效应的只有氧原子; 它以缺位或填隙的方式出现于晶体。两种情况下的跨越位垒运动都可以产生传导电流和位移电流。

3 掺镧 PWO 单晶

图 2 示出恒温于 70, 110, 130, 150 °C 时掺镧 PWO 单晶的一些频域介电谱测量结果。晶片厚 2.085 mm, 面积 2.06 cm², $C_0=0.875$ pF。因为 La³⁺ 离子半径和电价均接近于 Pa²⁺ 离子, 故 La 原子进入晶体后以 La³⁺ 状态占据 Pa²⁺ 空位^[2]。掺杂的配方量为 168×10^{-6} 。

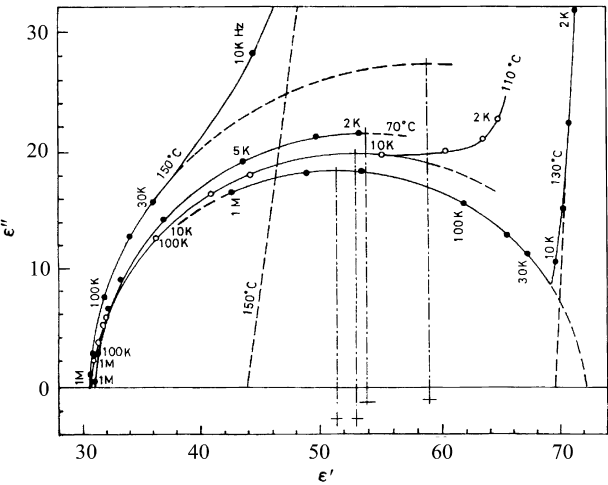


图 2 PWO: La 晶体的 Cole-Cole 图

Fig 2 Cole-Cole plot of PWO: La crystal

因为掺杂量很少, 故图 2 的结果中基本部分定性地仍保持了图 1 无掺杂晶体的介电谱特点; 即测点分布在 (ϵ', ϵ'') 平面的一段圆弧上, 且圆心在实 ϵ' 轴之下。La³⁺ 杂质的出现使介电谱的低频端增加了新的部分。130 °C 的测量结果 (黑线) 最为典型, 它可分解为式子 (1) 类型的两个项之和。两个项各给出的圆弧的圆心均不在实 ϵ' 轴上。温度低于 70 °C 时, 测点分布远小于 1/4 个圆周, 无法定出圆弧; 故在图 2 中没有给出。

上恒温约 5 min。测完不同频率上的电容和损耗角后再继续升温。全部测量持续了约 7 h。实验表明, 纯 PWO 和掺杂晶体在升温 and 降温过程中测出的复介电常数并不相同。一个样品在室温测出结果后, 即使浸入硅油中使之与空气隔离, 但若经加热后再冷却至相同的室温, 这时的频域介电谱也和原来的不一样。这表明单晶样品具有历史记忆效应, 即其频域介电谱和样品的热力学历史有关。频域测量是一种动态方法。和样品的历史有关的过程属于非马尔可夫过程。

4 结果与讨论

因为所用样品电容量太小, 故图 1 和图 2 只能给出频率高于 2 kHz 的测量结果。通常对闪烁晶体的研究侧重于光学方法。发光是晶体中缺陷近邻局域电子态的跃迁。介电谱涉及的是晶体中缺陷的体积效应, 特别是低频和超低频介电谱。晶体的离子导电如何使电导率成为怎样的复数是一个有趣的新问题。频域方法在原理上决定了不可能将样品的复介电常数和复电导率分开。但时域方法中的随机弛豫和自由弛豫恰好将电导效应和介电效应分开了^[4]; 在自由弛豫时域介电谱测量中不出现电导效应。因此, 改用时域方法研究闪烁晶体将具有重要意义。PWO 的一级结构为理想完整的白钨矿型结构。晶体中出现空位或杂质时, 就不再是整体均匀的一级结构; 可描述为一级结构的拓扑形变, 属二级结构。晶体中某些局域微区存在的空位和杂质还可因其具有相互作用而组成团簇。例如 Pb²⁺ 空位可以吸引邻近的 O²⁻ 空位, 两个 La³⁺ 杂质离子可以吸引一个 Pb²⁺ 空位等等。从而形成另一种一级和二级结构。晶体中聚集了不同的二级结构而形成三级结构。二级和三级结构产生的效应属于慢效应^[4]。实验观察到样品的历史记忆效应正是来自没有唯一热平衡态的二级和三级结构。

参考文献:

[1] 冯锡淇, 林奇生, 满振勇, 等. 钨酸铅的本征色心和辐射诱导色心[J]. 物理学报, 2002, 51(2): 314-321.
[2] HAN B G, FENG X Q, HU G Q, et al. Observation of dipole complexes in PWO₄: La³⁺ single crystals[J]. J Applied Physics, 1998, 84(5): 2831-2834.
[3] Cole K S, Cole R H. Dispersion and absorption in dielectrics [J]. J Chemical Physic, 1941, 9: 341-351.
[4] 李景德, 周镇宏, 曹万强. 慢极化弛豫理论[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1996, 35(4): 1-6.

(下转第 24 页)

Synthesis of Nickel (II) Polypyridyl Complexes and the Effect of Planarity of Intercalative Ligand on DNA-Binding

ZHANG Qian-ling¹, LIU Jian-hong¹, XU Hong², REN Xiang-zhong¹, LIU Jian-zhong³, JI Liang-nian²

(1. Department of Chemistry and Biology, Normal College, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

3. School of Life Sciences, Sun Yat-sen University //

The Key Laboratory of Gene Engineering of Ministry of Education, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Two polypyridyl nickel (II) complexes $[\text{Ni}(\text{phen})_2\text{IP}]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{phen})_2\text{PIP}]^{2+}$ were synthesized and characterized by EA and MS-FAB. The DNA-binding of both complexes have been investigated by electronic absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy, and viscosity measurements. The results indicate that both complexes bind to DNA by intercalation, and the complexes exhibit different DNA-binding affinity due to the different planarity of IP and PIP.

Key words: polypyridyl nickel (II) complex; calf thymus DNA; intercalation

(上接第 20 页)

Non-Debye Dielectric Spectroscopy of Lead Tungstate Crystals

WANG Wei-lin¹, CHEN Min², SHEN Han²

(1. Department of Physics, Yichun College, Yichun 336000, China;

2. Department of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Frequency domain dielectric spectra of pure and La doped PWO_4 crystals have been measured from room temperature to 150 °C. Both dielectric relaxations of the two samples are non-Debye. Two and three order structures related to defects and impurities make dielectric spectroscopy change along with the thermal dynamical history of the given sample.

Key words: PWO_4 crystal; dielectric spectroscopy; Debye relaxation