



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL

UNIDAD MONTERREY

La constante dieléctrica del agua para bajas frecuencias

Tesis que presenta

Abril Adriana Angulo Sherman

para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias en Ingeniería y Física Biomédicas

Directora de tesis : Dra. Hilda Josefina Mercado Uribe

Índice general

Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Propiedades dieléctricas de la molécula de agua	4
2.1. Introducción	4
2.2. El capacitor de placas paralelas	4
2.3. Capacitor cilíndrico	7
2.4. Descripción de un material dieléctrico de acuerdo con Debye	8
2.5. Espectroscopia dieléctrica	10
2.6. La molécula del agua	12
2.7. El punto isobéstico y la temperatura de cruce	18
Capítulo 3. Medición de la constante dieléctrica del agua	20
3.1. Introducción	20
3.2. Arreglo experimental	20
3.3. Proceso de medición	22
Capítulo 4. Resultados	25
4.1. Introducción	25
4.2. La constante dieléctrica del agua en función de la frecuencia y la temperatura	25
Capítulo 5. Discusión y conclusiones	32
5.1. Discusión	32
5.2. Conclusiones	37

5.3. Perspectivas	37
Capítulo 6. Bibliografía	38

Agradecimientos

A mis papás y hermana, por ser un ejemplo de vida e inspiración, por su apoyo y motivación necesarios e incondicionales.

A la Dra. Hilda Mercado Uribe por la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por su asesoría constante, paciencia y disposición en todo momento para llevar a cabo esta tesis.

Al Sr. Jorge Saldaña por la meticulosa construcción de los dispositivos utilizados a lo largo de este proyecto.

Al Dr. Carlos Ruiz Suárez por constantemente enriquecer con sus sugerencias a este trabajo.

Al Dr. Jesús Rodríguez González y al Dr. Daniel Sánchez Herrera por sus valiosas observaciones en la revisión de la tesis.

A Marco por su amistad y apoyo.

A la Unidad Monterrey del CINVESTAV, a todo su personal, profesores y compañeros, por permitirme crecer académicamente.

Al CONACyT por el respaldo para realizar mis estudios de maestría.

Resumen

El agua es la sustancia más abundante en la tierra, y es fundamental para la vida. Sus propiedades estructurales y dinámicas garantizan la diversidad de procesos biológicos conocidos hasta ahora. A pesar de que ha sido un tema recurrente y relevante, aún tenemos mucho que entender acerca de la participación del agua en las funciones de las biomoléculas. La técnica de espectroscopia dieléctrica y la teoría de Debye han contribuido significativamente en la comprensión de las propiedades del agua en diferentes condiciones. Pueden encontrarse en la literatura un gran número de trabajos indicando que la constante dieléctrica del agua no cambia por debajo de 10^8 Hz (por ejemplo, su valor a $20\text{ }^\circ\text{C}$ es 80). Este número es crucial para explicar la solubilidad en agua de las sales y los principios del funcionamiento celular. En este trabajo retomamos el tema encontrando que la afirmación de que la constante dieléctrica es invariable a frecuencias bajas, puede estar equivocada. Se construyó un capacitor cilíndrico para medir la constante dieléctrica del agua usando la técnica de espectroscopia dieléctrica en la región de frecuencias de $10^2 - 10^6$ Hz, variando la temperatura entre 26 y $40\text{ }^\circ\text{C}$. Nuestros resultados muestran que la constante dieléctrica varía en función de la frecuencia decayendo rápidamente entre $10^2 - 10^3$ Hz y conservándose aproximadamente estable entre $10^4 - 10^6$ Hz. La constante dieléctrica aumenta con la temperatura de 10^2 a 10^3 Hz y decrece en la región de $10^4 - 10^6$ Hz, conforme la temperatura incrementa. Este comportamiento es atribuido a dos procesos dieléctricos que son dominantes dependiendo de la región de frecuencias medida: procesos iónicos (de $10^2 - 10^3$ Hz) y procesos dipolares (de $10^4 - 10^6$ Hz). Encontramos que en la frecuencia de 2.96 ± 0.17 kHz la constante dieléctrica del agua invierte su dependencia en función de la temperatura, presentándose un punto de cruce al que hemos llamado punto isopermitivo. La existencia de este punto indica un balance entre ambos procesos.

Abstract

Water, the more abundant substance in Earth, is fundamental for life. Their structural and dynamical properties guarantee the diversity of biological processes known nowadays. Although it has been a recurrent and relevant topic, we still have much to understand about the participation of water in biomolecular functions. The dielectric spectroscopy technique and Debye's theory have contributed extensively in the comprehension of the properties of water under different conditions. In the scientific literature one can find a great number of reports stating that below 10^8 Hz, the dielectric constant of water is always the same (for example, its value at 20 °C is 80). This number is crucial to explain salt solubility in water and the origin of cell functioning. In this work we revisited this theme and found that the claim the dielectric constant does not change at low frequencies may not be true. A cylindrical capacitor was constructed to measure the dielectric constant using dielectric spectroscopy in the frequency region 10^2 - 10^6 Hz, in a range of temperatures from 26 to 40 °C. Our results show that the dielectric constant varies with frequency; it falls quickly between 10^2 - 10^3 Hz and remains approximately steady between 10^4 - 10^6 Hz. The dielectric constant increases with temperature from 10^2 to 10^3 Hz, and decreases in the region of 10^4 - 10^6 Hz as the temperature increases. This behaviour is attributed to two dielectric processes which are dominant depending on the measuring frequency region: ionic processes (10^2 - 10^3 Hz) and dipolar processes (10^4 - 10^6 Hz). We found the dielectric constant switch its temperature dependence in the frequency 2.96 ± 0.17 kHz, showing a crossover point which we have called it isopermittive point. The existence of this point indicates a balance between these two processes.

Capítulo 1

Introducción

El agua es una sustancia de gran relevancia debido a que posee propiedades únicas, conferidas por la distribución de cargas de los átomos que conforman sus moléculas (dos de hidrógeno unidos covalentemente a uno de oxígeno) [1]. Además, a temperatura ambiente las moléculas de agua continuamente se están disociando en pares iónicos y eventualmente se vuelven a reconstituir [2]. Sus propiedades estructurales e interacciones dinámicas brindan estabilidad y flexibilidad a las biomoléculas, permitiendo que sucedan los procesos indispensables para la vida, como el plegamiento de proteínas, el transporte de cargas y las interacciones entre biomoléculas [3 - 5].

A pesar de que el agua ha sido un tema recurrente y relevante desde el siglo pasado, es mucho lo que queda por entender respecto a cómo se llevan a cabo sus interacciones, sobre todo con otras partículas más complejas; considerando su sensibilidad a factores como la temperatura o la presencia de un campo eléctrico. Para ello, la espectroscopia dieléctrica y la teoría de Debye han contribuido sustancialmente [6]. Esta técnica permite medir el cambio de una variable dieléctrica en función de la frecuencia con la que cambia la dirección del campo eléctrico aplicado (utilizando generalmente un arreglo capacitivo de placas paralelas), y en ocasiones, de algún otro parámetro, como puede ser la temperatura.

Cuando un dieléctrico es colocado en un capacitor sin cambiar la carga en los electrodos, la capacitancia se incrementa debido a que la diferencia de potencial disminuye, y por lo tanto, el campo eléctrico. Esto ocurre porque se induce un nuevo campo que compensa parcialmente al campo externo, como resultado de un proceso conocido como polarización.

Cualquier variación en una propiedad dieléctrica puede ser calculada a partir de cam-

bios en la capacitancia. De acuerdo con la teoría de Debye, éstos dependen de la región de frecuencias donde suceden, estando asociados a procesos dieléctricos diferentes, como la migración iónica, la orientación de momentos dipolares moleculares, la influencia en la longitud de enlaces en una molécula o bien, cambios en la distribución de carga en un átomo. Todos los anteriores se presentan respectivamente en ese orden conforme la frecuencia aumenta [6].

Existe una vasta bibliografía de estudios realizados sobre las propiedades dieléctricas del agua utilizando la técnica de espectroscopia dieléctrica [7]. En lo que respecta a la medición de la constante dieléctrica, todos los estudios se han llevado a cabo en la región de frecuencias donde la migración iónica no es detectable (10^8 a 10^{14} Hz), y el valor de esta constante en función de la temperatura ha sido extrapolado para otras regiones de frecuencias [8]; en otras palabras, se considera que la constante dieléctrica no varía en frecuencias menores a 10^8 Hz, y es bastante común utilizar siempre el valor de 80 (medido a 20°C) en estudios de sustancias donde el agua se usa como referencia. Sólo recientemente dio inició la investigación por espectroscopia dieléctrica para el agua en frecuencias inferiores a 10^8 Hz [4, 9], obteniendo más información de la permitividad dieléctrica compleja, que permite entender un poco más la dinámica del agua. Nosotros consideramos que los fenómenos dieléctricos que se presentan en esta región de frecuencias pueden afectar el valor de la constante dieléctrica del agua.

El objetivo de esta tesis consistió en medir la constante dieléctrica del agua en la región de frecuencias de 10^2 a 10^6 Hz en un rango de temperaturas entre 26 y 40°C .

En el capítulo 2 se presentan los conceptos fundamentales relacionados con el estudio de las propiedades dieléctricas de un medio utilizando la técnica de espectroscopia dieléctrica, así como la interpretación de lo que sucede en el mismo de acuerdo con la teoría de Debye. Se explican los diferentes modelos que actualmente se usan para describir las interacciones entre las moléculas de agua, y sus cambios cuando están presentes partículas cargadas.

En el capítulo 3 se describe el arreglo experimental utilizado en este trabajo para el estudio de las propiedades dieléctricas del agua usando la técnica previamente mencionada, aunado a una breve descripción de las condiciones experimentales bajo las cuales se realizan estas mediciones. Cabe mencionar que la geometría del capacitor que se construyó, es cilíndrica, a diferencia del resto de los trabajos realizados hasta la fecha, donde se usa un capacitor de placas paralelas.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos, los cuales son discutidos posteriormente en el capítulo 5. Los resultados se muestran por separado en 3 regiones de frecuencia,

de acuerdo con las diferencias en el comportamiento de la constante dieléctrica. Cabe señalar que en la zona de frecuencias intermedias ($10^3 - 10^4$ Hz), se encontró un comportamiento inesperado, localizado aproximadamente en 3 kHz, cuya interpretación y análisis, se presenta en el capítulo 5. Esta frecuencia donde sucede un punto de cruce (al que se denominó aquí como punto isopermitivo), se analiza desde el punto de vista en el que se discuten puntos isobéticos en el agua encontrados por espectroscopia Raman [10, 11].

Capítulo 2

Propiedades dieléctricas de la molécula de agua

2.1. Introducción

El agua es un compuesto fundamental para la vida, está involucrada en todos los procesos biológicos, por lo que es imposible pensar en el estudio de los mismos sin considerar la presencia e interacciones con el agua. Como parte de este interés se han estudiado las propiedades dieléctricas del agua utilizando una gran variedad de técnicas experimentales que requieren de un arreglo capacitivo en el cual se encuentra inmersa el agua. Entre estas técnicas destaca la espectroscopia dieléctrica. En este capítulo se presentan los conceptos fundamentales relacionados con la capacitancia y los diferentes sucesos que suceden en un material, de acuerdo con la teoría de Debye, al utilizar la espectroscopia dieléctrica. Ahondando en particular en los fenómenos que ocurren entre las moléculas de agua, y las interacciones del agua con partículas cargadas.

2.2. El capacitor de placas paralelas

Un capacitor de placas paralelas está formado por dos placas metálicas sobre las que se aplica una diferencia de potencial, ΔV . Las superficies se encuentran cargadas en igual magnitud con cargas opuestas ($+Q$, $-Q$) como se muestra en la figura 2.1.

Al existir una diferencia de potencial ΔV entre las placas, se induce un campo eléctrico \vec{E} . Las líneas de campo atraviesan el espacio desde $+Q$ a $-Q$ (así como en el caso de una partícula cargada el campo se propaga de manera radial). El campo total \vec{E} que existe entre

las placas, es el resultante de la sumatoria de la contribución de los campos de cada una de las cargas en cada placa. Debido a la geometría de las superficies cargadas, las líneas del campo total siguen una trayectoria perpendicular a las placas, entre ellas, mientras que en los bordes siguen una trayectoria curva, a esto se le conoce como el efecto de bordes. Lo anterior se relaciona en gran medida con el área de las placas, A , y la distancia que las separa, d . Cuando A es muy grande comparada con d ($A \gg d$), el efecto de los bordes es despreciable, y se considera que el campo es constante, a esto se le llama caso ideal [12].

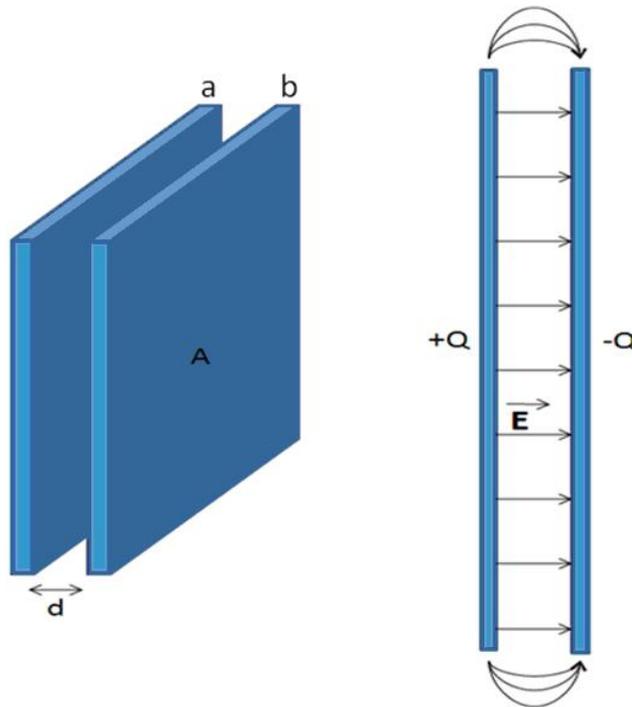


Figura 2.1. Capacitor de placas paralelas y líneas de campo eléctrico que se forman entre las placas.

Considerando el capacitor con esta geometría, se puede calcular la diferencia de potencial ΔV asociada con el campo \vec{E} usando la ley de Gauss:

$$\Delta V = - \int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{l} \quad (2.1)$$

donde el potencial se calcula integrando el campo eléctrico a lo largo de la distancia que separa a las placas. Por convención, esta integral se realiza de cátodo a ánodo (desde $-Q$ a $+Q$), por lo que el signo negativo permite que la integral se calcule en dirección de las líneas de campo.

Como en el caso ideal, el campo eléctrico es constante y paralelo a la distancia que separa a las placas, y la ecuación 2.1 se reescribe como:

$$\Delta V = -E \int_a^b dl \quad (2.2)$$

El campo puede expresarse en función de la densidad de carga superficial de las placas σ , y posteriormente en función de la carga en la superficie Q , de la siguiente manera:

$$E = \frac{\sigma}{k'\epsilon_0} = \frac{Q}{Ak'\epsilon_0} \quad (2.3)$$

donde $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m es una constante conocida como permitividad eléctrica del vacío y k' es la constante dieléctrica, valor que es característico del material que se encuentra entre las placas y cuya magnitud es proporcional a la polarizabilidad del mismo [12].

Sustituyendo el campo en función de Q y resolviendo la integral en la expresión 2.2, se obtiene que:

$$\Delta V = \frac{Qd}{Ak'\epsilon_0} \quad (2.4)$$

Por otra parte, la razón entre la carga almacenada y la diferencia de potencial entre las placas, es conocida como la capacitancia [12]:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (2.5)$$

Si la carga se mantiene constante y en la región entre las placas se introduce un material dieléctrico, la capacitancia se incrementa, esto quiere decir que la diferencia de potencial eléctrico ΔV es menor, lo que implica que el campo eléctrico \vec{E} también lo es. Pero si la carga sobre las placas no cambia, el campo producido tampoco. Por lo tanto, existe un mecanismo que produce otro campo (inducido) que compensa parcialmente el campo de las cargas sobre las placas, de tal forma que el campo neto resultante es menor. Este mecanismo se conoce como polarización, y se retomará más adelante.

Al sustituir la ecuación 2.4 en la 2.5 se obtiene que para el arreglo de placas paralelas:

$$C = \frac{k' \varepsilon_0 A}{d} \quad (2.6)$$

En la expresión anterior se aprecia que la capacitancia depende de las dimensiones de los electrodos y la constante dieléctrica del material. Esta fórmula puede ser utilizada para encontrar la constante dieléctrica de un material a partir de la capacitancia C_0 obtenida cuando no existe material entre las placas:

$$k' = \frac{C}{C_0} \quad (2.7)$$

La constante dieléctrica de un material define el grado de polarización del mismo cuando sobre él se aplica un campo eléctrico. Volveremos más adelante a este tema.

2.3. Capacitor cilíndrico

Un capacitor cilíndrico, como el que se observa en la figura 2.2, está constituido por dos electrodos de longitud L , cuyas superficies cilíndricas están cargadas en igual magnitud con cargas opuestas ($+Q$, $-Q$), y se encuentran separadas por una distancia igual a la diferencia de sus radios ($b - a$). Para obtener la capacitancia en un arreglo de geometría cilíndrica, se sigue el mismo procedimiento que para el capacitor de placas paralelas. El caso ideal en esta geometría sucede cuando la altura L , es muy grande y la distancia que separa a los electrodos ($b - a$), es pequeña ($L \gg (b - a)$) [1].

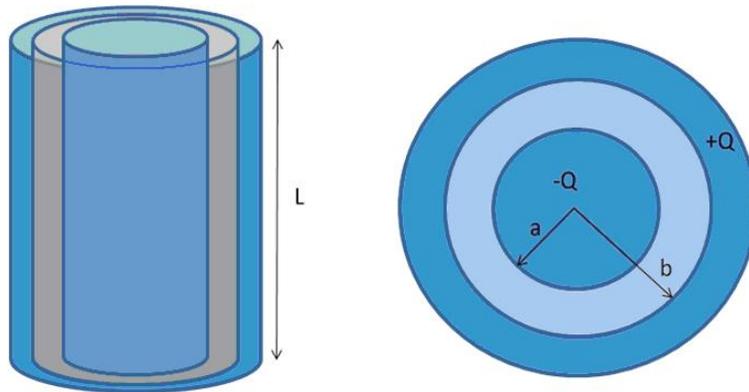


Figura 2.2. Capacitor cilíndrico, vista longitudinal y superior.

En este caso el efecto de los bordes es despreciado y el campo eléctrico es constante. De

acuerdo con la densidad de carga superficial de esta geometría, el campo eléctrico en función de la carga tiene la forma [12]:

$$E = \frac{\sigma}{k'\epsilon_0} = \frac{Q}{2\pi Lrk'\epsilon_0} \quad (2.8)$$

donde r es cualquier radio entre las circunferencias de las superficies cilíndricas de los electrodos.

Al resolver la ecuación de Gauss con este campo en geometría cilíndrica, se obtiene que la diferencia de potencial está dada por la expresión:

$$\Delta V = \frac{Q \ln \frac{b}{a}}{2\pi Lk'\epsilon_0} \quad (2.9)$$

Sustituyendo la ecuación 2.9 en la ecuación general 2.5 se concluye que para el capacitor cilíndrico la capacitancia se escribe como [12]:

$$C = \frac{2\pi k'\epsilon_0 L}{\ln \frac{b}{a}} \quad (2.10)$$

En este caso se puede ver que la capacitancia es proporcional a la longitud de los electrodos, e inversamente proporcional al logaritmo natural de la relación de los radios. Además, también es proporcional a la constante dieléctrica del material que se encuentre entre los electrodos, por lo que la misma puede calcularse a partir de la capacitancia medida cuando el capacitor está vacío, como lo indica la ecuación 2.7.

2.4. Descripción de un material dieléctrico de acuerdo con Debye

Como se mencionó anteriormente, cuando un material es colocado entre las placas de un capacitor y se aplica una diferencia de potencial entre ellas, el campo eléctrico asociado induce fenómenos dieléctricos en el material. De acuerdo con Debye, uno puede imaginar que un dieléctrico está conformado por partículas esféricas que tienen un momento dipolar característico asociado a ellas.

En ciertos materiales, los momentos dipolares se encuentran orientados de manera aleato-

ria, y al sumarlos dan como resultado un momento total igual a cero. Cuando las partículas del dieléctrico se ven perturbadas por algún factor de estrés, como la temperatura o la presencia de un campo eléctrico, la orientación de los momentos dipolares cambia. Por ejemplo, en el caso del dieléctrico colocado entre dos placas paralelas, el campo eléctrico debido al potencial aplicado \vec{E} , hará que los momentos dipolares cambien de dirección paulatinamente hasta quedar completamente orientados con éste, y el momento del material será diferente de cero. Al orientarse con \vec{E} , los momentos dipolares promueven que una mayor cantidad de dipolos se orienten en la misma dirección, lo que contribuye al desplazamiento eléctrico \vec{D} . Esta contribución debida a la polarización del material recibe el nombre de campo inducido, y se representa por \vec{P} en la ecuación 2.11

$$\vec{D} = k' \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.11)$$

Cuando el campo deja de ser aplicado, los momentos dipolares recuperan poco a poco su orientación inicial, regresando al material a su condición original donde el momento total vale cero, un evento denominado proceso de relajación. El periodo de tiempo que un momento dipolar tarda en regresar a su posición es llamado tiempo de relajación, τ , y es característico del proceso de relajación.

La magnitud de \vec{P} está fuertemente relacionada con el tiempo en el cual \vec{E} se encuentra apuntando en una dirección determinada, pues conforme mayor sea el lapso, mayor será la cantidad de momentos dipolares orientados completamente con el campo. Como la constante dieléctrica de un material indica su capacidad para polarizarse en presencia de \vec{E} , puede concluirse que la magnitud de k' dependerá de la frecuencia ω con la que cambia de dirección el campo aplicado. Debe asociar el fenómeno de la polarización en el material al concepto de dispersión dieléctrica, expresada como:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.12)$$

indicando la relación entre la energía disipada por ciclo $\varepsilon''(\omega)$, también conocida como factor de disipación dieléctrica relativa; y la energía de cada ciclo $\varepsilon'(\omega)$, llamada generalmente permitividad relativa, que es el producto de k' y ε_0 . δ es el incremento en la fase que se observa en el desplazamiento eléctrico cuando éste es representado en su forma trigonométrica:

$$\vec{D} = \vec{D} \cos(\omega t - \delta) \quad (2.13)$$

donde t es el tiempo transcurrido desde que el campo comenzó a ser aplicado. Es importante señalar que la orientación de los momentos dipolares no se da en forma instantánea y δ simboliza el retraso de éstos a orientarse completamente con el campo. Este retraso es más significativo en frecuencias grandes, porque al ser menor el periodo que \vec{E} apunta en una misma dirección, también es menor la cantidad de momentos dipolares orientados por completo.

El factor de disipación dieléctrica y la permitividad relativa constituyen la permitividad relativa compleja:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.14)$$

Para el caso de la dispersión de Debye, la permitividad relativa compleja y sus componentes se expresan mediante las ecuaciones:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.15)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.16)$$

$$\varepsilon'' = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \omega\tau \quad (2.17)$$

donde ε_∞ es la permitividad instantánea del material medida cuando $\omega \rightarrow \infty$, ε_s es la permitividad estática medida cuando $\omega \rightarrow 0$, y $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ es la permitividad debida a la contribución de los momentos dipolares [6].

2.5. Espectroscopia dieléctrica

El estudio de la variación de alguna propiedad dieléctrica de un material en función de la frecuencia con la que cambia la dirección de un campo aplicado, es conocido como espectroscopia dieléctrica [6]. La técnica es utilizada desde 1940 para el análisis de sustancias que presenten momentos dipolares [13]. Estos estudios son de gran utilidad, ya que brindan información sobre la estructura e interacciones de macromoléculas, y como es que las mismas varían modificando otros parámetros, por ejemplo, la temperatura. Además, son ampliamente utilizados para realizar caracterización de polímeros, así como para analizar sus interacciones

con otras moléculas [14 - 23]. En general, la espectroscopia dieléctrica es una herramienta útil en el estudio de cualquier material que presente en su estructura algún momento dipolar, pues permite identificar diferentes tipos de interacciones ó fenómenos a partir de las regiones de frecuencias donde se presenten los procesos de relajación dieléctrica, como se muestra en la figura 2.3.

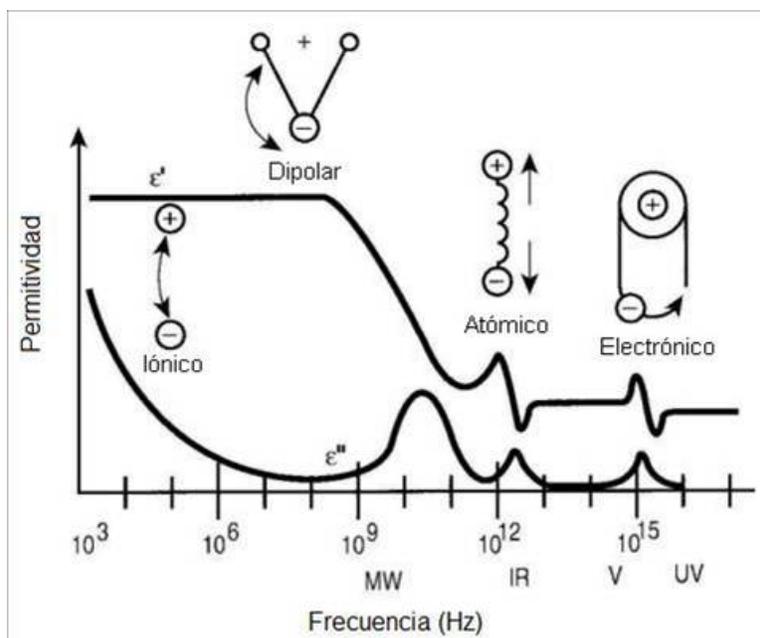


Figura 2.3. Esquema general de la respuesta dieléctrica en función de la frecuencia del campo aplicado.

El esquema muestra las regiones de frecuencia en que predominan diferentes procesos dieléctricos y su efecto en el comportamiento de la parte real e imaginaria de la permitividad. Para frecuencias inferiores a las decenas de kHz (10^4 Hz), dominan los procesos iónicos, esto es, la migración de iones a través del material. Enseguida se encuentra la región de frecuencias en la que sucede predominantemente una respuesta dipolar, de decenas de kHz a decenas de GHz ($10^4 - 10^{10}$ Hz), la cual está asociada a la orientación con el campo eléctrico de los momentos dipolares presentes en las moléculas del material de estudio. Posteriormente, en frecuencias cercanas a centenas de GHz (10^{11} Hz), la influencia de los procesos atómicos es mayor, los diferentes átomos que conforman a una molécula poliatómica se desplazan relativamente entre ellos cambiando la longitud del enlace que los mantiene unidos. Por último, en frecuencias superiores a los cientos de THz (10^{14} Hz), dominan los procesos electrónicos en donde en cada átomo cambia la distribución de la nube electrónica con respecto a su núcleo, y la nube de electrones se aleja conjuntamente de su núcleo [24].

Como el espectro de frecuencias para estos estudios es muy amplio, está limitado solo por las características del equipo que se utiliza para medir y el fenómeno de interés que se desea analizar, éste último fuertemente relacionado con la estructura química del material [13 - 16, 18 - 23, 25]. Generalmente el espectro utilizado para el estudio de cualquier material se encuentra en el rango de las decenas de MHz a los GHz, y en años recientes se ha investigado la ventaja de realizar estudios en la región de THz [13, 26]. También es posible realizar estudios en frecuencias menores a 1 MHz [14 - 19, 22, 23], sin embargo, no es una práctica acostumbrada cuando se trata de una muestra que contiene agua, pues se considera que en esta región de frecuencias la información obtenida es muy ruidosa y por lo mismo poco eficaz si lo que se está estudiando puede ser relacionado con fenómenos asociados a frecuencias mayores [27, 28]. En líquidos, la técnica ofrece la posibilidad de estudiar la presencia e interacciones de pares iónicos, además de brindar información de la cinética y termodinámica que sucede en la sustancia de estudio [13].

2.6. La molécula del agua

La molécula se encuentra constituida por dos átomos de hidrógeno unidos de forma covalente a uno de oxígeno, como se esquematiza en la figura 2.4. La longitud de los enlaces es de 0.101 nm y el ángulo de separación que se forma entre los hidrógenos es de 104.5° [1]. Debido a la distribución espacial de cargas, la molécula tiene una región cargada positivamente y una cargada negativamente, por lo cual ésta tiene un momento dipolar asociado y sus interacciones pueden ser descritas por la aproximación de Debye.

El agua es una sustancia de gran relevancia debido a sus propiedades únicas, por ejemplo, sus interacciones estructurales y propiedades dinámicas permiten que sucedan los procesos indispensables para que la vida exista como tal en nuestro planeta. También es un solvente utilizado en áreas como la industria y la investigación. Es un hecho que la molécula del agua no solo se encuentra como espectadora, acompañando a las biomoléculas, su presencia es vital en las interacciones biológicas, sea que participe directamente o no en el proceso. Por ejemplo, las proteínas se encuentran plegadas de una forma específica para poder llevar a cabo su función, si por algún motivo su distribución de carga fuera diferente, su eficiencia se vería alterada y en consecuencia la vida como la comprendemos no sería posible. Esa distribución geométrica tan indispensable para la supervivencia, se alcanza debido al agua, son sus moléculas las que empujan a los biopolímeros a adquirir determinadas configura-

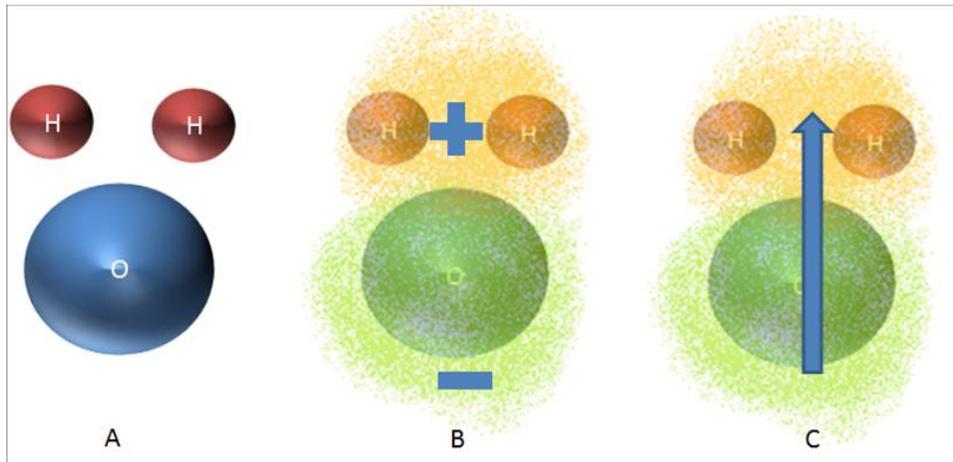


Figura 2.4. Representación de la molécula de agua. A) átomos de hidrógeno y oxígeno en la molécula de agua. B) Distribución de carga positiva y negativa en la molécula de agua. C) Esquema del momento dipolar en la molécula de agua.

ciones espaciales. Por otro lado, el agua funciona como un medio de transporte e interacción, además de dar estabilidad a todos los arreglos biomoleculares que interactúan con ella. Es inconcebible pensar en un estudio realista de los procesos biológicos ignorando la presencia del agua, y sin embargo, actualmente es muy poco lo que se conoce acerca de sus interacciones [4, 5].

Las moléculas de agua interactúan entre ellas por medio de puentes de hidrógeno, interacciones iónicas entre la región positiva, un hidrógeno, y la región negativa, un oxígeno, de dos moléculas de agua diferentes. Una molécula puede llegar a establecer hasta cuatro puentes de hidrógeno de forma simultánea, como se muestra en la figura 2.5 [29].

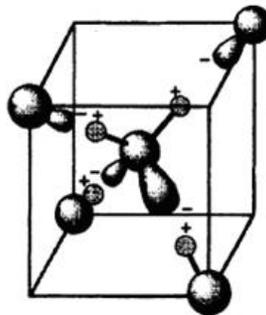


Figura 2.5. Molécula de agua (al centro) formando puentes de hidrógeno con cuatro moléculas vecinas. En conjunto forman una estructura tetraédrica.

La distancia que mantienen los átomos por medio de estos enlaces es de 0.175 nm, mayor que la de los enlaces covalentes debido a que el puente de hidrógeno es energéticamente lábil, por lo cual se rompen y se vuelven a formar en tiempos cortos, cercanos a $10^{-12}s$, a temperatura ambiente. Si la temperatura es menor a ésta, el tiempo de vida de los puentes de hidrógeno aumenta, y cuando la temperatura es mayor, los puentes de hidrógeno se rompen más fácilmente [1]. En este caso, la vibración de las moléculas de agua también lo hace y sucede una competencia entre la energía térmica y la electrostática, dando como resultado una menor interacción entre las moléculas de agua.

Existen diversos modelos que pretenden describir como se llevan a cabo las interacciones entre las moléculas de agua, aunque ninguno por si mismo logra abarcar el complejo sistema de interacción de la sustancia. A continuación se hace mención de aquellos que son más ampliamente aceptados.

Generalmente se utiliza la teoría del quinto vecino para determinar el tiempo de formación y ruptura de un puente de hidrógeno. De acuerdo con lo anterior, para que una molécula de agua pueda romper un puente de hidrógeno y formar uno nuevo, se requiere suficiente energía para vencer un potencial energético [30]. Cuando en la vecindad de la molécula de agua, el espacio tetraédrico formado por cuatro moléculas de agua circundantes mostrado en la figura 2.5, se encuentra presente al menos una molécula extra, o quinto vecino de las que forman el arreglo original, el potencial que debe vencerse disminuye, debido a la perturbación electrostática que ocasiona el quinto vecino [2]. Lo anterior ha sido englobado en otro modelo llamado de espera y cambio, que establece que la molécula de agua espera las condiciones de potencial favorables para romper uno de sus puentes y establecer otro [30].

Se describe generalmente al arreglo geométrico que las moléculas de agua adoptan utilizando la vecindad tetraédrica y extendiéndola en el espacio, como si el agua formara una red cristalina, debido a que prevalece la idea de que una molécula de agua se verá influenciada por las vecinas forzando a la primera a seguir un orden de acuerdo al arreglo. Actualmente se sabe que este esquema se encuentra muy lejano de la realidad y se han propuesto dos imágenes de cómo debería describirse la distribución del arreglo tetraédrico en el espacio como consecuencia de la interacción entre moléculas de agua. La primera indica que ésta red cristalina se encuentra presente en regiones arbitrarias y aisladas, formando aglomeraciones llamadas clusters. Los clusters a su vez se encuentran rodeados por agua que no sigue este arreglo y que es denominada como desordenada [31]. La segunda propuesta sugiere que uno puede encontrar a las moléculas de agua en diferentes condiciones de densidad, de manera simple se habla solo de dos, una de alta y una de baja densidad, siendo esta última donde

se presenta el arreglo tetraédrico [5, 31]. De acuerdo con los exponentes de esta teoría, las regiones de alta y baja densidad aumentan o disminuyen sus volúmenes dependiendo de las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentran sometidas, entendiendo que una presión y temperatura bajas implican menor agitación térmica por parte de las moléculas, por lo cual el potencial energético que se necesita para romper y formar un nuevo puente de hidrógeno, aumenta. Cuando estas condiciones de presión y temperatura se cumplen, este caso se traduce en un arreglo casi estático y cercano al ideal de la red tetraédrica.

De acuerdo con la teoría de Debye, en presencia de un campo eléctrico los momentos dipolares de las moléculas de agua se orientan en la dirección del campo. Sin embargo, como ya se mencionó, los momentos dipolares de sus moléculas se encuentran originalmente orientados en direcciones arbitrarias, por lo que es de esperarse que después de un instante de haber aplicado el campo, éstos no logren orientarse por completo en la misma dirección. La orientación del momento dipolar de cada molécula de agua dependerá tanto de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, como de la disposición de los momentos dipolares de las moléculas vecinas [6].

Otra variable que afecta la respuesta de los momentos dipolares es la temperatura, pues al aumentar ésta, la agitación térmica a la que se ven sujetas las moléculas de agua también lo hace, incrementando la dificultad para orientarse con el campo.

Existe otra propiedad fundamental del agua, el pH, que cambia debido al efecto de la temperatura. El pH es una cantidad que indica la concentración de iones hidrógeno presentes en una sustancia, y se define por la expresión:

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (2.18)$$

donde $[H^+]$ es la concentración de iones H^+ presentes en la sustancia. Es conocido que el pH del agua libre de minerales a 25°C es de 7, esto es debido a que en el agua no solo se encuentran moléculas íntegras, también existen pares iónicos H^+ y OH^- , que provienen de la disociación continua de la molécula en estos pares, que eventualmente se recombinarán. El valor del pH en el agua lo que quiere decir entonces, es que por cada 10^7 moléculas de agua en la sustancia, existe un par iónico [2]. Un pH menor que 7 es ácido, y entre 7 y 14 es alcalino. Esto significa que a medida que el número de pares iónicos aumenta, el pH del agua disminuye haciéndose más ácido, y viceversa, si disminuye el número de pares iónicos, el pH del agua aumenta haciéndose más alcalino. El pH del agua cambia bajo condiciones de estrés térmico, cuando la temperatura aumenta, el pH disminuye. Esto es debido a que la

energía térmica adquirida dificulta que los iones se reúnan, por lo que la cantidad de iones libres tienden a aumentar con la temperatura [2].

De lo anterior es claro que el pH y la temperatura son parámetros que influyen directamente en la orientación dipolar del agua, como se introdujo en la sección 2.2.

En el estudio de las propiedades dieléctricas, la magnitud de la constante dieléctrica está asociada con la cantidad de momentos dipolares en disposición de orientarse y la magnitud de su orientación con el campo eléctrico. En el caso particular del agua, las mediciones se realizan generalmente en frecuencias superiores a 10^8 Hz utilizando un arreglo capacitivo de placas paralelas [1]. Es a partir de las extrapolaciones de estos resultados que se da por hecho que para frecuencias menores, la constante dieléctrica de la sustancia permanece constante y disminuye en función de la temperatura [8].

En investigaciones sobre las propiedades dieléctricas de biopolímeros hidratados, se ha observado que en regiones de frecuencias menores a 10^6 Hz, la constante dieléctrica aumenta conforme la frecuencia disminuye [14 - 16, 19, 22, 23, 26]. Se considera que a estas frecuencias el fenómeno detectable no se debe solo a la orientación de los momentos dipolares del agua, la razón primordial sido atribuido a la presencia de iones y su desplazamiento, conocidos como transporte de cargas [14, 22, 23, 32] y a la separación de fases debido al campo eléctrico aplicado, conocida como fenómeno de Maxwell-Wagner-Sillars [14, 19, 23, 28]. En el primero, los iones, entre ellos los del agua H^+ y OH^- ; se desplazan en presencia de un campo hacia los electrodos saltando a través de las regiones afines a formar puentes de hidrógeno [14, 22, 32]. Al suceder el desplazamiento de partículas cargadas en dirección de los electrodos, ocurre una separación de fases debidas a las diferencias que presentan las especies químicas que conforman la mezcla, para polarizarse con el campo. Donde cada fase consta solo de los miembros de una especie química. A esta separación de fases debido al campo eléctrico aplicado, se le conoce como fenómeno de Maxwell-Wagner-Sillars [14, 22, 33].

Existen solo dos estudios recientes [4, 9] en los que se miden propiedades dieléctricas del agua en frecuencias menores a 100 MHz. En uno se mide la permitividad dieléctrica del agua y en los resultados se observa que ésta decae en función de la frecuencia en la región de 10 Hz a 100 KHz y posteriormente permanece constante. En este trabajo el autor justifica erróneamente sus resultados manifestando la posibilidad de que el agua sea un material ferroeléctrico, este argumento será nuevamente abordado en el capítulo de discusión y conclusiones [9]. El segundo trabajo se enfoca en el estudio del factor de disipación en el agua para el rango de frecuencias de 100 Hz a 10 MHz, los autores identifican dos procesos

dieléctricos, uno entre 100 KHz y 10 MHz relacionado con la orientación de los momentos dipolares en el agua, y otro en la región de 100 Hz a 100 KHz asociado con una separación de fases que evidencia la presencia de iones en el agua [4]. Las observaciones de ambos trabajos serán retomados en el capítulo de discusión.

Por otra parte, las moléculas de agua interactúan también con otras partículas de diversas formas dependiendo de si éstas son hidrófobas o hidrófilas. En el primer caso, las interacciones que suceden son de van der Waals. Si por ejemplo, se tienen partículas hidrófobas inmersas en agua, las moléculas de agua solo colisionaran con las partículas sin interactuar con ellas, debido a la energía térmica, pero formarán puentes de hidrógeno entre ellas generando las redes de las que ya se hablo al inicio de esta sección. Esta indiferencia del agua hacia las partículas hidrófobas lleva a que eventualmente las segundas se separen del agua y se agrupen. Ahora bien, cuando se trata de partículas hidrófilas, las interacciones que se llevan a cabo con el agua son de tipo electrostático, las moléculas de agua pueden formar los puentes de hidrógeno con esta partícula, cuya fuerza dependerá de la densidad de carga presente en la misma, de esta manera el agua la rodeara y las moléculas establecerán su red alrededor de la parte hidrófila [1, 25, 30, 34]. Las moléculas de agua pueden clasificarse dependiendo de la intensidad de la fuerza sentida por las mismas debido a las partículas hidrófilas, lo cual se encuentra fuertemente relacionado con el efecto de apantallamiento, en el que las moléculas más cercanas establecen puentes más energéticos y la atracción electrostática que las moléculas experimentan disminuye paulatinamente conforme la distancia a la partícula hidrófila aumenta; debido a que las más cercanas neutralizan ésta fuerza atractiva, hasta que para moléculas lejanas la misma es imperceptible, por lo que estas establecen puentes de hidrógeno de la manera que lo harían si no hubiera partículas ajenas a la sustancia. De manera general existen tres clasificaciones para el agua al interactuar con partículas hidrófilas: agua fuertemente ligada, agua débilmente ligada y agua libre. La primera es aquella que cubre a la carga formando un caparazón, donde la molécula de agua difícilmente puede cambiar la orientación de su momento dipolar al ser perturbada térmicamente, o bien, por la presencia de un campo eléctrico. El agua débilmente ligada interactúa con la carga de forma indirecta debido al apantallamiento, establece puentes de hidrógeno con el agua fuertemente ligada, cuyo tiempo de vida es más prolongado de lo normal. Finalmente el agua libre es agua que no interactúa con la partícula cargada y su comportamiento es el que se observa cuando no hay compuestos suspendidos en el agua [1, 13, 25, 30].

2.7. El punto isobéptico y la temperatura de cruce

Un punto isobéptico se define como una longitud de onda o frecuencia en la cual una propiedad es independiente de una variable determinada y es generalmente usado en química al hablar de la absorción luminosa de una sustancia. En espectroscopia Raman, una técnica que permite comprender las propiedades químicas de sustancias por medio del estudio de sus propiedades ópticas. La aparición de puntos isobépticos representa una herramienta útil para el estudio de propiedades y procesos químicos, puesto que al ser un parámetro insensible a cambios debido a una perturbación, es posible estudiar los efectos de algún otro fenómeno, por ejemplo, si se presenta un punto isobéptico para el cual independientemente de la temperatura la absorbancia medida es siempre la misma, es posible entonces estudiar los efectos de alguna otra fuente de perturbación de interés, como al aplicar un campo eléctrico o magnético, con la garantía de que si se presentan cambios en la absorbancia estos serán debidos exclusivamente al fenómeno de interés y no existirá contribución alguna por parte de la temperatura.

Por otro lado, el punto isobéptico indica la coexistencia de al menos dos especies químicas en la sustancia, cuya concentración varía en función de algún parámetro, y que a pesar de ello en una frecuencia en específico éstas variaciones se compensan para dar como resultado la misma magnitud en absorbancia. Es por la interpretación anterior y las explicaciones dadas para que este fenómeno sea posible, que la obtención de puntos isobépticos en el agua utilizando espectroscopia Raman además de ser extensa, ha servido como herramienta para elucidar de manera más clara, ayudada por modelos termodinámicos, como es que se llevan a cabo las interacciones entre moléculas, el transporte de iones, o bien, interacciones moleculares de sustancias disueltas en este medio [10].

Por otro lado, en estudios que tratan sobre las propiedades dieléctricas donde se han utilizando entre otras, la técnica de espectroscopia dieléctrica, se han observado en diferentes sustancias la presencia de temperaturas de cruce. Una temperatura de cruce se define de forma similar al punto isobéptico, aunque la misma es más amplia; se trata de una temperatura, característica de la sustancia, para la cual una variable dieléctrica es independiente, y recibe el calificativo de cruce, porque es donde se cruzan las curvas medidas a diferentes frecuencias, además separa dos regiones entre las cuales la dependencia de la variable dieléctrica en función de la frecuencia es opuesta [35, 36]. La existencia de esta temperatura se encuentra acompañada de las mismas bondades que el punto isobéptico, ofreciendo una temperatura en la cual se puede medir el cambio en propiedades dieléctricas garantizando que las varia-

ciones presentes no estarán relacionadas con el campo aplicado. Aunado al hecho de que su existencia e interpretación también acompañadas por algún modelo termodinámico, son de utilidad para dar información de las sustancias de estudio, como lo pueden ser interacciones entre las moléculas presentes en la sustancia, cambios estructurales en las mismas o transporte de iones. Esto último ha sido aplicado para el estudio de las redes cristalinas formadas por las moléculas de agua [37, 38].

Es muy importante señalar que existen pocos estudios de espectroscopia dieléctrica del agua realizados para regiones de frecuencias que incluyen la región de $10 - 10^8$ Hz [4, 9]. Como se mencionó en la sección 2.6, hay un trabajo sobre la permitividad dieléctrica del agua [9] en donde el autor se enfoca en la interpretación de la dependencia en función de la frecuencia y temperatura de la misma. Sin embargo, en las gráficas publicadas, aún cuando sería difícil afirmarlo por la escala que se usa, pareciera existir una frecuencia del orden de 10^4 Hz, donde el valor de la permitividad es independiente de la temperatura. Este punto no lo menciona ni discute el autor, a diferencia de las regiones donde suceden los fenómenos de Maxwell-Wagner-Sillar, y la orientación de momentos dipolares. La aparición de este punto donde la permitividad no varía con la temperatura, ha pasado desapercibido y no ha sido etiquetado con algún nombre; por lo que bien pudiera ser considerada una frecuencia de cruce, o un punto isobéctico, si uno amplía la definición del mismo. En cualquier caso, debido a la gran utilidad que el punto isobéctico por espectroscopia Raman y la temperatura de cruce han tenido al momento de resolver dudas fundamentales sobre la estructura e interacciones del agua, esta frecuencia parece contar con las características necesarias para ser una herramienta potencial en la tarea de clarificar las diversas incógnitas que aún envuelven a esta sustancia fundamental para la vida.

Capítulo 3

Medición de la constante dieléctrica del agua

3.1. Introducción

La espectroscopia dieléctrica es una técnica ampliamente utilizada para medir las propiedades dieléctricas de diferentes materiales. Esta técnica es llevada a cabo utilizando un arreglo experimental con un capacitor, generalmente de placas paralelas y algún dispositivo que permita aplicar un potencial de frecuencia variable en las placas.

En este capítulo se describe el arreglo experimental, la geometría de los diferentes capacitores diseñados y construidos, así como las condiciones utilizadas para medir la constante dieléctrica del agua. Entre los aspectos que se consideran relevantes en los estudios de las propiedades dieléctricas del agua, están el efecto de la temperatura y el pH, los cuales se contemplan en esta tesis.

3.2. Arreglo experimental

Para medir las propiedades dieléctricas en este trabajo se diseñaron y construyeron dos arreglos de capacitores de geometría cilíndrica con electrodos de acero inoxidable. La capacitancia para esta geometría puede ser calculada conociendo la constante dieléctrica del material (k'), la longitud (L), y los radios externo e interno de los electrodos (r_e y r_i), usando la ecuación 2.10.

El primer capacitor usado, el cual aparece en la figura 3.1, cuenta con un electrodo externo que tiene un radio interno de 4.53 mm, mientras el electrodo interno tiene un radio de 4 mm,

ambos con una longitud de 35.09 mm. Un extremo del capacitor se selló con una tapa de vidrio y el otro extremo con una tapa de plástico fijada con tornillos del mismo material que permiten centrar el electrodo interno. El capacitor está rodeado por un cascarón cilíndrico de teflón para aislar eléctricamente el arreglo capacitivo.

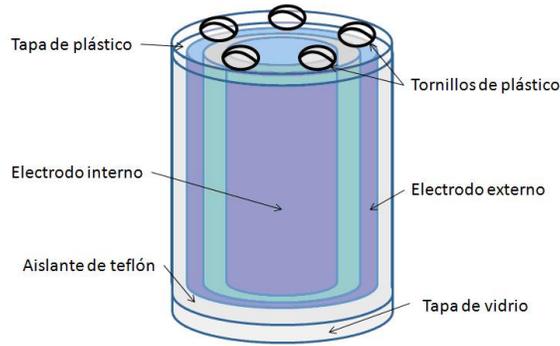


Figura 3.1. Capacitor cilíndrico inicial diseñado con tapas de vidrio y plástico.

Debido a que en este arreglo capacitivo se presentaron fugas ocasionadas por la evaporación del agua, se diseñó y construyó otro capacitor colocando tapas de teflón en los dos extremos, éstas penetran una distancia de 4.04 mm entre el espacio que existe entre los electrodos y aseguran que el electrodo interno se encuentre centrado. Los electrodos ahora tienen una longitud de 249.94 mm. El radio interno del electrodo externo es de 4.6 mm y el electrodo interno tiene un radio de 2.34 mm. Además, estas dimensiones aproximan más este arreglo al de un capacitor ideal, disminuyendo el efecto de bordes descrito en el capítulo 2, que tuvo efectos en los resultados obtenidos con el primer capacitor. Al igual que en el arreglo anterior, el electrodo externo cuenta con una cobertura de teflón que sirve de aislante. En la siguiente figura se muestra este capacitor.

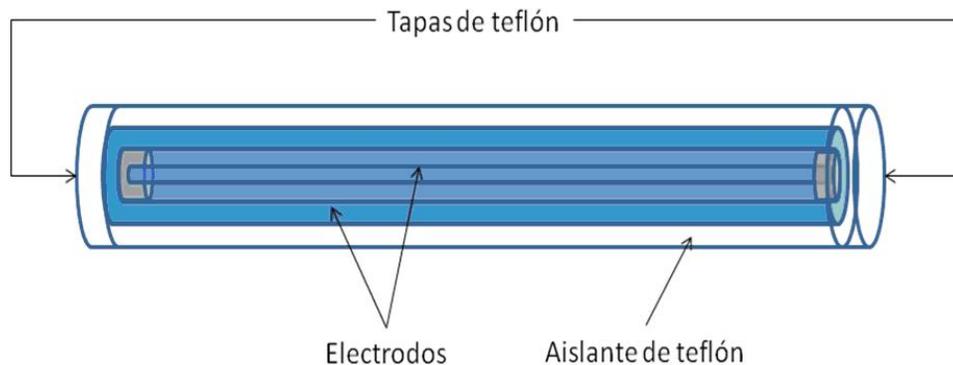


Figura 3.2. Capacitor cilíndrico diseñado con tapas de teflón.

En ambos capacitores, los electrodos son conectados por alambres de cobre a conectores tipo BNC, los cuales a su vez están unidos por cables coaxiales a un medidor LCR HP4284A cubierto con una malla de alambre que funciona como una jaula de Faraday. El medidor LCR permite medir propiedades dieléctricas al aplicar un potencial entre 5 mV y 2V, y una frecuencia de 20 Hz a 1 MHz con una incertidumbre de 0.1 % y 0.05 % respectivamente. Su funcionamiento se controla mediante una computadora. Para ello, se diseñó un programa en un software de control y de adquisición de datos conocido como VEE, el cual permite medir las propiedades dieléctricas de interés manteniendo un potencial fijo y variando la frecuencia de 100 Hz a 1 MHz.

Para regular la temperatura, el arreglo capacitivo se encuentra cubierto completamente por un serpentín hecho con un tubo de cobre, el cual a su vez es colocado dentro de un cascarón cilíndrico de aluminio, como lo muestra la figura 3.3 A. Todo este conjunto se encuentra además envuelto en un rollo de 7 cm de fibra de vidrio (ver la figura 3.3 B) y depositado dentro de una hielera que se cierra para reducir lo mejor posible el intercambio de calor con el exterior. Para controlar la temperatura se hace circular por el serpentín agua proveniente de un baño térmico, lo que permite variar la temperatura gradualmente y mantener el arreglo térmicamente estable. Para alcanzar el equilibrio térmico en el capacitor es necesario esperar aproximadamente 5 minutos para tomar la medición.

La temperatura del capacitor se monitorea utilizando un multímetro al que se encuentra conectado un termopar colocado en el tubo de aluminio que rodea al capacitor. El multímetro muestrea la temperatura que es calculada por medio de un programa diseñado en el software VEE a partir de una calibración con agua. El arreglo experimental completo se muestra en la figura 3.4 y es similar al de la referencia [39], utilizado para medir las propiedades dieléctricas en películas poliméricas con un capacitor de placas paralelas.

3.3. Proceso de medición

Se mide primero la capacitancia del capacitor vacío en un rango de temperaturas entre 26 °C y 40 °C, en intervalos de 2 °C. En el caso del capacitor pequeño se eligió el rango de temperaturas entre 40 °C y 50 °C, utilizando el mismo intervalo de mediciones. El potencial aplicado entre los electrodos siempre se mantiene constante (a 1 V), mientras se varía la frecuencia del campo aplicado. Se realiza el barrido en frecuencia para cada una de las temperaturas. Posteriormente, se llena el capacitor con agua bidestilada-plus MilliQ y se mide



Figura 3.3. (A) Capacitor cilndrico cubierto por serpentín dentro de un contenedor de aluminio, (B) aislado a su vez por una capa de fibra de vidrio.

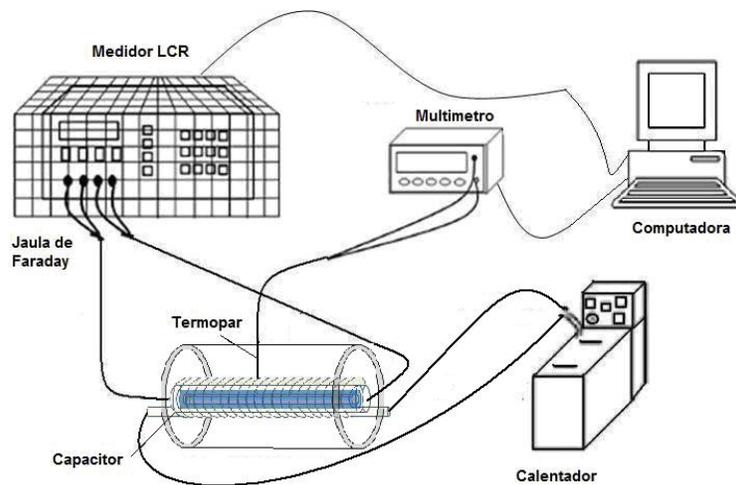


Figura 3.4. Arreglo experimental para medir la constante dieléctrica en el agua.

la constante dieléctrica bajo las mismas condiciones. Para ambos casos, con el capacitor vacío o lleno con agua bidestilada-plus MilliQ ($R = 18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$), éste se coloca como aparece en la figura 3.4. La temperatura es regulada con el calentador, esperando que se estabilice en el valor deseado con una variación no superior a $0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, durante un periodo aproximado de 5 minutos.

Una vez obtenidos estos valores para la capacitancia, se hace uso de la ecuación 2.7 para calcular la constante dieléctrica, k' , del agua en cada una de las frecuencias, asociada a una temperatura determinada.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Introducción

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos para la constante dieléctrica del agua, medida utilizando el arreglo capacitivo cilíndrico de 25 cm de longitud mostrado en el capítulo 3, así como algunos resultados para el capacitor de 3.5 cm de longitud. En ellos se ha encontrado que la constante dieléctrica varía en función de la frecuencia del campo aplicado para valores inferiores a 10^4 Hz. Adicionalmente, en este trabajo se encontró la existencia de una frecuencia en la cual la constante dieléctrica no varía en función de la temperatura. Ambos resultados no han sido previamente reportados.

4.2. La constante dieléctrica del agua en función de la frecuencia y la temperatura

Al medir la constante dieléctrica del agua en función de la frecuencia a una temperatura fija utilizando el capacitor de 25 cm, se encontró que ésta decae progresivamente conforme la segunda aumenta, y a partir de los 10^4 Hz permanece constante, como se muestra en la figura 4.1 para una temperatura de 26°C .

Este mismo comportamiento sucede en todas las temperaturas medidas, como puede observarse en la figura 4.2.

Es importante señalar que el comportamiento para frecuencias inferiores a los 10^5 Hz no coincide con lo descrito teóricamente en la literatura [8]. Se esperaría que k' fuera constante para cualquier frecuencia en la región estudiada. Analicemos estos resultados. En función

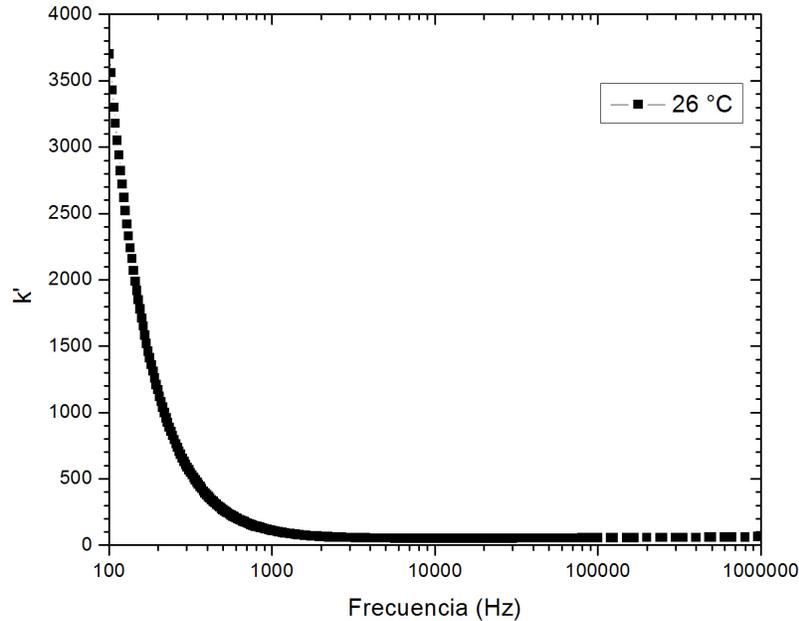


Figura 4.1. Constante dieléctrica del agua en función de la frecuencia a una temperatura fija.

de la temperatura se presentan dos comportamientos diferentes: en la gráfica 4.3 puede verse como a altas frecuencias ($10^5 - 10^6$ Hz) la constante dieléctrica del agua disminuye conforme la temperatura aumenta, mientras que en la región de frecuencias bajas ($10^2 - 10^3$ Hz), mostradas en la gráfica 4.4, se observa que k' crece al aumentar la temperatura. Este decremento a frecuencias altas se debe a que el aumento en la energía térmica dificulta la orientación en los momentos dipolares en la misma dirección del campo, puesto que en esa región de frecuencia el evento dominante es la orientación de momentos dipolares. Mientras que el hecho de que la constante dieléctrica aumente a bajas frecuencias se explica porque hay un incremento en la concentración de pares iónicos cuando se aumenta la temperatura. Este incremento en la energía térmica facilita la disociación de la molécula del agua en sus respectivos iones, lo que acrecienta el efecto de la migración iónica que es el fenómeno dominante en esta región de frecuencias. Estas justificaciones serán retomadas y ahondadas en el capítulo 5.

Este comportamiento fue reproducible siempre que se realizó el experimento en las mismas condiciones, como se muestra en las figuras 4.5, 4.6 y 4.7, que son algunos de los resultados representativos. Podemos observar también un fenómeno interesante, y es el que todas las

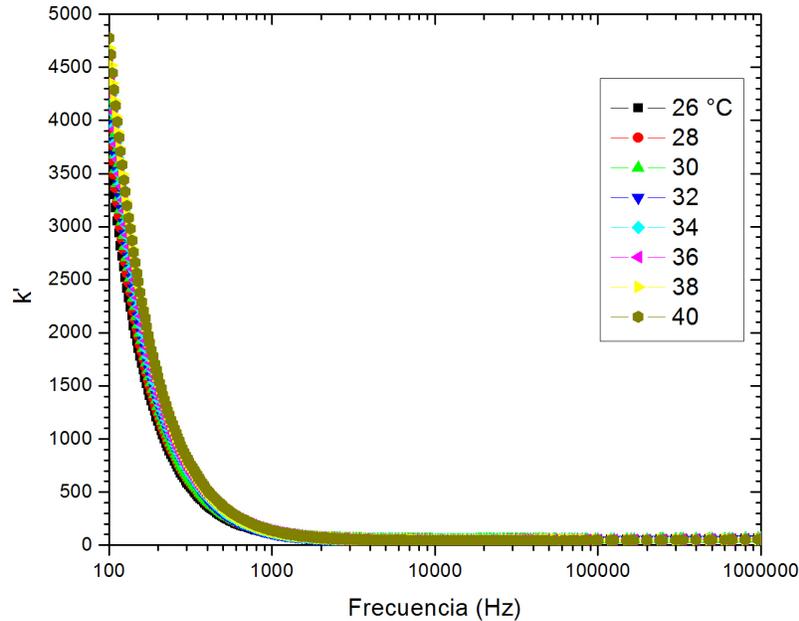


Figura 4.2. Constante dieléctrica del agua en función de la frecuencia para diferentes temperaturas.

curvas se cruzan en una sola frecuencia (alrededor de 3×10^3 Hz) antes de invertir su comportamiento. En cada gráfica se muestra claramente que existe una frecuencia específica en 2.78 kHz, 2.98 kHz y 3.12 kHz respectivamente, donde la constante dieléctrica no cambia independientemente de la temperatura a la que se mide. Esta frecuencia puede localizarse fácilmente al graficar k' en función de la temperatura, identificando la recta que tiene una pendiente cercana a cero. Lo anterior se ejemplifica en la figura 4.8 obtenida a partir de la gráfica 4.5.

Los resultados de las mediciones repetidas muestran que el punto de cruce ocurre aproximadamente a 2.96 ± 0.17 kHz.

Como se mencionó en el capítulo 3, se realizaron primero las mismas mediciones utilizando un capacitor pequeño (de 3.5 cm de largo), y después de realizar también repeticiones bajo las mismas condiciones de medición, se obtienen resultados semejantes a los presentados hasta ahora con el capacitor largo. En este caso, el punto de cruce se encuentra en una frecuencia de 16.03 ± 1.51 kHz.

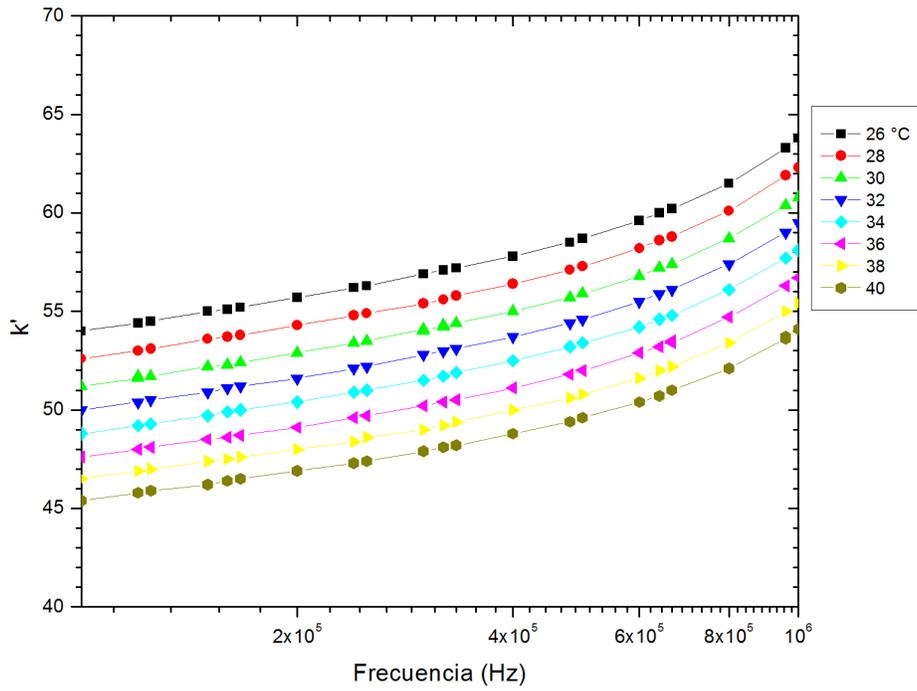


Figura 4.3. Variación de la constante dieléctrica del agua en la región de frecuencias altas (10^5 10^6 Hz), para diferentes temperaturas.

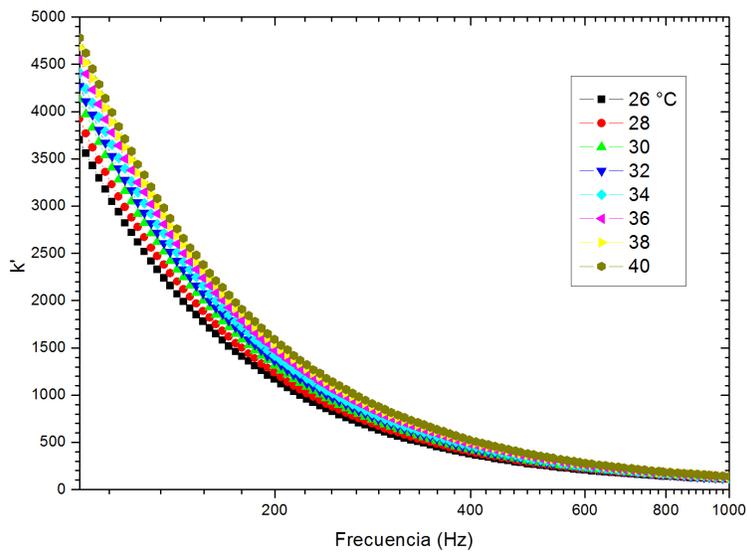


Figura 4.4. Variación de la constante dieléctrica del agua en la región de frecuencias bajas (10^2 10^3 Hz), para diferentes temperaturas.

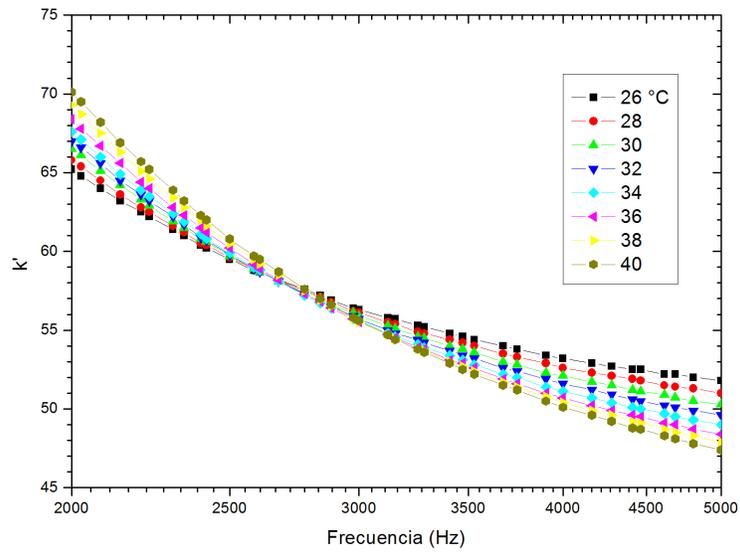


Figura 4.5. Punto de cruce de la constante dieléctrica del agua obtenido por espectroscopia dieléctrica.

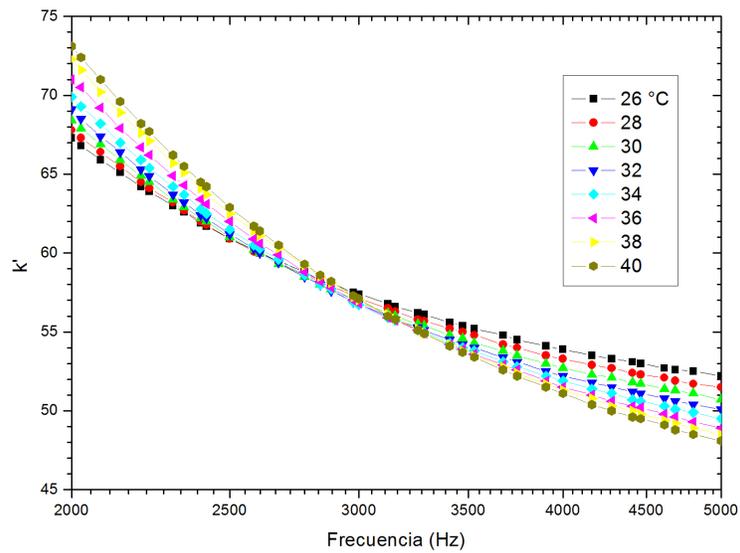


Figura 4.6. Punto de cruce de la constante dieléctrica del agua obtenido por espectroscopia dieléctrica.

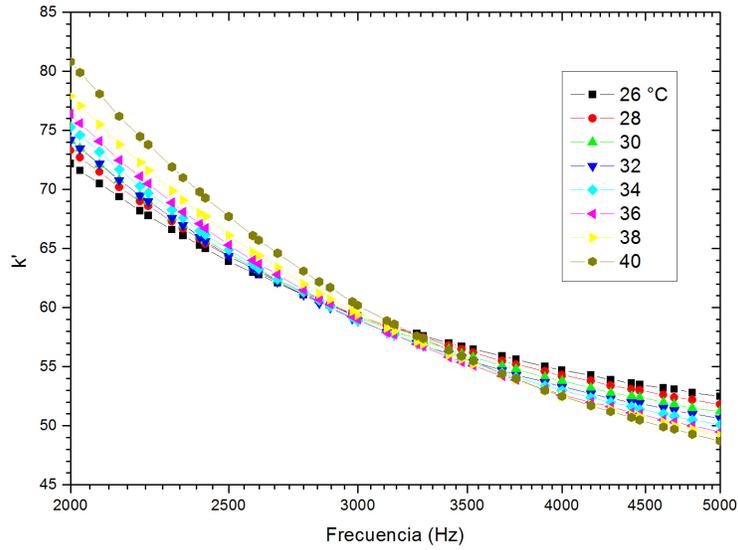


Figura 4.7. Punto de cruce de la constante dieléctrica del agua obtenido por espectroscopia dieléctrica.

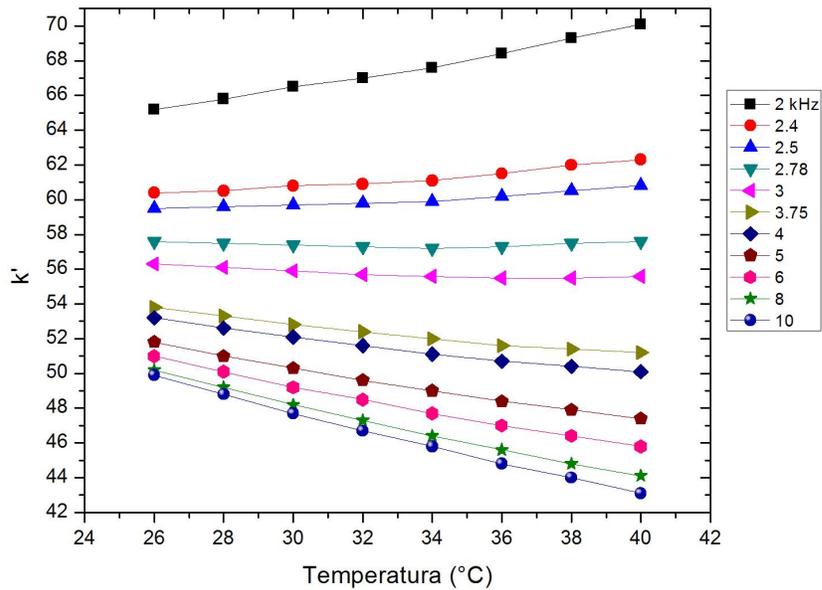


Figura 4.8. Punto de cruce de la constante dieléctrica del agua obtenido por espectroscopia dieléctrica.

Este ligero cambio en la localización del punto de cruce se puede explicar por dos causas: La primera es que en estas mediciones se detectó evaporación de agua por las tapas del capacitor, y la segunda, relacionada con el tamaño de este capacitor (esta geometría se aleja más del capacitor ideal). En el siguiente capítulo se discutirá más extensamente sobre el punto de cruce encontrado.

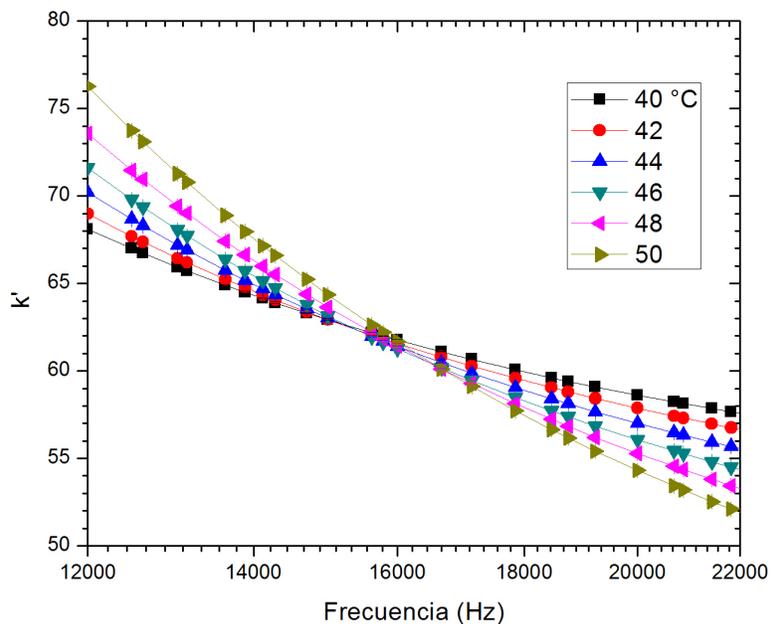


Figura 4.9. Punto de cruce de la constante dieléctrica del agua obtenido por espectroscopia dieléctrica.

Capítulo 5

Discusión y conclusiones

5.1. Discusión

En este trabajo se midió la constante dieléctrica del agua en función de la frecuencia en un intervalo de temperaturas entre 26 y 40 °C. Se utilizó la técnica de espectroscopia dieléctrica en un rango de frecuencias de 10^2 a 10^6 Hz. Es importante señalar que usualmente con este método las frecuencias en las que se trabaja están por encima de 10^8 Hz.

De los resultados que se obtuvieron en esta tesis se observa que en la región de frecuencias altas (10^4 - 10^6 Hz) (ver figuras 4.1 a 4.3), la constante dieléctrica prácticamente no varía en función de la frecuencia. Como se explicó en la sección 2.5, en esta región el fenómeno dieléctrico dominante es la orientación dipolar; los momentos dipolares de las moléculas se orientan en la dirección del campo externo aumentando el campo inducido (la polarización \vec{P} en la ecuación 2.11) del material.

Cada frecuencia corresponde a un periodo de tiempo en que el campo apunta en una dirección determinada, y conforme la frecuencia disminuye, este periodo se extiende. Mientras mayor sea el tiempo del que disponen los momentos dipolares para orientarse, mayor será la cantidad de moléculas que estén orientadas por completo al final del periodo. Existe un lapso de tiempo para el cual la cantidad de momentos dipolares orientados alcanzará un valor máximo que no cambiará para tiempos más largos. Si el número de momentos dipolares no varía, entonces tampoco lo hará el campo inducido, por lo que se esperaría que tanto la capacitancia, la permitividad y la constante dieléctrica se mantengan sin modificaciones en estas frecuencias.

En los resultados mencionados a altas frecuencias también es posible apreciar que la constante dieléctrica del agua disminuye en función de la temperatura. En esta región (10^4 -

10^6 Hz) el fenómeno dominante en la magnitud de la constante dieléctrica es la orientación dipolar de las moléculas, que se ve afectada por perturbaciones térmicas. El aumento en la temperatura implica que incrementa la agitación térmica de las moléculas de agua, lo que dificulta las interacciones establecidas por los puentes de hidrógeno. Esta perturbación también entorpece la orientación de los momentos dipolares. La influencia que ejerce en esta región la temperatura sobre la constante dieléctrica está descrita mediante la ecuación de Maxwell-Boltzman, $k' = 87.853e^{-0.00477 T}$, donde se observa que a medida que la temperatura aumenta, la constante dieléctrica disminuye.

Los comportamientos en función de la frecuencia y la temperatura de la constante dieléctrica del agua en la región de altas frecuencias coinciden con lo esperado de acuerdo a la teoría de Debye [8], teniendo en cuenta que para este modelo las sustancias se encuentran compuestas solamente por partículas que presentan momentos dipolares y no hay presencia de iones.

Actualmente, en cualquier estudio de espectroscopia dieléctrica en frecuencias inferiores a 10^8 Hz, donde el agua es la sustancia de referencia, se considera que las variaciones en función de la frecuencia (asociadas con el fenómeno conocido como migración iónica) no se relacionan con el agua. Incluso es posible encontrar una estimación del valor de la constante dieléctrica en función de la frecuencia, hecha a partir de la extrapolación de resultados obtenidos en diversos trabajos para frecuencias mayores a los 10^8 Hz [8], donde para cualquier frecuencia menor, la constante dieléctrica del agua no varía en función de la frecuencia. En la práctica, para encontrar las variaciones en la constante dieléctrica de un material inmerso en agua, se resta la contribución de la última porque se considera constante en estas frecuencias, esta resta implica suponer erróneamente que los iones presentes no provienen del agua. En la sección 2.6 se comentó el hecho de que las moléculas de agua se disocian y unen continuamente, provocando que se encuentren pares iónicos H^+ y OH^- presentes en la sustancia, siendo posible estimar su cantidad conociendo el pH. La concentración de iones se ve influenciada por la energía térmica a la que se encuentre el agua, pues la agitación debida a la temperatura dificulta que los iones vuelvan a reunirse para formar moléculas enteras, por lo que el número de iones aumentará con la temperatura.

De acuerdo con lo explicado en la sección 2.5, la migración de iones es el fenómeno dieléctrico cuya contribución en el valor de la constante dieléctrica es dominante en la región de bajas frecuencias, por lo que al haber pares iónicos disponibles en el agua se esperaría alguna variación en función de la frecuencia para la constante dieléctrica. Como se observó en los resultados obtenidos en esta región (10^2 - 10^3 Hz) en la figura 4.4, es posible apreciar

que a diferencia de lo que la teoría indica para cualquier frecuencia inferior a 10^8 Hz la constante dieléctrica del agua aumenta conforme la frecuencia disminuye. En realidad en el agua no sólo se encuentran moléculas enteras sino también pares iónicos. Entonces en esta región de frecuencias sucede la migración iónica hacia los electrodos debido al efecto del potencial aplicado. Lo anterior lo hacen los iones ocupando regiones afines en las moléculas de agua para formar puentes de hidrógeno que se encuentren libres [14, 22, 23]. Como se comentó previamente, conforme la frecuencia es más pequeña, el tiempo que el campo externo apunta en una dirección es más largo, lo cual se traduce en un lapso más grande para que una mayor cantidad de iones avancen hacia los electrodos posicionándose sobre ellos, separándose de las moléculas de agua y provocando una separación de fases, característica del fenómeno de Maxwell-Wagner-Sillars, donde las fases cercanas a los electrodos estarán conformadas por iones y la fase central en el agua estará constituida solamente por las moléculas enteras. En esta región de frecuencias, la constante dieléctrica depende de los dipolos orientados y del número de iones acumulados junto a los electrodos que neutralizarán paulatinamente el potencial del capacitor, lo cual hará que la capacitancia aumente y por consiguiente la constante dieléctrica sea mayor.

Por otro lado, al comparar los resultados de las figuras 4.3 y 4.4, también es evidente que se presenta un comportamiento inverso en función de la temperatura al observado para altas frecuencias. El motivo por el cual la magnitud de la constante dieléctrica aumenta en función de la temperatura para esta región está nuevamente asociado al número de iones disponibles en el dieléctrico. Se mencionó en el capítulo 2 que uno puede estimar la concentración de iones en el agua midiendo su pH y que la cantidad de iones disociados en el agua aumenta en función de la temperatura ($\Delta pH \approx 0.25$ en el rango de 26 a 40 °C [2]). Partiendo de esto, un incremento en la energía térmica se verá reflejado en un incremento en la cantidad de iones que migran hacia los electrodos. Si la constante dieléctrica está en función de los dipolos orientados y del número de iones acumulados junto a los electrodos y esto depende de la temperatura, podemos concluir que la constante dieléctrica en esta región de frecuencias aumentará en función de la temperatura.

Retomemos del capítulo 2 la mención de dos trabajos recientes, que son los únicos donde han estudiado propiedades dieléctricas del agua para frecuencias menores a 10^8 Hz. En el trabajo de Rusiniak [9], el autor mide la permitividad que se presenta en un capacitor de placas paralelas que contiene agua, observando que su valor aumenta conforme la frecuencia disminuye. Para justificar este comportamiento, el autor atribuye al agua la característica de comportarse para esta región de frecuencias como un material ferroeléctrico. Esta afirmación

implica que existe un tiempo característico para el cual todos los momentos dipolares se encuentran perfectamente orientados con el campo aplicado, y una vez retirado el campo los momentos dipolares de las moléculas quedan fijos en la posición adoptada e incapacitados para relajarse a su estado de equilibrio, contrario a la teoría de Debye. La afirmación del autor es errónea por los siguientes motivos: En primer lugar, como se dijo en la sección 2.6, las moléculas de agua no se mantienen estáticas en el espacio debido a la influencia de sus moléculas vecinas porque los puentes de hidrógeno son enlaces energéticamente débiles y por lo mismo las perturbaciones térmicas por pequeñas que sean, son suficientes para devolver al arreglo molecular de agua a un estado relajado; además, aún si la afirmación de Rusiniak fuera cierta, eso no justificaría el incremento de la permitividad conforme la frecuencia disminuye porque si se cumpliera que todos los momentos dipolares se orientaran debido al potencial, de acuerdo con la teoría de Debye se esperaría que la permitividad fuera constante en toda esta región de frecuencias.

En el segundo trabajo [4] Jansson *et. al.* miden el factor de disipación dieléctrica del agua. En este estudio los autores indican que en el agua existe un proceso de relajación de Maxwell-Wagner-Sillars, concluyendo que en este medio se presenta una diferencia de fases debida a la presencia de los pares iónicos que existen en la sustancia. No formó parte del objetivo de su trabajo determinar si este proceso puede ser detectado por algún otro parámetro dieléctrico. El proceso de relajación encontrado se presenta en la región de 10^2 a 10^5 Hz, aproximadamente la misma donde la permitividad [9] y la constante dieléctrica obtenida en este trabajo (capítulo 4) difieren de la teoría. Por lo que el comportamiento en esta región de frecuencias para la constante dieléctrica, la permitividad y el factor de disipación, está asociado al transporte de cargas.

Los resultados en la constante dieléctrica presentados en el capítulo 4 muestran comportamientos inversos en función de la temperatura dependiendo de la región de frecuencias estudiada, por ello resulta obligado observar lo que sucede entre 10^3 y 10^4 Hz, donde el comportamiento se invierte. Como se mostró en las figuras 4.5 a 4.6, existe una frecuencia (2.96 ± 0.17 kHz) donde la constante dieléctrica no varía en función de la temperatura, es en este punto donde sucede la transición de un comportamiento a otro. Esto parte del análisis de otros puntos de cruce semejantes explicados en el capítulo 2 (el punto isobéptico y la resistencia de cruce). Más allá de la existencia del punto, es su interpretación la que resulta esclarecedora cuando se estudian los diferentes procesos que se presentan en un dieléctrico.

Tomemos el ejemplo en específico de la investigación del agua por espectroscopia Raman y los puntos isobépticos encontrados en trabajos previos con esa técnica [10, 11], donde se

pueden identificar diferentes impurezas químicas debidas a que algunos de los hidrógenos en las moléculas son isótopos de este átomo. Esa diferencia en la composición de la molécula varía la longitud de sus enlaces covalentes y se considera que existen tantas especies químicas en el material como combinaciones de enlaces. La contribución de cada especie al parámetro medido difiere dependiendo de la frecuencia o longitud de onda. La existencia del punto isobéptico (como se planteó en la sección 2.7) indica que la respuesta depende de dos especies químicas cuya contribución es dominante en diferentes regiones de frecuencia o longitud de onda (aledañas al punto), y mientras en el punto isobéptico la respuesta de una especie se ve disminuida, la segunda compensará la pérdida en igual magnitud. Esta definición es utilizada en los trabajos mencionados para evidenciar la existencia de diferentes clases de moléculas de agua en la sustancia, además de discutir sobre la dependencia que existe entre la concentración de las diferentes especies de moléculas con cambios en la estabilidad de los clusters (estructuras ordenadas en forma de red cristalina constituidas por puentes de hidrógeno, que fueron explicadas en la sección 2.6).

Lo anterior puede ilustrarnos sobre la relevancia que tienen los puntos de cruce en el momento de describir interacciones moleculares en un material, ya que pueden estar relacionados con aspectos aparentemente insignificantes y que sin embargo, resultan trascendentales para comprender los procesos químicos que se llevan a cabo en una sustancia. En el agua esto se traduce no sólo en entender cómo interactúan sus moléculas entre ellas, sino como permiten que se lleven a cabo varios procesos fundamentales para la vida.

Volvamos entonces a la interpretación del punto de cruce que se muestra en las gráficas del capítulo anterior. Existen dos especies dieléctricas en el agua, momentos dipolares y pares iónicos, cuya contribución a la constante dieléctrica del material varía en función de la frecuencia y la temperatura, como ya se ha indicado. En la frecuencia donde ocurre el punto de cruce, las contribuciones a la constante dieléctrica de los dos fenómenos dominantes varían en función de la energía térmica. El efecto dipolar disminuye conforme la temperatura aumenta y simultáneamente la contribución iónica incrementa compensando la disminución dipolar.

Los resultados anteriores podrían tener especial relevancia en el aspecto biológico, considerando que los tiempos característicos de la propagación de señales biológicas son del mismo orden de magnitud (10^{-3} s) que el inverso de la frecuencia.

Finalmente, definiremos a este punto de cruce que hemos encontrado en la frecuencia de 2.96 ± 0.17 kHz como un punto isopermitivo, una frecuencia en la cual la permitividad

es independiente de las variaciones de temperatura. La definición la hacemos a partir de la permitividad y no de la constante dieléctrica porque la primera es la característica dieléctrica del material y la segunda es sólo el factor de proporcionalidad respecto a la permitividad del vacío de la primera.

5.2. Conclusiones

De este trabajo se desprenden las siguientes conclusiones:

- La constante dieléctrica del agua varía con la frecuencia para valores inferiores a 10^6 Hz dependiendo del fenómeno dieléctrico dominante en esta región de frecuencias, permaneciendo prácticamente constante entre frecuencias de 10^4 - 10^6 Hz y decayendo rápidamente conforme la frecuencia aumenta en la región de 10^2 - 10^3 Hz.
- La dependencia en función de la temperatura está determinada por el proceso dieléctrico dominante en la región de frecuencias estudiada. Cuando la temperatura aumenta en la región de frecuencias altas, la constante dieléctrica disminuye, mientras que en la región de frecuencias bajas, la constante dieléctrica aumenta.
- Además, encontramos la existencia de un punto de cruce al que hemos llamado punto isopermitivo para el agua, que indica el equilibrio entre las contribuciones a la constante dieléctrica de los procesos iónicos y dipolares en la frecuencia 2.96 ± 0.17 kHz.

5.3. Perspectivas

Además, de los resultados obtenidos en esta tesis pueden originarse nuevos trabajos a futuro, como:

- Investigar como varía la constante dieléctrica cuando en el agua se encuentran disueltos iones ajenos a este compuesto.
- Investigar si el punto isopermitivo es característico del agua, o si se presenta en algún otro material, pudiendo considerarse otros líquidos cuyas moléculas también cuenten con un momento dipolar permanente, por ejemplo, glicerol.

Bibliografía

- [1] Kupfer K., 2005, *Electromagnetic Aquametry*, Springer
- [2] Shiue Y. S., Matthewson M. J., 2002, Apparent activation energy of fused silica optical fibers in static fatigue in aqueous environments, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, p. 2325-2332
- [3] Frauenfelder *et. al.*, 2009, A unified model of protein dynamics, *PNAS*, 103, p. 5129-5134
- [4] Jansson H., Bergman R., Swenson J., 2010, Hidden Slow Dynamics in Water, *Physical Review Letters*, 104, p. 017802-1-4
- [5] Stanley H. E. *et. al.*, 2000, Unsolved mysteries of water in its liquid and glassy phases, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, p. A403-A412
- [6] Blythe T., Bloor D., 2005, *Electrical properties of polymers*, Cambridge University Press, Segunda Edición
- [7] Ellison W. J., Lamkaouchi K., Moreau J. M., 1996, Water: a dielectric reference, *J. Mol. Liq.*, 68, p. 171-279
- [8] Lide D. R., 2008, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 88va. Edición
- [9] Rusiniak L., 2004, Electric properties of water. New experimental data in the 5Hz - 13MHz frequency range, *Acta Geophysica Polonica*, 52, p. 63-76
- [10] Walraven G. E., Hokmabadi M. S., Yang H., 1986, Raman isosbestic points from liquid water, *J. Chem. Phys.*, 85, p. 6964-6969
- [11] Robinson G.W., Cho C.H., Urquidi J., 1999, Isosbestic points in liquid water: Further strong evidence for the two-state mixture model, *J. Chem. Phys.*, 111, p. 698-702
- [12] Wangsness R. K., 2006, *Campos Electromagnéticos*, Limusa Wiley.
- [13] Buchner R., Hefter G., 2009, Interactions and dynamics in electrolyte solutions by dielectric spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, p. 8984-8999
- [14] Marzec E., 1995, The dielectric relaxation time of collagen over a wide temperature range, *Journal of Materials Science*, 30, p. 5237-5240

- [15] Pietrucha K., Marzec E., 2005, Dielectric properties of collagen-blycosaminoglycans scaffolds in the temperature range of thermal decomposition, *Biophysical Chemistry*, 118, p. 51-56
- [16] Marzec E., 2001, Analysis of the dielectric properties of keratin in the alpha-dispersion electric field region, *Medical & Biological Engineering & Computing*, 39, p. 558-561
- [17] Nogales A. *et. al.*, 1997, Influence of water on the dielectric behaviour of chitosan films, *Colloid Polym. Sci.*, 275, p. 419-425
- [18] Viciosa M. T. *et al*, 2004, Molecular Motions in Chitosan Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy, *Biomacromolecules*, 5, p. 2073-2078
- [19] Jarozyk F., Marzec E., 1994, The effect of ionizing radiation on dielectric properties of bovine achilles tendon collagen in the temperature range of thermal denaturation, *Journal of Materials Science*, 29, p. 5353-5356
- [20] Yongjun L., Mamiko F., Hiroshi K., 1998, Dielectric analysis of hen egg white with denaturation and in cool storage, *International Journal of Food Schiencie and Technology*, 33, p. 393-399
- [21] Barringer S. A., Bican C., 2006, *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing, Part II, Report from the 8th International Conference on Microwave and High Frequency Heating held in Bayreuth, Germany, September 3-7, 2001*, p. 107-118
- [22] Marzec E., Pietrucha K., 2007, The effect of differente methods of cross-lingking of collagen on its dielectric properties, *Biophysical Chemistry*, 132, p. 89-96
- [23] Marzec E., Warchol W., 2005, Dielectric properties of a protein-water system in selected animal tissues, *Bioelectrochemistry*, 65, p. 89-94
- [24] Kao K. C., 2004, *Dielectric Phenomena in Solids*, Elsevier Academic Press
- [25] Buchner R., 2008, What can be learnt from dielectric relaxation spectroscopy about ion solvation and association?, *Pure Appl. Chem.*, 80, p. 1239-1252
- [26] Yamaguchi M. *et. a.l*, 2006, *Terahertz Spectroscopy of Biomolecules*, www.ile.osaka-u.ac.jp/zone1/public/publication/apr/2006/pdf/7/7.5.pdf
- [27] Bohidar H. B. *et. al.*, 1998, Dielectric behaviour of Gelatin solutions and Gels, *Colloid Polym Sci*, 276, p. 81-86
- [28] Buff M., Steer M., Lazzi G., 2005, Design of a Microwave Dielectric Surrogate for Soil Using Aqueous Gelatin-Syrup Solutions, *Eur. Microwave Conference 2005*
- [29] Franks F., 2000, *Water a matrix of life*, Athenaeum Press Ltd, Segunda Edicin
- [30] Kaatze U., Behrends R., Pottel R., 2002, Hydrogen network fluctuations and dielectric spectrometry of liquids, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 305, p. 19-28

- [31] Huang C. *et. al.*, 2009, The inhomogeneous structure of water at ambient conditions, PNAS, 106, p. 15214-15218
- [32] Sasaki N., 1984, Dielectric Properties of Slightly Hydrated Collagen: Time-Water Content Superposition Analysis, Biopolymers, 23, p. 1725-1734
- [33] Buff M., Sterr M., Lazzi G., 2006, Cole-Cole Dispersion Models for Aqueous Gelatin-Syrup Dielectric Composites, Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 44, p. 351-355
- [34] Miura N. *et. al.*, 1995, Observation of Unfreezable Water in Aqueous Solution of Globule Protein by Microwave Dielectric Measurement, 36, p. 9-16
- [35] D'Arrigo G. *et. al.*, 1981, Raman scattering and structure of normal and supercooled water, J. Chem. Phys., 75, p. 4264-4270
- [36] Gotze W., Sjogren L., 1992, Relaxation processes in supercooled liquids, Rep. Prog. Phys., 55, p. 241-376
- [37] Tonkonogov M. P., 1998, Dielectric spectroscopy of hydrogen-bonded crystals and proton relaxation, Physics-Uspekhi, 41, p. 25-48
- [38] Bilgram J. H., Gränicher H., 1974, Defect equilibria and conduction mechanisms in Ice, Phys. Cond. Matter, 18, p. 275-291
- [39] Gómez-Galván F., Mercado-Uribe H., 2009, Experimental device to measure the electrical and optical properties of radiochromic films as a function of temperature, Rev. Sci. Instrum., 80, p. 065103-1-4