

Частотная и температурная зависимости комплексной диэлектрической проницаемости воды в субмиллиметровом диапазоне волн

Ю. И. Малышенко, В. Л. Костина, А. Н. Роечко

*Институт радиофизики и электроники НАН Украины,
ул. Ак. Проскуры, 12, г. Харьков, 61085, Украина
E-mail: rk@ire.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 15 октября 2004 г.

Предложена расчетная модель для вычисления частотной и температурной зависимостей диэлектрической проницаемости воды в субмиллиметровом диапазоне волн ($f = 0.3 \div 3$ ТГц ($\lambda = 1.0 \div 0.1$ мм)), отражающая плавный переход от дебаевского механизма поляризации к резонансному и обеспечивающая совпадение с экспериментальными данными с погрешностью не более 5 %.

Введение

Изучение диэлектрических свойств воды как наиболее распространенного в природе вещества и основы жизненных процессов всегда относилось к приоритетным задачам физики. Но исторически сложилось так, что в субмиллиметровом (СубММ) диапазоне волн по техническим причинам экспериментальные исследования шли с заметным отставанием, сдерживая развитие теоретических моделей. Ранее в [1] был предложен вариант достаточно простых расчетных уравнений для вычисления комплексной диэлектрической проницаемости (ДП) воды, который позднее, в отсутствие других, стал применяться при прогнозировании воздействия капель дождя на проходящее сквозь него субмиллиметровое излучение [2], при изучении облаков [3], а затем и в других работах, среди которых и монография-справочник [4]. Начавшееся в последние годы интенсивное освоение СубММ диапазона [5], появление новых экспериментальных данных дали толчок к разработке новых и уточнению имеющихся расчетных моделей. В настоящей работе усовершен-

ствована расчетная модель [1] с целью повышения точности совпадения расчетных и современных экспериментальных данных при сохранении простоты и удобства вычислений в процессе решения прикладных задач. Следует отметить, что такой подход сохраняет актуальность на фоне опубликованной в работах [6, 7 и др.] фундаментальной расчетной методики, ибо ее точность пока не выше, а требуемый объем сложных вычислений значительно больше.

Выбор расчетной модели

Предлагаемая расчетная модель для СубММ диапазона учитывает основные полосы поляризации молекул воды в этой части электромагнитного (ЭМ) спектра. Наиболее важной среди них является прилегающая с низкочастотной стороны хорошо изученная полоса дебаевской поляризации молекул воды с характерным максимумом вблизи $\omega_{\text{макс}} = 1/\tau_{\text{деб}}$, где $\tau_{\text{деб}}$ – зависящее от температуры время релаксации (для воды оно порядка 10 пс, что соответствует $\lambda_{\text{макс}} = 1.8$ см при 20° С). Здесь для

описания частотного и температурного хода комплексной ДП воды, как известно, применяются удобные и достаточно точные уравнения Дебая [8]. Но с переходом на более высокие частоты СубММ диапазона они становятся непригодными [1-8], хотя действие лежащего в их основе дебаевского механизма поляризации не прекращается мгновенно – вклад этой составляющей в общую поляризацию остается существенным вплоть до середины СубММ диапазона. В частности, она привносит характерную сильную температурную зависимость. С высокочастотной стороны к СубММ диапазону примыкает полоса с иным механизмом поляризации. Он существенно динамичнее первого, время релаксации резонансных колебаний $\tau_{\text{рез}}$ примерно на два порядка ниже [8], и проявляется, во-первых, при обратном по сравнению с дебаевским соотношении действующих на молекулу сил ЭМ ориентации и тепловых движений, вследствие чего здесь практически отсутствует зависимость ДП от температуры, а во-вторых, лишь в относительно узких интервалах резонансных частот, которые соответствуют так называемым линиям Поли [9] с центрами примерно на 62, 17 и 6 мкм. Влияние двух последних линий не существенно в рассматриваемом диапазоне, а вклад первой из них, наоборот, является главным вплоть до середины диапазона и, складываясь с дебаевской составляющей, образует итоговую поляризацию молекул воды в СубММ диапазоне. Такое представление позволяет перейти к построению расчетной модели для дисперсии ДП воды, но предварительно необходимо выбрать вариант аналитического описания резонансной составляющей.

Первая возможность связана с использованием в указанных резонансных областях так называемой биэкспоненциальной модели [10, 11 и др.]. Несмотря на достигнутые успехи в подгонке параметров этой модели под экспериментальные данные, нам представляется физически необоснованным перенос классической частотной формы для описания полосы дебаевской

поляризации, ранее всегда относимой к формам сугубо нерезонансного типа, в резонансную область, расположенную вблизи коротковолновой части СубММ диапазона. В этом случае скорее применимы аналитические выражения для фактора формы резонансного типа – Лоренца, Фрелиха и, в какой-то степени, из [12], хотя и этот второй вариант также можно отнести к недостаточно обоснованным физически. Сама по себе вышеупомянутая биэкспоненциальная модель полезна в своей (дебаевской) области частот для полярных жидкостей с несколькими полосами релаксационной поляризации или их смесей. Наиболее убедительным представляется вариант использования результатов специального рассмотрения резонансной поляризации Г. Фрелихом [8], в частности, полученных им уравнений (13.10) и (13.11) для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{\text{рез}}$ и $\epsilon''_{\text{рез}}$ (см. ниже формулы (2)).

Дисперсия ДП воды

Как было отмечено, СубММ диапазон является переходным между областями дебаевской поляризации и резонансной фрелиховской. Хотя их центры располагаются вне этого диапазона, но достаточно близки к его границам. Поэтому, для описания итоговой поляризации молекул воды в этом диапазоне волн необходимо и достаточно учесть обе составляющие. Для суммирования их вкладов в расчетной модели [1] был выбран следующий вариант:

$$\epsilon'_{\Sigma} = \epsilon'_{\text{рез}} + \frac{\epsilon_{\text{ст}} - \epsilon'_{\text{рез}}}{1 + (\lambda_S/\lambda)^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon''_{\Sigma} = \epsilon''_{\text{рез}} + \frac{\epsilon_{\text{ст}} - \epsilon''_{\text{рез}}}{1 + (\lambda_S/\lambda)^2} (\lambda_S/\lambda).$$

Его достоинство в том, что он расширяет область применимости этих формул не только на весь СубММ диапазон, но и на соседние диапазоны. В самом деле, в ММ и в ос-

тальной части микроволнового диапазона соотношения (1) превращаются в обычные широко используемые уравнения Дебая, а вблизи границы с дальним инфракрасным (ИК) диапазоном они переходят в формулу Фрелиха для резонансной составляющей, которая в данной расчетной модели остается применимой и на частотах дальнего ИК диапазона $225 > \tilde{\nu} > 100 \text{ см}^{-1}$, где $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$:

$$\epsilon'_{\text{рез}} = 1.7 + \frac{\Delta\epsilon}{2} \left[\frac{1 + \omega_0(\omega + \omega_0)\tau_{\text{рез}}^2}{1 + (\omega + \omega_0)^2\tau_{\text{рез}}^2} + \frac{1 - \omega_0(\omega - \omega_0)\tau_{\text{рез}}^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau_{\text{рез}}^2} \right], \quad (2)$$

$$\epsilon''_{\text{рез}} = \frac{\Delta\epsilon}{2} \left[\frac{\omega\tau_{\text{рез}}}{1 + (\omega + \omega_0)^2\tau_{\text{рез}}^2} + \frac{\omega\tau_{\text{рез}}}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau_{\text{рез}}^2} \right].$$

Уравнения (1) содержат как обычные константы известных дебаевских уравнений ($\epsilon_{\text{ст}}$ – статическая ДП; ϵ_{∞} – д.п. на верхней частотной границе их применимости, обычно 300 ГГц, где $\epsilon_{\infty} = 4.8$; $\lambda_S = 2\pi c\tau_{\text{деб}}$ – длина волны релаксации), так и добавившиеся к ним параметры резонансного механизма поляризации (ω_0 – резонансная частота; $\tau_{\text{рез}}$ – время релаксации резонансных колебаний, связанное с $\lambda_{\text{рез}} = 2\pi c\tau_{\text{рез}}$; $\epsilon_{\text{опт}} = 1.7$ – ДП на границе с оптической областью; $\Delta\epsilon = \epsilon_{\infty} - \epsilon_{\text{опт}} = 3.1$ – интервал изменения д.п. в пределах резонансной области частот). Частота ω_0 связана с частотой максимума $\omega_{\text{макс}}$ в спектре поглощения и его величиной $\epsilon''_{\text{макс}}$ установленными Г. Фрелихом [8] соотношениями, которые дополняют уравнения (2):

$$\epsilon''_{\text{макс}} = \frac{\Delta\epsilon}{2} \omega_{\text{макс}} \tau_{\text{рез}}, \quad (2a)$$

$$\omega_{\text{макс}} = \frac{1}{\tau_{\text{рез}}} \sqrt{1 + (\omega_0\tau_{\text{рез}})^2}.$$

На начальном этапе разработки данной расчетной модели в работе [1] не удалось

снизить погрешность вычислений ниже $20 \div 25 \%$ соответственно для вещественной и мнимой частей комплексной ДП в СубММ диапазоне. Одна из причин заключалась в том, что тогда еще не было достаточно точных экспериментальных данных для определения входящих в уравнение (2a) констант в резонансной области вблизи $\omega_{\text{макс}}$. Теперь, благодаря совершенствованию измерительной техники в этой области частот и, в частности, внедрению метода Фурье-спектроскопии, такие данные стали доступными (см., например, [5, 11-18]). Проведенный анализ и обобщение показали, что, хотя эти данные были получены различными авторами в разных странах и лабораториях, между ними наблюдается достаточно хорошее совпадение (см. рис. 1). Это позволяет говорить о достоверности и надежности нанесенной на этом же рисунке усредняющей их эмпирической зависимости, использованной в качестве эталона в расчетной модели. Еще одна причина ограничения точности в работе [1] связана с тем, что частотная область применимости формул (2), рассчитанных на использование в сравнительно узких резонансных полосах [8], искусственно расширена в ней

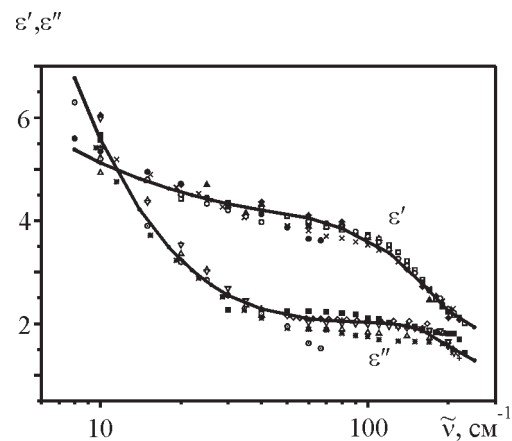


Рис. 1. Данные экспериментальных измерений комплексной ДП воды в СубММ диапазоне при температурах вблизи комнатной: \circ – [7], $*$ – [11], Δ – [12], \square – [13], $+$ – [14], \blacksquare – [15], \diamond – [16], \times – [18] и усредненные кривые

(без введения поправок) на более отдаленные от резонансов участки диапазона, к которым относится и средняя его часть. Для устранения обоих недостатков произведена нормировка констант в (2а) на современные экспериментальные данные и в уравнении (2) введены зависящие от частоты корректирующие коэффициенты q' и q'' , компенсирующие отмеченную узкополосность и обеспечивающие совпадение с вышеупомянутой эталонной эмпирической зависимостью. Для оптимального определения этих коэффициентов была составлена специальная программа итерационного подбора по двум критериям: обеспечение минимального среднеквадратичного отклонения (СКО) расчетных значений от экспериментальных во всем СубММ диапазоне и минимальной коррекции теоретических формул Фрелиха (2). Это позволило улучшить и выровнять по диапазону точность воспроизведения экспериментальных данных, а именно получить величины СКО менее 4 % для вещественной и менее 5 % для мнимой части.

Для удобства вычислений по формулам (1)-(3) полезно перейти в них к относитель-

ной частоте $\beta = \frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_0} = \frac{\omega}{\omega_0}$ и сделать замену переменной $M = \omega_0 \tau_{рез}$. Напомним, что ω_0 вычисляется с помощью уравнения (2а) для $\lambda_{макс} = 62$ мкм. Тогда эти формулы приобретают вид:

$$\begin{aligned} \epsilon'_{рез} &= \\ &= 1.7 + \frac{\Delta\epsilon}{2} \left[\frac{1 + (1 + \beta)M^2}{1 + (1 + \beta)^2 M^2} + \frac{1 + (1 - \beta)M^2}{1 + (1 - \beta)^2 M^2} \right] q', \end{aligned} \quad (3)$$

$$\epsilon''_{рез} = \frac{\Delta\epsilon}{2} \left[\frac{(1 + \beta)M^2}{1 + (1 + \beta)^2 M^2} + \frac{(1 - \beta)M^2}{1 + (1 - \beta)^2 M^2} \right] q'',$$

где $q' = 0.4898\beta + \frac{0.9258}{1.6538\beta + 0.7631}$ и $q'' = 0.4049 + 0.1190\beta$.

Температурная зависимость ДП воды

Как было отмечено выше, с уменьшением длины волны в СубММ диапазоне ожидается постепенное ослабление температурной зависимости, поскольку более чувствительный к изменениям температуры дебаевский механизм поляризации плавно переходит в менее чувствительный резонансный. Анализ приведенных в литературе данных показал, что измерения ДП воды в СубММ диапазоне в основном проводились при температурах вблизи комнатной и крайне редко в широком интервале температур. Тем не менее удалось найти три независимо выполненные в разное время работы: [19, 20] на волне 337 мкм и [11] на частотах $0.1 \div 2$ ТГц, – содержащие достаточно хорошо совпадающие между собой экспериментальные температурные зависимости ДП воды в интервалах температур $4 \div 60$ °С, $0 \div 70$ °С и $-2 \div +94$ °С соответственно. Они подтвердили, что температурная зависимость действительно слабая (особенно для вещественной части) и линейная во всем интервале температур (для мнимой части – квазилинейная). Усредненные по этим работам тангенсы углов наклона линейных зависимостей оказались равными: 0.002 для вещественной части ДП (при $t = 0 \div 60$ °С), 0.03952 для мнимой части (при $t < 40$ °С) и 0.02785 (при $t > 40$ °С). Эти данные были использованы для нормировки расчетной температурной зависимости ДП воды во всем СубММ диапазоне. Поскольку в уравнения (1)-(3) эта зависимость входит через параметр $M(t) = \omega_0 \tau_{рез}(t)$, то в указанном интервале температур был выполнен численный итерационный подбор $\tau_{рез}(t)$. В качестве оптимального было выбрано следующее выражение:

$$\tau_{рез}(t) = 5.8867 \cdot 10^{-14} + 1.3647 \cdot 10^{-16} t.$$

Оно обеспечивает достаточно хорошее совпадение расчетных и измеренных температурных зависимостей, хотя их ход отли-

чается от обычного, но это уже связано с особенностями формул (2). В итоге, уравнения (1)-(3) имеют теперь привязку к частотному и температурному ходу ДП воды во всем СубММ диапазоне. Это позволяет предложить представленные на рис. 2 и 3 расчетные зависимости комплексных ДП

воды и показателя преломления $m^* = (\epsilon^*)^{1/2} = n + ik$ для практического применения в СубММ диапазоне волн. В этих расчетах температурный ход остальных параметров уравнений (1)-(3) вычисляется либо по ранее обоснованным и принятым в [1] температурным зависимостям в табличной форме, либо по обеспечивающим хорошее совпадение с ними следующим формулам из [21]:

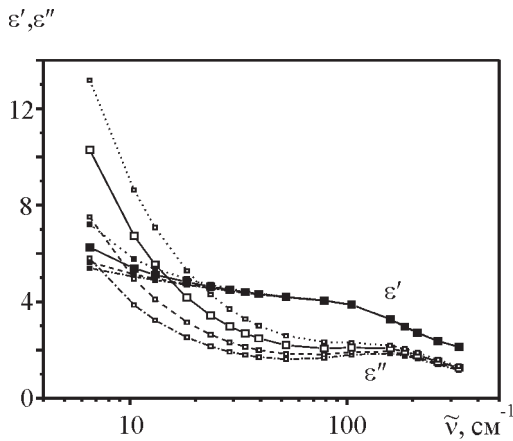


Рис. 2. Итоговые расчетные зависимости комплексной ДП воды в СубММ диапазоне в интервале температур $0 \div 40$ °C: - - - 0 °C, - - - 10 °C, — 25 °C, ···· 40 °C

$$\epsilon_{ct}(t) = 0.00081t^2 - 0.40885t + 88.2,$$

$$\lambda_S(t) = 1.4662e^{-0.0634t} + 0.000136t^2 - 0.027296t + 1.8735116.$$

Как было отмечено выше, температурная зависимость ДП воды в этом диапазоне частот почти линейная. Это создает удобную практическую возможность для пересчета данных с одного значения температуры на другое с использованием уравнений типа:

$$\epsilon'_\Sigma(t_2) = \epsilon'_\Sigma(t_1) + k'_t(t_2 - t_1),$$

$$\epsilon''_\Sigma(t_2) = \epsilon''_\Sigma(t_1) + k''_t(t_2 - t_1).$$

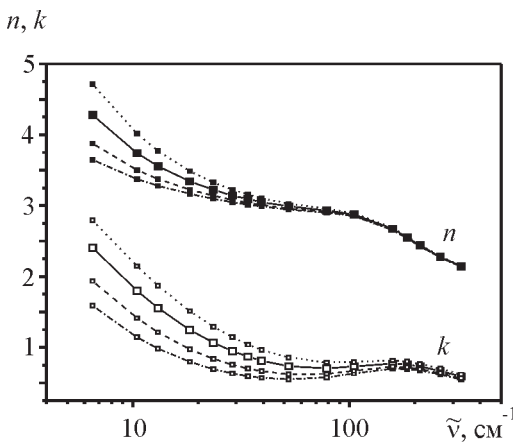


Рис. 3. Итоговые расчетные зависимости комплексного показателя преломления воды $m^* = (\epsilon^*)^{1/2} = n + ik$ в СубММ диапазоне в интервале температур $0 \div 40$ °C: - - - 0 °C, - - - 10 °C, — 25 °C, ···· 40 °C

Графики частотного хода температурных коэффициентов k'_t и k''_t для СубММ диапазона показаны на рис. 4, аналитическая зависимость для них представлена формулой (значения параметров приведены в таблице):

$$k_t = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i \exp \frac{\tilde{\nu}}{b_i}. \quad (4)$$

Следует отметить, что в левой части рис. 4 температурные коэффициенты плавно переходят в хорошо проверенные дебаевские, а в правой части графиков – приближаются к характерным для оптического диапа-

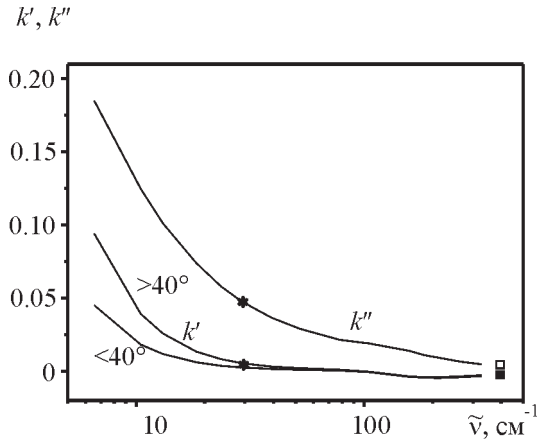


Рис. 4. Расчетный частотный ход коэффициентов линейной аппроксимации температурной зависимости вещественной и мнимой частей комплексной ДП воды в СубММ диапазоне. Экспериментальные данные: * – [19] и [20], ■ □ – [22]

Таблица.

	$k'_t (t < 40^\circ\text{C})$	$k'_t (t > 40^\circ\text{C})$	$k''_t (t = 0 \div 60^\circ\text{C})$
a_0	-0.00478	-0.0038	0.00655
a_1	0.48167	0.01657	0.05422
a_2	0.10878	0.43624	0.32300
a_3	0.01	0.00	0.00
b_1	1.34793	40.37538	50.66181
b_2	3.73840	3.01193	5.41875
b_3	71.09683		

зона. Это видно, например, из нанесенных на рис. 4 данных работы [22], в которой измеренные на волне 25 мкм (400 см^{-1}) коэффициенты k'_t и k''_t имеют примерно такую же величину (0.0022 и 0.0018 соответственно).

Выводы

Предложена расчетная модель для вычисления комплексной диэлектрической проницаемости воды в СубММ диапазоне волн. В ее основу положено представление о том, что итоговая диэлектрическая проницаемость молекул воды в этом диапазоне складывается под влиянием расположен-

ной в микроволновом диапазоне известной релаксационной дебаевской полосы поляризации, а также расположенной вблизи него в дальнем ИК диапазоне полосы резонансной поляризации, рассмотренной Г. Фрелихом и отождествляемой с ближайшей линией Поли (резонансная длина волны 62 мкм). Предложенная модель обеспечивает точность совпадения с современными экспериментальными данными не хуже $4 \div 5\%$ как для частотной, так и для температурной зависимостей.

Литература

1. Малышенко Ю. И., Ваксер И. Х. Расчет диэлектрической проницаемости воды в субмиллиметровом диапазоне радиоволн // УФЖ. – 1970. – Т. 15, №9. – С. 1496-1504.
2. Ваксер И. Х., Копилович Л. Е., Малышенко Ю. И. О влиянии дождя на распространение радиоволн ММ и СубММ диапазонов // Известия АН СССР. Физика атмосферы и океана. – 1970. – Т. 6, №9. – С. 956-959.
3. Айвазян Г. М. Распространение ММ и СубММ волн в облаках. – Л.: Гидрометиздат, 1991. – 480 с.
4. Розенберг В. И. Рассеяние и ослабление электромагнитного излучения атмосферными частицами. – Л.: Гидрометиздат, 1972. – 350 с.
5. Hirori H., Arikawa T. Accurate determination of complex dielectric constants by terahertz time domain attenuated total reflection spectroscopy // Proc. Joint 29th Int. Conf. on IR and MM waves and 12th Int. Conf. on Terahertz Electronics. – Karlsruhe, Germany. – 2004. – P. 251-252.
6. Гайдук В. И. Диэлектрическая релаксация в ансамбле линейных молекул при различной статистике соударений // Известия вузов. Радиофизика. – 1985. – Т. 28, №11. – С. 1366-1380.
7. Гайдук В. И., Гуськова В. Д., Новскова Т. А. Диэлектрическая релаксация и ДИК спектр поглощения жидкой воды. Расчет из аналитической модели ограниченных ротаторов обобщенной диффузии // Известия вузов. Радиофизика. – 1988. – Т. 31, №7. – С. 799-809.
8. Фрелих Г. Теория диэлектриков. – М.: ИЛ, 1960. – 250 с.
9. Poley J. Microwave dispersion in some polar liquids // Appl. Sci. Res. Part B. – 1955. – Vol. 4, No. 5. – P. 333-337.
10. Pickwell E. Simulation of terahertz pulse propagation in biological systems // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84, No. 2. – P. 2190-2192.

11. Ronne C., Thrane L., Astrand P. O., Wallqvist A., Mikkelsen K. V., Keiding S. R. 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, No. 14. – P. 5319-5331.
12. Ray P. S. Broadband complex refractive indices of ice and water // *Appl. Opt.* – 1972. – Vol. 11, No. 8. – P. 1836-1844.
13. Simpson O. A., Bean B. L., Perkowitz S. Far IR optical constants of liquid water measured by optically pumped laser // *JOSA.* – 1979. – Vol. 69, No. 12. – P. 1723-1726.
14. Dowing H. D., Williams D. Optical constants of water in the IR // *J. Geophys. Res. Oceans and Atmosphere.* – 1975. – Vol. 80, No. 12. – P. 1656-1661.
15. Afsar M. N., Hasted J. B. Measurement of the optical constants of liquid H₂O and D₂O between 6-450 cm⁻¹ // *JOSA.* – 1977. – Vol. 67, No. 7. – P. 902-904.
16. Afsar M. N., Hasted J. B. Submillimetre wave measurements of optical constants of water at various temperature // *IR Phys.* – 1978. – Vol. 18, No. 5-6. – P. 835-841.
17. Золотарев В. И., Демин В. А. Оптические постоянные воды в широком диапазоне длин волн 0.1 Å–1 м. // *Оптика и спектроскопия.* – 1977. – Т. 43, №2. – С. 271-279.
18. Hasted J. B., Husain S. K., Frescura F. A. Far IR absorption in liquid water at 1.8-0.87mm wavelength // *Chem. Phys. Lett.* – 1985. – Vol. 118, No. 6. – P. 622-625.
19. Chamberlain J. E., Chantry G. W. Submillimetre absorption and dispersion of liquid water // *Nature.* – 1966. – Vol. 210, No. 5038. – P. 790-791.
20. Zafar M. S., Hasted J. B., Chamberlain J. E. Submillimetre wave dielectric dispersion in water // *Nature.* – 1973. – Vol. 243, No. 7. – P. 106-109.
21. Розенберг В. И. О диэлектрической проницаемости воды на длинах волн 1.2-1.6 мм. // *Изв. вузов. Радиофизика.* – 1968. – Т. 11, №2. – 322 с.
22. Pinkley L. W., Sethna P. P., Williams D. Optical constants of water in the IR: influence of temperature // *JOSA.* – 1977. – Vol. 67, No. 4. – P. 494-499.

Частотна та температурна залежності комплексної діелектричної проникності води у субміліметровому діапазоні хвиль

**Ю. І. Малишенко, В. Л. Костіна,
О. М. Роснко**

Пропонується розрахункова модель для обчислення частотної та температурної залежностей діелектричної проникності води у субміліметровому діапазоні хвиль ($f = 0.3 \div 3$ ТГц ($\lambda = 1.0 \div 0.1$ мм)), що відбиває плавний перехід від дебайвського механізму поляризації до резонансного та забезпечує збіжність з експериментальними даними з похибкою не більше 5 %.

Frequency and Temperature Dependencies of Water Permittivity in Submillimeter Wave Range

**Yu. I. Malysenko, V. L. Kostina,
and A. N. Roenko**

Numerical model is suggested for calculation frequency and temperature dependencies of water permittivity in submillimeter wave range ($f = 0.3 \div 3$ THz ($\lambda = 1.0 \div 0.1$ mm)). It shows a smooth transition from the Debye polarization mechanism to the resonant one and ensures good agreement with experimental data (with no more than 5 % error).