

УДК 577.34

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ СИЛЬНО ПОГЛОЩАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ В МИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН

З.Е. Еременко, В.А. Кашпур

*Институт радиопрофики и электроники им. А.Я.Усикова НАН Украины
ул. Академика Проскуры, 12, г. Харьков 61085, Украина
e-mail z_erenko@ire.kharkov.ua*

Поступила в редакцию 15 октября 2007 г.

На основании литературных и собственных данных рассматриваются методы диэлектрических измерений в миллиметровом диапазоне длин волн, применяемые для исследования сильно поглощающих жидкостей (в частности, веществ биологического происхождения). Описываются как традиционные (резонансные и волноводные), так и развивающиеся в последнее время методы – временная спектроскопия и квазиоптические в терагерцевом диапазоне. Приводятся экспериментальные результаты, показывающие возможности и перспективы миллиметровой диэлектротрии для выяснения молекулярных свойств веществ.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: диэлектрические измерения, миллиметровый диапазон, резонансный, волноводный, квазиоптический, вода, биомолекула, раствор.

Измерения диэлектрических параметров в миллиметровом (крайневысокочастотном, КВЧ) диапазоне электромагнитных волн важны для биофизики прежде всего по той причине, что в этом диапазоне располагается часть полосы γ -дисперсии водных растворов биомолекул, а также области дисперсии диэлектрической проницаемости многих веществ биологического происхождения [1]. Гамма дисперсия обусловлена релаксацией тех молекул воды, у которых время T ориентационной релаксации молекулярных диполей соответствует частотам, принадлежащим диапазону КВЧ [2,3]. При взаимодействии с высокочастотными волнами мм диапазона водные диполи не успевают переориентироваться. Запаздывание приводит к дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$, что выражается в уменьшении величины ϵ' при увеличении частоты ω и наличию максимума при $\omega = 1/\tau$. Частота водного пика в случае раствора веществ биологического происхождения практически та же, что и в случае чистой воды. Но величина проницаемости в мм диапазоне в этом случае отличается от той, которая характерна для воды. Разница приблизительно пропорциональна количеству растворенного вещества и количеству воды, тесно связанной с биомолекулой. Поэтому, проведя соответствующие КВЧ измерения, мы можем определить количество связанной воды и получить информацию о свойствах самого связывания (гидратации).

Такие сведения важны для понимания процессов функционирования веществ биологического происхождения. Действительно, для многих биомолекул (нуклеиновые кислоты, белки, сахара) характерно настолько сильное взаимодействие с водой, что они не могут существовать или быть активными без нее [4,5]. Именно поэтому вода играет столь важную роль в природе. В результате взаимодействия происходит образование на поверхности биомолекул слоя связанной воды, характеризующегося временем релаксации τ гораздо большим, чем у молекул обычной воды. Уменьшение подвижности приповерхностных молекул приводит к снижению КДП раствора. Обнаружено, в частности, что во многих случаях для связанной воды справедливо соотношение $0,98\text{нсек} < \tau < 2\text{нсек}$ (при 20°C), что соответствует положению пика ϵ'' при частоте 100 МГц [6]. Учитывая, что, согласно теории Дебая, ϵ' обратно пропорциональна квадрату частоты, мы можем полагать (точному опытному определению препятствует частичное перекрытие зон дисперсии связанной и свободной воды), что ϵ' связанной воды уже при 3 ГГц равна величине проницаемости, определяемой в мм и ИК диапазонах [7], то есть 3 – 5. С другой стороны, авторы [6] указывают, что для свободной воды в этих же веществах при 3 ГГц ϵ' равно 75 (такое же значение и в [2]), а время релаксации удовлетворяет соотношению $0,007\text{нсек} < \tau < 0,015\text{нсек}$, что соответствует максимуму ϵ'' при 16 ГГц.

Вследствие столь сильного взаимодействия диэлектрическая проницаемость воды в области дисперсии является как бы слепком со структуры биомолекулы, позволяя изучать с помощью измерений в мм диапазоне строение биомолекул и его изменение при различных внешних воздействиях (нагрев,

облучение, инфекция и др.). Знание диэлектрических свойств является необходимым как для выяснения природы терапевтических эффектов при гипертермии и иных способах облучения живых организмов, так и для оптимизации условий воздействия. Определение состояния воды в моче с помощью КВЧ диэлектromетрии необходимо для понимания причин развития мочекаменной болезни, поскольку выяснилось, что диэлектрические параметры воды характеризуют ее взаимодействие с другими компонентами дисперсной системы мочи [8].

В коротковолновой части мм диапазона, кроме воды, поглощают ДНК и белки [7]. Измерения в этой, и особенно в субмиллиметровой областях (терагерцевый диапазон, ТГц), дают ценные сведения о структуре этих макромолекул: диэлектрические измерения являются единственным методом, позволяющим непосредственно изучать слабые водородные и другие нековалентные взаимодействия в биополимерах. При этом получаемая информация отличается от той, которую дают другие методы. В настоящее время продемонстрированы также возможности применения ТГц спектроскопии в стоматологии, онкологии (дерматология), анализе ДНК, раннем определении тканевого поражения, томографии и создании образов биологических образцов [9].

КВЧ измерения информативны и при изучении ряда других веществ, имеющих биологическое значение. Например, в случае водных растворов электролитов таким путем можно найти числа гидратации ионов, то есть количества молекул воды, которые находятся вблизи иона и движутся вместе с ним как единое целое [10-12]. Эти сведения позволяют изучать различия в энергетике взаимодействий ион-вода и вода-вода. Полученные числа гидратации отличаются от координационных чисел (определяемых такими методами как, например, рассеяние или моделирование), которые описывают пространственное распределение молекул воды вокруг иона.

КВЧ диапазон является частью области дисперсии метанола, этанола и ряда других полярных жидкостей. Поскольку величина дипольного момента и скорость его переориентации в переменном поле определяется структурой и взаимодействием молекул вещества, то изучение в этом диапазоне зависимости проницаемости от частоты, температуры и др. факторов дает сведения о молекулярном строении и динамических характеристиках изучаемого вещества, позволяет идентифицировать само его наличие в образце. Например, при исследовании диэлектрическими методами смесей вода – спирт обнаружено образование в окрестности молекулы спирта оболочки из молекул воды с пониженной подвижностью. В этих смесях выявлены и изменения межмолекулярного взаимодействия при изменении концентрации или температуры [13-14]. Измерения в области 8 – 10 мм производили также с целью определения содержания воды в маслах, масел в воде, спирта в воде [15-16]. В [16] получены значения КДП водно-спиртовых растворов различных концентраций на частоте 8 мм и температуре 23⁰ С. Чувствительность составила 0,3 дБ на 1% содержания спирта.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МИЛЛИМЕТРОВОЙ ДИЭЛЕКТРОМЕТРИИ

Методы определения диэлектрических свойств были подробно рассмотрены в свое время А.А.Брандтом. Вышедшая более сорока лет тому назад его фундаментальная монография [17] стала незаменимым руководством для каждого, кто исследует диэлектрические свойства веществ в области сверхвысоких частот, то есть в диапазоне длин волн от нескольких метров до долей миллиметра.

Работы последующих десятилетий подтвердили основные положения, высказанные А.А.Брандтом об эффективности различных методов измерения диэлектрических параметров в диапазоне СВЧ. Вместе с тем за эти годы появились множество разработок, которые привели к существенному усовершенствованию известных методов, а также к расширению самих возможностей диэлектromетрии. Следствием такого прогресса стала публикация большого количества статей, содержащих новые данные о диэлектрических свойствах различных веществ. В этих работах анализируются полученные результаты с точки зрения молекулярной структуры образцов, а также обсуждаются возможности применения исследуемых объектов в науке и технике.

В предлагаемом обзоре мы ограничимся кратким обзором работ в КВЧ диапазоне, которые появились после выхода в свет книги А.А.Брандта. Не претендуя на охват всего огромного материала, относящегося к тематике диэлектрических измерений, мы стремились отметить методические новинки в известных методах, осветить современное состояние миллиметровой диэлектromетрии сильно поглощающих жидкостей, имеющих биологическое значение.

Диапазон мм волн занимает промежуточное положение между сантиметровым (микроволновым) и субмиллиметровым (дальним инфракрасным) диапазонами. Поэтому в нем широко применяются как методы, присущие см области (резонансные и, особенно, волноводные), так и методы, которые характерны для измерений на более коротких волнах (квазиоптические). Вместе с тем по сравнению с аналогичными измерениями в см области КВЧ измерения имеют ряд преимуществ. Особенно ярко это обстоятельство проявляется при изучении жидкостей с большими потерями (в частности, воды, водных растворов, смесей с водными компонентами). Укажем главные достоинства:

1. Более высокая чувствительность к содержанию воды в образце, так как поглощение на единицу длины в мм области больше.

2. Меньшая чувствительность измерений к примесной электропроводности, препятствующей определению ε'' . Объясняется это тем, что вклад ионной проводимости в ε'' обратно пропорционален частоте: $\varepsilon'' \approx \sigma / \omega$.

3. Возможность выделить влияние воды на диэлектрическую проницаемость вещества, так как в мм области относительный вклад в проницаемость образца водной компоненты гораздо больше, чем в см диапазоне. Этот факт обусловлен тем, что для воды оба указанных диапазона расположены вблизи максимума дисперсии, но для более крупных растворенных молекул других веществ, имеющих большее значение τ , поглощение в мм на порядок меньше, чем в см диапазоне.

4. Необходимость меньшего количества вещества, так как измерительная ячейка обладает существенно меньшими размерами, чем ячейка см диапазона. Однако уменьшение размеров может затруднить изготовление ячейки и выполнение измерений.

Основными используемыми методами в миллиметровой диэлектromетрии являются резонансные, волноводные и квазиоптические.

РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ

Резонансные методы основаны на регистрации резонансной частоты и добротности резонатора сначала без диэлектрика, а затем с помещенным в него образцом [18,19]. Они обладают теми преимуществами, что требуют незначительных объемов вещества, обеспечивают удобное подключение образца, предполагают сравнительно легкое варьирование внешних условий (например, температуры). Они считаются эффективными при изучении веществ, для которых ε' имеет значения от 1 до 15-20, а $\text{tg} \delta$ – от 10^{-4} до 0,5 [17]. Поскольку резонансные методы обеспечивают в принципе лучшее приближение к таким условиям измерения, для которых возможно точное решение задачи определения проницаемости, то в случае малых потерь они обладают более высокой точностью, чем другие. Однако для образцов со значительными потерями их точность обычно невысока – 2-3% для ε' и 10% для ε'' .

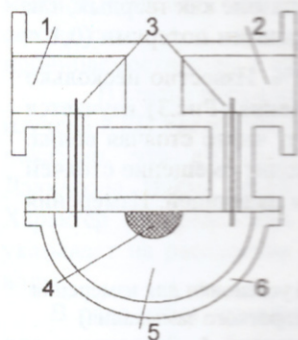
Применение резонансного метода в мм диапазоне в случае сильно поглощающих жидкостей очень осложняется тем, что при использовании классического варианта малых возмущений только малые (по сравнению с размерами резонатора) образцы позволяют избежать заметного искажения поля резонатора и трудно учитываемого изменения его добротности. Но в этом случае изготовление измерительных устройств наталкивается на большие механические трудности. Кроме того, для веществ с большими значениями $\text{tg} \delta$ (≈ 1) резонансная кривая становится очень пологой (резонансы имеют малую добротность, порядка 100), что затрудняет определение диэлектрической проницаемости.

С.В. Гаташ описал прецизионный диэлектromетр резонансного типа [20]. В статье приведена функциональная схема установки (трехсантиметровый диапазон) для исследования быстрых динамических процессов в дисперсных водных суспензиях и биологических растворах. В работе использованы два резонатора типа H_{01n} , включенные в дифференциальную схему измерения. Один резонатор пустой, а в другом помещалась измерительная капиллярная трубка, заполненная веществом (например, водой). Разность соответствующих резонансных частот составляла до 400 КГц. В статье содержатся результаты измерений КДП, полученные при непрерывном изменении диэлектрической проницаемости в процессе агрегации тромбоцитов, содержащихся в плазме крови. Метод обеспечил высокую точность по ε' – до 0,05%. Точность определения ε'' составила 0,5% – 1%.

В миллиметровом диапазоне созданы также методы определения диэлектрической проницаемости сильно поглощающих веществ с помощью открытых резонаторов [21]. Так, в последнее время разработаны методы, использующие колебания шепчущей галереи в дисковых и сферических диэлектрических резонаторах [22-26]. В работе [27] исследуется дисковый квазиоптический диэлектрический резонатор с неоднородностью в виде капилляра с водой. Обнаружено, что характер поведения собственных частот резонатора с разными жидкостями (этиловый спирт и вода) зависит от диаметра капилляра. В [28] изучено влияние металлического зеркала на вынужденные колебания шепчущей галереи полусферического диэлектрического резонатора. В [29] показана возможность управления собственными резонансными частотами азимутальных колебаний в составном дисковом резонаторе за счет изменения толщины и выбора материала вспомогательного диска при определении диэлектрической проницаемости сильно поглощающих жидкостей. В [30] рассмотрен квазиоптический диэлектрический дисковый резонатор радиусом 78 мм, ограниченный по аксиальной координате металлическими плоскостями и возбуждаемый на колебаниях шепчущей галереи [22]. Измеряемая жидкость помещалась в центральную область резонатора, что позволило, не прибегая к приближенным методам, найти характеристическое уравнение, связывающее резонансные частоты резонатора и КДП

измеряемой жидкости. Исследованы жидкости с различными потерями. Установлено, что сдвиг резонансной частоты для резонатора с жидкостью по сравнению с воздушным заполнением центральной области резонатора зависит от величины диэлектрических потерь в образце.

З.Е. Еременко и Е.М. Ганаловский, используя колебания шепчущей галереи, создали методику, позволяющую для полусферического резонатора (Рис. 1) по экспериментальным величинам определять



диэлектрическую проницаемость жидкости с большими потерями и в малом объеме [31, 32]. При этом сильно поглощающая жидкость не нарушает симметрию резонатора, что дает возможность точного определения не относительных изменений проницаемости измеряемой жидкости, а ее абсолютных значений при известных резонансной частоте и добротности колебаний резонатора.

Рис.1 Полусферический экранированный слоистый резонатор для измерения диэлектрической проницаемости жидкости. 1, 2 — входной и выходной волноводы; 3 — диэлектрические элементы связи резонатора с волноводом; 4 — измеряемая жидкость в сферической полости радиусом 2.5 мм; 5 — тefлоновая вставка; 6 — металлический корпус резонатора.

Рассмотренный метод позволяет измерить комплексную диэлектрическую проницаемость в малом объеме сильно поглощающей жидкости. В указанных работах дано теоретическое обоснование этого метода. В качестве характерного примера рассмотрено измерение диэлектрических свойств спирта и воды. Полученные экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теоретическими. Показана возможность использования метода для исследования диэлектрических свойств сильно поглощающих жидкостей с большими значениями действительной и мнимой частей КДП. Обнаружен эффект выталкивания поля из полости с жидкостью с большими значениями действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, который был экспериментально и теоретически проанализирован в [32]. Определен алгоритм нахождения любого значения комплексной диэлектрической проницаемости жидкости в пределах $\epsilon'_1 = 2 - 80$ и $\epsilon''_1/\epsilon'_1 = 0,01 - 1,5$ на основании разработанного метода измерений. В работе [33] предложен метод измерения КДП сильно поглощающей жидкости в миллиметровом диапазоне (Рис. 2), основанный на использовании квазиоптического слоистого шарового диэлектрического резонатора (СШДР) с дозированными потерями.

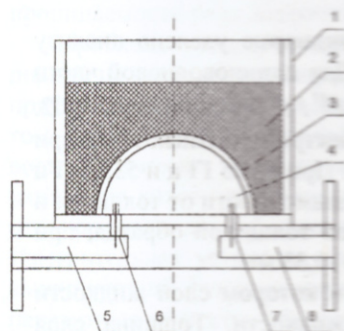


Рис. 2. Полусферический открытый слоистый резонатор для измерения диэлектрической проницаемости жидкости. 1 — кювета с жидкостью, 2 — измеряемая жидкость, 3 — диэлектрический слой, 4 — сапфировый полусфер, 5, 8 — входной и выходной волноводы, 6, 7 — излучающая и приемная антенны.

Установлено, что наиболее подходящими для измерения диэлектрической проницаемости сильно поглощающей жидкости являются колебания ТЕ типа. Определены оптимальные параметры резонатора, обеспечивающие максимальную чувствительность измерений. Найден алгоритм определения КДП жидкости по резонансной частоте и добротности резонатора. Следует отметить, что главная особенность при определении КДП сильно поглощающей жидкости заключается в том, что и резонансная частота, и добротности СШДР зависят как от действительной, так и от мнимой частей проницаемости. Достоинством предложенного метода также является возможность изменения параметров резонатора (толщины сферического слоя) для получения оптимального значения добротности (дозирование потерь). Это необходимо для измерения в миллиметровом диапазоне характеристик сильно поглощающих жидкостей с различными значениями КДП.

Точность измерения КДП резонаторными методами в основном зависит от погрешности определения геометрических размеров составных частей резонаторной ячейки и их диэлектрических проницаемостей, частоты и добротности рабочих резонансов, а также погрешности определения по этим данным КДП из характеристического уравнения для резонаторной ячейки. Суммарная погрешность в случае полусферического и квазиоптического слоистого шарового диэлектрического резонаторов по ϵ' — до 1%, и погрешность определения ϵ'' составила 1-5%.

Следует отметить, что измерения КДП проводились при комнатной температуре. Известно, что КДП существенно зависит от температуры и ее изменение с температурой представляют значительный интерес, но в данных работах температурные измерения не проводились.

ВОЛНОВОДНЫЕ МЕТОДЫ

Волноводные методы широко применяются в диапазоне миллиметровых волн, с их помощью изучено много различных химических и биологических веществ. Предельная частота, при которой еще возможно применение волноводных методов с приемлемой погрешностью, составляет 140 ГГц [34]. Большинство таких методов основано на измерении импеданса волноводной системы, в которой расположен исследуемый образец. Возможно изучение в широком частотном диапазоне как твердых, так и жидких веществ. Наиболее подходящими объектами являются вещества со средними потерями ($0,1 < \text{tg } \delta < 1$). Погрешность измерения ϵ' чаще всего составляет 0,5%, а $\text{tg } \delta$ – 3-5%. Известно несколько разновидностей волноводных методов. Так, в варианте полного заполнения сечения (Рис.3) изучается картина стоячих волн в волноводе [17]. В отсутствие образца в линии существует чисто стоячая волна. Если же у короткозамыкающего конца волновода помещается образец, то происходит смещение стоячей волны, а амплитуда отраженной от образца волны становится меньше амплитуды падающей. Измерения таких изменений позволяют найти диэлектрические параметры образца.

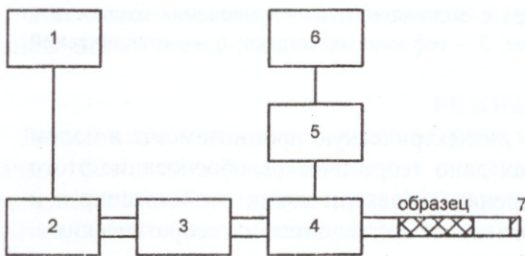


Рис.3. Блок-схема измерительной установки для измерения волноводным методом (вариант короткого замыкания)
1 – модулятор, 2 – клистрон, 3 – вентиль, 4 – измерительная линия, 5 – детектор, 6 – узкополосный усилитель, 7 – нагрузка.

Ван Лун и Финси применили подобную методику для изучения жидких образцов в области частот от 5 до 40 ГГц и от 60 до 150 ГГц. [35]. При этом они отметили практические трудности для использования волноводных методов на частотах выше 40 ГГц из-за недостаточной механической прочности и возрастания потерь в волноводе. Авторы видят два основных препятствия для достижения высокой точности: несмотря на тщательное изготовление измерительной секции, в волноводе происходят нежелательные отражения, в волноводных стенках имеются потери, а на неоднородностях возбуждаются высшие моды. Проведенный детальный анализ показал, что влияние потерь в волноводе можно пренебречь, так как они не более тех, которые свойственны сверхразмерным ячейкам в методах свободного пространства, считающихся достаточно точными. Что касается неидеального отражения от поршня, приводящего к преобразованию одного типа волны в другой, то Ван Лун и Финси предложили учесть его с помощью введения комплексного коэффициента отражения. Величина коэффициента зависит от длины ячейки.

В работах Афсара и др. [36] и Фукса и Каатце [37] также большое внимание уделено анализу возможных ошибок и рекомендациям по повышению точности измерений. Для длинноволновой части мм диапазона в [36] удалось снизить погрешность определения $\Delta \epsilon' / \epsilon'$ и $\Delta \epsilon'' / \epsilon''$ до величины 0,02. Алексеев и Зискин [38] измеряли отражение, прохождение и поглощение электромагнитных волн при взаимодействии с пленочными образцами (вода и водно-спиртовые растворы). При 42,25 ГГц и 53,35 ГГц изучалось влияние толщины пленки, а также характер поглощения в ячейке в зависимости от толщины и конструкции изолирующих прокладок. Авторы обнаружили, что оптимальной толщиной образца, при которой происходит равномерное поглощение энергии, является интервал 0,28–0,33 мм.

Алисон и Шеппард [39] сконструировали волноводный диэлектрометр, в котором слой жидкости изменялся с помощью короткозамыкающего поршня, перемещаемого в жидкости. Толщина слоя варьировалась с шагом 0,06 мм. Проницаемость в частотном диапазоне 29–44 ГГц находили с помощью измерения коэффициента отражения для двух разных толщин. Жидкость отделялась от пустой части волновода с помощью окошек из оргстекла. Возникновения высших мод в переходной секции авторы не наблюдали. Позднее этим же методом Алисон и Шеппард измерили проницаемость человеческой крови в более широкой полосе 29–90 ГГц [40]. Они обнаружили наличие области дополнительной (помимо дебаевской) высокочастотной дисперсии.

В статье, опубликованной Занфорлином [41], описывается измерительное устройство, позволяющее определять КДП жидкостей с большими потерями в области мм волн. Основой диэлектрометра является волноводный интерферометр (мост), в котором в измерительном канале находится ячейка с жидкостью, облучаемая с открытого конца прямоугольного волновода. Толщина образца изменяется с помощью поршня, перемещаемого микрометрическим винтом. В результате выходной сигнал на мосте оказывается функцией толщины жидкости. Во всем частотном диапазоне, в котором распространяется основной мод колебаний, обеспечена высокая чувствительность. Автор приводит результаты, полученные для этанола, метанола и чистой воды при 20°C и 70 ГГц. Позднее диэлектрометр был усовершенствован. В новом варианте [42] была применена двухканальная супергетеродинная система с двойным преобразованием частоты. Авторы проанализировали источники погрешности и разработали способы их уменьшения. С

этой целью проводилось максимально точное измерение длины образца, были увеличены частота и стабильность сигнала, повышено качество рабочих характеристик СВЧ узлов и блоков обработки выходного сигнала.

А.А. Ашеко и др. [43] сконструировали экспериментальный стенд отражательного типа на частоте 35,5 ГГц в интервале температур 271-353 К. Систематические ошибки в определении действительной и мнимой составляющих диэлектрической проницаемости в их установке не превышали 0,5% и 0,8% соответственно. С помощью стенда исследованы температурная и концентрационная зависимости проницаемости воды и водных ионно- и полиэлектролитных систем.

В статье Берендса и др. в интервале температур 10 – 50° и мольных фракциях глицерина 0,1 – 0,9 изучена КДП растворов глицерина в воде [44]. Частотный диапазон составлял 1 МГц – 40 ГГц. В работе показано, что диэлектрические свойства растворов подчиняются дисперсии по закону Коула – Дэвидсона. Время релаксации оказалось связанным со сдвиговой вязкостью простым соотношением. Характер распределения времен релаксации зависит от температуры и соотношения в смеси, что указывает на расслоение смеси на микрофазы при комнатных температурах и при большом проценте воды.

В ряде работ отмечены трудности при приготовлении образца и измерительной кюветы, особенно для жидкостей с большими потерями [45 - 47]. В связи с этим предложены различные способы уменьшения погрешности. Например, Ричардс и Шеппард применили подвижное короткое замыкание [45]. Ими описана усовершенствованная волноводная система, позволившая в диапазоне 29-90 ГГц достаточно точно выводить КДП сильно поглощающих жидкостей с помощью измерения отраженного сигнала. Для преодоления механических трудностей авторы использовали сверхразмерную прямоугольную ячейку. Сравнение полученных результатов с данными для ряда жидкостей, изученных ранее с помощью стандартных методов, позволило Ричардсу и Шеппарду оценить точность предложенного ими метода в 5%.

В работе [46] рассматривается волноводная система, позволяющая измерять КДП жидкостей с большими и средними потерями. Исследуемое вещество заливается в волноводную ячейку, которая представляет собой отрезок волновода. С одного конца она имеет диэлектрическое окошко, а с противоположного – короткозамыкатель. Ячейка подключается к циркулятору, и по сигналу с детектора в другом плече циркулятора определяется уровень отраженной от ячейки мощности. Величины ϵ' и ϵ'' рассчитываются по измеренным зависимостям коэффициента отражения от положения поршня. В статье описываются как функциональная схема установки, так и конструкции различных типов ячеек (для средних и больших потерь). Авторы приводят и обсуждают результаты измерений диэлектрической проницаемости ряда жидкостей.

Проблеме точных измерений диэлектрических свойств биологических веществ в микроволновом диапазоне посвящена обзорная статья Вей и Сридхара [48]. В ней сообщается о создании прецизионного прибора, позволяющего в области 45 МГц – 20 ГГц получать диэлектрические спектры для жидкостей (в том числе имеющих биологическую природу), проницаемость которых сравнима с проницаемостью воды. Возможно расширение диапазона до 50 ГГц. В статье рассмотрена теория и описан метод измерения диэлектрических параметров путем погружения в жидкость зонда в виде открытого на конце отрезка коаксиальной линии передела. При этом учитывается излучение открытого конца в образец. Измерительная установка включает анализатор цепей, синтезатор частот, персональный компьютер, выполняющий функции управления и обработки измерений. Для уменьшения ошибки были устранены паразитные эффекты, обусловленные рассинхронизацией, а также тщательно смоделирована поверхность контакта зонд – жидкость и точно определен импеданс конца зонда. Использование компьютерных программ позволяет быстро определять проницаемость широкого набора образцов: ионные растворы, жидкие смеси, водные растворы белков, кровь. Авторы определяли величину гидратной оболочки белков, а также изучали конформационную динамику биомолекул.

Ряд работ, например [49, 50], посвящен методу измерения диэлектрической проницаемости в малом объеме сильно поглощающей жидкости с использованием капилляра. Капилляр располагается в максимуме электрического поля в волноводе. В этом методе используется локальный СВЧ резонатор, образованный капилляром в заданном волноводе. Резонансная частота и интенсивность поля волны, прошедшей через резонатор зависят от диэлектрической проницаемости измеряемой жидкости. Метод является высококачественным при сравнении жидкостей, однако в этих публикациях не приводятся теоретических расчетов, устанавливающих связь между параметрами резонатора и диэлектрическими характеристиками измеряемой жидкости. В то же время в работе В. К. Березовского и др [51] разработан метод измерения КДП жидких диэлектриков в СВЧ диапазоне, использующий строгое решение граничной электродинамической задачи дифракции электромагнитных волн на волноводном датчике – диэлектрическая трубка, размещенная в Е-плоскости прямоугольного волновода радиусом 0.55 мм. Разработан алгоритм для измерения комплексной диэлектрической проницаемости жидкостей по

результатам измерений элементов матрицы рассеяния на волноводном датчике, содержащем исследуемую жидкость. Проведены численные расчеты для изучаемой жидкости – воды и произведена оценка погрешности определения проницаемости.

М. Афсар и др. [52] использовали контейнер с измеряемой жидкостью, вставленный в поперечное сечение прямоугольного волновода. Измерения выполнялись в широком диапазоне от 8 до 40 ГГц. Результаты сравнивались с известными из литературы, а также с величинами проницаемости, полученными из формул Дебая. В качестве изучаемых жидкостей использовались этанол, бензин, метанол и др. Погрешность измерений составляла от 0.1 до 5% в зависимости от диапазона и самой измеряемой жидкости. Так, минимальные погрешности наблюдались в сантиметровом диапазоне (до 2%) и максимальные — в миллиметровом диапазоне, так как здесь возрастает роль погрешностей в размерах и ориентации контейнера с жидкостью по отношению к оси волновода. В.В. Мериакри и М.П. Пархоменко сообщили об использовании диэлектрического волновода для контроля воды в спирте [16].

А.И.Горошко и др. [53] разработали комплект радиотехнических устройств с использованием волновода сечением $3,6 \times 1,8$ мм. Созданы автоматизированные стенды и аппаратура различного назначения с целью применения в самых различных областях: медицине и технике связи, биофизике и радиолокации, СВЧ интерферометрии и спектроскопии. В статье описываются технические характеристики и особенности конструкции СВЧ устройств и элементов волноводного тракта.

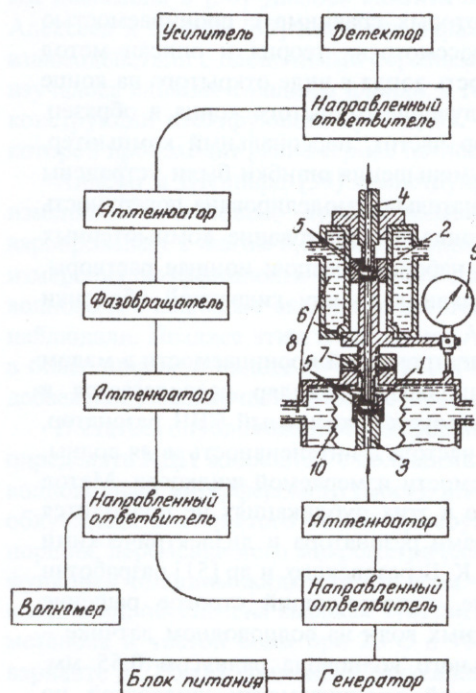
Вариантом волноводного метода является метод переменной толщины. Он был специально разработан для измерений диэлектрической проницаемости жидких объектов в см и мм диапазонах длин волн. Метод особенно эффективен для исследований веществ с большими потерями — воды и водных растворов и систем. С его помощью Грант и Шек [54] определили КДП воды при 8,6 мм в температурном интервале 1–60°C. Авторы использовали ячейку, в которой длина пути, проходимого сигналом в исследуемой жидкости, могла изменяться. При этом толщина слоя выбиралась такой, что ее изменение в процессе измерения не влияло на величину коэффициента отражения от образца (эффективно бесконечный слой). Метод основан на определении с помощью волноводного моста изменения амплитуды и фазы сигнала, прошедшего через исследуемый образец при изменении его длины. Затем из измеренных величин авторы находили значения КДП. В указанном температурном интервале были определены параметры дебаевской дисперсии воды: ϵ_∞ (высокочастотный предел) и λ_s (релаксационная длина волны). Точность метода — выше 1% как для ϵ' , так и для ϵ'' .

Позднее также Маттар и Букмастер [55] описали разработанную ими измерительную установку, предназначенную для измерений проницаемости жидкостей с большими потерями. В их установке использована сверхразмерная, отражательного типа измерительная ячейка переменной толщины, заполненная жидкостью. Исследования осуществлялись в частотном диапазоне 50 – 75 ГГц и температурном интервале 20 – 30° С. Для проходящей через образец волны авторы находили коэффициенты передачи и отражения. Погрешность измерений достаточно мала – около 1%.

Тем не менее, в ряде случаев, например, при определении небольших отличий такая величина может оказаться слишком большой. В связи с этим для измерения малых разностей КДП в мм диапазоне В.А. Кашпур и В.Я. Малеев разработали дифференциальный метод переменной толщины [56]. В отличие от предыдущих вариантов [54, 55], основной элемент созданного измерительного устройства – ячейки – состоит из двух последовательно расположенных кювет переменной толщины, в одной из которых находится контрольный образец (с известной проницаемостью), а в другой – исследуемый (Рис. 4). Образцы отделены от воздушной части диэлектрического волновода тонкими диэлектрическими пластинками. Соединяет обе кюветы подвижный волновод – "челнок". Его нижний конец входит в нижнюю кювету, которая служит также верхним фланцем входного волновода. Верхний конец челнока является дном верхней кюветы, в которую в свою очередь входит нижняя часть выходного волновода.

Рис.4. Конструкция измерительной ячейки. 1, 2 – кюветы для раствора и растворителя, 3, 4 – входной и выходной волноводы, 5 – диэлектрические пластинки, 6 – "челнок", 7 – микровинт, 8 – термостатирующие рубашки, 9 – индикатор, 10 – сильфон.

Выходной сигнал E после прохождения обеих кювет с толщинами слоев d_1 и d_2 имеет вид



$$E = E_0 \exp i(\gamma_1 d_1 + \gamma_2 d_2) \quad (1),$$

где $\gamma_1 = \beta_1 + i\alpha_1$ и $\gamma_2 = \beta_2 + i\alpha_2$ — постоянные распространения, $E_0 = E_0' \exp i(\gamma_1 + \gamma_2)d_0$. E_0' — входной сигнал, а d_0 — минимальная толщина слоя, начиная с которой выполняется экспоненциальный закон затухания.

Отношения выходных сигналов для двух произвольных положений челнока

$$E'/E'' = \exp [i\gamma_1(d_1' - d_1'') + i\gamma_2(d_2 - d_2'')] \quad (2),$$

где d_1' , d_1'' , и d_2' , d_2'' — толщины соответствующих слоев. При движении челнока общая длина пути d , проходимого сигналом, остается постоянной. Если в клетках находятся одинаковые вещества, то $\gamma_1 = \gamma_2$ и $E' = E''$, то есть при перемещении челнока сигнал не меняется. Если же вещества разные, то при перемещении челнока происходит изменение амплитуды и фазы выходного сигнала, являющееся однозначной функцией разности комплексных диэлектрических проницаемостей контрольного и исследуемого образцов:

$$E'/E'' = \exp i\Delta\gamma\Delta d_2,$$

где $\Delta d_2 = d_2' - d_2''$. Действительная часть этого выражения определяет изменение коэффициента поглощения, а мнимая — соответствующий фазовый сдвиг. Поскольку сигнал, поступающий на детектор, не превосходит по мощности 10^4 Вт, а его изменение по интенсивности — долей децибела и по фазе — нескольких градусов, то характеристику детектора можно считать квадратичной. Учитывая, что условия согласования при перемещении подвижного волновода не изменяются, измерения изменения затухания и фазы удобно производить по предэкспоненциальному сигналу. Метод позволяет определять малые отличия с точностью до 0,1% от величин E' и E'' (но не от величин $\Delta E'$ или $\Delta E''$!).

Данный метод был использован в работе [57], в которой изучались изменения КДП при воздействии γ -излучения. Измерения показали, что дозы облучения в 370 и 1650 Гр вызывают заметные изменения величин E' и E'' . Эффекты объяснены дегидратацией ДНК, вызванной пострадиационной перестройкой ее двойной спирали.

В статье, посвященной изучению диэлектрических свойств растворов ДНК из печени крыс, облученных в зоне ЧАЭС [58], В.А. Каштур и др. сообщают об обнаружении вызванных радиационными излучениями изменений степени структурирующего воздействия ДНК на ее водное окружение. Обнаруженная дегидратация объясняется изменениями во вторичной структуре нуклеиновой кислоты.

В работе [59] изучены диэлектрические параметры в миллиметровом диапазоне растворов комплекса ДНК с кофеином. Показано, что процесс комплексообразования сопровождается изменением диэлектрических свойств раствора, отражающем тенденцию к увеличению степени гидратации комплекса. Данный эффект указывает на протекторные свойства кофеина, которые привели к сохранению водного хребта ДНК.

МЕТОД ВРЕМЕННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Существенным достижением диэлектротометрии является разработка и широкое применение метода временной спектроскопии (ВС). В англоязычной литературе он называется "Time domain spectroscopy" (TDS) или "Time domain reflectometry" (TDR). Метод был предложен Фелнер-Фелдгетом [60] для получения непрерывного спектра в широком диапазоне частот, особенно при исследованиях переходных процессов. С самого начала он применялся и для изучения жидких диэлектриков.

В дальнейшем метод усовершенствовал исследовательский коллектив во главе с Коулом [61-3]. В результате уже в 1980 годах было разработано несколько вариантов, которые перекрывали диапазон 10^4 - 10^{10} Гц [13, 64-67]. С их помощью можно получать в течение одной минуты значения КДП с довольно высокой точностью (до 1-2%) для широкого класса веществ, в том числе химического и биологического происхождения [68-69]. Вместе с тем, несмотря на появление промышленных образцов (довольно дорогих), измерения с помощью временной спектроскопии считаются достаточно сложными.

ВС основана на распространении в передающей линии импульса с очень коротким ($\sim 10^{-11}$ сек) временем нарастания напряженности [1, 62]. Фурье-спектр такого сигнала содержит широкий набор частот. Если в тракт помещен диэлектрик, то сигнал частично отразится от границы раздела воздух — образец, а частично пройдет через нее. Суть метода заключается в измерении искажений, претерпеваемых импульсом при его отражении от диэлектрика или после прохождения через него, то есть в рассмотрении соотношения либо между падающим и отраженным сигналами, либо между падающим и прошедшим сигналами. Получение частотной зависимости основано на использовании преобразования Лапласа от временной функции.

При использовании отражения существуют два основных варианта: в первом используется однократное отражение от сравнительно длинных ячеек, во втором — многократное от коротких ячеек. В первом варианте (Рис. 5) импульс проходит в пустом волноводе, имеющем проницаемость ϵ_1 , через точку x_0 , где находится измерительная стробоскопическая головка, и далее распространяется на

расстояние l вплоть до образца, имеющего проницаемость ϵ_2 . Если полагать, что падающий сигнал попал в точку x_0 в момент времени $t=0$, то отраженный сигнал поступит в эту же точку через время $t_1=2\pi l \sqrt{\epsilon_1}/c$, где c – скорость света. Его величина определяется коэффициентом отражения k_{12} , который связан с проницаемостями пустого волновода и образца соотношением:

$$k_{12} = (\sqrt{\epsilon_1} - \sqrt{\epsilon_2}) / (\sqrt{\epsilon_1} + \sqrt{\epsilon_2}), \tag{3}$$

где $\epsilon_1=1$, а ϵ_2 является комплексной функцией частоты,

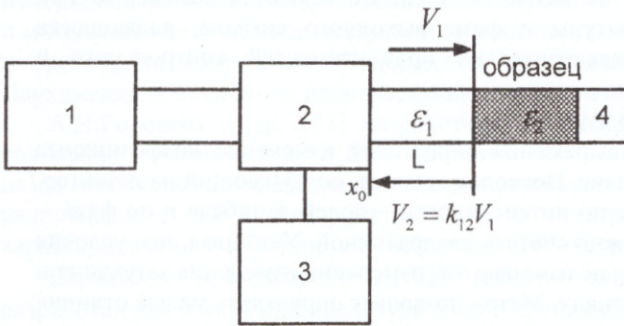


Рис.5 Блок-схема измерительной установки метода временной спектроскопии. 1 – генератор, 2 – измерительная стробоскопическая головка, 3 – стробоскопический осциллограф, 4 – согласованная нагрузка.

Это выражение для определения проницаемости можно записать с использованием зависящих от времени входного $v_1(t)$ и выходного $v_2(t)$ регистрируемых сигналов. Действительно,

поверхность раздела между пустым участком волновода и образцом является линейным четырехполюсником, в котором с помощью зависящего от времени отклика системы $h(t)$ происходит преобразование сигнала:

$$v_2(t) = \int v_1(t - t') h(t') dt' \tag{4}$$

Все три временные функции в этом выражении можно с помощью Фурье-образов представить как функции круговой частоты ω . А так как для однократного отражения коэффициент k_{12} идентичен отклику системы, то можно записать, что

$$k_{12} = v_2(t) / v_1(t) = \int v_2(t) \exp(-\omega t) dt / \int v_1(t) \exp(-\omega t) dt \tag{5}$$

Следовательно, из уравнения (3) может быть определена диэлектрическая проницаемость ϵ_2 (f) жидкости в частотной области.

В случае метода многократных отражений сигнал будет много раз отражаться на границах образца с примыкающими участками пустого волновода. Этот вариант особенно удобен для исследования веществ с малыми потерями, когда для большей точности измерения требуется увеличить путь сигнала в образце. В этом случае вместо коэффициента отражения применяется матрица рассеяния. Временной интервал, в течение которого приходят на детектор сигналы, обусловленные различными типами многократных отражений, увеличивается. Так как используется временная область, а не частотная, то сигнал на детекторе будет не общей суммой многократных отражений, а суммой индивидуальных, разделенных во времени различных отражений. Связь между элементами матрицы рассеяния и зависящей от частоты комплексной проницаемостью находят приближенными численными методами

При использовании метода прохождения образец расположен между генератором и детектором. В этом случае коэффициент прохождения сигнала через образец $h(f)$ будет определяться как

$$h(f) = [1 - k_{12}(f)] [1 - k_{21}(f)] [\exp(-\gamma l)]. \tag{6}$$

Учитывая, что

$$\gamma = \omega \sqrt{\epsilon(f)} / c, \tag{7}$$

то, подставляя коэффициенты k_{12} и k_{21} , можно получить [1], что

$$h(f) = [(4 \sqrt{\epsilon(f)}) / (1 + \sqrt{\epsilon(f)})] \exp(-\sqrt{\epsilon(f)} 2\pi fl / c). \tag{8}$$

Это уравнение для нахождения $\epsilon(f)$ решается только численно.

При проведении измерений методом ВС особое внимание уделяется конструкции измерительной ячейки. Поэтому Бертолини и др. [64] проанализировали погрешности, обусловленные резонансами, паразитными отражениями и краевыми эффектами в экспериментальной ячейке. Ими предложен ряд способов устранения этих побочных эффектов. Показано, в частности, что паразитные явления можно минимизировать при использовании калибровочных жидкостей. Авторы создали аппаратуру, пригодную для изучения жидкостей, в том числе воды и водных растворов. Разработано несколько вариантов измерительных ячеек, функционирующих в интервале температур $-45^{\circ}\text{C} + 70^{\circ}\text{C}$. Точность определения величин ϵ' и ϵ'' составила около 2%.

Фельдман и др. [66] всесторонне рассмотрели трудности и ошибки, присущие существующим образцам установок ВС, которые обусловлены несовершенством как аппаратуры, так и программного

обеспечения. Авторы предложили новый, тщательно разработанный вариант прибора, использующий дифференциальную схему измерения. В этой работе использованы кварцевая стабилизация генератора и специальная калибровочная программа. Большое внимание уделено разработке программ, направленных на регистрацию и накопление данных, Фурье – анализу, подгоночным программам для быстрого и надежного получения спектроскопических данных. Авторы описывают также конструктивные особенности ячеек, применимых для изучения разных типов образцов. Важным результатом работы является вывод формулы для учета электродной поляризации, которая является существенным препятствием при изучении растворов, содержащих ионы.

Сато и Бухнер использовали для изучения смесей вода-этанол и вода-пропанол (а также для исследования других полярных веществ) два метода: волноводный интерферометр (частотный диапазон 13 – 89 ГГц) и метод ВС ($RL - 2SITa$) [13,14]. Для перекрытия всего диапазона авторы применили несколько прецизионных интерферометров Маха – Цендера. Измеряемыми величинами являлись коэффициент затухания и длина волны в образце. Они находились с помощью процедуры установления интерференционного минимума. Сато и Бухнер выяснили, что для смесей этанол-вода частотная зависимость диэлектрической проницаемости лучше всего описывается суперпозицией трех компонентов. Первый – низкочастотный – является параметром уравнения Коула-Коула с временем релаксации от 50 до 350 псек, он описывает кооперативную динамику водородных связей. Второй и третий – высокочастотные – это параметры уравнения Дебая. Они обусловлены движениями конечных мономеров этанола в спиртовых цепочках ($\tau = 10$ псек) и движения ОН групп ($\tau = 1$ псек), соответственно. В статье показано, что имеет место включение водных молекул в зигзагообразную структуру спиртовых цепочек. Вода обладает сильным возмущающим воздействием на структуру водородносвязанных спиртовых цепочек.

Умехара и др. [68] для изучения водно-спиртовых растворов ДНК применили оригинальный вариант метода ВС. Прибор использовался в диапазоне $10^4 - 10^{10}$ Гц при $T = 20^0$ С. Авторы зафиксировали при 100 МГц релаксационный пик, который был отнесен ими к колебаниям молекул связанной воды. Были также выполнены количественные оценки степени гидратации. Расчеты показали, что на один нуклеотид ДНК в В форме приходится 19 молекул связанной воды. В то же время гидратация А формы составляет 13, а гидратация Z формы – 9 молекул воды на нуклеотид.

Миура и др. [69] эту же экспериментальную установку использовали при исследовании глобулярных белков в водных растворах. В работе показано наличие двух пиков в диэлектрических спектрах: один расположен около 20 ГГц и соотносится авторами с релаксацией свободной воды в растворе, другой локализован в районе 10 МГц и обусловлен поляризационными явлениями в белках. Кроме того, анализ частотной кривой выявил наличие дополнительного пика при 100 МГц, который авторы связывают, как и в случае ДНК, с наличием связанной воды.

КВАЗИОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Многие исследователи для изучения жидкостей с большими потерями в мм диапазоне применяют квазиоптические методы [70, 71], основанные на регистрации проходящих и отраженных от образца сфокусированных электромагнитных волн (Рис. 6).

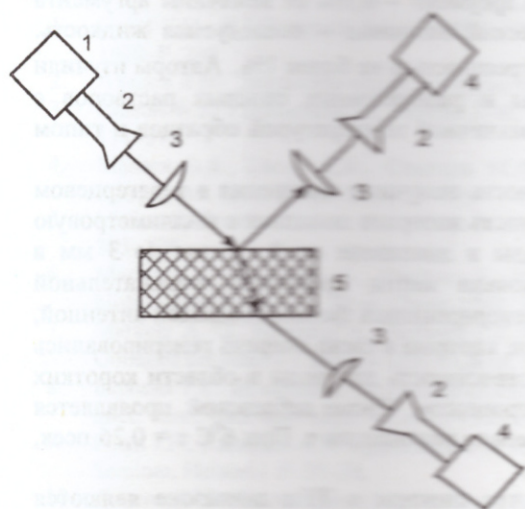


Рис.6 Блок- схема установки для измерения проницаемости по отраженным и прошедшим сигналам. 1 – генератор, 2 – рупор, 3 – линза, 4 – детектор, 5 – образец для измерений.

Диэлектрическая проницаемость образца может быть найдена путем измерения коэффициентов отражения и/или прохождения в свободном пространстве. Для жидкостей с малыми потерями эффективен способ, основанный на исследовании зависимости коэффициента отражения от угла падения. Для сильно поглощающих жидкостей применяется и другой вариант, в котором используется нормальное падение плоской волны на образец. Из этих зависимостей можно найти ϵ' и $\text{tg } \delta$ исследуемого вещества.

Квазиоптический метод предполагает использование легко конструируемых измерительных ячеек, но требует наличия значительных количеств вещества, так как объем образца должен быть настолько велик, чтобы исключить попадание на детектор волн, отраженных от нижней поверхности и от других ограничивающих поверхностей исследуемого

вещества. Обычно используют плоские образцы с известной постоянной толщиной, обладающие достаточно большой поверхностью. Анализ в [72] показывает, что точность повышается в случае учета изменения фазы при измерении коэффициентов прохождения и отражения по сравнению с тем случаем, когда учитываются только изменения амплитуды. При тщательном проведении эксперимента удается достигнуть точности 0,3–0,4% для коэффициента преломления и 1–2% для коэффициента отражения. Однако прецизионные фазовые измерения требуют высокого качества механической обработки и очень хорошей стабильности генератора, причем трудности нарастают по мере увеличения частоты.

С помощью квазиоптических методов выполнено большое количество работ по изучению жидкостей и растворов [73–76]. Характерными примерами являются работы Ляшенко и Засецкого [73] (они изучали водные растворы в диапазоне от 80 до 120 ГГц) и Холлинджера и др. [74] (исследовались спирты и вода в области 8 – 100 ГГц). Большие возможности использования КВЧ диэлектротметрии в свободном пространстве (диапазон 1–7,5 мм) продемонстрировали также Скэйз и Бацле [75]. Их работа посвящена определению характеристик различных многокомпонентных композитов (твердые образцы, жидкие смеси, суспензии, эмульсии). Метод оказался очень информативным для изучения тех образцов, в которых длина гомогенности сравнима с длиной волны сигнала, то есть составляла несколько мм. Установка Скэйза и Бацле являлась квазиоптическим устройством, в котором применялась обычная для такого метода техника – линзы, циркуляторы, изоляторы, фильтры, направляющие устройства и т. п. Генерация электромагнитных волн производилась с помощью диода Шоттки в см диапазоне, а затем с помощью гармоник осуществлялось умножение частоты. Детектирование сигнала выполнялось аналогично – с использованием сантиметрового векторного анализатора, перед которым также находился диод Шоттки. Погрешность составляла величину порядка 1%, что позволило достаточно точно оценивать содержание воды в изучавшихся композитах.

Ламкаучи и др. [76] описали квазиоптический метод для определения проницаемости жидкостей с потерями, основанный на использовании проходящего сигнала. Исследования выполнялись в диапазоне 26 – 110 ГГц и в интервале температур -5 – 70°C. Ошибка измерения составляла не более 3%. Авторы получили новые данные для растворов NaCl и морской воды.

С помощью квазиоптических методов изучались также и вещества биологической природы. Так, В.В. Мериакри и др. [77] определяли действительную и мнимую части проницаемостей жидкостей с помощью измерения модуля коэффициента отражения и частоты для той длины волны миллиметрового диапазона, для которой минимален коэффициент отражения. Объектами исследования служили растворы глюкозы в воде и растворы имитатора крови. Использовался частотный диапазон 29 – 93 ГГц. Точность определения коэффициента отражения составляла 0,2 Дб, а частоты 0,01 ГГц. Авторы обнаружили, что для раствора глюкозы почти во всем диапазоне наблюдается падение ϵ' и ϵ'' (по отношению к воде), и лишь при 93 ГГц значения ϵ' слегка возрастают. Максимальная чувствительность метода по отношению к концентрации характерна для длинноволновой части мм диапазона и составила для глюкозы 0,1 Дб / 0,04% весовых.

В работе А.Н. Кузнецова и др. [78] выполнено измерение компонент проницаемости растворов с помощью прибора, определяющего на частотах 42 и 56,6 ГГц комплексный коэффициент отражения жидкостей. Модуль находили с точностью не хуже 0,2%, а аргумент – 0,1% от величины аргумента коэффициента отражения на границе контакта “диэлектрический волновод – исследуемая жидкость. Такая точность обеспечила определение как ϵ' , так и ϵ'' с погрешностью не более 1%. Авторы изучили связь найденных ими диэлектрических характеристик воды и разбавленных солевых растворов с отличиями в их структурной организации, обусловленными различной температурой образцов и типом сольватации электролитов.

В последнее время широкое распространение и популярность получили измерения в терагерцевом диапазоне электромагнитных волн [79 – 82], длинноволновая часть которого попадает в миллиметровую область. Так, в [79] были произведены измерения КДП воды в диапазоне от 0,15 мм до 3 мм в температурном интервале 277 – 366°C. Авторы использовали метод временной отражательной спектроскопии в ТГц области. Электромагнитные импульсы генерировались фотопроводящей антенной, которая запитывалась фемтосекундными (10^{-15} сек) импульсами, которые в свою очередь генерировались лазером ($\lambda=800$ нм). В публикации показано, что частотная зависимость для воды в области коротких миллиметров не может описываться одним релаксационным процессом. Кроме дебаевской, проявляется дополнительная дисперсия, описываемая более коротким временем релаксации τ . При 6°C $\tau = 0,26$ псек, что соответствует 600 ГГц для центральной частоты дисперсии.

В статье Т.Р. Глобус и др. [82] продемонстрировано, что спектры в ТГц диапазоне являются чувствительным инструментом для определения структуры и конформационных превращений в биомолекулах. Диэлектрические измерения дают сведения о таких процессах, как связывание белков с антителами, специфическое взаимодействие между белками и нуклеиновыми кислотами, стабильность связывания в системах белок – биологически активное вещество, диагностика болезней. Авторы

отмечают, что измерения в терагерцовом диапазоне имеют то преимущество перед измерениями в инфракрасной области, что в первом случае полосы поглощения веществ более узкие, а степень перекрытия соседних полос имеет меньшую величину.

ВЫВОДЫ

В данной работе были изучены и проанализированы различные методы измерения комплексной диэлектрической проницаемости сильно поглощающих веществ, в частности, воды и водных растворов. Показана эффективность миллиметровой спектроскопии по сравнению с измерениями в сантиметровой области спектра, которые широко распространены. В частности, наблюдается более высокая чувствительность к содержанию воды в образце, так как поглощение на единицу длины в мм области больше; меньшая чувствительность измерений к примесной электропроводности, препятствующей измерениям мнимой части КДП; в миллиметровой области относительный вклад в проницаемость образца водной компоненты гораздо больше, чем в сантиметровом диапазоне; возможность использования меньшего количества вещества, так как измерительная ячейка обладает существенно меньшими размерами, чем ячейка см диапазона, но при этом уменьшение размеров может затруднить и изготовление ячейки, и выполнение измерений.

Преимущества и недостатки рассмотренных методов измерения КДП сильно поглощающих жидкостей следующие. Основные преимущества резонансного метода – это возможность при определенных конструкциях измерительной ячейки получить точное решение электродинамической задачи: по резонансной частоте и добротности колебаний резонатора определить значения действительной и мнимой частей КДП. При этом главная особенность при нахождении КДП сильно поглощающей жидкости заключается в том, что и резонансная частота, и добротность резонатора зависят как от действительной, так и от мнимой частей проницаемости. Имеется возможность измерения в сравнительно широком частотном интервале, который определяется условиями возбуждения резонансных колебаний. Недостаток резонансного метода — это более высокая чувствительность к точности изготовления. Волноводный метод имеет преимущества при измерениях в узкой частотной области для случаев, например, когда измеряемое вещество помещается в максимум поля стоячей волны в волноводе. Метод временной спектроскопии дает возможность измерять КДП в наиболее широком частотном диапазоне ($10^2 - 10^{10}$ Гц), что позволяет изучить частотную дисперсию проницаемости исследуемой жидкости. Квазиоптический метод предполагает использование легко конструируемых измерительных ячеек, но требует наличия значительных количеств вещества. При этом точные фазовые измерения требуют высокой механической точности и высокой стабильности генератора по мере увеличения частоты.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят проф. Малеева В.Я. за ценные замечания. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Украинского научно-технологического центра в Украине, проект №3870.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grant E.H., R.J.Sheppard R.J., South G. P. Dielectric Behaviour of Biological Molecules in Solutions.-Oxford. 1978. P. 238.
2. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. Москва. Изд-во стандартов. 1972. С. 412.
3. Ellison W.J., Lamkaouchi K., Moreau J.-M. Water: A dielectric reference // J. of Molec. Liquids. 1996. Vol. 68. P. 171-279.
4. Малеев В.Я., Гасан А.И., Семенов М.А., Кампур В.А. Физические свойства системы ДНК – вода // Биофизика. 1996. Т. 38. №5. 768-790.
5. Mattos C. Protein – water interactions in a dynamic world // Trends in Biochem. Sciences. 2002. Vol. 27. №4. P. 203-208.
6. Mashimo S., Kawabara S., Yagihara S., Higasi K. Dielectric relaxation time and structure of bound water in biological materials // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. P. 6337-6338.
7. Markelz A. G., Roitberg A., Heilweil E.J. Pulsed Terahertz Spectroscopy of DNA, Bovine Serum Albumin and Collagen between 0.1 and 2.0 THz // Chem. Phys. Lett. 2000. №320. P. 42-52.
8. Бареева Р.С. Изменение диэлектрических свойств мочи человека при мочекаменной болезни // Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук. – Санкт – Петербург. 2005. С. 18.
9. Pousi J.P., Raisanen A.V. Applications of Terahertz Technology // Proc. of the Third Annual SMARAD Research Seminar, Helsinki. P. 35-38.
10. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. Москва. Изд-во Наука. 1977. С. 400.
11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Москва. Изд-во Высшая школа 1975. С. 570.
12. Bordi F., Cametti C., Colby R. H. Dielectric spectroscopy and conductivity of polyelectrolyte solutions // J. Phys. Condens. Matter. 2004. Vol. 16. R1423-R1463.

13. Sato T., Buchner R. Dielectric Relaxation Processes in Ethanol/Water Mixtures // *J. Phys. Chem. A*. 2004. Vol.108. P. 5007–5015.
14. Sato T., Buchner R. Dielectric Relaxation Spectroscopy of 2-propanol – water mixtures // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 18. P. 4603–4613.
15. Meriakri V.V., Chigrai E. E., Nikitin I. P., Parkhomenko M.P. Moisture determination in materials and media by means of millimeter waves // 5th Int. Conf. on Interaction of Electromagnetic Wave with Water and Moist Substances. 2000. P. 154–161.
16. Мериакри В.В., Пархоменко М.П. Применение диэлектрического волновода для контроля содержания воды в спирте // *Электромагнитные волны и системы* 2000. Т. 5. №1. С. 32–40.
17. Брандт. А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. Москва. Наука. 1963. С. 404.
18. Ressel M., Klein O., Donovan S., Gruner G. Microwave Cavity Perturbation Technique: Part III: Applications // *Int. J. IR & MMW*. 1993. Vol. 14. P. 2489–2517.
19. Vertiy A. A., Gavrilov S. P., Ozel M. E. Millimeter wave investigation of dielectric cylinders absorption cross-section by resonant method // *Int. J. IR & MMW*. 1996. Vol. 17. P. 1285–1299.
20. Gatash S.V. Very high frequency dielectrometer for the study of dynamical properties in disperse water systems // *Радиофизика и электроника*. 1999. №1. С. 129–132.
21. Afsar M. Ding H. A novel open-resonator system for precise measurement of permittivity and loss-tangent // *IEEE Trans. Inst. & Meas.* 2001. Vol. 50. P. 402–405.
22. Krupka J. Cros D., Aubourg M., Guillon P. Study of whispering gallery modes in anisotropic single-crystal dielectric resonators // *IEEE Trans. on MTT* 1994. Vol. 42. P. 56–61.
23. Филиппов Ю.Ф. Колебания шепчущей галереи в диэлектрическом полусферическом резонаторе на идеально проводящей плоскости // *Радиофизика и электроника*. 2007. Т. 12. №1. С. 156–162.
24. Оранский А.Н. Волны шепчущей галереи // *Квантовая электроника*. 2002. Т. 32. № 5. С. 377–400.
25. Eremenko Z.E., Filipov Yu.F., Kharkovsky S.N. и др. Whispering-Gallery Modes in Shielded Hemispherical Dielectric Resonators // *IEEE Trans. on MTT*. 2002. V. 50. P. 2647–2649.
26. Ganapolskii E.M. Golik A.V. A Sapphire Sphere Resonator for the Measurement of Low Dielectric Losses in the Millimetre-Wave Range in Liquids // *Meas.Sci.Technol.* 1997. Vol. 8. P. 1016–1022.
27. Лавринович А.А., Филиппов Ю.Ф., Черпак Н.Т. Спектральные свойства дискового квазиоптического диэлектрического резонатора с неоднородностью в виде капилляра с водой // *Радиофизика и электроника*. 2004. Т. 9. №3. С. 496–502.
28. Кириченко А.Я., Когут А.Е., Блудов Ю.В. и др. Влияние металлического зеркала на вынужденные колебания шепчущей галереи полусферического диэлектрического резонатора // *Радиофизика и электроника*. 2005. Т. 10. №1. С. 20–24.
29. Кириченко А.Я., Мартынюк С.П., Моторненко А.П., Скуратовский И.Г. /Азимутальные колебания в составном дисковом диэлектрическом резонаторе // *Радиофизика и электроника*. 2006. Т. 11. №3. С. 339–343.
30. Cherpak N.T. et al. A new technique of dielectric characterization of liquids // In the book: *Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids*. 2004. Kluwer Academic Publisher. Netherlands.
31. Eremenko Z.E., Ganapolskii E.M. Method of microwave measurement of dielectric permittivity in a small volume of high lossy liquid // *Meas. Sci. Technol.* 2003. Vol. 4. P. 2096–2103.
32. Eremenko Z.E. A study of the *E*-field dependence of resonant modes of a layered semi-ball immersed in lossy liquid // *Meas. Sci. Technol.* 2007. Vol. 18. P. 3303–3308.
33. Eremenko Z.E., Ganapolskii E.M., Vasilchenko V.V. Exact-calculated Resonator Method for Permittivity Measurement of High Lossy Liquids at Millimeter Wavelength // *Meas. Sci. Technol.* 2005. Vol. 16. P. 1619–1627.
34. Jain R.C., Voss W.A.G. Dielectric measurement methods for industrial scientific and medical applications in the microwave frequency range // *IEEE Technical Rev.* 1994. Sept & Dec. Vol. 11. P. 297–311.
35. Van Loon R. and Finsy R. Measurement of complex permittivity of liquids at frequencies from 60 to 150GHz // *Rev. Sci. Instr.* 1974. Vol. 45. 523–525.
36. Afsar M., Suwanvisan N., Yong Wang. Permittivity measurement of low and high loss liquids in the frequency range of 8 to 40 GHz using waveguide transmission line technique // *Microwave and Optical Technol. Letters*. 2005. Vol. 48. 275–281
37. Fuchs K., Kaatz U. Dielectric spectra of mono- and disaccharide aqueous solutions // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116. P. 7137–7144.
38. Alekseev S. I., Ziskin M. C. Reflection and absorption of millimetre waves by thin absorbing films // *Bioelectromagnetics*. 2001. Vol. 21. P. 264–271.
39. Alison J.M., Sheppard R.J. A precision waveguide system for the measurement of complex permittivity of lossy liquids and solid tissues in the frequency range 29 GHz to 90 GHz-Part III // *Meas. Sci. Technol.* 1001. Vol. 2. 975–979.
40. Alison J. M., Sheppard R. J. Dielectric properties of human blood at microwave frequencies // *J. Phys. Med. Biol.* 1993. Vol. 38. P. 971–978.
41. Zanforlin L. Permittivity Measurements of Lossy Liquids at Millimeter-Wave Frequencies // *IEEE Trans. on MTT*. 1983. Vol. 83. P. 417–419.
42. Buckmaster H.A. Hansen C.H., Zaghoul H. Complex Permittivity Instrumentation for High-Loss Liquids at Microwave Frequencies // *IEEE Trans. on MTT*. 1985. Vol. 33. 822–824.

43. Ашеко А.А., Гордиенко В.Г., Стрельцова А.К., Шарков Е.А. Диэлектрические свойства водных электролитных систем. III. Частота 35,5 ГГц. Вестник ХНУ. 2000. Т. 496. Сер. физич. "Ядра, частицы, поля", вып. 4/12/. С. 58-62.
44. Behrends R., Fuchs K., Kautze U. et al. Dielectric properties of glycerol/water mixtures at temperatures between 10 and 50°C // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124. P. 144512.
45. Richards M. G. M., Sheppard R. J. A precision waveguide system for the measurement of complex permittivity of lossy liquids and solid tissues in the frequency range 29 GHz to 90 GHz-Part II // *Meas. Sci. Technol.* 1991. Vol. 2. P. 663-667.
46. Szwarnowski S., Sheppard R. J. Precision waveguide cells for the measurement of permittivity of lossy liquids at 70GHz // *J. Physics E: Sci. Instruments.* 1979. Vol. 10. P. 1163-1167.
47. Steel M. C., Sheppard R. J., Collins R. Precision waveguide cells for the measurement of complex permittivity of lossy liquids and biological tissues at 35GHz // *J. Physics E: Sci. Instruments.* 1987. Vol. 20. P. 872-877.
48. Wei Y., Sridhar S. Biological Applications of a Technique for Broadband Complex Permittivity Measurements // *IEEE. MTT-S Digest.* 1992. P. 1271-1274.
49. Беляков Е.В. Резонансный КВЧ диэлякометр для поглощающих жидкостей // *Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ.* 1997. Вып. 7(401).
50. Masaki K., Atsuhiko N., Kaori F., Shunsuke M. Complex permittivity measurement at millimetre-wave frequencies during the fermentation process of Japanese sake // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40. P54-60.
51. Березовский В.К. и др. Метод измерения диэлектрической проницаемости жидкостей в СВЧ диапазоне // *Электромагнитные волны и системы.* 2005. т. 10. №10. С. 50-56.
52. Afsar M.N., Suwanvisan N., Wang Y. Permittivity measurement of low and high loss liquids in the frequency range of 8 to 40 GHz using waveguide transmission line technique // *Microwave and Optical Technol. Letters.* 2006. Vol. 48. P. 275-281.
53. Горошко А.И., Дядюк В.И., Майта Н.А. и др. Применение радиоволн миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов // *Научное совещание АН УССР по проблеме "Физика и техника миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов".* Харьков. 1990. С. 145-156.
54. Grant E.H., Shack R. Complex permittivity measurements at 8.6 mm wavelength over the temperature range 1-60°C // *Br. J. Appl. Phys.* 1967. Vol. 18. P. 1807-1814.
55. Mattar K.E., Backmaster H. A. Development and optimization of a 50-75 GHz complex permittivity instrumentation system for high loss liquids // *Meas.Sci.Technol.* 1991. Vol. 2. P. 891-898.
56. Кашпур В.А., Малеев В.Я. Дифференциальный метод измерения комплексной диэлектрической проницаемости в мкв диапазоне растворов с большими потерями // 1971. ПТЭ. №3. С. 140-142.
57. Кашпур В.А., Дубовицкая О.В., Красницкая А.А., Малеев В.Я. Влияние γ -облучения на состояние ион-гидратной оболочки ДНК // *Вісник ХДУ.* 1998. № 410. Біофізичний вісник. Вип. 1. С. 111-115.
58. Кашпур В.А., Хорунжая О.В., Красницкая А.А. и др. КВЧ диэлектрическая проницаемость и структурные изменения ДНК из печени крыс, облученных в Чернобыльской зоне // *Радиофизика и электроника.* 2001. Т.6. №2-3. С. 345-349.
59. Хорунжая О.В., Кашпур В.А., Красницкая А.А., Малеев В.Я. Влияние гамма излучения на гидратацию и структуру комплекса ДНК - кофеин // *Вісник ХНУ/ № 665. Біофізичний вісник.* 2005. Вип.1, 2005 (15). С. 68-72.
60. Fellner-Feldegg H. The measurements of dielectrics in time domain // *J. Phys. Chem.* 1969. Vol.73. P. 616-623.
61. Cole R. H., Berberian J. G., Mashimo S. et al. Time domain reflection methods for dielectric measurements to 10 GHz // *J. Appl. Phys.* 1989. Vol. 66. P. 793-802.
62. Berberian J. G.; Cole R. H. Approach to glassy behavior of dielectric relaxation in 3-bromopentane from 298 to 107° K // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. P. 6921-6927.
63. Berberian J.G., King E. An overview of time domain spectroscopy // *J. Non.-Cryst. Solids.* 2002. Vol. 305. P. 10-18.
64. Bertolini D., Cassetari M., Salvetti G. et al. Time domain reflectometry to study the dielectric properties of liquids: Some problems and solutions // *Rev. Sci. Instr.* 1991. Vol. 62. P. 450-456.
65. Gestblom B., Nordland E., Spjottni I. A Precision Dielectric Time Domain. Spectroscopy Method in the Gigahertz Range // *J. Phys Chem.* 1987. Vol. 91. P. 6329-6331.
66. Feldman Y., Andrianov A., Poljgalev E. et al. Time domain dielectric spectroscopy: An advanced measuring system // *Rev. Sci. Instr.* 1996. Vol. 67. P. 3208-3216.
67. Mashimo S., Umehara T., Ota T. et al. Evaluation of complex permittivity of aqueous solution by time domain reflectometry // *J. Mol. Liq.* 1987. Vol. 36. P. 135-151.
68. Umehara T., Kawabata S., Mashimo S., Yagihara S. Study on Hydration of B-, A-, and Z-DNA // *Biop.* 1990. Vol.30. P. 649-656.
69. Miura N., Asaka N., Shoyuzuki N., Mashimo S. Microwave Dielectric Study on Bound Water of Globule Proteins in Aqueous Solution // *Biop.* 1994. Vol. 34. P. 357-364.
70. Мериакри В.В. Диэлектрическая спектроскопия мм и субмм диапазонов волн и ее применения // *Радиотехника.* 2005. №8. С. 97-102.
71. Ghodgaonkar, M. F., Waradan V. V., Waradan, V. K. A freespace method for measurement of dielectric constants and loss tangents at microwave frequencies // *IEEE Trans. Instr. and Measur.* 1989. Vol. 37. P. 789-793.
72. Friedsam G. L., Biani E. M. A broadband free-space dielectric properties measurement system at millimeter wavelengths // *IEEE Trans. Instr. and Measur.* 1997. Vol. 42. P. 515-518.

73. Lyashchenko A. K., Zasetsky A. Y. Complex dielectric permittivity and relaxation parameters of concentrated aqueous electrolyte solutions in millimeter and centimetre wavelength ranges // *J. Mol. Liquids*. 1998. Vol. 77. P. 61–75.
74. Hollinger R.D., Jose K.A., Tellakulla A. et al. Microwave characterization of dielectric materials from 8 to 110 GHz using a free-space setup // *Microwave and Optical Technol. Letters*. 2000. Vol. 26. P. 100–105.
75. Scales J.A., M.Barzle M. Millimeter spectroscopy of rocks and fluids // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol.88. P. 062906.
76. Lamkaouchi K, Balana A., Delbos G., Ellison W.J. Permittivity measurements of loss liquids in the range 26–110 GHz // *Meas. Sci. Technol.* 2003. Vol. 14. P. 444–450.
77. Meriakri V.V., Chigrai E.E., Kim D. et al. Dielectric properties of glucose solutions in the millimetre-wave range and control of glucose content in blood // *Meas. Sci. Technol.* 2007. Vol. 18. 977–982.
78. Кузнецов А.Н., Турковский И.И., Парамонов Б.А. КВЧ-диэлектрометрия при оценке структурной организации растворов солей и тканевых жидкостей здоровой и рубцовой ткани // *Биофизика*. 2004. Т. 49. №4. С. 727–730.
79. Ronne C, Thrane L., Astrand P. et al. Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107. С. 5319–5331.
80. H. Siegel H. Terahertz Technology in Biology and Medicine // *IEEE Trans. on MTT*. 2004. Vol. 52. P. 2438–2447.
81. Woolard D.L., Koscica T., Rhodes D.L. et al. Millimeter Wave-induced Vibrational Modes in DVA as a Possible Alternative to Animal Tests to Probe for Carcinogenic Mutations // *J. Appl. Toxicology*. 1997. Vol. 17. P. 243–246.
82. Globus T.R., Woolard D.L., Khromova T. et al. THz-Spectroscopy of Biological Molecules // *Journal of Biological Physics* 2003. Vol. 29. P. 89–100.