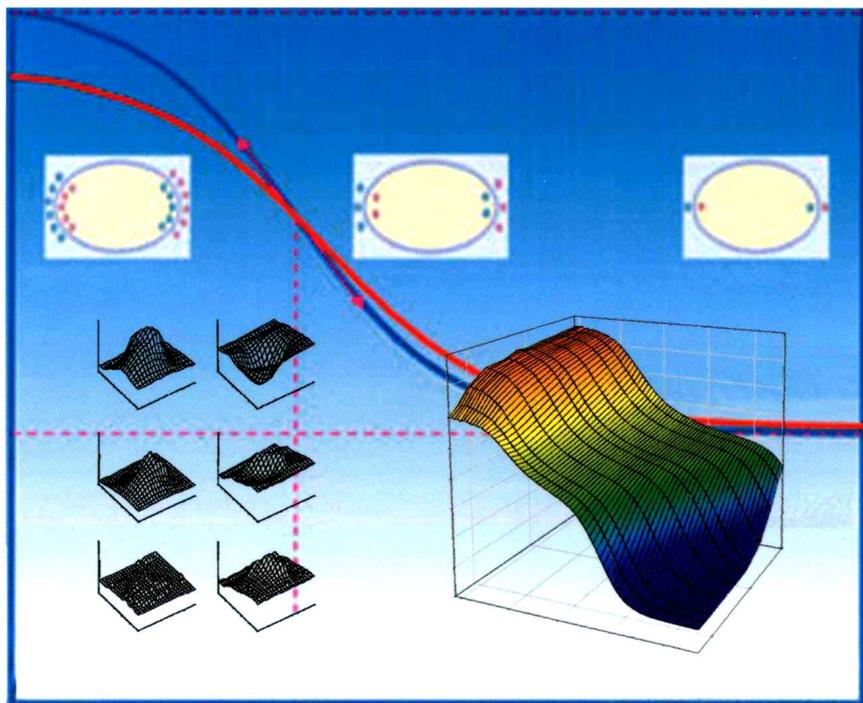


化学前沿应用丛书

介电谱方法 及应用

赵孔双 著



Chemical Industry Press



化学工业出版社

化学前沿应用丛书

介电谱方法及应用

赵孔双 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书全面地阐述和介绍了介电谱方法的基本原理以及在以水为介质的化学和生物学体系中的应用；列举了经典的论文、综述及最近介电谱领域的重要研究成果，并进行了重点的解说和评述；概述了在尖端技术领域的应用前景。本书还包含了相当多的有助于理解介电弛豫理论、介电谱测量和分析原理的示意图，介电谱解析的流程图以及典型实验的结果图，加上简捷的分析和精选的专著论文，都使得该书具有知识介绍和研究参考兼备之功能。

本书以大学和研究机构中从事化学和生物学领域的研究人员以及研究生和本科生为对象，还可作为在化工、食品、农业以及卫生医疗等领域的技术人员的基础用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

介电谱方法及应用/赵孔双著. —北京: 化学工业出版社, 2008. 6

(化学前沿应用丛书)

ISBN 978-7-122-02670-5

I. 介… II. 赵… III. 介电性质 IV. 0482.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 073645 号

责任编辑: 梁虹 李晓红

文字编辑: 陈雨

责任校对: 宋夏

装帧设计: 郑小红

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 21½ 字数 539 千字 2008 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

序

化学作为一门核心的、实用的创造性科学，为人类认识物质世界和人类社会的文明进步做出了巨大的贡献。化学又是许多其他学科的基础，随着其在不同领域的应用，产生了许多交叉学科，这种交叉与渗透，大大地推动了科技进步，并使化学自身向着更深层次和更高水平发展。我国的化学研究，已从不可控的碰撞反应扩展到定向、可控和高选择性的反应或分子剪裁；研究的对象，已从简单体系扩展到复杂体系，从无机扩展到有机和生命系统，从晶态扩展到非晶态，从正常态扩展到临界和超临界态；研究的化学过程，已从平衡态逐步转向非平衡态，从慢反应发展到快和超快（如飞秒）过程；研究的尺度，已从宏观向下延伸至单分子和单原子，向上延伸至介观（纳米尺度）以及分子、离子聚集体；研究的视界，已从国内扩大到国际，从点扩大到面；研究的指导策略，不仅兼顾了短期目标和学科自身的发展，而且重视重大的影响和国家的需求。面临诸如人口控制问题、健康问题、环境问题、能源问题、资源与可持续发展等方面的挑战，化学家们从化学的角度，通过化学的方法解决其中的问题，为我国可持续发展和中华民族的振兴做出了重要的贡献。上述研究所涉及到的若干基本化学问题及交叉学科领域，将成为 21 世纪我国化学研究的新方向，成为我国化学家在此领域研究的新的突破点。

化学工业出版社密切关注化学学科的发展前沿和动态，邀请一部分院士和专家组织策划了这样一套高水平、高起点、反映学科发展前沿及化学在高新技术领域中的应用方面的丛书，旨在使读者进一步了解化学这一中心学科对科技发展的重要作用。该丛书从化学的视角，重点阐述化学基本原理应用于生命科学、材料科学、信息科学的最新研究进展以及在学科交叉过程中所形成的新方法和新的实验手段。从而为相关领域的科研人员解决问题提供参考。这套丛书最大的特点是选题立足前沿、方法先进实用、内容阐述深入透彻，第一批包括《纳米超分子化学——从合成受体到功能组装体》、《纳米传感技术及应用》、《化学标记与探针技术在分子生物学中的应用》、《酶联免疫分析技术及应用》、《手性分离技术及应用》、《分子印记技术及应用》、《微流控分析芯片的制作及应用》、《介电谱方法及应用》等 8 个分册。相信此套丛书的出版将对我国化学及其交叉学科的研究和发展起到积极的推动作用。

白善礼

2004 年 8 月

前 言

介电谱是在相当宽的频率范围研究电磁波与物质相互作用的一种谱学方法。用介电方法研究分子的结构与性质已经有很长的历史，自 20 世纪 20 年代德拜 (Debye) 极性分子理论的建立开始，很多实验都已经完成；至 30 年代关注点转移到了生物体系并一直延续几十年；五六十年代是高分子材料介电性质研究的兴旺时期。其后该领域似乎一度远离了主流，但在过去的十几年，特别是近年来的发展又出现了戏剧性的转折：2001 年首届国际介电谱会议在以色列的 Yerusalem 召开之后的 7 年内，又相继在德国的 Leipzig、荷兰的 Delft、波兰的 Poznan 以及法国的 Lyon 举行。主题涉及的领域之宽、论文数量之多以及参与者出身领域之多样化都是出乎意料的。这都展示着如下的一个事实：介电谱的成功发展已经从根本上改变了对这一古老研究方法的态度；同时，因为介电谱能在很宽的时间范围研究介电弛豫过程，提供复杂体系中个别组成的性质到其本体性质之间的连接，所以在众多近代用于材料物理的和化学的分析方法中占有特殊的位置。现今，它已经成为在宏观、介观以及微观水平上，探测物质体系内部动力学、构造以及电学性质等方面信息的一个有效的工具。

对方法和体系两者兼备地介绍介电谱的专著目前很少，即使是可列举的生物体系和高分子材料的书籍也几乎没有中文版本。因而，著者在对非均匀化学体系进行研究的过程中，不时痛感参考书籍之匮乏所带来的不便，加之相关领域的很多同事、先辈等都不同程度地表示了对该领域了解的渴望。这样，不时地催生出是否能将该方法及其在化学和生物领域的应用以某种形式介绍出来的想法。

尽管本书已经定位于介电谱方法在化学和生物体系的应用，但这依然是一个相当庞大的对象。介电谱方法的发展除了依赖于理论上的努力之外，测量技术的进步同样重要，幸好，倪尔翔的专著《材料科学中的介电谱技术》对测量相关的基础和技术都有全面的论述和介绍。在体系方面，本书将重点放在以水为介质的化学的和生物的非均匀体系；对于纯液体或固体，介电谱书籍中早期已有介绍；而高分子材料方面的新书可推荐 1997 年美国化学会主编的 *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, J. P. Runt, J. J. Fitzgerald。即便如此，要在有限的篇幅内对于以电磁场理论和电介质物理学为基础的介电谱方法做完整的介绍也是不可能的，因此，本书除舍去了大量的解析介电谱的数学方程之外，还不得不将一些必要的公式模型和基础叙述部分进行压缩，将其融合和渗透到论述各种体系应用的各个章节中去。这样分散处理的结果产生了一个益处：从事不同领域的研究者不必完全深入到介电谱理论的所有内容，只需要重点阅读相关章节、结合提供的文献，便可以进入到自己的专门领域。为此，本书列举了大量精选的近期的和经典的论文以及专题评述，而且在正文中对这些文献大都有结合各种观点的评述，这就为有意深入研究的读者理解所关注的问题提供了进一步的途径。本书除了介绍化学和生物体系的基础研究成果之外，还汇集了介电谱方法在技术开发领域应用的最新进展，例如，扫描介电显微镜 (SDM)，介电监测手段在一些领域的应用等。此外，还精选介绍了介电谱方法在医药、食品和健康等与国计民生密切相关的领域中的应用。

本书以原理和应用并重为主旨，考虑到不同层次的读者需求，在第0章绪论中，对介电谱方法的必备知识的基础理论（电介质物理学和电磁学中与介电谱关系密切的部分）进行了概述。对于直接考虑应用的读者完全可以跳过此章，直接进入各应用章节，因为那里有与具体体系直接相关的介电谱理论和解析方法。

本书融入了著者与合作者的研究成果，因此增加了新的特点：集中从模型和对各类体系介电谱的解析方法上去论述弛豫过程的机制以及获得内部信息的途径。本书将会使读者了解介电谱将在这些新体系的研究中所能够获得的新知见，从一个新的视角看待介电谱方法。尽管2003年德国Leipzig大学Friedrich Kremer以固体材料为对象的著作《宽频介电谱》英文版在国内可以见到。但著者自信，本书着重结合实例阐述各类水介质体系的解析方法之特点，一定会对相当部分从事物理化学以及生物体系的研究者以及一些应用领域的科技人员进入该领域有所帮助。

搁笔之时，著者由衷的感谢引我进入这个领域的恩师，分散系介电理论中有杰出贡献的日本京都大学的花井哲也（T. HANAI）教授，感谢生物介电谱权威的同大学的浅见耕司（K. ASAMI）先生在生物体系介电解析方法上的诸多指导，更多的感谢要给予同我一道从事过介电谱研究的同事和学生们。

感谢国家自然科学基金在对著者从事介电谱研究所提供的资助，感谢实验室的学生们在编写期间所提供的不同程度的协助，特别要感谢陈震博士在制图方面给予的帮助。

由于著者水平所限，内容上的疏漏乃至错误在所难免，恳请读者予以指正。

著 者

2008年1月于北京

目 录

基础篇

| | |
|---|----|
| 第 0 章 绪论 | 3 |
| 0.1 介电谱支持学科的基本概述 | 3 |
| 0.1.1 电介质的极化和介电常数 | 3 |
| 0.1.2 Lorentz 有效电场和 Clausius-Mosotti 方程 | 5 |
| 0.1.3 极化的微观机制 | 6 |
| 0.1.4 动态介电常数 (复介电常数) | 11 |
| 0.1.5 介电弛豫 | 16 |
| 0.2 介电谱在化学和生物学研究中的作用 | 21 |
| 0.2.1 化学中的弛豫 | 21 |
| 0.2.2 介电谱——谱学家族中的重要成员 | 22 |
| 0.2.3 介电谱的动力学范围 | 23 |
| 0.2.4 介电谱方法的特点 | 24 |
| 0.2.5 介电谱在化学研究中的作用及其解决的问题 | 25 |
| 0.2.6 介电谱在生物物理学中的作用 | 27 |
| 0.3 历史概观和最近的发展 | 29 |
| 0.3.1 历史概观 | 29 |
| 0.3.2 尖端科技中最近的应用 | 32 |
| 0.3.3 现状、动态和问题点 | 34 |
| 参考文献 | 38 |
| 第 1 章 介电谱方法的理论基础 | 44 |
| 1.1 介电弛豫的理论概述 | 44 |
| 1.1.1 电磁场与物质作用的基本方程 | 44 |
| 1.1.2 静态介电理论的几个关系式 | 45 |
| 1.2 介电弛豫的统计理论 | 47 |
| 1.2.1 体系对外部扰动的线性响应 | 47 |
| 1.2.2 偶极自相关函数 | 48 |
| 1.3 介电弛豫的唯象理论 | 50 |
| 1.3.1 线性响应理论 | 50 |
| 1.3.2 单一弛豫时间函数 (Debye 弛豫) | 51 |
| 1.3.3 具有弛豫时间分布的函数 (Non-Debye 弛豫) | 52 |
| 1.3.4 介电性质 (弛豫强度和弛豫时间) 的温度依存性 | 54 |
| 1.4 介电弛豫的微观解释 | 55 |
| 1.4.1 时间相关函数方法表示介电弛豫 | 55 |

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| 1.4.2 离子电导的分子解释 | 56 |
| 参考文献 | 57 |
| 第2章 非均匀体系的介电理论及谱的解析 | 59 |
| 2.1 引言 | 59 |
| 2.1.1 理论研究的历史概述 | 59 |
| 2.1.2 介电谱研究的必要性 | 60 |
| 2.2 界面极化的理论基础 | 60 |
| 2.2.1 两相非均匀材料和 Maxwell-Wagner 理论 | 60 |
| 2.2.2 浓厚分散系的非均质材料和 Bruggeman-Hanai 理论 | 63 |
| 2.2.3 含有多于两相的非均匀材料 | 64 |
| 2.2.4 含有一个界面层的非均匀材料 | 64 |
| 2.3 对离子极化理论 | 66 |
| 2.3.1 表面电导率的引入 | 66 |
| 2.3.2 球形粒子的对离子极化理论 | 67 |
| 2.4 典型非均匀体系的介电模型和解析式 | 69 |
| 2.4.1 引言 | 69 |
| 2.4.2 两相非均匀体系 | 70 |
| 2.4.3 三相非均匀体系 | 74 |
| 2.4.4 多相非均匀体系 | 76 |
| 2.5 非均匀体系中介电弛豫的数目 | 77 |
| 2.5.1 基本原理 | 77 |
| 2.5.2 实验归纳 | 78 |
| 2.5.3 理论预测 | 79 |
| 参考文献 | 80 |
| 第3章 宽频介电谱技术和谱的一般分析方法 | 83 |
| 3.1 测量方法的分类 | 83 |
| 3.1.1 集总常数回路法和分布常数回路法 | 83 |
| 3.1.2 频(率)域和时(间)域介电谱方法 | 84 |
| 3.2 频率域介电谱测量 | 84 |
| 3.2.1 结合了介电变频器的傅里叶分析系统 | 85 |
| 3.2.2 阻抗分析 | 85 |
| 3.2.3 RF 反射计 | 85 |
| 3.2.4 网络分析 | 85 |
| 3.3 时间域介电谱测量 | 86 |
| 3.4 测量的外部配置和测量值的校正 | 86 |
| 3.4.1 测量池和电极 | 86 |
| 3.4.2 测量值误差的校正 | 87 |
| 3.4.3 电极极化及其消除电极极化的新方法——电磁诱导法 | 88 |
| 3.5 介电谱的一般分析方法 | 89 |
| 3.5.1 引言 | 89 |

| | | |
|-------|---------------------------------|-----|
| 3.5.2 | 利用模型函数分析介电谱 | 90 |
| 3.5.3 | 从介电谱中确定介电参数 | 94 |
| 3.5.4 | 对因荷电载体波动的介电谱的分析 | 95 |
| 3.5.5 | 对因 Maxwell-Wagner 极化的介电谱的一般分析方法 | 97 |
| 3.5.6 | 电极极化的分析和消除或校正方法 | 98 |
| | 参考文献 | 100 |

应 用 篇

| | | |
|--------------|---------------------------------|------------|
| 第 4 章 | 胶体分散系的介电谱 | 105 |
| 4.1 | 基础概述 | 105 |
| 4.1.1 | 介电谱方法用于胶体分散系的特殊优势 | 105 |
| 4.1.2 | 低、高频弛豫的极化机制 | 105 |
| 4.1.3 | 宽频介电谱的理论表达式 (WFDS) | 108 |
| 4.1.4 | 分散系介电谱的 Hanai 解析方法 | 109 |
| 4.1.5 | 电动力学参数的获取 | 113 |
| 4.2 | 乳状液 | 115 |
| 4.2.1 | 概述 | 115 |
| 4.2.2 | W/O 型乳状液 | 115 |
| 4.2.3 | O/W 型乳状液 | 116 |
| 4.2.4 | 流动条件下 W/O 乳状液的介电谱 | 118 |
| 4.2.5 | 电流变现象和介电性质 | 119 |
| 4.2.6 | J. Sjöblom 的修正模型 | 119 |
| 4.2.7 | 时域介电谱对原油乳状液稳定性的研究 | 121 |
| 4.3 | 离子交换树脂 | 122 |
| 4.3.1 | Hanai 理论对阳离子交换树脂悬浊系的适用 | 122 |
| 4.3.2 | 大孔离子交换树脂悬浊液的介电谱 | 123 |
| 4.3.3 | 离子交换树脂/(醇-水混合液)的介电谱及其非平衡过程的介电监测 | 124 |
| 4.4 | 聚合物粒子分散系 | 127 |
| 4.4.1 | 聚苯乙烯粒子分散系 | 127 |
| 4.4.2 | 壳聚糖微球悬浮液 | 132 |
| 4.5 | 稀薄纳米粒子分散系以及厚双电层的解析模型 | 135 |
| 4.5.1 | 问题的背景 | 135 |
| 4.5.2 | 介电模型和两步解析法 | 135 |
| 4.6 | 非典型粒子分散系 | 138 |
| 4.6.1 | 金属纳米粒子悬浮液的介电谱解析 | 138 |
| 4.6.2 | 某些实际体系的应用 | 140 |
| 4.7 | 微胶囊悬浮液 | 141 |
| 4.7.1 | PS-MCs 悬浮液的介电谱解析 | 142 |
| 4.7.2 | PMMA-MCs 悬浮液的介电谱解析 | 142 |
| | 参考文献 | 143 |

| | |
|---|-----|
| 第 5 章 分子有序组合体系的介电谱 | 146 |
| 5.1 引言 | 146 |
| 5.2 表面活性剂胶束体系 | 147 |
| 5.2.1 背景概述 | 147 |
| 5.2.2 适用于胶束体系的介电理论 | 147 |
| 5.2.3 阳离子表面活性剂胶束体系的介电弛豫 I——Shikata 解释..... | 149 |
| 5.2.4 阳离子表面活性剂胶束体系的介电弛豫 II——Buchner 解释 | 151 |
| 5.2.5 阴离子表面活性剂 SDS 水溶液以及与 C_{12} TAX 水溶液的比较 | 152 |
| 5.2.6 阴离子碳氟表面活性剂水溶液 | 154 |
| 5.2.7 AOT-水体系——胶束形状的估计 | 155 |
| 5.2.8 非离子和两性离子表面活性剂 DDAO 体系 | 156 |
| 5.2.9 线状胶束体系 | 156 |
| 5.2.10 聚合物-表面活性剂胶束的复合体 | 157 |
| 5.3 反胶束和微乳液体系 | 157 |
| 5.3.1 概述 | 157 |
| 5.3.2 反胶束体系 | 158 |
| 5.3.3 微乳液体系——一般的解析模型 | 161 |
| 5.3.4 微乳液体系——Sjöblom 组的研究 | 162 |
| 5.3.5 微乳液体系——渗滤现象 | 163 |
| 5.3.6 微乳液体系——相转移行为 | 167 |
| 5.3.7 非离子表面活性剂型微乳液 | 169 |
| 5.4 囊泡和脂质体体系 | 170 |
| 5.4.1 概述 | 170 |
| 5.4.2 研究实例 | 171 |
| 5.5 表面活性剂液晶体系 | 176 |
| 参考文献..... | 177 |
| | |
| 第 6 章 高分子膜/溶液体系的介电谱 | 180 |
| 6.1 引言 | 180 |
| 6.1.1 水中膜体系介电研究的必要性和特色 | 180 |
| 6.1.2 复介电常数与膜 | 180 |
| 6.1.3 溶液中高分子膜的介电(阻抗)谱研究背景概述 | 181 |
| 6.1.4 高分子膜/溶液体系介电谱的一般弛豫模式..... | 182 |
| 6.1.5 解析谱必要的一般化模型和公式 | 183 |
| 6.2 高分子膜/溶液体系..... | 185 |
| 6.2.1 典型的绝缘膜——Teflon/水体系 | 185 |
| 6.2.2 非功能性均质高分子膜/水体系..... | 185 |
| 6.2.3 高分子膜/溶液体系的低频弛豫..... | 186 |
| 6.3 反渗透膜/水溶液体系..... | 187 |
| 6.4 离子交换膜(浓差极化)体系 | 188 |
| 6.4.1 偏压下离子交换膜-水溶液体系的特异弛豫现象 | 189 |
| 6.4.2 浓差极化的介电理论 | 189 |

| | | |
|--------------|--------------------------------|------------|
| 6.4.3 | 含 CPL 的膜/溶液体系介电弛豫的理论解析 | 191 |
| 6.4.4 | 浓差极化介电理论在离子交换膜体系的应用 | 192 |
| 6.4.5 | 浓差极化介电模型的拓展 | 193 |
| 6.5 | 双极膜体系 | 195 |
| 6.6 | 纳滤膜-电解质溶液体系 | 196 |
| 6.6.1 | 概述 | 196 |
| 6.6.2 | 复合纳滤膜 NTR7450/水溶液体系的介电弛豫 | 197 |
| 6.6.3 | 介电弛豫谱的解析 | 198 |
| 6.6.4 | 膜的层状结构的确认和各层电性质 | 199 |
| 6.6.5 | 复合膜各层的离子透过性和选择性 | 200 |
| 6.7 | 脂质双层膜和支撑膜-溶液体系 | 201 |
| 6.7.1 | 水中脂质双层膜 | 201 |
| 6.7.2 | 支撑膜/溶液体系 | 202 |
| 6.8 | 生物膜 | 203 |
| 6.8.1 | 内部电极法 | 203 |
| 6.8.2 | 整细胞式膜片吸管法 | 203 |
| | 参考文献 | 204 |
| 第 7 章 | 生物细胞悬浮液的介电谱 | 206 |
| 7.1 | 引言 | 206 |
| 7.1.1 | 生物体系介电谱的一般概述 | 206 |
| 7.1.2 | 细胞悬浮液的介电模型和解析公式 | 208 |
| 7.2 | 红细胞悬浮液 | 212 |
| 7.2.1 | 球形红细胞 | 212 |
| 7.2.2 | 物质和红细胞膜作用的介电谱检测 | 214 |
| 7.2.3 | 缙线状红细胞簇的介电行为 | 214 |
| 7.3 | 酵母细胞悬浮液 | 216 |
| 7.4 | 卵细胞悬浮液 | 218 |
| 7.4.1 | 青鳞鱼卵的介电谱 | 218 |
| 7.4.2 | 蛙卵的介电谱——胚胎形成的监测 | 219 |
| 7.5 | 大肠杆菌悬浮液 | 222 |
| 7.5.1 | 模型的修正 | 222 |
| 7.5.2 | 模型的应用 | 223 |
| 7.6 | 淋巴细胞 | 224 |
| 7.7 | 植物细胞和藻细胞 | 225 |
| 7.7.1 | 含液泡和叶绿体的植物原生质体 | 225 |
| 7.7.2 | 淡水藻原生质体 | 226 |
| 7.8 | 生物细胞悬浮液介电弛豫的理论解析 | 227 |
| 7.8.1 | 关于细胞及其内部组成的信息获取 | 228 |
| 7.8.2 | 细胞内部构造和介电谱的关系 | 229 |
| 7.8.3 | 细胞的形状和介电谱的关系 | 231 |
| 7.8.4 | 受损细胞的介电谱 | 233 |

| | |
|-------------------------------------|------------|
| 参考文献 | 233 |
| 第 8 章 生物组织、生物大分子溶液及相关体系的介电谱 | 236 |
| 8.1 引言 | 236 |
| 8.2 生物组织 | 237 |
| 8.2.1 生物组织的电导率和介电常数 | 237 |
| 8.2.2 含水量对介电谱的影响 | 239 |
| 8.2.3 一些生物组织的介电性质 | 240 |
| 8.2.4 组织死亡后介电性质的变化 | 241 |
| 8.3 生物大分子 | 242 |
| 8.3.1 聚合物的偶极矩理论概述 | 242 |
| 8.3.2 氨基酸、多肽 | 247 |
| 8.3.3 蛋白质水溶液 | 250 |
| 8.3.4 脱氧核糖核酸 (DNA) | 254 |
| 8.4 生物体中的水的弛豫行为 | 256 |
| 8.4.1 生物体中水的分类和纯水的介电性质 | 257 |
| 8.4.2 束缚水的介电弛豫 | 258 |
| 8.4.3 蛋白质溶液中的束缚水 | 258 |
| 8.4.4 DNA 分子上束缚水的介电性质 | 259 |
| 8.4.5 束缚水介电行为的模拟研究 | 260 |
| 8.4.6 生物组织中的水 | 260 |
| 8.4.7 结构水 | 261 |
| 8.5 生物电解质 | 261 |
| 参考文献 | 262 |
| 第 9 章 介电谱方法在扫描成像技术及实时监测领域的应用 | 266 |
| 9.1 扫描介电显微镜 (SDM) | 266 |
| 9.1.1 概述 | 266 |
| 9.1.2 单一粒子的介电测量 | 267 |
| 9.1.3 SDM 的原理 | 267 |
| 9.1.4 应用实例及 SDM 的评价 | 269 |
| 9.2 其它介电成像技术 | 272 |
| 9.2.1 扫描非线性介电显微镜 | 272 |
| 9.2.2 固体材料的微波介电成像 | 272 |
| 9.3 生物细胞的介电实时监测技术 | 273 |
| 9.3.1 概述 | 273 |
| 9.3.2 生物量的监测原理 | 274 |
| 9.3.3 无电极测量法 | 276 |
| 9.3.4 介电监测法的模型解析基础 | 276 |
| 9.3.5 介电监测实例 1——酵母生长的实时监测 | 279 |
| 9.3.6 介电监测实例 2——发酵中的实时监测 | 283 |
| 9.4 介电监测在其它对象上的应用 | 285 |

| | | |
|---------------|-----------------------------|------------|
| 9.4.1 | 交联和固化过程的实时原位监测 | 285 |
| 9.4.2 | 化学反应的实时原位监测 | 288 |
| | 参考文献 | 289 |
| 第 10 章 | 介电谱在其它领域的应用 | 292 |
| 10.1 | 介电谱对药物体系的应用 | 292 |
| 10.1.1 | 脂质体和微胶囊作为药物载体的体系 | 292 |
| 10.1.2 | 凝胶和聚合物体系 | 293 |
| 10.1.3 | 固体分散系药剂材料 | 295 |
| 10.1.4 | 无定形药物的介电研究 | 296 |
| 10.2 | 介电谱在农产品和食品领域的应用 | 298 |
| 10.2.1 | 概述 | 298 |
| 10.2.2 | 粮谷产品中的应用 | 298 |
| 10.2.3 | 水果和蔬菜 | 300 |
| 10.2.4 | 液体食品和饮料等体系 | 303 |
| 10.2.5 | 鱼肉类以及熟食品 | 306 |
| 10.3 | 木材的介电谱研究 | 307 |
| 10.3.1 | 概述 | 307 |
| 10.3.2 | 木材的结构和各向异性 | 308 |
| 10.3.3 | 温度处理后的木材的介电性质 | 309 |
| 10.3.4 | 化学处理后的木材的介电谱 | 310 |
| 10.3.5 | 木材中吸附水的介电谱 | 311 |
| 10.3.6 | 介电数据的频率依存性-温度依存性之间的转换 | 313 |
| 10.4 | 介电谱在运动和健康监测方面的应用 | 314 |
| 10.4.1 | 运动前后水含量变化的介电测定 | 314 |
| 10.4.2 | 灼伤后皮肤治愈过程的介电检测 | 316 |
| 10.4.3 | 含水量不同的皮肤的介电性质 | 317 |
| 10.4.4 | 血沉的介电检测 | 318 |
| | 参考文献 | 318 |

基础篇

第 0 章 绪 论

首先，什么是介电谱 (dielectric spectroscopy, DS)，什么是物质的介电性质以及为什么要测量它？为什么一种材料的介电性质与另外一种材料的介电性质是不同的？物质或体系的宏观介电性质及其微观极化机制与外电场频率的关系？对于从事电或电子器件的系统设计和开发的工程师，以及材料物理学的学者来说，这些问题是容易回答的。然而对于其它领域工作的学者或技术人员来讲，则可能给出另外的答案。换言之，介电谱作为一种方法应用于不同领域将产生一些新的分支。

其次，介电谱能否为从事化学和生物学的研究者提供他们各自所需要的信息？以及如何测量化学和生物中的一些物质或体系的介电谱并摘取内部的信息？这对于从事化学、生物学以及其它一些交叉的二级学科的研究者来讲，答案似乎并不是显而易见的。其原因主要是知识背景的偏离以及缺少介绍上述知识的基本书籍，为了满足这一需要，在全面介绍介电谱方法之前，先给出了解并介入这个领域所必备的知识。

0.1 介电谱支持学科的基本概述

介电谱方法是研究物质与电磁波相互作用的一种方法，这样就必然涉及到与物质体系相关的电介质物理学和与交变电场相关的电磁学知识，换言之，介电谱方法是建立在上述两学科基础之上的。因此，本节将从这两个方面简述进入该领域所必需的一些背景知识。尽管相关知识在上述学科的教科书或专著中可以查得，但是在这里将一些密切相关的内容集中叙述便于对后面章节的理解。

0.1.1 电介质的极化和介电常数

通常情况下，当讨论宏观物质对外电场的响应方式时，多考虑电传导和电极化这两种。前者的物质是存在自由电荷的导体，而后者的物质因电子被束缚在原子或分子中，因此内部几乎没有自由电荷，这类以电极化（简称极化）为主要响应的物质称为介电体 (dielectric)。或者说，凡在外电场作用下产生宏观上不等于零的电偶极矩，因而形成束缚电荷的现象称为电极化。能产生电极化现象的物质统称为介电体，介电体又称电介质。通常人们把电导为零（绝缘体）或禁带很宽的物质称为电介质，而电介质的确切定义应该是在电场作用下能发生极化的物质，即电介质是以感应而不是以传导的形式来传递电的作用和影响的。

0.1.1.1 电介质的极化和静态介电常数

首先，从微观上看极化的概念，当原子或分子等微观粒子被分离为相距 l 的正、负电荷 $+Q$ 和 $-Q$ 时，定义电荷 Q 与距离 l 之积为电偶极矩 μ ：

$$\mu = Ql \quad (0-1)$$

偶极矩矢量从负电荷指向正电荷，其单位为库仑·米 ($C \cdot m$)，正、负电荷分离导致诱导偶极子的过程称为极化。对于一个宏观体系，要考虑所有微观粒子的总和，因此用单位体积内

所有 N 个粒子的偶极矩之和，即所谓（介）电极化强度（或称极化强度）矢量 \mathbf{P} 来描述材料的极化性质：

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum_N \boldsymbol{\mu} \quad (0-2)$$

如果 $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ 表示每个粒子的平均偶极矩，那么关于 \mathbf{P} 的另一个等价的定义是

$$\mathbf{P} = N \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \quad (0-3)$$

无特殊说明，以后出现的分子偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$ 都是指平均偶极矩 $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ ，即从统计学角度每个分子具有相同的偶极矩。注意， $\mathbf{P} = 0$ 并不意味着材料中不含偶极矩，只是表明偶极矩的矢量和为零。

接下来，我们以平板电容器为例（图 0.1），考察电介质在电场中的极化。当给该面积为 A 的平板电容器施加电场时，两个极板分别带上 $+Q$ 和 $-Q$ 的自由电荷 [图 0.1(a)]，此时，物质内部的原子和分子被极化，产生的偶极矩贡献于该极化。偶极子如图所示地从头至尾排列，内部正负电荷抵消，没有净电荷 [图 0.1(b)]，但物质左侧和右侧的表面分别有 $-Q_p$ 和 $+Q_p$ 的净电荷，这些作为极化结果的正负电荷称为表面极化电荷 [图 0.1(c)]。根据图 0.1，电极板间介电体的体积为 Ad ，总的偶极矩可以看成表面极化电荷和电极板间距离之乘积：

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{total}} = Q_p d \quad (0-4)$$

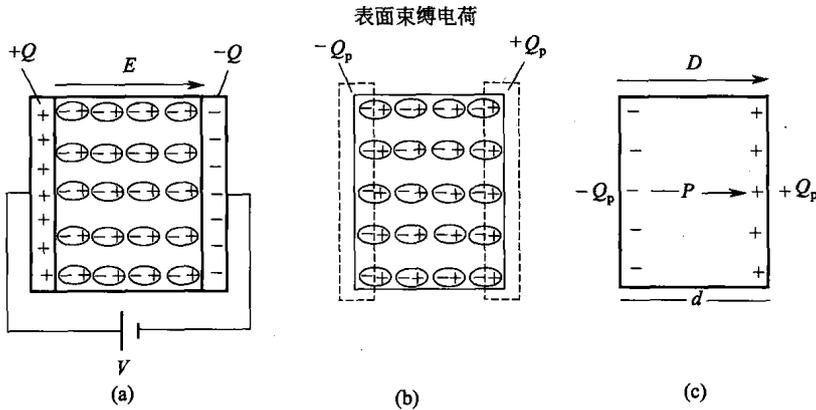


图 0.1 平板电容器和极化概念示意图

因此，根据式(0-2)的极化强度 \mathbf{P} 可以由表面极化电荷密度 σ_p 来计算

$$\mathbf{P} = (Q_p d) / (Ad) = Q_p / A = \sigma_p \quad (0-5)$$

即表面电荷密度给出极化强度的大小 $P = \sigma_p$ ，单位为 C/m^2 ，对于如图所示的规则平板， \mathbf{P} 的方向是表面的法线方向（在图 0.1 中的右表面由介电体内部指向外，而在左表面则指向介电体内部）。表面电荷密度又称为（介）电位移（在电磁学中表示为电束密度，即单位面积流过的电通量），用 \mathbf{D} 表示，电位移与电场强度之间有如下关系：

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (0-6)$$

其中 ϵ_0 为真空介电常数，它是由光速 c 和磁常数 μ_0 确定的 ($c\mu_0\epsilon_0 = 1$)。在 SI 单位制中 $\epsilon_0 = 8.8537 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ， $\mu_0 = 1.26 \mu\text{H/m}$ 。在其它介质（固体、液体或气体）中介电常数具有较大的值，通常用相对于 ϵ_0 的相对介电常数 ϵ_r 来表示； \mathbf{D} 和 \mathbf{E} 是方向相同的矢量。因此，常用 ϵ_0 和 ϵ_r 之积 ϵ 表征一个介电体的宏观性质，在电介质物理学中称 ϵ 为介电率，通常称为介电常数。实际上人们习惯将用平板电容器引入的物理量——相对介电常数称为“介电常