
誘電緩和測定ガイド

Time Domain Reflectometry

March 7, 1999

by Y. Amo, Ph.D.
apj@atom.phys.ocha.ac.jp

Typeset using L^AT_EX (Mac p_TE_X2.1.8)

故・真下 悟 教授へ

Contents

1	はじめに	3
2	分光実験について	3
3	マイクロ波分光	5
4	ラジオ波・マイクロ波領域での誘電緩和測定	7
5	TDR 測定の実際	13
5.1	装置	13
5.2	サンプルセル	14
5.2.1	接触型サンプルセルの作製	14
5.2.2	溶液用同軸セルの作製	15
5.3	標準試料の誘電率	16
5.4	セル定数の決定及び標準試料の選択	17
5.5	直流導電率を持つ試料の測定とその問題点	18
5.6	試料の量	21
6	誘電緩和のデータ解析	21
7	測定方法の選択について	22

1 はじめに

ここでは、液体やゲル状の試料の、ラジオ波・マイクロ波領域での誘電緩和分光について述べる。まず分光学的手法についてまとめて、誘電緩和の特徴と位置づけについて簡単に述べる。次に、ラジオ波・マイクロ波領域の誘電緩和の測定法についてまとめてから、測定手段の1つである時間領域反射法 (Time Domain Reflectometry, TDR) について説明する。

2 分光実験について

分光測定のための目的は2つある。物質のミクロな構造 (空間情報) を調べることと、物質中での分子や原子の運動状態 (ダイナミクス) を調べることの2つである。

構造を調べる方法の代表的な手法はX線回折である。金属その他の結晶の構造はもちろん、蛋白質などの生体分子の構造も決めることができる。構造がはっきりしない液体やガラスに対しても、2体の分布関数を測定する方法として有効である。液体の分布関数の測定には中性子回折も用いられる。また生体分子については、分子量の小さいものであれば、distance geometry 法により NMR 単独で構造決定することも可能になってきた。

ダイナミクスを調べる方法には、光散乱や吸収、NMR、非弾性非干渉性中性子散乱などがある。

たとえば NMR では、強磁場環境下でラジオ波によってエネルギーを与えられた試料中の原子の核スピンのラジオ波を切ったあとのようにエネルギーを失っていくかを調べることで、核スピンの周りの環境の相互作用がわかる。この相互作用の情報をもとにして、物質中での原子や分子の運動状態を推定することができる。

ダイナミクスを調べる主な測定方法について、図 2.1 にまとめた。

誘電緩和、つまり物質中の電気双極子 (=分極) が関係するのは、インピーダンス測定、マイクロ波分光、TDR、赤外・可視・紫外吸収である。それぞれの測定法がカバーできる周波数は図に示した通りであるが、時代とともに技術が進歩することで、適用可能な領域が広がってきている。横軸を周波数で目盛ったが、この周波数の逆数が、観測可能な現象の時間スケールにほぼ対応する。時間スケールの長いところでは、粒子の配向が観測でき、時間スケールが短くなるに従って、分子の配向、分子の振動、電子状態の変化が観測できるようになる。すなわち、同じ分極による電磁波の変化を観測していても、観測の時間スケールによって分極の原因となっている現象はそれぞれ異なっている。

少し性質が異なるのが超音波分光と時間分解蛍光偏光法である。超音波分光では、光ではなく力学的な振動を加えて応答を観測することで、音波や超音波の伝搬と吸収を測定し、物質中の分子の運動を推定するものである。時間分解蛍光偏光法は、蛍光を発する分子団を光で励起し、蛍光を発するまでに分子がどれだけ動いたかを蛍光の偏光の変化から推定する。

電気双極子 (分極) や核スピンなど、入力 (電磁波) と直接相互作用するものをプローブという。何をプローブにしてどういう時間スケールの現象を観測するのか、その結果から何について推定可能なのかを理解してから、投入する測定手法を決める必要がある。

また、図 2.1 に示した方法は、必ずしも何にでも適用可能というわけではない。導電性の物質の誘電緩和測定は、損失が大きく難しいし、蛍光のある物質はラマン散乱ではうまくとれない。そもそも光が入らないと、動的な光散乱も Brillouin 散乱もできない。分子の動きを反映するようところに蛍光を発する原子団がないと時間分解蛍光法は使えない。どれも一長一短ある。

構造情報を得る測定で得られた結果の解釈は、構造決定の精度を問題にするだけでよいので誰にでも理解しやすい。その一方、ダイナミクスの測定は、結果の解釈をするのにモデルを考える必要があり、モデ

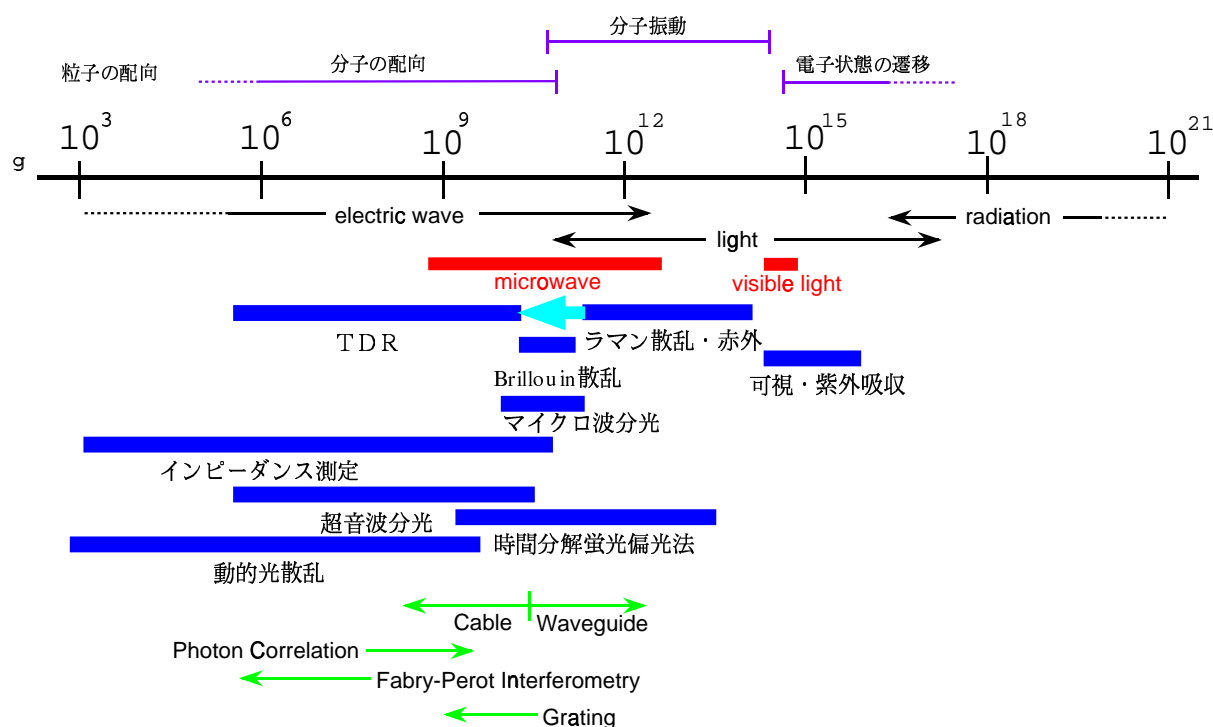


Figure 2.1: ダイナミクスの測定法と時間スケール

ルの決め方に恣意性があるのでなかなかすっきりしない。また、ダイナミクスの議論をするには構造情報がわかっている必要がある。構造を決められないもの（複合材料や生体の組織そのものなど）にダイナミクスを測定する手法を投入するなら、測定対象をブラックボックスとして扱わざるを得ず、大雑把で定性的な議論しかできないだろう。

分子や結晶構造のサイズはX線の波長程度である。このためX線を使うと、回折パターンから構造を求めることができる。その反面、X線は分子の振動や電子分極（紫外領域）よりずっとエネルギーが高いため、分子の運動とエネルギーのやりとりをすることができず、運動に関する情報を得ることができない。

可視光以下の光を用いた分光では、光の波長が分子や結晶構造に比べてはるかに長いので、測定対象を連続体近似して扱うことになり、測定結果から構造情報は落ちてしまう。そのかわり、分子振動や回転緩和のエネルギーが可視光以下の波長の光のエネルギーと同程度になるので、光の変調の様子から分子の振動や回転に関する情報をとることができる。

従って、光散乱やマイクロ波分光で直接得られるのは、運動に関する情報のみである。

NMRは、構造情報もダイナミクスの情報も得ることができる。構造を決めるときの測定は、同位体ラベルをしてケミカルシフトの全パターンを測定し、そのパターンと矛盾しない構造を distance geometry 法の計算によって決める。一方、ダイナミクスの情報を得るときは、すでに構造が決まっているものとして、分子のある特定の位置にある原子のケミカルシフトのピークにのみ着目し、線幅や緩和時間を測定する。構造を見るときとダイナミクスを見るときはほとんど別物である。

粒子は波としての性質を同時に持つ。中性子回折は、最近の技術の進歩により、物質波としての波長が分子や結晶のサイズと同程度でエネルギーが分子運動と同程度にすることが可能で、運動の情報と空間構造の情報を同時に得ることが可能になってきている。

分光における時間空間相関の扱いは、文献 [1] が基本となっている。

3 マイクロ波分光

マイクロ波とは、電磁波のうちで波長が 1 m (300 MHz) から 1 mm(30 GHz) のものをいう。高周波側に範囲を広げて、サブミリ波も含めてマイクロ波とよぶこともある。

試料に周波数を変化させながらマイクロ波を入射すると、可視光や紫外線の場合と同様にある周波数で吸収が起きる。この吸収は、試料中の電気双極子の回転によって起こる。もし、試料中に電気双極子を持った分子や分子の一部が存在するなら、マイクロ波の吸収スペクトルを測定することでその分子の回転運動を調べることができる。マイクロ波の吸収スペクトルは、試料の複素誘電率のスペクトルの虚部になる。吸収のピークの大きさは電気双極子の大きさに対応し、吸収スペクトルの位置が回転運動の特徴的な時間に対応する。

マイクロ波領域の分光は希薄な気相を数 10 GHz 以上の領域で測定するものと、溶液や固体を対象として数 10 GHz 以下で測定するものがある。

希薄気体では、分子はほとんど自由に回転運動しており、その回転の各エネルギー準位に対応した鋭いピークが多数観測される。一方、液体や固体では、分子の作る双極子は周りの環境と強く相互作用しているので自由に回転運動することができない。双極子は加えられた電磁波の方向をそれなりに向こうとするが、すぐに熱運動で方向が変わってしまう。従って回転運動そのものだけでなく、回転運動のエネルギーが周囲に散逸していく過程も含めて見ていることになる。このときの吸収のピークはなだらかに広がったものになる。

マイクロ波・ミリ波領域では測定する周波数領域によって、装置やサンプルの取り付け方が全く異なる。10 GHz までは、電磁場の解析が容易である理由からプローブに開放端同軸型のセルを用い、ネットワークアナライザを中心とした測定系が組まれることが多く、周波数を掃引することで試料の複素誘電率のスペクトル（誘電緩和スペクトル）を得る実験が行われている。TDR 法の場合は、非常に立ち上がりの速いステップパルスを印加し、反射波形のフーリエ変換から試料の複素誘電率を計算する。数 10 GHz 以上では同軸ケーブルではなく導波管を用いる必要がある。誘電率の計算のためには、電磁波が試料に入射するときの境界条件をきちんと決めなければならず、波長が短くなるとその分だけ精密な加工が必要とされる。THz 領域の測定では、損失が大きくなって導波管は使えないので、可視光と同様に自由空間を伝搬させて実験を行う。最近は時間領域の THz 分光法の研究が進んでいる。また、超伝導を利用して損失を減らして THz 領域で高速動作するデバイスの開発も行われているが、電力が得られない上に常伝導の部分と接続するとそこで損失が生じるので、分光実験に使うのはちょっと難しそうである。

マイクロ波の吸収スペクトルと、分子の回転運動は以下のような関係にある。分子の双極子モーメントを M とするとき、その自己相関関数 Φ は次のように書ける [2]。

$$\Phi(t) = \frac{\langle M(0) \cdot M(t) \rangle}{\langle M \cdot M \rangle} \quad (1)$$

自己相関関数は、このような M を含む試料の複素誘電率と次の関係にある。

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - 1}{\varepsilon^*(\omega) + 2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - 2} [1 - i\omega L_{i\omega}(\Phi)] \quad (2)$$

ここで、 ε^* は複素誘電率、 ε は静的誘電率、 L はラプラス変換である。一方、試料にステップ的に変化する電圧を印加したときの電気変位の応答を f_D とすると、 ε^* の実部 ε' と虚部 ε'' に対して次が成り立つ。

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon \Re\{L_{i\omega}(f_d)\} \quad (3)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\varepsilon \Im\{L_{i\omega}(f_d)\} \quad (4)$$

分極の応答を f_p とすると、これは次のようになる。

$$\varepsilon^*(\omega) = 1 + (\varepsilon - 1)L_{i\omega}(f_p) \quad (5)$$

従って、分子の持つ電気双極子をプローブとした測定を行うには試料に広い周波数にわたる電位を印加し、そのときの応答を測定し、複素誘電率のスペクトルを求めればよい。電気双極子は個々の分子が作っている場合もあるし、分子の集団が作っている場合もあるし、高分子の一部分の場合もある。

構造情報が得られないのでマイクロ波分光の結果だけから、分子の形について推測することはできない。得られたデータを定性的に解釈するためには最低限対象となる分子の立体構造と変形の可能性がわかっているなければならない。定量的な評価は他の分光測定やシミュレーションの結果もふまえて行う必要がある。マイクロ波分光は分子の立体構造がX線やNMRで決定された後に行うべき測定である。

特に 1 MHz~10 GHz では、手軽に複素誘電率のスペクトルを得ることができるので、様々な測定がなされてきた。

固体の測定については文献 [3] にまとめられている。液体や溶液の測定では、オクタノールやヘプタン [4][5]、グリセロール [6]、塩化リチウム水溶液 [7]、液晶の相転移 [8][9][10]、エマルジョン [11][12] などがある。種々の液体についての比較もなされた [13]。水とアルコール類およびその混合物はよく調べられている [14]。このような比較的分子量の極性物質に対して、分子の持つ電気双極子をプローブとした測定が可能である。もちろん水分子は大きな電気双極子を持つので測定が可能であるが、分子量が小さいので回転運動が速く、10 GHz までの測定では吸収スペクトルの低周波数側の裾野が見えるだけである。しかし数百 MHz においてタンパク質などに結合した水による吸収を測定できるという特徴がある。高分子の結合水は高分子に束縛されてその動きが遅くなっているため、自由水よりも低い周波数で吸収のピークを示す。

マイクロ波分光が生体の測定に応用された例としては以下のようなものがある。電磁波の人体に及ぼす影響を評価するために、腕や足や胴体などの体の各部分がどのように電磁波を吸収するかが調べられた [15][16]。組織による誘電率の違いと電磁波の吸収の違いもまとめられていて [17]、組織中での水、タンパク質、膜と電磁波との相互作用も測定された [18]。血液と骨格筋に対する測定は電磁波の影響の評価以外に温熱療法を行うための基礎データを集めるという興味からも行われた [19][20][21][22]。また、犬の脳を直接測定し、誘電率の局所的な違いと死後の変化を 2450 MHz で求めた例がある [23]。2450 MHz は電子レンジで用いられているマイクロ波の周波数である。

生体関連物質の測定では次のようなものも行われている。構造を作る生体分子としては、リン脂質 [24]、コラーゲン [25] の測定がなされている。DNA は室温での測定がまず行われ [26]、DNA の水和水の測定 [27][28]、続いて水分量を変化させたときの DNA の A、B、Z、型のコンホメーション転移に伴う誘電スペクトルの変化の測定がなされた [29]。種々の球状タンパク質の測定を行いその分子量の違いによって誘電緩和スペクトルの成分を整理し、タンパク質 1 分子あたりに水合している水分子の数を推定するという興味深い研究もある [30]。

ヘモグロビンの場合、1 MHz~10 MHz の範囲の測定では酸素が結合したときと二酸化炭素が結合したときに誘電緩和スペクトルに差がないことがわかった [31]。タンパク質およびその水和水の誘電緩和の温度依存性はヘモグロビン、カゼイン、コラーゲン、アルブミンで測定がなされている [32]。

水に関連した測定は、文献 [33] によくまとめられている。高分子関係では、[34] が詳しい。最近のガラスに関連した測定は [35] に載っている。

4 ラジオ波・マイクロ波領域での誘電緩和測定

10 GHz 以下のマイクロ波領域で複素誘電率を得るための測定手段は2つある。1つは測定装置としてベクトルネットワークアナライザを用いて、ブリッジ回路を用いて試料に電場を印加し、反射係数と位相を測定して複素誘電率を計算する方法である。これを周波数領域の測定という。もう1つは、試料に立ち上がりの速いステップ状の電圧を印加し、その反射波形の時間変化から複素誘電率を求める方法である。また反射係数のかわりに透過係数を測定してもよい。これを時間領域反射（透過）測定法という。

周波数領域の測定を行う時は、スペクトルを得るために印加する電場の周波数を掃引する。このときの複素誘電率は、次のように計算できる [36]。

$$\frac{(\varepsilon^* - \varepsilon_A^*)(\varepsilon_B^* - \varepsilon_C^*)}{(\varepsilon^* - \varepsilon_B^*)(\varepsilon_C^* - \varepsilon_A^*)} = \frac{(\rho^* - \rho_A^*)(\rho_B^* - \rho_C^*)}{(\rho^* - \rho_B^*)(\rho_C^* - \rho_A^*)} \quad (6)$$

ここで、 ε^* は未知試料の誘電率、 ε_i^* ($i = A, B, C$) は標準試料の誘電率である。 ρ^* は複素反射係数で、測定で得られた反射係数を Γ_i 、位相を ϕ_i とするとき、

$$\rho_i^* = \Gamma_i \exp(j\phi_i) \quad (7)$$

と表される。 ρ_i はそれぞれ標準試料の測定結果に対応し、 ρ^* は未知試料の測定結果を表す。この方法を用いる時も、5.2 節で述べるような開放端同軸型のプローブを用いることができ、典型的な測定では、標準Aとして空気中での開放、標準Bとして短絡、標準Cとして誘電率のわかっている標準溶液試料を用いる。短絡するときには終端部分でインダクタンスを生じないように終端する必要があり、文献 [36] では水銀を用いている。

まずネットワークアナライザ (HP8753C) とSパラメータテストセット (HP85046A) を使用し、図 4.1 のように試料を接続した。

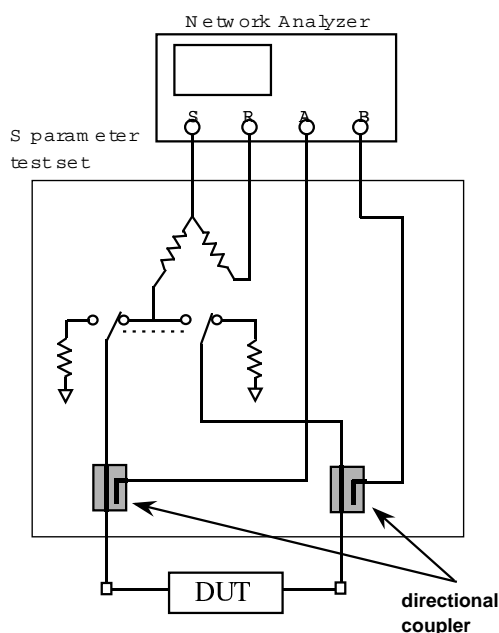


Figure 4.1: ネットワークアナライザの接続

Sは信号源でRはリファレンスチャンネルである。DUTの出力は、チャンネルA,Bの受信機で測定する。信号源と受信機の周波数は同時に掃引される。図4.1の接続では、2端子対のすべての特性を測定できる。誘電率の測定のためには反射のみを測定すればよいので、図4.2のような接続にした。

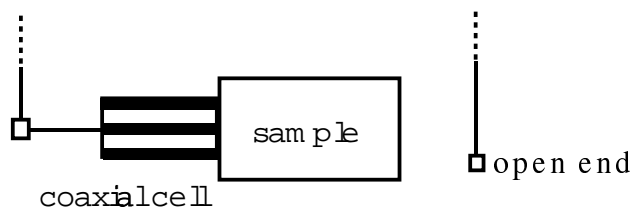


Figure 4.2: サンプルセルの接続

開放端を基準面として校正を行うと、airで示した反射係数および位相を得た(図4.3,4.4)。

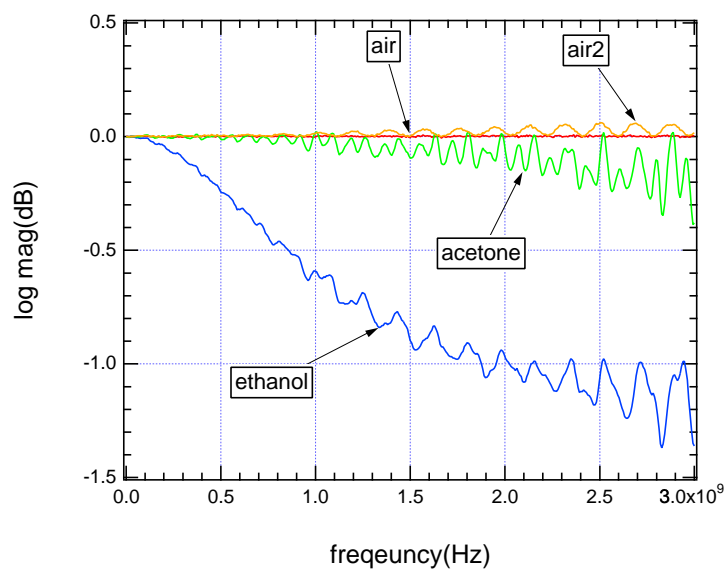


Figure 4.3: 反射係数

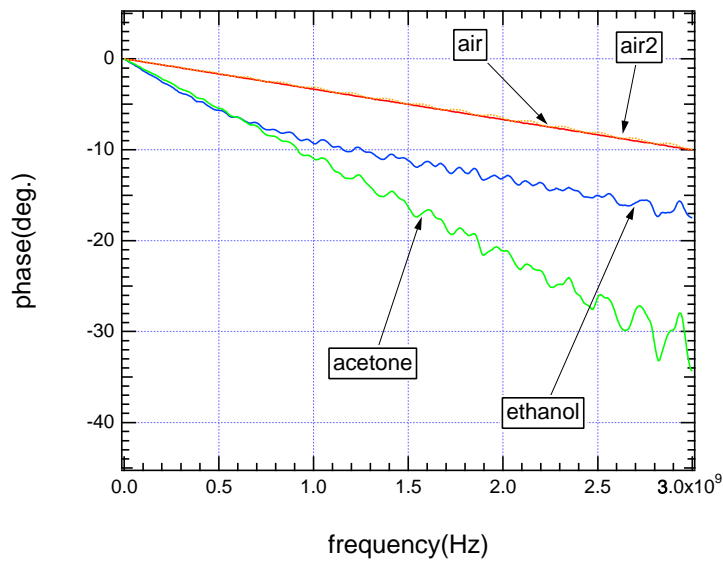


Figure 4.4: 位相

次にプローブ先端をアセトンおよびエタノールに浸して反射係数と位相の測定を行った。すると、図4.3,4.4のように振動しながら変化する信号を得た。また最後に再び空気の測定を行うと、air2で示したの信号を得たが、これには最初の測定には無かった振動する成分があらわれた。また、蒸留水の測定でも同様の結果を得た。これは、測定系のコネクタなどの接続部分のインピーダンスの整合が完全でないために生じる入射信号の多重反射によるものである。

得られた反射波形をフーリエ変換し、時間領域の信号を求めると図4.5のようになる。

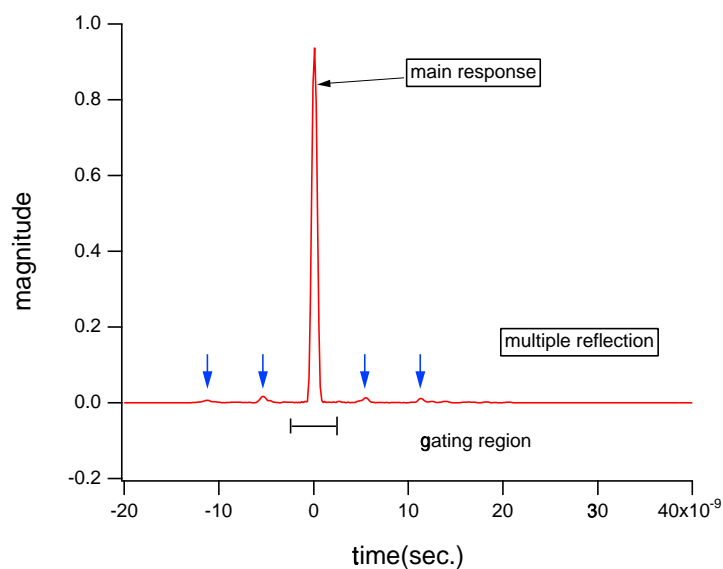


Figure 4.5: 時間領域での応答

プローブ先端部分が基準面（時刻0）となっている。基準面からの反射以外に矢印で示す小さな反射が

あることがわかる。これが多重反射によって基準面からの反射とは異なった時刻に測定された信号である。この信号にフィルタをかけて不要な信号を0にする（図 4.6）。これを Time Domain Gating という。同様の Gating を位相に対しても行う。

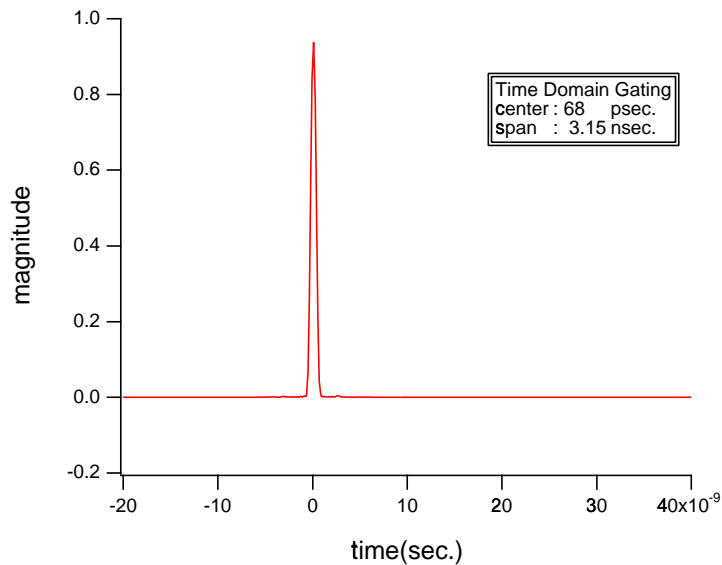


Figure 4.6: Time Domain Gating

その後逆フーリエ変換で信号を周波数領域に戻すと、振動する成分を取り除くことができた（図 4.7,4.8）。これらの操作は、HP8753C の機能の 1 つである Time Domain Option を用いて行った。

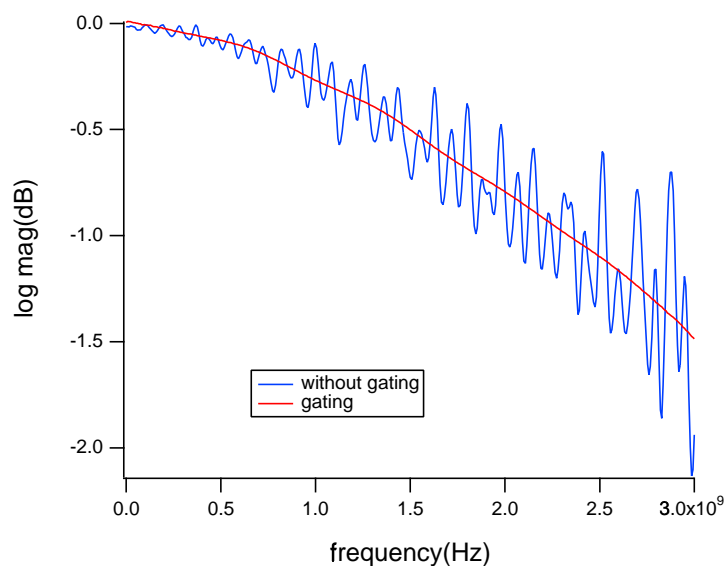


Figure 4.7: Time Domain Gating を行った後の信号強度

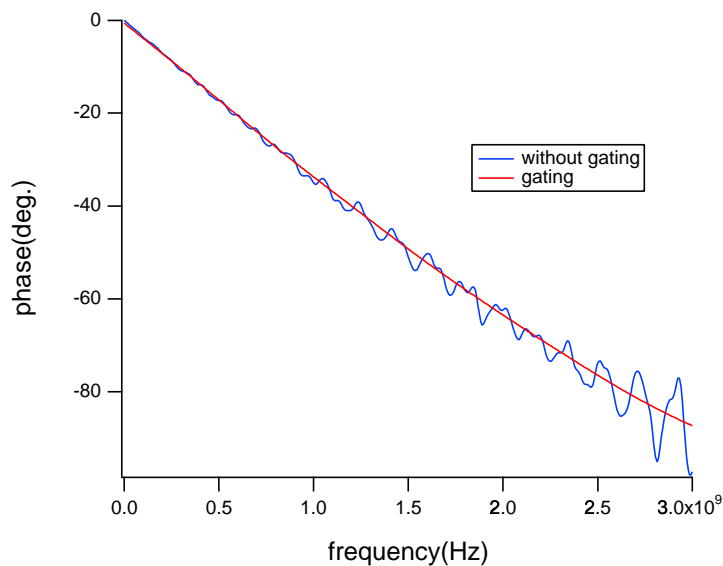


Figure 4.8: Time Domain Gating を行った後の位相

測定系のすべてのインピーダンスを精密に整合させることは、品質の良い高周波用のコネクタやケーブルを用いても非常に難しい。また、プローブを試料に浸したりする際にコネクタ部分に少しでも負担がかかると、図 4.3.4.4 のようなアーチファクトがあらわれる。従って周波数領域で測定を行う時には Time Domain Gating を必ず行わなければならない [37]。これは測定周波数が 10 GHz 以上でも同様である [38]。

一時期、生体分子の誘電緩和測定結果であたかも共鳴のような振動する信号が出たために、本当に共鳴的な現象が起きているという主張がなされたことがあった（1980 年前半頃まで）。それより前に、素励起の研究者のフレイリッヒが、生体中でも素励起のような振動存在する可能性があるとして述べたこともあったので、測定した信号がその証拠と考えられた。しかしそれは測定系のインピーダンスの不整合による反射がかぶったもので、測定手法が進歩して Time Domain Gating により余分な反射を落とすことができるようになってからは、共鳴のような信号が出ることはなくなった。このことを明確に指摘したのが文献 [37] である。現在では溶液や高分子（蛋白質などを含む）のマイクロ波領域以下の測定では、共鳴が起きることはないという結論になっている。ただ、古い文献調査に基づいて書かれた本には、最近でも「共鳴が起きるという報告がある」というふうに記述されていることがある。これは明らかに間違いである。

時間領域で測定する場合には、信号は図 4.9 のようになる。

図 4.9(a) のような伝送線を考える。左側が信号源で、右側がインピーダンス Z で終端されている。まず、信号源から階段状に変化する電場を入射させる。この信号は伝送線を右に向かって進むが、終端部のインピーダンスによって反射される。終端が開放されている $Z = \infty$ のときは、反射波は入射波に重なる同じ形状の波形として見える（図 4.9(b)）。 Z が伝送線のインピーダンスと等しければ、反射は起こらず、電圧は V_0 のままである。 Z が短絡ならば電圧は 0 になる。反射波を時間領域で直接観測する手法を Time Domain Reflectometry (TDR) という。TDR は閉回路レーダーとも呼ばれ、もともとケーブルの特性試験に用いられる手法である。ケーブルの一部に欠陥がある場合はその部分の特性インピーダンスが異なるので反射波が生じその時間から欠陥の位置がわかる。

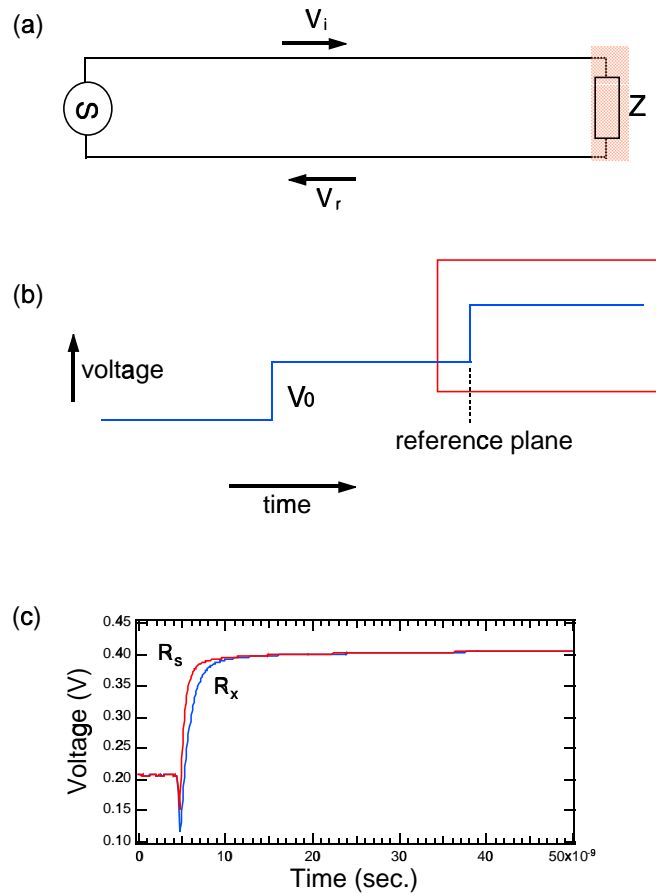


Figure 4.9: Time Domain Reflectometry

もし終端を開放するかわりに試料で埋めれば、図 4.9(b) の四角で囲った部分の反射波の波形が変化する。TDR の測定ではこの部分をデータとする。反射波形の測定の例を図 4.9(c) に示した。

TDR のでの誘電率の計算は次のようになる。この式の導出については別途述べるのでここでは詳しく書かない。未知試料の複素誘電率スペクトルを $\varepsilon_x^*(\omega)$ 、標準試料の複素誘電率スペクトルを $\varepsilon_s^*(\omega)$ とすると、

$$\varepsilon_x^*(\omega) = \frac{1 + \{(cf_s)/[j\omega(\gamma d)\varepsilon_s^*(\omega)]\}\rho f_x}{1 + \{[j\omega(\gamma d)\varepsilon_s^*(\omega)]/(cf_s)\}\rho f_s} \quad (8)$$

$$\rho = \frac{V_s(\omega) - V_x(\omega)}{V_s(\omega) + V_x(\omega)} \quad (9)$$

ただし、 $f_i(z) = z_i \cot(z_i)$ 、 $Z_i = (\omega d/c)\varepsilon(\omega)^{1/2}$ である。

d はセルの長さ、 γd はセルの電気長、 r_s は標準試料の反射波 $R_s(t)$ のフーリエ変換、 r_x は未知試料からの反射波 $R_x(t)$ のフーリエ変換、 ω は角周波数、 c は真空中の光速である。

測定量は、 $R_s(t)$ および $R_x(t)$ である。 $\varepsilon_s^*(\omega)$ は温度と周波数の関数であるが既知の値である。式 (8) は両辺に $\varepsilon_x^*(\omega)$ が入った形をしていてまとめることができないので、イテレーションを行って $\varepsilon_x^*(\omega)$ を求める。セルの電気長 γd は計算で求めることもできるが、2種類の標準サンプルを測定してスペクトルを出して正しい値になるように決める方が正確である。もとの波形 $R_s(t)$ 、 $R_x(t)$ の測定時間間隔を Δ_t とするとサンプリング定理により $1/2\Delta_t$ がフーリエ変換の周波数の上限となるので、これより高い周波数レ

レンジのデータを得るためには時間レンジを変えて測定する必要がある。フーリエ変換は周波数の対数が等間隔になるように行うので、FFTは使えない。また高周波側の誤差を減少させるため時間領域の波形に台形のウィンドウ関数を掛けてからフーリエ変換を行った。

5 TDR 測定の実際

ここでは、私が博士課程のときに立ち上げを行った測定システムについて主に述べる。なお、新しい装置などが出て状況が変わった点については適宜補足する。

5.1 装置

タイム・ドメインネットワークアナライザ (HP54121T, Hewlett-Packard) を用いた。これはデジタル化オシロスコープ (HP54120B) とテストセット (HP54121A) で構成されている。データの保存とスペクトルの計算のためにパーソナルコンピュータ (Power Macintosh 7100/66AV, Apple Computer) を使用した。インターフェースは、ネットワークアナライザ側が GPIB、コンピュータ側が SCSI であり、相互の接続のために変換用のコントローラ (MacAdios488s, GW Instruments, Inc.) を使用した。

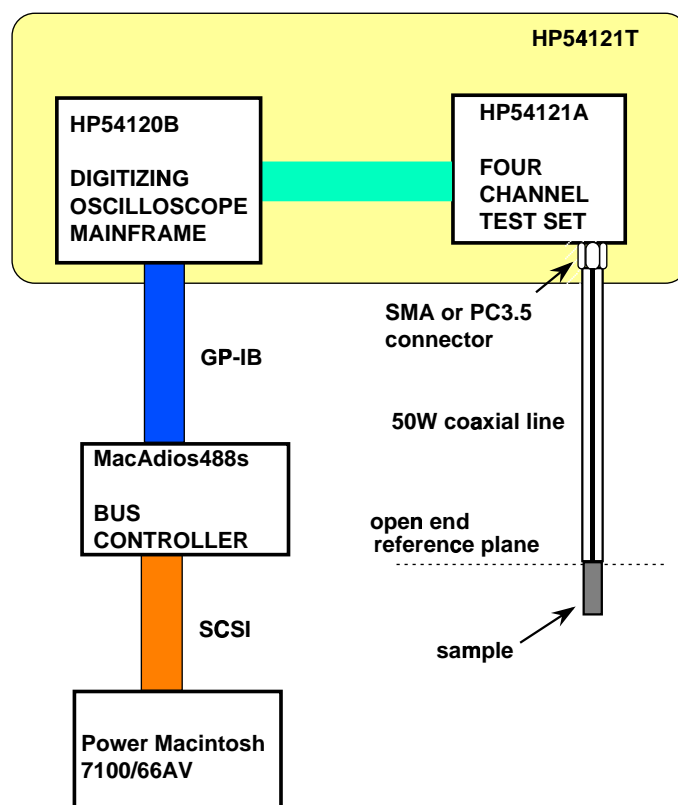


Figure 5.1: 測定システム

TDR では $50\ \Omega$ の同軸ケーブルを通して試料に立ち上がりが $45\ \text{ps}$ 以下のステップパルスを印加しその反射波を測定する。測定時間は ns のオーダーであるため、繰り返しパルスに対してサンプリングの開始を少しずつずらすことで、時間軸上で 500 点のデータを得る。パルスの高さは一定で $200 \pm 2\ \text{mV}$ である。

パルスの繰り返し周波数は 500 kHz にして行った。これはこの装置のパルスジェネレータの FreeRun を最も速くした状態である。

最近では、HP54750A という新しい装置が出て、時間軸上の測定点が 4096 点までとれるようになった。しかしテストセットがオシロに内蔵される形になったので、使いにくいこともある。TDR の測定では、テストセットとプローブの接続部分は極力力をかけないようにし、かつプローブの温度が測定中に変化しないようにする必要がある。そのため恒温槽を使ったりするのだが、プローブがオシロに直結だと、配置が面倒になったかもしれない。

また、Mac 用の GPIB インターフェースは、GW Instruments, Inc に OEM していた IOtech がサポートしなくなってしまったので、ナショナルインスツルメンツ社のインターフェースを使う必要がある。私の作成した測定プログラムは、両方のインターフェースに対応している。Mac は初代の PowerMac 以上なら、フーリエ変換などの速度は十分出せる。

5.2 サンプルセル

測定する周波数領域によって、サンプルセルを交換する必要がある。低周波領域の測定では、セルの静電容量が大きいものを使用する必要がある。同軸型セルの場合は中心導体の長さが長いもの、サイズが大きいものを使用する。逆に高周波領域の測定では、中心導体の長さが短く小さいセルを使用する。これはネットワークアナライザを用いて周波数領域で測定する場合と同様の理由による [36][39][40]。静電容量の大きいセルを用いないと低周波数領域では十分な感度が得られない。測定周波数に対応する電磁波の波長がセルの大きさと変わらなくなってくると、セルがアンテナとして働き、入射した電磁波が出ていってしまうため反射がうまく起きなくなってくる。 $10^{5.5} \sim 10^9$ Hz の測定では $d=1.0$ mm または $d=2.0$ mm のセルを用い、 $10^7 \sim 10^{10}$ Hz の測定では $d = 0.01$ mm の接触型のセルを使用するのが目安であるが、セルの径や d の長さによって多少異なる場合がある。

5.2.1 接触型サンプルセルの作製

インピーダンスが 50Ω のセミリジッド同軸ケーブル (SC-219D および SC-358D、CO&AX CO.,Ltd) の片側に SMA プラグ (AX-303-2 および AX-301、CO&AX CO.,Ltd) をとりつけたものを使用した。SC-219D は外径 2.19 mm、SC-358D は外径 3.58 mm である。ケーブル長は 1 m である。外部導体は銅で、内部導体は SC-219D が銀メッキ銅覆鋼線、SC-358D が銀メッキ銅線である。

プラグの取り付けはハンダ付けで行うが、業者に頼んだ方がいい。プラグのとりつけがまずいとそこでインピーダンスミスマッチが起こり、変な反射が出てくる。業者に頼んでもばらつきがあるので、何本か作って良い物を選んで測定に使うようにする。

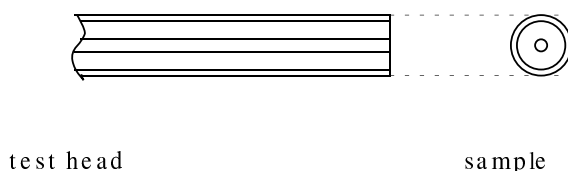


Figure 5.2: 接触型プローブ

試料に接触する部分は平らに磨いて開放端とする (図 5.2)。このプローブをそのまま緩衝液などのイオンを含む溶液中に浸すと腐食してくる。TDR の測定では中心導体に 200 mV の繰り返しパルスを押加し

続けるので中心導体の腐食が起こりやすい。腐食が起こるとプローブの電気長が変化し測定の再現性が悪くなり、またサンプル量が少ない場合は試料に不必要な金属イオンを混入させることになり試料が変質する。これを防ぐために、プローブの先端部 2 cm と断面に金メッキを行った。

まず、メッキを行う部分をエメリーペーパーでよく磨き、アセトンで洗浄した後 2 N の塩酸に 1 分浸して酸化皮膜を除去した。先端部を 2 cm 残してテフロンテープで覆い絶縁した。金ストライクメッキ液（ニュートロネクスストライク、EEJA）にプローブ先端を浸し、SMA コネクタ側には SMAjack-Njack のコネクタを介して中心導体とガルバナスタット（HA-51, HOKUTO DENKO Ltd.）を接続した。対極には 1 cm×2 cm の白金板を用いた。ファンクションジェネレータ（HB-104, HOKUTO DENKO Ltd.）により、 -50 mA/cm^2 の電流を、内部導体には 3 分間、外部導体には 1 分 30 秒間通電した。このときプローブ表面から気泡が発生するので、よく攪拌して気泡を速やかに取り除く必要があった。この操作で、プローブ先端部分は金色の光沢を示すようになった。中心導体の断面が完全に金で覆われていることを実体顕微鏡下で確認した。次に金メッキ液（ニュートロネクス 210、EEJA）を用いて、 -4 mA/cm^2 の電流を外部導体および内部導体に 30 分間通電した。再度、断面に金が一様に析出していることを実体顕微鏡で確認してから測定を行った。

メッキ液の使用条件は、カタログ推奨値では金ストライク液が $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 、金メッキ液が $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ である。しかし、プローブの温度を 40°C 以上にすると、導体と絶縁体の熱膨張率の違いのためにテフロンが先端部分からはみ出してきた。この状態では、中心導体の表面にメッキ液がうまく拡散しないので金の析出が起こりにくくなった。また温度を室温に戻しても元の形に戻らなかった。室温よりも温度を下げて収縮させた場合は、先端を平らに磨いたあとと同じ状態に戻すのは難しい。セミリジド同軸プローブは 15°C から 40°C の範囲で温度を変化させると電気的な特性がヒステリシスを描いて変化する。[41] これらの理由によりメッキは常に室温で行った。

蛋白質水溶液など、導電性の試料の測定を 1 日行ってもプローブ表面の変化は起きなかった。3 日以上使用すると、銀メッキ銅覆鋼線の中心導体では断面が部分的に変色してきた。これは金メッキの下から腐食してきたものと考えられた。誘電体との境界部分が特に腐食してくるということはなかったので、誘電体と導体部分の密着性は良いと思われた。銀メッキ銅線が中心導体の場合は 3 日以上使用しても腐食はみられなかった。

メッキを行う場合、鋼線材料では酸化皮膜が得意やすいのでその下に金を打ち込まなければならない。また本メッキをいきなり行くと、金の析出と同時に表面が腐食してきてうまくいかなかった。特に材料が鋼線の場合は最初に金ストライク液を使用する必要があった。銅の場合は表面の酸化皮膜や汚れを除去しておけば、金ストライク液を使用しなくてもメッキは可能であった。しかし最初に薄く金を析出させておいた方がメッキの結果が良かった。鋼線よりは銅の方がメッキが容易でありはがれにくい。中心導体が銅線のセミリジドケーブルは、外径 2.19 mm 以上のものが入手可能である。

なお使用した金メッキプロセスはシアンを使用しないので危険でない。大量に使用する場合はドラフトが必要だが、少量ならば特別な設備なしに通常の実験操作でメッキが可能である。廃液は金イオンを含む液として処理すればよい。

5.2.2 溶液用同軸セルの作製

SMA jack-Jack のコネクタの片側の中心導体に金製の電極をとりつけたものを同軸型のセルとした（図 5.3）。その際、絶縁体が空気の部分も 50Ω のインピーダンスを持つように電極の直径を定めた。このコネクタ単独ではセルに試料を十分に満たすことができないので、SMA のストレートプラグ（AX-301, CO&AX CO.,Ltd）を接続して外部導体を延長して用いた。試料は、内外導体の間に挿入して測定した。中心導体の長さは 1.0 mm と 2.0 mm の 2 種類とした。

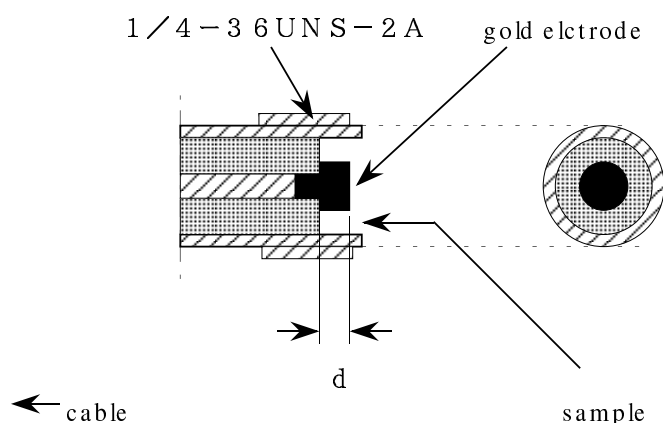


Figure 5.3: 溶液用同軸セル

コネクタの中心部の導体は、細いパイプであるが、完全な円筒形ではなく切れ込みが入っている。金電極をとりつけるときはしっかりと差し込んで、隙間から試料が入らないように気をつける。

コネクタ自身は金メッキされているのでかなり腐食しにくい。腐食してきたら金電極を取り外して新しいコネクタに交換する。

このセルは、5 m の同軸ケーブル (SUCOFLEX141Pe, SHUNNER) にとりつけて使用した。誘電率の計算時には、反射波のベースラインを決める必要があり、そのために反射が起きる前の部分のデータを用いる。時間レンジを長くして低周波の測定を行うときにはサンプリングヘッドからサンプルセルまでの距離をのばしておく必要がある。

10 GHz 付近を取りたいときは接触型サンプルセルで長さ 50 cm 程度、それより少し下をとるときは 1 m、数十 MHz までなら 3 m 程度、それ以下は 5 m にして測定している。テストセットにとりつけた部分の反射が測定範囲に見えないことと、ケーブルそのものの損失が目立たないことのかねあいで決めている。長いケーブルをつないで時間の短い測定をすると、ケーブルのロスにより立ち上がりがいっまでもだらだらと続く。立ち上がりが終わったら信号が平らになっている状態が、ロスが目立たない状態である。

セミリジドケーブルを利用した接触型サンプルセルは、温度変化に弱いので、温度変化の測定の際には絶縁体がガラスや石英ガラスのものを作るか、HP 社から発売されている温度変化用のセルを使用する必要がある。絶縁体がテフロンやダイフロンのは、温度変化によって特性が変わるので注意すること。

5.3 標準試料の誘電率

セルの電気長 γd の決定や未知試料の誘電率の計算には、標準試料の複素誘電率の値が必要である。複素誘電率の値は周波数と温度の関数であり、以下の定数 [42] と計算式により求めた。

standard	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
空気	0	0	0	0	0	0
水	0.40008	87.74	0.0167857	4.88214	-0.0108	-10.790
アセトン	-0.1025	23.3440	-0.001538	1.93128	-3.1268×10^{-14}	3.996×10^{-12}
ベンゼン	-0.002	2.324	0	0	0	0
トルエン	-0.243×10^{-2}	2.43975	0	0	0	0
エタノール	-0.15166	28.2314	-0.006	4.3667	$-3.595091575 \times 10^{-12}$	$2.32936738 \times 10^{-10}$
メタノール	-0.199429	37.7823	-0.022286	6.1238095	-1.11057×10^{-12}	7.950186×10^{-11}

まず、

$$\varepsilon_{\infty} = a_2 \times T + a_3 \quad (10)$$

を計算する。次に、アセトン、ベンゼン、トルエン、エタノール、メタノールについては

$$\varepsilon_0 = a_0 \times T + a_1 \quad (11)$$

$$\tau = a_4 \times T + a_5 \quad (12)$$

を計算する。水の場合は、

$$\varepsilon_0 = 87.740 - 0.40008 \times T + 9.398 \times 10^{-4} \times T^2 - 1.410 \times 10^{-6} \times T^3 \quad (13)$$

$$\tau = 10^{(-0.0108T - 10.790)} \quad (14)$$

となる。 T は温度で、セ氏の数値である。これらのパラメータを用いて、ある周波数 ω での標準試料の誘電率は、

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (15)$$

で求めることができる。

空気の場合は温度・周波数によらず、比誘電率は常に1とする。また、この定数表と計算式は論文等で新しい結果が出た場合はそちらも活用できるように、実際の計算プログラムでは修正を行っている。

5.4 セル定数の決定及び標準試料の選択

サンプルセルの電気長 γd は反射波の測定を行い、

$$\gamma d = \frac{c}{2(\varepsilon_r - 1)V_0} \int_0^{\infty} dt (R_s(t) - R_a(t)) \quad (16)$$

を用いて計算することもできる。ここで c は光速、 V_0 は印加電圧、 ε_r は標準試料の比誘電率、 R_s は標準試料の反射波、 R_a は空気の反射波である。しかしこの方法で求めた γd は正確ではない。そこで、2種類の標準試料の反射波を測定し、式(8)により誘電率のスペクトルを求め、その結果が標準試料と同じになるように γd を決めた。たとえばアセトンとメタノールの組み合わせの場合は次のようになる。まずアセトンを標準試料とし、通常の手順でメタノールの誘電率の測定を行った。計算結果の1 MHzから10 MHzの誘電率の実部が、標準試料の計算式で求めたメタノールの値と同じになるような γd をサンプルセルの電気長として採用する。標準試料の他の組み合わせでも γd を決定することができる。

サンプルセルを溶液に浸して測定する場合は、アセトンとメタノールの組み合わせでできるが、セルを上向きに設置しサンプルを入れる場合はアセトンを使用すると測定中に気泡ができやすく正しい反射波を測定できない。そこで本実験では水を標準としてメタノールを測定し、得られた誘電率から γd を決定することが多かった。この場合、 γd は測定に使える値が出るが、得られたメタノールのスペクトルをフィッティングしようとするとき実部と虚部の緩和強度が異なっていてうまくいかなかった。

標準試料として未知試料とそれほど変わらない誘電率を持つものを選ぶと測定の誤差を少なくできる。すでに述べたように誘電率の計算には時間領域の反射波形の差が必要であるが、これらの波形には測定系

のインピーダンスの不整合による試料の信号の多重反射が含まれている。この不要な反射波形は試料の誘電率によって異なる。標準試料と未知試料の誘電率に大きな差が無ければ、波形の差をとったときにその部分はキャンセルされる。差をとったときに多重反射の信号が残っていると、その影響はフーリエ変換で周波数軸上に拡げられることになり、正確なスペクトルの計算が困難になる。また(8)式のイテレーションの計算をする際にも、初期条件(標準試料の誘電率の値)と、求める誘電率(未知試料)の値の間の差は小さい方が正確に計算できる。

従って、水溶液の測定なら水、他の溶液の測定ならばその溶媒を標準試料として選ばばまず問題なく測定できる。

また、10 GHz 付近を正確に測る場合は、その付近に誘電分散のある試料を使うよりは、セルを空にして空気をリファレンスにする方が再現性よく測定できる。

5.5 直流導電率を持つ試料の測定とその問題点

電解質を含むような溶液をサンプルセルに入れて 200 mV の電圧をかけると、内側と外側の導体間を電流が流れる。そのため反射波形の電圧は 200 mV よりも小さくなる。このような時には、NaCl の水溶液を標準試料に用いる [27]。図(5.4)はその測定例である。

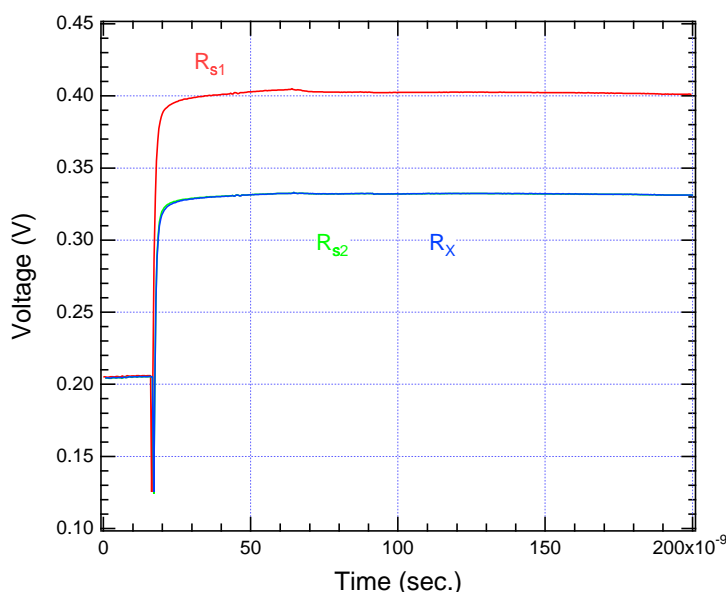


Figure 5.4: 直流導電率を持つ試料の測定例

R_{S1} は導電率を持たない蒸留水の反射波形、 R_x は未知試料の反射波形、 R_{S2} は未知試料と同じ反射波電圧となるように濃度を調整した NaCl の反射波形である。またこの図で R_{S2} と R_x はほとんど同じに見えるが、差をとると緩和を見ることができ、最初の部分(ベースライン)と最後の部分がほぼ同じ電圧であることがわかる(図 5.5)。

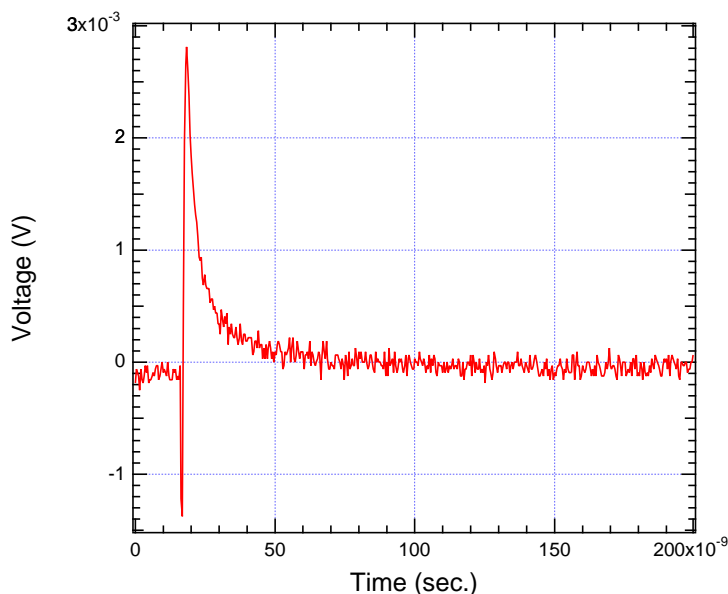


Figure 5.5: 差をとると応答がわかる

この3つの波形を用いて複素誘電率を計算する方法を図5.6に示す。

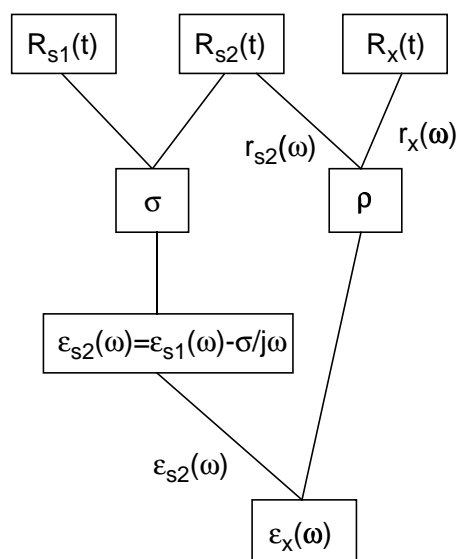


Figure 5.6: 直流導電率のある試料の計算手順

十分時間がたった後（緩和が終わったあと）での R_{S1} と R_{S2} (R_x と等しい) の反射波の電圧の比が試料の直流導電率 (DC) に比例することが知られている。まず R_{S1} と R_{S2} から試料の直流電導率 σ を求める。この σ を用いて、 R_{S1} の測定に用いた標準試料の複素誘電率の虚部を補正する。このとき実部はそのままとする。次に R_{S2} と R_x から、(9) 式で示される ρ を求める。補正した複素誘電率を $\epsilon^*(\omega)$ として使用し、(8)、(9) の計算を行う。なお、再現性よくスペクトルを得るには NaCl 水溶液の濃度を正確に調整し、差のスペクトルの最後の部分がベースラインと一致するようにしなければならない。このとき NaCl 水溶液の電導率が試料の電導率より大きくなるように注意する。補正が毎回同じ程度に行われないと、

誘電率の虚部の低周波領域のデータの再現性が悪くなる。

DC成分が著しく大きくなければこの方法で補正して測定することができる。しかし、DC成分が大きくなりサンプルセルのインピーダンスが $50\ \Omega$ より小さくなると、反射波形は $200\ \text{mV}$ より下に出るようになり測定できない。また反射波形が $200\ \text{mV}$ より上に出ていても、印加した電圧はDCのために電圧降下を起こすので実際に試料中の双極子にかかる電場は小さなものとなり、測定感度は悪くなる。どの程度の塩濃度まで測定できるかは、使用するサンプルセルにより異なる。サンプルに接している電極面積が小さいほど電流が流れにくいので小さなセルを用いると塩濃度の高い試料も測定できる。

この補正方法は非常に便利であるが、すべての試料でうまくいくわけではない。その例を図 5.7 に示す。DC成分を持つ試料の反射波から NaCl 溶液の反射波を差し引いたものである。

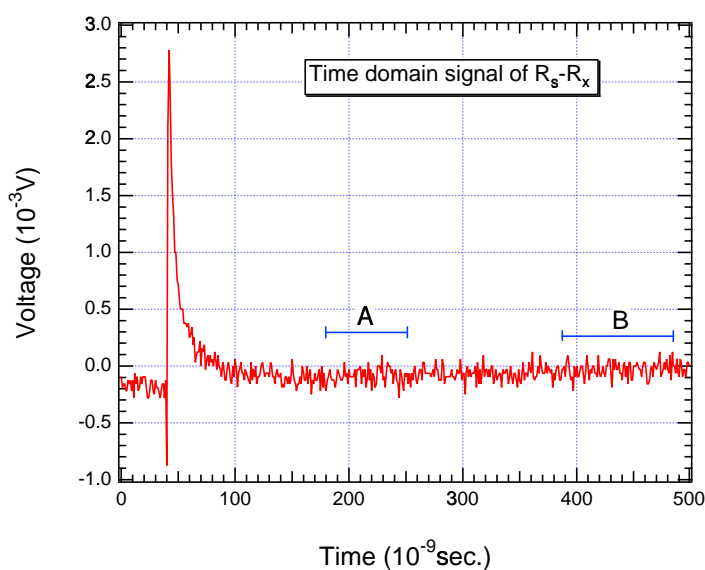


Figure 5.7: DC 補正の失敗例

図 5.7 の A で示したところでほぼ緩和が終わり、その後わずかに増加している (B)。このような波形を用いて (8) の計算をすると、誘電率のスペクトルはあたかも共鳴のような形となる。典型的な緩和の実部は、図 5.8 のように吸収のある所でなめらかに減少し、その後は変化しない。共鳴の場合は現象する前に一旦増加する。

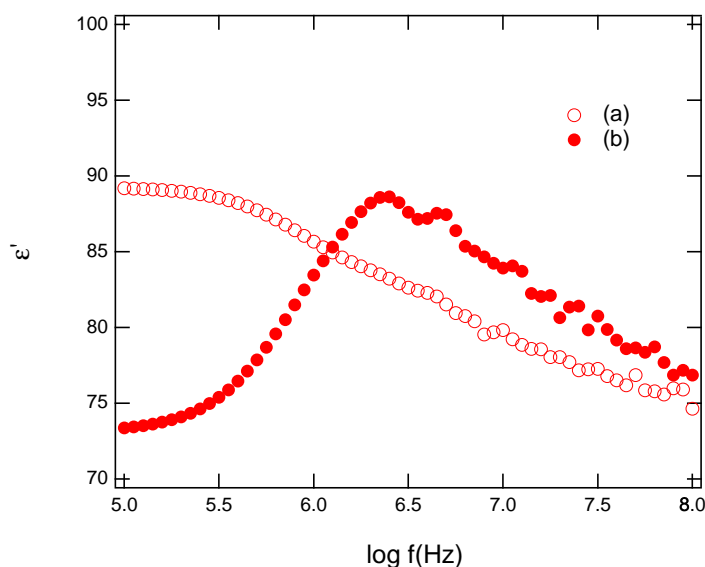


Figure 5.8: 緩和が共鳴のような形になる

DCの補正としてNaCl溶液を用いる際には、試料のDC成分の時間変化とNaCl溶液のDC成分の時間変化を同じと仮定している。この2つが常に同じである保証はどこにもない。DCの原因はサンプルセルと試料溶液の間の電子移動によっている。一般に、金属の電極を用いてイオンの含まれた溶液にステップ電圧を印加すると電流はある時定数で定常値になるが、溶液の粘性や含まれているイオンの種類によって定常値に達するまでの振る舞いが異なっている。電流の時間変化の差は、TDRでは反射波が平坦になるまでの時間変化の差として見える。従って、時定数が異なるDC成分を互いに差し引くと、電流が定常に達するまでの間は誘電緩和が終わっていても信号は平坦にならない。図5.8では共鳴が起きているわけではない。

5.6 試料の量

同軸型のセルを用いた誘電率測定の場合、計算式は試料が同軸セルの開放端の基準面から無限遠方まで埋めていることを仮定していることが多い。現実にはこれは不可能なので、同軸にそって試料の量を増加させていき、これ以上試料を増やしても信号が変わらなくなったら無限遠方まで試料が満たされたとみなす。この際に必要な試料の量はセルの形および試料自身の誘電率の大きさによって変化し、セルの静電容量が大きい場合や試料の誘電率が小さい場合に増加する。

TDRの場合は、サンプルセルの電気長 γd を実験によって求めるので、同軸の途中で試料を入れて絶縁体で隙間無くふたをして測定することも可能である。要は、セルの電気長の決定から未知試料・標準試料の組の測定において、境界条件が同じなら良いのである。

6 誘電緩和のデータ解析

誘電緩和のスペクトルは周波数軸上で広がっていて、誘電率が大きく単一の物質の場合以外ははっきりしたピークを持たないことが多い。このような場合、スペクトルの量的な評価は、次のような実験式を用いてフィッティングを行い、そのパラメータの変化を見ることで行う場合が多い。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_i}{(1 + (j\omega\tau_i)^{\beta_i})^{\alpha_i}} \quad (17)$$

ここで、 ε_∞ はイオン分極および電子分極の項、 $\Delta\varepsilon_i$ は緩和強度、 τ_i は緩和時間、 α_i は高周波への非対称な緩和時間の分布の程度、 β_i は対称な緩和時間の分布の程度を表す。 α と β は、0 と 1 の間の値をとり、値が小さくなるほどスペクトルが拡がりを持つようになる。 n はある周波数範囲に存在するスペクトルの個数である。（ α 、 β ではなく $1 - \alpha$ 、 $1 - \beta$ で書かれる場合もある）

$\alpha = \beta \equiv 1$ のときを Debye 型、 $\alpha \equiv 1$ のときを Cole-Cole 型、 $\beta \equiv 1$ のときを Davidson-Cole 型、 $\alpha \neq 1$ 、 $\beta \neq 1$ の一般的な場合を Havriliak-Negami 型と呼ぶ。多くの場合、誘電緩和スペクトルはこれらの式の重ね合わせとして表すことができる。

Debye 型のスペクトルが最もはっきりしたピークを示すが、それでもなだらかに拡がっているため、周波数軸上でのピークの位置が少しだけ異なった Debye 型の緩和が 2 つ存在する場合、1 つの Cole-Cole 型の緩和と区別できない。したがって n をむやみに大きくしてもフィッティングの結果は無意味なものとなるだけである。

α と β は Debye の式に緩和時間の分布を導入した実験式であり、分布がこのような形で書けるといふモデルがあるわけではない。それでも多くの実験結果を定性的によく説明することと、解析的に書けていることから、広く利用されている。

これ以外に、Korlrausch-Williams-Watts(KWW) 関数が使われることもある。これは、時間領域で分極の応答が

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau)^{\beta_{KWW}} \quad (18)$$

の形に書けるといふものである。ただし、 $0 < \beta_{KWW} \leq 1$ である。指数関数を引き延ばしたような形をしているので、stretched exponential ともいう。時間領域は簡単な形をしているが、複素誘電率の周波数領域の形になおすと解析的に書けず、これでフィッティングの解析をするのは Havriliak-Negami 式を使うよりは計算が大変である。方法については別に説明する。

ともかく、これで緩和強度や緩和時間が出るので、活性化エネルギーを考えたり、その他の定性的な解釈を行ったりする。

7 測定方法の選択について

同軸ケーブルを用いた誘電率の測定は、まず周波数領域の測定でおこなわれた。しかし最近では時間領域の測定装置の性能が上がったため、どちらの方法をとっても感度に差はない。時間領域の測定の方が 1 台の装置で測定可能な周波数範囲が広く、測定系のインピーダンスの不整合も同時に直接観測することができるので、ケーブルの長さを変えるなどして測定に不都合な反射を取り除くことができる。フーリエ変換の際に周波数の対数を等間隔にするようにすれば、望むスペクトルを得ることができる。同軸ケーブルが使用できる範囲の誘電スペクトルの測定に限れば時間領域の測定を行う方が有利である。

ミリ波帯の測定は、TDR でできる装置はまだない。ネットワークアナライザで利用できるものがあるのでカタログを見ていただきたい。

TDR の場合は、1 つのスペクトルを得るのに矩形波のパルスを繰り返し試料に加える。パルスが当たった瞬間は誘電分極に関係する応答が観測できるが、その後もずっと電圧がかかりっぱなしになるため、電気化学反応がからんでくるような試料には不適である。ネットワークアナライザなら、入力が正弦波なので、周波数が高ければ、電極表面で電気化学反応が進む前に電圧の方向が変わるため反応が進まず、それなりに誘電率が測定できることがある。

なお、装置は Hewlett-Packard 社のものをおすすめする。一度、某国産機を使ったがひどいもので、校正して 10 分たたない間に高周波の信号が乱れてきた。Hewlett-Packard 社のネットワークアナライザは、校正し連続運転してデータを記録したあと、翌朝見ると（部屋のエアコンを止めたため）さすがに波形が乱れていたが、そのまま連続運転しながらエアコンを入れてしばらくすると、前日の波形を再現した。安定性において、信頼できるのは Hewlett-Packard の製品だと思う。ただしこの会社はなかなか値引きしてくれないが。

References

- [1] Leon van Hove "Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles" *Physical Review* **95** 1(1954) 249.
- [2] Bottcher, C. J. F. and Bordewijk, P., *Theory of electric polarization vol II.*, Elsevier (1978)
- [3] Mohammed Nurul Afsar, James R. Birch and R. N. Clarke "The Measurement of the Properties of Materials" *PROC. IEEE* **74** 1(1986) 18
- [4] Steven C. Olson and Magdy F. Iskander "A New In Situ Procedure for Measuring the Dielectric Properties of Low Permittivity" *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **IM-35** 1(1986) 2
- [5] Devendra K. Mirsa "In Situ Electric Probe Method for Determining the Dielectric Properties of Materials" *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **37** 1(1988) 157
- [6] Katie F. Staebell and Devendra Mirsa "An Experimental Technique for In Vivo Permittivity Measurement of Materials at Microwave" *IEEE Trans. Microwave Theor. Tech.* **38** 38(1990) 337
- [7] Yan-Zhen Wei and S. Sridhar "Dielectric spectroscopy up to 20 GHz of LiCl/H₂O solutions" *J. Chem. Phys.* **92** 2(1990) 923
- [8] J. Jazdyn and G. Czechowski "Dielectric Studies of nematic-smectic A-reentrant nematic transition in the (OCB/ & OCB mixtures" *Liquid Crystal* **4** 2(1989)157
- [9] T. K. Bose, R. Chahine, M. Merabat, and J. Thoen "Dielectric study of the liquid crystal compound octylcyanobiphenyl(8CB) using time domain spectroscopy" *J. Physique* **45** (1984)1329
- [10] R. Nozaki and T. K. Bose "Broadband Complex Permittivity Measurements by Time-Domain Spectroscopy" *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **39** 6(1990)945
- [11] R. Chahine and T. K. Bose "Measurement of Small Dielectric Loss by Time Domain Spectrometry: Application to Water /Oil Emulsions" *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **IM-32** 2(1983)360
- [12] R. H. Cole, G. Delbos, and P. W. IV "Study of Dielectric Properties of Water/Oil and Oil/Water Microemulsions by Time Domain and Resonance Cavity Methods" *J. Phys. Chem.* **89** (1985)3338
- [13] R. H. Cole, J. G. Berberian, S. Mashimo, G. Chryssikos, A. Burns, and E. Tombari "Time domain reflection methods for dielectric measurements to 10 GHz" *J. Appl. Phys.* **66** 2(1989)793

-
- [14] U. Karrtze, M. Schafer, and R. Pottel "The Complex Dielectric Spectrum of Aqueous Methanol and Isopropanol Solutions" *Z. Phys. Chem.* **165** (1989)103
- [15] C. H. Durney "Electromagnetic Dosimetry for Models of Humans and animals:A Review of Theoretical and Numerical Techniques" *PROCEEDINGS OF THE IEEE* **68** 1(1980)33
- [16] R. D. Stoy, K. R. Foster, and H. p. Schwan "Dielectric properties of mammalian tissues from 0.1 to 100 MHz: a summary of recent data" *Phys. Med. Biol.* **27** 4(1982)501
- [17] R. Pethig "Dielectric Properties of Biological Materials: Biophysical and Medical Applications" *IEEE Trans. Electr. Ins.* **EI-19** 5(1984)453
- [18] H. P. Schwan and K. R. Forster "RF-Field Interactions with Biological Systems:Electrical Properties and Biophysical Mechanisms" *PROCEEDINGS OF THE IEEE* **68** 1(1980)104
- [19] B. Bianco, G. P. Drago, M. Marchesi, C. Martini, G. S. Mela, and S. Ridella "Measurements of Complex Dielectric Constant of Human Sera and Erythrocytes" *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **IM-28** 4(1979)290
- [20] S. S. Stuchly, A. Kraszewski, and M. A. Stuchly "Uncertainties in Radiofrequency Dielectric Measurements of Biological Substances" *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **IM-36** 1(1987)67
- [21] K. Asami, Y. Takahashi, and S. Takashima "Dielectric properties of mouse lymphocytes and erythrocytes" *Biochim. Biophys. Acta* **1010** (1989)49
- [22] Y. Wei and S. Sridhar "BIOLOGICAL APPLICATIONS OF A TECHNIQUE FOR BROAD-BAND COMPLEX PERMITTIVITY MEASUREMENTS" *IEEE MTT-S* **3** (1992)1271
- [23] E. C. Burdette, P. G. Friederich, R. L. Seaman, and L. E. Larsen "In Situ Permittivity of Canine Brain: Regional Variations and Postmortem Changes" *IEEE Trans. Microwave Theor. Tech.* **MTT-34** 1(1986)38
- [24] K. Imamatsu, R. Nozaki, S. Yagihara, and S. Mashimo "Evaluation of dielectric relaxation spectrum of phospholipid in solution by time domain reflectometry" *J. Chem. Phys.* **84** 11(1986)6511
- [25] N. SHINYASHIKI, N. ASAKA, S. MASHIMO, S. YAGIHARA, and N. SASAKI "Microwave Dielectric Study on Hydration of Moist Collagen" *Biopolymers* **29** (1990)1185
- [26] S. TAKASHIMA, G. GABRIEL, R. J. SHEPPARD, and E. H. GRANT "DIELECTRIC BEHAVIOR OF DNA SOLUTION AT RADIO AND MICROWAVE FREQUENCIES(AT 20 °C)" *Biophys. J.* **46** (1984)29
- [27] S. Mashimo, T. Umehara, S. Kuwabara, and S. Yagihara "Dielectric Study on Dynamics and Structure of Water Bound to DNA Using a Frequency Range 107-1010Hz" *J. Phys. Chem.* **93** 12(1989)4963
- [28] S. Kuwabara, T. Umehara, S. Mashimo, and S. Yagihara "Dynamics and Structure of Water Bound to DNA" *J. Phys. Chem.* **92** 17(1988)4839
- [29] T. Umehara, S. Kuwabara, S. Mashimo, and S. Yagihara "Dielectric Study on Hydration of B-, A-, and Z-DNA" *Biopolymers* **30** (1990)649

-
- [30] N. Miura, N. Asaka, N. Shinyashiki, and S. Mashimo "Microwave Dielectric Study on Bound Water of Globule Proteins in Aqueous Solution" *Biopolymers* **34** (1994)357
- [31] E. H. GRANT and G. P. SOUTH "DIELECTRIC RELAXATION OF PROTEINS IN AQUEOUS SOLUTIONS" *Adv. Mol. Rel. Proc.* **3** (1972)355
- [32] M. Kent and W. Meyer "Complex permittivity spectra of protein powders as a function of temperature and hydration" *J. Phys.D: Appl. Phys.* **17** (1984)1687
- [33] Andrzej Kraszewski, *Microwave aquametry : electromagnetic wave interaction with water-containing materials*, TAB-IEEE Press book series(1996)
- [34] Stephen Havriliak, Jr. and Stephen James Havriliak, *Dielectric and mechanical relaxation in materials : analysis, interpretation, and application to polymers*, Hanser Publishers(1997)
- [35] R. Richert and A. Blumen, *Disorder Effects on Relaxational Processes Glasses, Polymers, Proteins* (Springer-Verlag, New York, 1994).
- [36] Y.-Z. Wei and S. Sridhar "Radiation-Corrected Open-Ended Coax Line Technique for Dielectric Measurements of Liquids up to 20 GHz" *IEEE Trans. Microwave Theor. Tech.* **39** 3(1991)526.
- [37] K. R. Foster, B. R. Epstein, and M. A. Gealt ""RESONANCES" IN THE DIELECTRIC ABSORPTION OF DNA?" *Biophys. J.* **52** (1987)421.
- [38] J. M. Anderson, C. L. Sibbald, and S. S. Stuchly "Dielectric Measurements Using a Rational Function Model" *IEEE Trans. Microwave Theor. Tech.* **42** 2(1994)199.
- [39] T. W. Athey, M. A. Stuchly, and S. S. Stuchly "Measurement of Radio Frequency Permittivity of Biological Tissues with an Open-Ended Coaxial Line: Part I" *IEEE Trans. Microwave Theor. Tech.* **MTT-30** 1(1982)82.
- [40] M. A. Stuchly, T. W. Athey, G. M. Samaras, and G. E. Taylor "Measurement of Radio Frequency Permittivity of Biological Tissues with an Open-Ended Coaxial Line: Part II-Experimental Results" *IEEE Trans. Microwave Theor. Tech.* **MTT-30** 1(1982)87.
- [41] B. G. Colpitts "Temperature Sensitivity of Coaxial Probe Complex Permittivity Measurements:Experimental Approach" *IEEE Trans. Microwave Theor. Tech.* **41** 2(1993)229.
- [42] F. Backley and A. A. Maryott "Tables of Dielectric Dispersion Data for Pure Liquids and Dilute Solutions" *National Bureau of Standards Circular 589* November 1(1958)1.