Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Transições de Fase em Sistemas Lamelares de fosfolipídios-água

Autor: Ángel Alberto Hidalgo

Orientadora: Profa. Elisabeth Andreoli de Oliveira

Tese apresentada ao instituto de Física da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
Título de Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Prof. Dr. CARLOS EUGÊNIO IMBASSAHY CARNEIRO (FFCLRP/USP)

Prof. Dr. AMANDO SIUITI ITO (IFUSP)

Prof. Dr. GLAUCIUS OLIVA (IFSC/USP)

Profa. Dra. ANA MARIA CARMONA RIBEIRO (IQ/USP)

São Paulo

Prof. Dr. Roberto Carlos Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

2000

SBI-IFUSP

305M810T3459

530.429

H632+

D

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Hidalgo, Ángel Alberto

Transições de Fase em Sistemas Lamelares de
Fosfolipídio-água. São Paulo, 2000

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Departamento de Física Experimental

Orientador: Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Unitermos: 1. Cristais Líquidos Liotrópicos;
2. Transições de fase; 3. Fosfolipídios DMPC;
4. Estrutura Local das Mesofases Lamelares;
5. Calorimetria DSC e AC.

USP/IF/SBI-005/2001

Con

Agrad

Resum

Abstra

1 Int

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

2 Fu

2.1

2.2

2.3

2.4

2.5

3 T

3.1

3.2

Conteúdo

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	v
1 Introdução	1
1.1 Introdução geral	1
1.2 Mesofases em Cristais Líquidos	2
1.2.1 A fase Nemática	2
1.2.2 A fase colestérica	3
1.2.3 A fase esmética	5
1.3 Tipos de Cristais Líquidos.	8
1.4 Cristais Líquidos Liotrópicos	9
1.4.1 Os fosfolipídios	11
1.4.2 Mesofases lamelares	13
1.5 Objetivos	17
2 Fundamentos Teóricos	21
2.1 Conceitos básicos de termodinâmica	21
2.2 Transições de Fases	23
2.3 Modelos Teóricos	25
2.3.1 Modelo de Landau-de Gennes	27
2.3.2 Modelos teóricos sobre sistemas lamelares	28
2.4 Expoentes críticos e universalidade	37
2.5 Mesofases com ordem hexática	39
3 Técnicas e Arranjos Experimentais	45
3.1 Técnicas de Calorimetria	45
3.1.1 A calorimetria <i>DSC</i>	46
3.1.2 A calorimetria <i>AC</i>	49
3.1.3 Comparação entre as técnicas <i>DSC</i> e <i>AC</i>	57
3.2 Difração de Raios X	58

3.2.1	Introdução	58
3.2.2	Procedimento experimental	60
3.2.3	Amostras ordenadas e desordenadas	61
3.2.4	Espalhamento de Raios X em cristais líquidos	62
3.2.5	Procedimentos para obtenção de amostras ordenadas	65
3.3	Preparação das Amostras	69
4	Resultados experimentais	74
4.1	Diagrama de fases do sistema <i>DMPC/H₂O</i>	74
4.1.1	Calorimetria <i>DSC</i>	74
4.1.2	Determinação da estrutura nas diferentes regiões do diagrama de fases	78
4.2	Caracterização do ordenamento induzido por “shear”	84
4.2.1	Observação das texturas por microscopia de luz polarizada	86
4.2.2	Espalhamento de Raios X em amostras com “shear”	86
4.3	Comportamento de diferentes parâmetros estruturais em função da temperatura	92
4.4	Calorimetria AC	97
4.4.1	Varreduras em frequência	97
4.4.2	Varreduras em temperatura	102
4.4.3	Comportamento crítico	108
4.5	Outras Amostras	113
4.5.1	Calorimetria AC em amostras com PH modificado	114
4.5.2	Sistema <i>DMPG/H₂O</i>	116
5	Conclusões e perspectivas	125

Agradecimentos

Agradeço a orientação da professora Elisabeth Andreoli de Oliveira, por depositar a sua confiança em mim e acreditar que eu podia e pelos conhecimentos que me foram transmitidos.

A Leticia que um dia tomou coragem e me acompanhou nesta experiência sem maiores questionamentos.

A minha família, que sempre me incentivou para estudar e me deram a liberdade de escolha.

A Manabu Hueda, pelo companherismo, embora algumas vezes ficou difícil o entendimento da sua língua.

A Xuew Wu pela utilização de seus programas de aquisição de dados de calorimetria AC, e ao Dr. Daniele Finotello por brindar as instalações do seu laboratório para a realização das experiências.

Ao pessoal do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, que permitiram a obtenção de muitas das medidas com Raios X.

Um agradecimento especial para Rita, por todas as discussões que mantivemos.

Ao Odair, ao Eduardo e à Renata pela ajuda na parte eletrônica e técnica em geral.

Ao pessoal da Oficina Mecânica, pela ajuda na fabricação dos fornos para controle de temperatura.

Às secretárias do Departamento de Física Experimental pela assistência, em especial à Rosana.

Aos companheiros do Grupo de Fluidos que sempre estavam dispostos a me ajudar de alguma forma, em especial aqueles que se prestaram para ler este manuscrito e fazer as correções do português.

A FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo), pelo apoio financeiro na compra de equipamentos e na concessão da bolsa de doutorado.

Resumo

Os fosfolipídios são moléculas anfifílicas que constituem o principal componente das membranas celulares. Na presença de água e para uma concentração suficientemente alta do fosfolipídio, as moléculas se auto organizam formando bicamadas separadas por água. Dentro das bicamadas, e dependendo da temperatura e a concentração, os fosfolipídios podem apresentar diferentes empacotamentos, dando origem a diferentes mesofases. Três mesofases são bem conhecidas: $L_{\beta'}$, $P_{\beta'}$ e L_{α} . As mesofases $L_{\beta'}$ e L_{α} apresentam as bicamadas planas, porém, a diferença entre as duas está em que a fase $L_{\beta'}$ apresenta as cadeias hidrocarbonadas ordenadas, com uma certa inclinação em relação à normal às bicamadas, e na fase L_{α} as cadeias hidrocarbonadas estão completamente desordenadas. A fase $P_{\beta'}$, conhecida como fase “ripple”, apresenta uma ondulação periódica das bicamadas e as cadeias carbônicas com um certo grau de ordenamento. Existe na literatura uma grande discussão acerca da origem das mesofases lamelares, porém não existe um trabalho sistemático que permita caracterizar experimentalmente em forma completa as transições de fase entre as mesofases lamelares.

Neste trabalho investigamos as transições de fases no sistema DMPC/água (dimiristo-il-fosfatidil-colina/água), na região do diagrama de fases onde são observadas as fases $L_{\beta'}$, $P_{\beta'}$ e L_{α} . Utilizamos as técnicas de calorimetria DSC e espalhamento de Raios X para levantar o diagrama de fases do sistema DMPC/água, e estudamos o comportamento da entalpia das diferentes transições de fase em função da concentração.

Mediante microscopia de luz polarizada e espalhamento de Raios X caracterizamos o ordenamento induzido em amostras submetidas ao processo de “shear”. O procedimento permite observar por espalhamento de Raios X o comportamento da ordem no plano das bicamadas. Esse estudo permitiu também o acompanhamento do espaçamento entre as bicamadas nas transições de fase $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ e $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$.

Tradicionalmente, em modelos teóricos, as transições $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ e $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ são tratadas como de primeira ordem. Alguns modelos propõem que estas linhas de transição se encontram num ponto de Lifshitz. Mediante calorimetria de alta resolução estudamos

o comportamento do calor específico em diferentes regiões do diagrama de fases. A transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ para uma concentração de 28% em peso de água, não mostra a forma esperada para transições de primeira ordem, embora apresenta uma certa histerese. Encontramos que a primeira correção de “scaling” descreve bem o comportamento do calor específico até uma temperatura onde este, claramente mostra-se arredondado. Essa região arredondada pode ser entendida no contexto das transições que envolvem ordem hexática, devido ao acoplamento entre o “tilt” e a ordem hexagonal. Essa observação é reforçada pela ordem bidimensional observada por espalhamento de raios-x.

Finalmente investigamos a existência de fase “ripple” em outro fosfolípido, *DMPG* (dimiristoil-fosfatidil-glicerol) que difere do *DMPC* apenas na cabeça polar.

Abstract

Phospholipids are amphiphilic molecules that constitute the main component of the cellular membranes. In the presence of water and for concentrations sufficiently high of the lipid, the molecules self-assemble in bilayers separated by water. Inside the bilayers, and depending on the temperature and concentration, the phospholipids can present different packings, giving origin to different mesophases. Three mesophases are well-known: $L_{\beta'}$, $P_{\beta'}$ and L_{α} . The mesophases $L_{\beta'}$ and L_{α} present planar bilayers, even so, the difference between them is in the hydrocarbons chains. The $L_{\beta'}$ presents the chains orderly, with a certain tilt related to the normal of the bilayers, and in the L_{α} phase the chains are completely disordered. The $P_{\beta'}$ phase, known in the literature as ripple phase, presents periodic undulation of the bilayers and the carbonic chains with a certain degree of order. There is a great discussion in the literature concerning the origin of the lamellar phases, even though there is no systematic experimental work characterizing the phase transitions between lamellar phases.

In this work we investigated the phase transitions in the DMPC/water system (dimyristoyl-phosphatidyl-choline), in the area of the phase diagram where the $L_{\beta'}$, $P_{\beta'}$ and L_{α} phases are observed. We used the calorimetric *DSC* technique and x-ray scattering to construct the phase diagram of DMPC/water, and we studied the behavior of the entalpy associated to the different transitions as a function of the concentration.

By means of polarized light microscopy and x-ray scattering we characterized the order induced in samples submitted to shear. The procedure allows us to observe the behavior of the in-plane order in the lamelas by means of x-ray scattering. This study also allowed to see the behavior of the lamellar spacing in the $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ and $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ phase transitions.

Usually, the $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ e $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ are treated as first order transitions. Some models proposes that this transition lines encounters in a Lifshitz point. With high calorimetric resolution we study the behavior of the specific heat in different regions of the phase diagram. The $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ transition for 28% of water, doesn't show the expected first order behavior. Instead of that we find that the first order correction to scaling succeeded to

describe the specific heat near the transition, but clearly, the experimental data shows some rounding region. This rounded region can be understood in the context of the transitions involving hexatic order, where the tilt and the hexagonal ordering are coupled. This observation is reinforced by the 2D order observed by x ray scattering.

We also investigated the existence of the "ripple" phase in another phospholipid, *DMPG* (dimiristoyl-phosphatidyl-glycerol) that just differs from *DMPC* in the polar head.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução geral

Durante nossa formação escolar aprendemos que os estados da matéria se dividem em sólido, líquido e gasoso, mas isso não está completamente correto. No final do século passado, algumas pessoas começaram a perceber que existiam estados intermediários entre sólidos e líquidos. O botânico austríaco Friederich Reinitzer [1] observou que o benzoato de colesterina apresentava dois pontos de fusão. Friederich, observou que ao aquecer este material havia uma primeira fusão, onde o sólido tornava-se um líquido turvo, e à temperaturas maiores, este transitava para um líquido transparente. O nome de “*cristais líquidos*” foi dado pelo pesquisador Otto Lehman [2], pensando que a única diferença entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, se resumia ao grau de fluidez.

Os cristais líquidos são compostos de moléculas orgânicas, que apresentam uma certa anisometria, ou no caso de cristais líquidos liotrópicos, aglomerados anisométricos de moléculas. Esta anisometria é a principal responsável pelo aparecimento das diferentes fases intermediárias entre um cristal e um líquido isotrópico. Essas fases intermediárias são chamadas de mesofases. Nesses estados, o sistema apresenta propriedades tanto de cristais como de líquidos. Uma das propriedades de cristais é o fenômeno da birrefringência; o índice de refração depende dos eixos de simetria do sistema, por outro lado, também apresentam uma certa fluidez, a qual é uma propriedade dos líquidos.

Introduziremos agora uma definição mais formal, partindo das idéias de cristalografia. Num cristal, os compostos (moléculas, ou grupos moleculares), estão distribuídos regularmente numa rede periódica infinita. Para qualquer padrão encontrado em $\mathbf{X}_0$, temos uma probabilidade finita de encontrarmos esse mesmo padrão em $\mathbf{X} = \mathbf{X}_0 + \sum_i n_i \mathbf{a}_i$, quando $|\mathbf{X} - \mathbf{X}_0| \rightarrow \infty$ (n_i inteiros, $\mathbf{a}_i$ vetores da base e $i = 1, 2, 3$). Como resultado, o

padrão de difração de Raios X de um cristal perfeito apresenta sempre reflexões de **Bragg**. Matematicamente podemos escrever:

$$\lim_{|\mathbf{X}-\mathbf{X}_0|\rightarrow\infty} \langle \varrho(\mathbf{X}) \varrho(\mathbf{X}_0) \rangle = F(\mathbf{X} - \mathbf{X}_0), \quad (1.1)$$

onde $\langle \varrho(\mathbf{X}) \varrho(\mathbf{X}_0) \rangle$ é a função correlação de densidade, e $F(\mathbf{X} - \mathbf{X}_0)$ é uma função periódica dos vetores da base $\mathbf{a}_i$.

Num líquido isotrópico, as partículas distribuem-se aleatoriamente, e a função correlação define apenas a densidade média de partículas ao quadrado. Matematicamente

$$\lim_{|\mathbf{X}-\mathbf{X}_0|\rightarrow\infty} \langle \varrho(\mathbf{X}) \varrho(\mathbf{X}_0) \rangle = \bar{\varrho}^2. \quad (1.2)$$

É importante perceber a diferença entre as equações 1.1 e 1.2; no segundo caso $\bar{\varrho}$ independe de $\mathbf{X}$ ou $\mathbf{X}_0$.

Até aqui discutimos sistemas com ordem posicional (invariante por translações pelos vetores da base) e sistemas isotrópicos (completamente simétricos). Na natureza encontramos ainda mais um tipo de sistema, com componentes anisométricos, isto é, onde as moléculas ou agregados de moléculas não apresentam simetria esférica. Sendo assim devemos agregar mais um grau de liberdade, a **orientação dos componentes**. Assim completamos todos os tipos de ordem possíveis na natureza, sistemas com ordem posicional, ordem orientacional, completamente simétricos e combinações.

Estamos agora em condições de definir os *cristais líquidos*. Estes, são sistemas onde existe ordem tipo líquida em pelo menos uma direção do espaço, enquanto que nas outras pode haver ordenamento tipo cristalino. A mesofase mais simples é a que apresenta apenas ordem orientacional, isto é, os componentes encontram-se, em média, orientados numa direção, mas os centros de massa não apresentam correlação alguma.

1.2 Mesofases em Cristais Líquidos

A primeira classificação das mesofases, de acordo com as propriedades estruturais e ordem molecular, foi feita em 1922 por Friedel, que propôs a divisão em três classes: nemáticas, colestéricas e esmétricas [3].

1.2.1 A fase Nemática

Nesta fase as moléculas ou agregados de moléculas anisométricos, apresentam ordem posicional de curto alcance e ordem orientacional de longo alcance [5]. Os objetos anisométricos orientam-se com seus eixos paralelos entre si. No caso de apresentarem simetria

cilíndrica, como os da figura 1.1, dão origem a mesofases uniaxiais, nemático calamítico (figura 1.1 (a) (N_C)) e nemático discótico (figura 1.1 (b) (N_d)). Para caracterizar a direção de orientação é definido um vetor unitário $\hat{n}$, que indica a direção média das moléculas. Localmente este diretor sofre flutuações, e em particular, as direções $\hat{n}$ e $-\hat{n}$ são indistinguíveis. Opticamente o sistema é uniaxial [3].

Figura 1.1: Fases nemáticas. (a) Nemático calamítico e (b) Nemático disco.

1.2.2 A fase colestérica

A fase colestérica, é formada por sistemas com atividade óptica, ou moléculas quirais. Duas moléculas são quirais quando compartilham a mesma fórmula química, mas espacialmente são diferentes, isto é, uma é a imagem especular da outra. As mãos compartilham essa mesma propriedade, não sendo possível colocar a luva direita na mão esquerda. Na figura 1.2 mostramos como exemplo a molécula de asparagina; ambas estruturas estão relacionadas pela imagem especular. Substâncias quirais ocorrem na natureza em duas formas chamadas de “*enantiômeros*”. Observa-se que, quando luz linearmente polarizada atravessa uma substância quiral há uma rotação da direção de polarização, que pode ser para a direita ou para a esquerda, dependendo do enantiômero presente. Essa propriedade é conhecida como atividade óptica e permite distinguir os enantiômeros, que podem ser classificados como **Levógiro** ou **Dextrógiro**, dependendo da direção de rotação do plano de polarização.

Figura 1.2: Molécula de asparagina. A cada lado do espelho aparecem ambas formas L--asparagina e D-asparagina. Uma estrutura pode ser obtida a partir da outra pela reflexão especular.

Localmente, a fase colestérica exibe ordem orientacional, como um nemático, organizado em “planos”, porém de um plano para outro há uma rotação do diretor, resultando numa estrutura helicoidal. O sentido da rotação depende do enantiômero utilizado, sendo que misturas racêmicas (50% de cada enantiômero) destróem a hélice, dando origem à fase nemática. Como as direções $\hat{n}$ e $-\hat{n}$ são indistinguíveis, define-se o passo p da hélice igual a metade da distância necessária para que o diretor dê uma volta completa (ver figura 1.3).

Valores típicos para p são da ordem de $3000\text{\AA}$, comparável ao comprimento de onda da luz visível. Assim, alguns comprimentos de onda sofrem interferência construtiva na reflexão, dando origem à reflexão seletiva. Essa propriedade junto com o fato de p ser muito sensível à variações de temperatura, torna o sistema muito interessante para aplicações tecnológicas, como por exemplo sensores de temperatura.

Matematicamente podemos descrever o comportamento do diretor pelas equações:

Figura 1.3: Ordenamento na fase colestérica

$$n_x = \cos(q_0 z + \phi) \quad (1.3a)$$

$$n_y = \sin(q_0 z + \phi) \quad (1.3b)$$

$$n_z = 0 \quad (1.3c)$$

onde ϕ é uma fase arbitrária e $p = \pi/q_0$ é um semi-período da rotação do diretor. É interessante notar que um nemático é um colestérico com $q_0 = 0$ (periodicidade infinita) [3,4].

1.2.3 A fase esmética

O sistema apresenta ordem posicional numa única direção (ordem unidimensional) e ordem orientacional. Essas propriedades de simetria conferem ao sistema uma estrutura de camadas, onde dentro de cada camada encontramos diferentes graus de ordenamento, o que dá origem a diferentes mesofases esméticas.

A mesofase **esmética A** (S_A) apresenta ordem líquida dentro de cada camada, e as moléculas estão orientadas, em média, na direção normal às camadas. Neste caso temos um único eixo de simetria infinito, e assim a fase é uniaxial. Na figura 1.4 (a) apresentamos um esquema da fase, onde d representa a distância de repetição na direção normal às camadas [3].

Na mesofase **esmética C** (S_C), as moléculas apresentam inclinação em relação à normal às camadas, sendo o ângulo de inclinação conhecido na literatura como “tilt”. Localmente, dentro de cada camada, o sistema ainda apresenta ordem líquida (não há ordem posicional de longo alcance). No caso em que o sistema apresenta atividade óptica

(moléculas quirais), além da inclinação há uma rotação da direção de inclinação, o que confere ao sistema uma estrutura helicoidal na direção normal às camadas. Neste caso a mesofase recebe o nome de **esmética C*** (S_{C^*}). Devido à existência de “tilt”, ambas mesofases são biaxiais. Na figura 1.4 (b) e (c) representamos as mesofases esméticas S_C e S_{C^*} , onde θ é o ângulo de “tilt” e p é o passo da hélice na fase S_{C^*} [3].

Figura 1.4: Mesofases esméticas. (a) esmético S_A , (b) esmético S_C e (c) esmético S_{C^*} , neste caso observamos P , o passo da hélice.

Existem sistemas que exibem comportamento como um líquido bidimensional, porém localmente, dentro de cada camada, as moléculas formam uma rede aproximadamente triangular. Essa ordem posicional é de curto alcance (uma centena de Angstroms), enquanto que a orientação da rede local atinge magnitudes macroscópicas. É importante perceber que não é possível definir uma rede cristalográfica infinita, como mencionamos na introdução para sistemas cristalinos; a rede hexagonal é local, mas os hexágonos permanecem paralelos à distâncias muito grandes [6]. Este tipo de ordenamento é conhecido na literatura como ordem **BO**, do inglês “*Bond Ordering*”. Na figura 1.5 mostramos um esquema onde a ordem posicional tem um alcance caracterizado pelo comprimento ξ ,

mas para uma distância $r > \xi$ ainda persiste a orientação da rede local [4]. São conhecidas várias mesofases com ordem BO, diferenciadas pelo ângulo de “tilt” e pela direção deste em relação à rede local. Quando não existe “tilt”, ou $\theta = 0$, a mesofase recebe o nome de **esmética B** (S_B). No caso em que $\theta \neq 0$, e a inclinação é na direção entre os primeiros vizinhos, a fase é conhecida como **esmética F** (S_F). Quando a direção do “tilt” é para os primeiros vizinhos recebe o nome de **esmética I** (S_I) [3,4,6]. Nestes casos, como não há ordem posicional de longo alcance dentro das camadas, o material ainda é opticamente uniaxial, como a fase S_A . Na figura 1.6 observamos um esquema do ordenamento local apresentado pelas fases S_F e S_I , em azul a projeção das moléculas no plano das camadas esméticas, indicando a direção do “tilt”.

Figura 1.5: Esquema do ordenamento hexático. ξ é o comprimento de correlação da ordem hexagonal local. Observamos que os vetores **a** e **b** mantêm a mesma orientação para distâncias maiores que ξ .

Figura 1.6: Projeção das moléculas no plano das camadas esméticas, mostrando o ordenamento local dentro de cada camada nas mesofases com “tilt”. (a) esmética F, e (b) esmética I.

A figura 1.7 apresenta um resumo das mesofases e uma possível classificação de acordo

com o incremento da ordem posicional, da ordem orientacional e a presença de “tilt” [6]. Entretanto, existem sistemas que apresentam transições $S_A \leftrightarrow S_C$ ou $S_A \leftrightarrow I$, sendo que o diagrama não se refere às possíveis transições de fase. O ponto mais alto corresponde à fase isotrópica (sistema completamente simétrico); a seguir, a fase N , que apresenta apenas ordem orientacional de longo alcance; logo depois, as fases S_A e S_C com ordem posicional unidimensional e ordem orientacional. Finalmente, antes dos cristais, estão as mesofases S_B , S_F e S_I , com ordem posicional unidimensional, ordem orientacional e também ordem hexática. Similarmente, esta mesma classificação pode ser utilizada para sistemas quirais, começando pela fase isotrópica, colestérica, esmética C^* , etc.

Figura 1.7: Classificação pelo grau de ordenamento e pelo “tilt”.

1.3 Tipos de Cristais Líquidos.

Os cristais líquidos são subdivididos em duas grandes famílias, de acordo com os parâmetros relevantes nas transições de fase, os termotrópicos e os liotrópicos [3,6]. Nos termotrópicos as transições de fase ocorrem principalmente em função da variação da temperatura ou pressão. Estes são compostos de moléculas orgânicas e anisométricas

(moléculas alongadas ou em forma de disco). Em contraste, os liotrópicos são sempre formados por soluções de moléculas anfifílicas. Soluções de sabão e água são exemplos típicos de liotrópicos. Neste caso, as mesofases ocorrem por variações de temperatura, pressão e **concentração**.

Uma característica comum dos liotrópicos, é que pelo menos uma das moléculas que compõem a solução possui uma parte *hidrofílica*, conhecida como “*cabeça polar*”, e uma região *hidrofóbica*, geralmente formada por uma ou duas cadeias hidrocarbonadas, chamadas “*caudas*” (ver figura 1.8). A região hidrofílica é solúvel em água ou solventes polares e a parte hidrofóbica é solúvel em hidrocarbonetos ou solventes apolares. As moléculas que possuem grupos com diferentes propriedades de solubilidade, são chamadas de “*anfifílicas*”. Devido principalmente à competição entre as interações hidrofóbicas e hidrofílicas formam-se aglomerados [20,21]. Assim, uma das diferenças mais importante entre termotrópicos e liotrópicos está nos próprios objetos básicos, no primeiro caso sendo moléculas e no segundo sendo aglomerados de moléculas.

Figura 1.8: Representação esquemática de uma molécula anfifílica.

Um requisito importante para a observação de mesofases líquido cristalinas é a anisometria dos constituintes básicos. Claramente nos termotrópicos as próprias moléculas apresentam anisometria, sendo que nos liotrópicos os aglomerados devem ser anisométricos.

Exemplos de moléculas termotrópicas são o *p* – *azoxynisole*, *N*-(*p*-*metoxybenzylidene*)-*p*-*butylaniline* (mais conhecidos pelas siglas *PAA* e *MBBA* respectivamente), que apresentam fase N_C (ver figura 1.9 (a) e (b) respectivamente). Existem outras mesofases não descritas neste texto, como a fase colunar, apresentada pela molécula da figura 1.9 (c), e que mostra como a forma das moléculas influencia nas mesofases observadas.

1.4 Cristais Líquidos Liotrópicos

Como mencionamos anteriormente, os cristais líquidos liotrópicos são soluções, onde

Figura 1.9: Moléculas que apresentam comportamento termotrópico.

pelo menos uma molécula apresenta propriedades anfifílicas. O solvente mais utilizado é a água, daí o grande interesse dos liotrópicos na biologia. A própria membrana celular é constituída por uma bicamada de moléculas anfifílicas, que forma uma barreira semi-impermeável que separa o interior da célula do exterior. Sobre esta barreira aderem-se proteínas que atuam como reguladores do conteúdo interno da célula. Existe ainda, interesse no estudo desses sistemas para aplicações na fabricação de cosméticos, emulsões, etc.

Exemplos de grupos hidrofílicos são: $-OH$, $-N(CH_3)_3Br$, $-CO_2H$, $-SO_3$, etc. Típicos grupos hidrofóbicos são: $-C_nH_{2n+1}$, $-C_6H_4 - C_nH_{2n+1}$, e alguns radicais contendo longas cadeias de hidrocarbonetos, com ou sem anéis aromáticos incluídos.

Algumas das mesofases apresentadas por liotrópicos são mostradas na figura 1.10. As micelas cilíndricas apresentam fases nemáticas como as descritas anteriormente. A fase hexagonal apresenta ordem posicional bidimensional, porém as micelas têm a liberdade translacional ao longo de seu eixo de simetria.

Existe uma concentração mínima, tipicamente $10^{-4}M$ do anfifílico, acima da qual há formação de aglomerados ou micelas, conhecida como concentração micelar crítica (*cmc*). A concentração relativa dos componentes é muito importante, pois encontramos diversas mesofases, dependendo apenas nesse parâmetro. Um exemplo estudado no Grupo de Flu-

idos Complexos, é a mistura ternária *AOT*/1 – *Dodecanol*/água, onde podemos encontrar fases micelar reversa, lamelar, nemática, etc. todas à temperatura ambiente (24°C) [28].

Figura 1.10: Diversas mesofases encontradas em liotrópicos.

Em particular, neste trabalho vamos investigar propriedades das fases lamelares. Essas fases apresentam a mesma simetria das fases esméticas (ordem posicional unidimensional e também ordem orientacional). As moléculas anfífilas formam bicamadas separadas por água, com uma distância de repetição bem definida. A parte polar das moléculas fica em contato com a água e a parte hidrofóbica (cadeias hidrocarbonadas) fica no interior da bicamada (ver figura 1.10). Da mesma forma que nos esméticos, as moléculas podem apresentar diferentes graus de ordenamento dentro da bicamada, dando origem a diferentes mesofases lamelares.

1.4.1 Os fosfolipídios

Os fosfolipídios são moléculas anfífilas, caracterizadas por possuírem na região polar um grupo fosfato, e duas caudas hidrocarbonadas como região hidrofóbica. Representam 80% da composição da membrana celular [20, 21].

Existem diferentes tipos de fosfolipídios, que se diferenciam pelo álcool ligado ao grupo fosfato na parte polar, e também quanto ao comprimento da cadeia carbônica. Na membrana celular existe uma distribuição assimétrica de fosfolipídios, isto é, a composição de

fosfolipídios na monocamada interna não é a mesma da monocamada externa. Ainda assim, sistemas compostos por um único fosfolipídio e água, são utilizados como “modelos” para o estudo de propriedades da membrana celular. Na presença de água, os fosfolipídios organizam-se em bicamadas, dando origem a uma estrutura multilamelar.

As cadeias hidrocarbonadas podem ser saturadas ou insaturadas. Insaturadas significa que contém em algum lugar da cadeia uma ligação $C = C$, esse tipo de ligação introduz uma dobra na cadeia carbônica. Quando a cadeia é completamente saturada apresenta uma configuração tipo ziguezague (quando todas as ligações estão no estado conformacional “*trans*”). A figura 1.11 mostra um modelo de um fosfolipídio, onde uma das cadeias hidrocarbonadas é insaturada (em vermelho os átomos de oxigênio e branco os hidrogênios). A dobra nas cadeias hidrocarbonadas aumenta a rigidez das membranas, produzindo um efeito similar ao que acontece quando agregamos colesterol.

Figura 1.11: Fosfolipídio encontrado no tecido cerebral (cefalin), onde claramente observamos a dobra na cadeia hidrocarbonada devido a ligação $C = C$.

Alguns fosfolipídios podem ser de origem natural, como a lecitina de ovo, enquanto que outros são sintetizados e podem ser adquiridos comercialmente. Neste trabalho utilizaremos o fosfolipídio 1,2 – *dimiristoil* – *sn* – *glicero* – *fosfocolina*, apresentado na figura 1.12. Na literatura é conhecido pelas suas siglas em inglês *DMPC*. A escolha deste fosfolipídio para desenvolver o trabalho, foi baseada em duas vantagens: a molécula apresenta boa estabilidade química, podendo ser estocada num freezer até a preparação

das misturas liotrópicas, e existem na literatura numerosas referências que permitem a comparação com nosso trabalho.

Figura 1.12: Molécula de DMPC ou 1,2 - *dimiristoil* - *sn* - *glicero* - *fosfocolina*.

1.4.2 Mesofases lamelares

No final da década de 60 Tardieu e Luzatti realizaram os primeiros trabalhos sobre sistemas multilamelares de fosfolipídios e água. Nessa época já foram identificadas três mesofases principais L_α , $L_{\beta'}$ e $P_{\beta'}$. A mesofase de maior temperatura é a L_α , para qualquer concentração de água, conhecida como a fase líquida, apresenta as cadeias hidrocarbonadas desordenadas (ver figura 1.13 (a)). Mediante experimentos de espalhamento de Raios X, é possível determinar a distância de repetição na direção normal às bicamadas, claramente esse valor dependerá do comprimento das cadeias carbônicas e do grau de hidratação do sistema. Próximo do máximo de hidratação ($\sim 35\%$ em peso de água [19]), essa distância será em torno de $55\text{\AA}$ para o sistema DMPC/água.

À menor temperatura e também para qualquer concentração de água, encontramos a fase $L_{\beta'}$, caracterizada pela ordem conformacional das cadeias carbônicas (aproximadamente todas no estado “trans”), e por uma inclinação em relação a normal às bicamadas, como é mostrado na figura 1.13. Para concentrações próximas do máximo de hidratação, a distância de repetição nesta mesofase é aproximadamente de $60\text{\AA}$ para o sistema DMPC/água.

Em 1988 Clark e colaboradores, implementaram a técnica de filmes suspensos para o sistema liotrópico DMPC/água [7,8], com a conseguinte melhora na resolução da estrutura, e mostraram a existência de três mesofases $L_{\beta'}$, distinguíveis pela direção do “tilt”. De maneira análoga às mesofases esmécticas S_F e S_I , estas mesofases foram denominadas $L_{\beta F}$, $L_{\beta I}$ e $L_{\beta L}$. Até então a mesofase $L_{\beta L}$ não tinha sido observada em termotrópicos.

Figura 1.13: Mesofases lamelares encontradas em alguns fosfolipídios. A direita, encontramos o ordenamento formado entre as cadeias carbônicas

Esta caracteriza-se por apresentar a orientação do “tilt”, com valores intermediários entre os encontrados nas fases $L_{\beta F}$ e $L_{\beta I}$. A fase $L_{\beta L}$, aparece no diagrama de fases numa região entre as fases $L_{\beta I}$ e $L_{\beta F}$. Posteriormente, em 1998, C. Y. Chao observou uma fase com as mesmas característica num sistema termotrópico, e batizou-a de S_L . Porém, a observação foi feita em filmes suspensos muito delgados (10 camadas), mostrando que o ordenamento tipo S_L deve-se provavelmente a interações na superfície do filme [27]. Embora Clark tenha trabalhado com filmes da ordem de 300 bicamadas, persiste a dúvida se a mesofase $L_{\beta L}$ existe realmente no volume ou somente na superfície. Outro problema aberto, no trabalho de Clark, é sobre o tipo de ordenamento hexagonal, se na verdade trata-se de um cristal hexagonal (ordem posicional de longo alcance) ou ordem hexática (ordem BO) como nas fases S_F e S_I em termotrópicos.

Trabalhos mais recentes como o de W. Sun, utilizando técnicas de Raios X de alta resolução, mostraram que na fase $L_{\beta'}$ embora as cadeias hidrocarbonadas estejam ordenadas numa simetria hexagonal, as cabeças polares permanecem desordenadas [25]. Porém, Raghunathan e Katsaras mostraram que mantendo a amostra entre 4 e 5°C durante 5 dias aproximadamente é formada uma rede “molecular”, onde agora as cabeças polares apresentam um certo ordenamento. Essa fase é conhecida como $L_{C'}$, e a transição $L_{\beta'} \rightarrow L_{C'}$, é caracterizada por uma reorientação das moléculas lipídicas, sem destruir a

rede formada pelas cadeias carbônicas.

Na figura 1.14 mostramos o diagrama de fases levantado utilizando espalhamento de Raios X, para o sistema *DMPC/água*. Observamos que a fase $L_{\beta'}$ aparece sempre a temperaturas menores; a fase L_{α} é a de maior temperatura, enquanto a fase $P_{\beta'}$ aparece para temperaturas intermediárias entre as fases L_{α} e $L_{\beta'}$, para concentrações entre 20 e 40% em peso de água. Para concentrações maiores que 35 a 40% em peso de água há coexistência com mesofases com excesso de água (não lamelares) [19].

Figura 1.14: Diagrama de fases levantado utilizando Raios X em amostras em capilares (reproduzido da ref. [19]).

A mesofase $P_{\beta'}$ já tinha sido observada também no começo da década de 70 por Tardieu e Luzzati, e propuseram a existência de uma ondulação nas bicamadas [14,15]. Na figura 1.13 observamos um esquema do ordenamento nesta mesofase. Trabalhos posteriores como o de Woodward e Zasadzinski confirmaram esta hipótese [24]. Utilizando técnicas de cri-o-fractura e microscopia eletrônica de tunelamento mediram a amplitude das ondulações ($\simeq 45\text{\AA}$) e o comprimento de onda (entre 140 e 200 $\text{\AA}$). Os mesmos autores observaram a existência de ondulações bidimensionais na fase $P_{\beta'}$, porém não conseguiram determinar se a segunda ondulação tratava-se de um artefato do experimento ou se realmente existia. Outros trabalhos como o de Wak e Webb mostraram ondulações unidimensionais e que o comprimento de onda da ondulação varia fracamente com a hidratação [9] e a

temperatura. O número de átomos de carbono nas cadeias hidrocarbonadas provoca um deslocamento das temperaturas de transição de fase, mostrando um aumento sistemático das temperaturas de transição com o aumento do número de carbonos nas cadeias, porém o diagrama de fases conserva a mesma topologia [9]. Cunningham e colaboradores, investigaram também a estabilidade da fase “ripple” quando as cadeias hidrocarbonadas são insaturadas ou não apresentam o mesmo comprimento [16], observando que essa fase sempre está presente.

No mesmo trabalho, Cunningham discute a possibilidade de que nesta fase as cadeias estariam parcialmente desordenadas, onde regiões com ordenamento tipo líquido (fase L_α) e regiões com ordem tipo $L_{\beta'}$ coexistiriam de maneira estável resultando na ondulação das bicamadas. Baseados na forma da linha de espalhamento de Raios X observada nesta fase, os autores interpretam a mesma como uma composição das linhas observadas nas fases L_α e $L_{\beta'}$, e estabeleceram que $\sim 30\%$ das cadeias estariam na fase L_α [16]. Por outro lado existem outros trabalhos utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear, que permite estudar o estado conformacional das cadeias carbônicas nas diferentes mesofases. O trabalho de Kothe mostrou que praticamente não existe variação deste ordenamento na transição $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$, e que na transição $P_{\beta'} \rightarrow L_\alpha$ existe uma descontinuidade do parâmetro de ordem, sem cair completamente a zero. O ordenamento seria perdido gradualmente na medida em que a temperatura aumenta dentro da fase L_α [26]. O mesmo trabalho mostra a existência de um gradiente de ordenamento ao longo das cadeias carbônicas, sendo mais ordenadas próximo das cabeças polares.

Outra discussão na literatura refere-se a forma da ondulação do “ripple”, alguns trabalhos tem mostrado a existência de ondulações simétricas (simples forma senoidal), e assimétricas (tipo dente de serra). Sengupta levantou o perfil de densidade eletrônica e mostrou que o perfil da ondulação independe da quiralidade do fosfolipídio e é assimétrico [13]. Outro trabalho mais recente mostrou que na verdade existe uma fase “ripple” metastável, e que a forma da ondulação observada depende da história térmica da amostra [23]. Esfriando-se a amostra desde a fase L_α , duas ondulações coexistem, uma curta, com comprimento de onda $\lambda_C \simeq 140\text{\AA}$ e outra mais longa com comprimento de onda de aproximadamente $1,8\lambda_C$. A ondulação de comprimento de onda maior foi observada como sendo simétrica enquanto que a outra é assimétrica (tipo dente de serra). Aquecendo desde a fase $L_{\beta'}$ foi encontrado apenas um tipo de ondulação com perfil assimétrico ($\lambda \simeq 140\text{\AA}$).

Alguns modelos fenomenológicos tem sido propostos para descrever as transições de

fases nestes sistemas. O modelo de Goldstein e Leibler é um dos primeiros, e utiliza um parâmetro de ordem relacionado ao espaçamento das bicamadas [22]. Carlson e Sethna, postularam uma tensão superficial negativa para obter fases onduladas [18]. O modelo mais elaborado é o de Lubensky e Mackintosh, proposto em 1993. Neste caso o responsável pelo aparecimento das ondulações seria o acoplamento entre o “tilt” e a curvatura das membranas [10,11]. O modelo propõe a existência de novas mesofases onduladas, distinguidas pela distribuição do parâmetro de ordem no plano das bicamadas. Para obter ondulações assimétricas, foi introduzido um termo de acoplamento quiral, que consequentemente faz com que misturas racêmicas apresentem ondulações simétricas enquanto que sistemas quirais apresentariam ondulações assimétricas. Porém, resultados experimentais com espalhamento de Raios X, mostraram que a forma do “ripple” independe da quiralidade do fosfolípido [12,13]. No mesmo sentido o trabalho da referência [23] não observa diferenças significativas entre sistemas quirais e não quirais, observando apenas diferenças na forma da ondulação com a história térmica.

Mais recente é o modelo de Misbah (1998), que para explicar a ondulação das bicamadas simplesmente coloca uma interação dipolar entre as membranas, sendo essa a primeira proposta do mecanismo físico responsável pelas ondulações. A origem da interação dipolar está nas próprias moléculas que compõem as bicamadas. Realizando uma expansão até segunda ordem das interações dipolar e a força de hidratação entre as membranas, Misbah consegue demonstrar que as ondulações são assimétricas. Esse resultado independe da quiralidade do fosfolípido, o que é uma vantagem em relação ao modelo de Lubensky e Mackintosh [17].

1.5 Objetivos

Como observamos anteriormente, existe uma discussão na literatura sobre o ordenamento adquirido pelas cadeias carbônicas na fase “ripple”, por outro lado não existe um estudo sistemático em função da temperatura das transições de fase. Assim, o objetivo de nosso trabalho é o estudo do comportamento do sistema *DMPC/água*, e em particular a caracterização do ordenamento local nas transições de fase e o comportamento termodinâmico em função da temperatura e da concentração. Para realizar estes objetivos utilizamos diferentes técnicas: espalhamento de Raios X a alto e baixo ângulo, e técnicas de calorimetria, que permitiram a obtenção da variação de entalpia das transições e o comportamento do calor específico com a temperatura.

No capítulo 2 são introduzidos alguns conceitos sobre transições de fase, e discutimos

alguns modelos teóricos sobre sistemas lamelares. Serão analisadas as previsões teóricas de cada um, mostrando os pontos onde há concordância com os experimentos ou não.

No capítulo 3 é descrita a parte experimental, técnicas e arranjos experimentais utilizados no presente trabalho. No mesmo capítulo trataremos o problema da preparação das misturas liotrópicas e os cuidados com os porta-amostras. Mostraremos a importância em certos casos, de obter amostras ordenadas para determinação da estrutura cristalográfica, e alguns trabalhos precedentes sobre técnicas para induzir ordenamento em cristais líquidos. Descreveremos a nossa técnica e os cuidados necessários a fim de evitar problemas com a evaporação do solvente.

No capítulo 4 apresentaremos e discutiremos os resultados experimentais. Mostraremos o diagrama de fases levantado mediante a técnica de calorimetria *DSC*, e o comportamento da entalpia com a composição relativa da mistura. Analizaremos o comportamento do calor específico nas transições $L_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ e $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$. Mediante a técnica de Raios X, faremos uma discussão sobre a qualidade do ordenamento induzido nas amostras utilizando a técnica desenvolvida neste trabalho, e aproveitaremos a mesma para estudar a ordem local dentro da fase $P_{\beta'}$ e a transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$.

Finalmente, as conclusões e os problemas abertos serão apresentados no capítulo 5, mostrando possíveis maneiras de resolvê-los.

Bibliografia

- [1] F. Reinitzer, *Mb. Chem.* **2**, 421 (1888).
- [2] Otto Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4**, 462 (1889).
- [3] P. G. de Gennes and J. Prost, *"The Physics of Liquid Crystals"*, Clarendon Press, Oxford, (1995).
- [4] S. Chandrasekhar, *"Liquid Crystals"*, Cambridge University Press, 2nd edition (1992).
- [5] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, P. Sheng, *"Introduction to Liquid Crystals"*, Plenum Press, (1974).
- [6] P. S. Pershan, *"Structure of Liquid Crystals"*, World Scientific Publishing Co. (1988).
- [7] G. S. Smith, E. B. Sirota, C. R. Safinya, and N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 9 (1988), 813.
- [8] G. S. Smith, E. B. Sirota, C. R. Safinya, R. J. Plano, e N. A. Clark, *J. Chem.. Phys.*, **92**, 4519 (1990).
- [9] D. C. Wack and W. W. Webb, *Phys. Rev. Letters*, **61**, 10 (1988), 1210.
- [10] T. C. Lubensky and F. C. Mackintosh, *Phys. Rev. Letters*, **71**, 10 (1993), 1565.
- [11] C. M Chen, T. C. Lubensky and F. C. Mackintosh, *Phys. Rev. E*, **51**, 1 (1995), 504.
- [12] J. Katsaras and V. A. Raghunathan, *Phys Rev. Letters*, **74**, 11 (1995), 2022.
- [13] K. Sengupta, V. A. Raghunathan and J. Katsaras, **59**, 2 (1999), 2455.
- [14] A. Tardieu, V. Luzzati, and F. C. Reman, *J. Mol. Biol.* **75**, 711 (1973).
- [15] V. Luzzati, *Biol. Membr.*, **1**, 71 (1968).

- [16] B. A. Cunningham, A. Brown, D. H. Wolfe, W. P. Williams, and A. Brain, Phys. Rev. E, **58**, 3662 (1998).
- [17] C. Misbah, J Duplat, and B. Houchmandzadeh, Phys. Rev. Lett., **80**, 4598 (1998).
- [18] J. M. Carlson and J. P. Sethna, Phys. Rev. A, **36**, 3359 (1987).
- [19] G. S. Smith, C. R. Safinya, D. Roux and N. A. Clark, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **144**, 235 (1987).
- [20] J. Israelachvily, *"Intermolecular and Surface Force"*, Academic Press, 2nd edition (1995).
- [21] J. R. Holum, *"Fundamentals of General, Organic and Biological Chemistry"*, John Wiley & Sons, Inc. 5th edition (1994).
- [22] R. E. Goldstein, e S. Leibler, Phys. Rev. Lett., **61**, 2213 (1988).
- [23] J. Katsaras, S. T. Nagle, Y. Liu, R. L. Headrick, E. Fontes, P. C. Mason, e J. F. Nagle, Phys. Rev. E., **61**, 5668, (2000).
- [24] J. T. Woodward, e J. A. Zasadzinski, Phys. Rev. E., **53**, 3044 (1996).
- [25] W. J. Sun, R. M. Suter, M. A. Knewton, C. R. Worthigton, S. T. Nagle, R. Zhang, e J. F. Nagle, Phys. Rev. E., **49**, 4665 (1994).
- [26] G. Kothe e C. Mayer, em *"The molecular Dynamics of Liquid Crystals"*, Kluwer Academic Publishers, (1994).
- [27] C. Y. Chao, J. E. MacLennan, J. Z. Pang, S. W. Hui e J. T. Ho, Phys. Rev. E. **57**, 6757 (1998).
- [28] M. Magalhaes, *"Estudo do diagrama de fases da mistura liotrópica de AOT, 1-dodecanol e água"*, dissertação de mestrado do Instituto de física da USP (1997).

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Introduziremos neste capítulo alguns conceitos básicos sobre transições de fase. Discutiremos dois modelos fenomenológicos que mais se aproximam da descrição do diagrama de fases, ambos exploram a possibilidade da existência de um ponto do Lifshitz no sistema *fosfolipídio/água*. Um terceiro modelo discute a possibilidade de encontrar a origem das ondulações na interação dipolar entre as bicamadas lipídicas. Finalmente introduziremos o parâmetro de ordem para transições de fases que envolvem ordem hexática, assim como as previsões teóricas de alguns modelos e resultados experimentais sobre a transição $S_I - S_C$.

2.1 Conceitos básicos de termodinâmica

Toda a informação termodinâmica de um determinado sistema está contida na energia interna U como função das variáveis extensivas volume V , entropia S , e o número de partículas N . A temperatura T , pressão P e o potencial químico μ são derivadas parciais da energia interna,

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \quad (2.1a)$$

$$P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} \quad (2.1b)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} \quad (2.1c)$$

A diferencial de energia interna é $dU = TdS - PdV + \mu dN$. T , P , e μ são conhecidas como variáveis intensivas e são independentes entre elas. No mesmo sentido o conhecimento da entropia como função das variáveis extensivas U , V , e N contém toda a informação do sistema. Quando trabalhamos com a energia interna dizemos que estamos

na “representação energia interna”, e quando trabalhamos com a entropia, estamos na “representação entropia”. Ambas representações são completamente equivalentes e os estados de equilíbrio são aqueles que minimizam a energia interna, quando trabalhamos na representação energia, ou maximizam a entropia na representação entrópica.

Existem outros potenciais termodinâmicos que podem ser definidos a partir da energia interna através de transformadas de Legendre, nesse caso são conhecidas como energias livres. A escolha particular de uma representação em particular depende dos parâmetros termodinâmicos aos quais se tem acesso experimental. Frequentemente é utilizado o potencial de Gibbs para descrever transições de fases em cristais líquidos, neste caso $dG = -SdT + VdP + \mu dN$.

De primeiros princípios, a termodinâmica impõe que as energias livres devem apresentar uma determinada concavidade ou convexidade, o que determina a estabilidade do sistema. Assim por exemplo trataremos do potencial de Gibbs, sabemos que

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N} = -S \quad (2.2a)$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,N} = V \quad (2.2b)$$

e as derivadas segundas

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_{P,N} = -\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{P,N} = -TC_P \quad (2.3a)$$

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T,N} = -\frac{1}{VK_T} \quad (2.3b)$$

onde C_P é o calor específico a pressão constante e K_T a compressibilidade isotérmica. Como V e S são sempre positivos ($V, S \geq 0$) temos que

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N} \leq 0 \quad (2.4a)$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,N} \geq 0 \quad (2.4b)$$

da mesma maneira C_P e K_T devem ser positivos, pelo que

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_{P,N} \leq 0 \quad (2.5a)$$

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_{T,N} \leq 0 \quad (2.5b)$$

Isso impõe a forma geral para o potencial de Gibbs mostrada na figura 2.1.

Figura 2.1: Forma geral esperada para o potencial de Gibbs.

De maneira semelhante podemos encontrar a forma geral de qualquer potencial termodinâmico através do comportamento das derivadas. É importante observar por exemplo que a primeira derivada do potencial de Gibbs está relacionada com a entropia ou volume e a derivada segunda com o calor específico ou compressibilidade (ver equações 2.2b e 2.3a).

2.2 Transições de Fases

Quando falamos em transições de fases, a primeira idéia que aparece na nossa mente é o caso da água. Observamos que o gelo transforma-se em água líquida para uma certa temperatura (transição sólido-líquido), e que para temperaturas altas o líquido transforma-se em gás (transição líquido-gás), ficando na nossa mente aquela idéia intuitiva de dividir a matéria em estado sólido, líquido e gasoso.

Nas transições de fases são observadas profundas mudanças das propriedades físicas do material em questão. Em particular, transições de fase são acompanhadas por uma mudança rápida nas funções resposta, tais como calor específico, condutividade térmica, susceptibilidade magnética, etc.

Como exemplo mostraremos o comportamento de um material magnético, nestes casos, a função resposta que relaciona o campo externo H com a magnetização M do material é a susceptibilidade magnética χ , definida por $\chi = \partial M / \partial H$. Em particular um material que apresenta uma transição ferro-para, exibe propriedades muito diferentes para temperaturas maiores ou menores que T_C . Para $T < T_C$ o material é ferromagnético, apresenta magnetização espontânea, e para $T > T_C$, o material é paramagnético. A figura 2.2 (a) mostra a magnetização em função da temperatura quando mantemos o campo externo

constante. Quando $H = 0$ a magnetização é nula para $T > T_C$, e é diferente de zero para $T < T_C$, enquanto que para $H \neq 0$ a magnetização tende a zero suavemente para $T \rightarrow \infty$. A figura 2.2 (b) mostra que, para $H = 0$, a susceptibilidade diverge na temperatura T_C , enquanto que para $H \neq 0$, permanece finita. Se agora a temperatura permanece constante, a magnetização em função do campo externo, apresenta o comportamento que é mostrado na figura 2.2 (c). Para $T > T_C$, observamos que a curva $M(H)$ passa por zero quando $H = 0$, para $T < T_C$, $M(H)$ é apresentada uma descontinuidade em $H = 0$, e para $T = T_C$, a magnetização é nula, porém a tangente é paralela ao eixo y . Assim a susceptibilidade diverge quando $H = 0$ e $T = T_C$, como é mostrado na figura 2.2 (d), permanecendo finita para temperaturas diferentes da crítica.

Figura 2.2: Comportamento de diferentes parâmetros físicos, para um ferromagneto nas proximidades da transição ferro-para.

As transições de fases são classificadas de acordo com o comportamento da energia livre e de suas derivadas [2, 8]. Assim podemos ter:

- **Transições de fase de primeira ordem:** Neste caso a derivada de primeira

ordem é descontínua, o que resulta por exemplo em volume descontínuo ($V = (\partial G / \partial P)_{T,N}$) ou entropia descontínua ($S = -(\partial G / \partial T)_{P,N}$), dependendo do processo estudado. Um exemplo típico é o do gelo, a transição sólido-líquido da água.

- **Transições de fase contínuas (ou de segunda ordem):** Essas transições apresentam descontinuidades ou singularidades na segunda derivada ou em ordens superiores.

As figuras 2.3 (a) e (b) mostram o comportamento esperado de diferentes funções termodinâmicas para materiais que exibem transições de fase de primeira ordem ou contínua. Na figura 2.3 (a) observamos que a derivada da energia livre, neste caso a entropia, apresenta diferentes valores quando tomamos o limite acima ou abaixo da temperatura crítica T_C (S_1 e S_2). Define-se calor latente como $l = T_C(S_2 - S_1)$. Na figura 2.3 (b) vemos que ambos limites da entropia coincidem, mas o calor específico C_P apresenta um comportamento divergente na temperatura crítica, característico de transições de fase contínuas.

Voltando sobre o exemplo do gelo, observamos que podemos ter gelo a 0°C , mas para converter esse gelo em água líquida a 0°C também, deveremos fornecer calor na quantidade indicada pelo calor latente l . Isso não acontece nas transições contínuas, pois como a entropia é contínua, uma introdução mínima de calor produzirá um aumento da temperatura.

Para ajudar na compreensão das transições de fase, geralmente são montados diagramas, onde são discriminadas as regiões, separadas por linhas de transição de fase, que podem ser de primeira ou segunda ordem. Continuando com o exemplo da água, o diagrama de fases mostrado na figura 2.4, mostra as regiões onde a água encontra-se nos diferentes estados, dependendo da pressão e a temperatura. Existem várias características interessantes neste diagrama de fases. A linha AB , que se denomina linha de fusão, separa as regiões onde a água está no estado líquido da região onde a água está no estado sólido (gelo). É uma linha de transição de primeira ordem, pois existe calor latente. Outra característica importante é a linha AC , que separa o líquido do vapor. Essa linha termina no ponto C , denominado ponto crítico, e mostra que existe um caminho (linha tracejada) para transformar o vapor em líquido de maneira contínua.

2.3 Modelos Teóricos

O estudo das transições de fases é um tema muito antigo. Uma das primeiras tentativas

Figura 2.3: Comportamento da energia livre e das derivadas. (a) corresponde a uma transição de primeira ordem. (b) corresponde a uma transição contínua.

Figura 2.4: Diagrama de fases del água.

por descrever a continuidade dos estados líquido e gasoso assim como a liquefação dos gases, é a equação de estado de Van der Waals (tese de doutorado 1873), que simplesmente postulou que os átomos deveriam apresentar um tamanho finito [8]. Um pouco mais recente é o modelo de Landau (1937), para descrever transições de fase de segunda ordem [7]. Desde então o estudo das transições de fase tem sofrido grandes avanços com as teorias de escala e grupos de renormalização [2, 9].

2.3.1 Modelo de Landau-de Gennes

Para um sistema físico que apresenta transições de fases, o estado pode ser caracterizado por um parâmetro de ordem. O parâmetro de ordem depende do sistema, por exemplo em um material magnético, o parâmetro de ordem na transição ferro-para é a magnetização $m = |\mathbf{M}| / |\mathbf{M}_s|$ ($\mathbf{M}_s$ = magnetização de saturação) e na transição gás-líquido o parâmetro de ordem é a diferença entre as densidades do gás e do líquido $\rho_g - \rho_l$. Uma transição de fase pode ser acompanhada por uma variação contínua ou descontínua do parâmetro de ordem. O aspecto mais importante é determinar os valores de equilíbrio e a amplitude das flutuações do parâmetro de ordem para cada estado. De uma forma geral, uma descrição teórica completa, requer a determinação da energia livre como função do parâmetro de ordem, as derivadas espaciais, e por exemplo a temperatura. Mas a determinação da energia livre pode ser uma tarefa muito difícil.

Em 1937, Landau propôs que a energia livre nas proximidades de uma transição de fase de segunda ordem, pode ser desenvolvida numa série de potências do parâmetro de ordem e das derivadas espaciais do parâmetro de ordem, onde os coeficientes dependeriam das variáveis termodinâmicas pertinentes à transição de fase (por exemplo temperatura, pressão, o campo externo, etc.) [1, 7]. Um ponto importante no modelo de Landau, é que não há necessidade de obter a série infinita, bastam uns poucos termos para obter as propriedades mais relevantes. A energia livre assim obtida, não é a energia livre que contém toda a informação termodinâmica necessária. Para distingui-la, é chamada de energia de Landau.

Inicialmente a teoria foi proposta para ser aplicada à transições de fase de segunda ordem. Mais tarde, de Gennes estendeu a teoria para transições de fase de primeira ordem, admitindo a possibilidade de que o parâmetro de ordem seja um escalar, um vetor ou até mesmo um tensor. De Gennes aplicou à teoria a transição de fase nemático-isotrópico, observada em cristais líquidos.

Uma vez identificado o parâmetro de ordem da transição de fase em questão, o requisito

mais importante neste modelo de Landau, é expressar a energia livre em termos deste parâmetro de ordem *preservando todas as simetrias do sistema*.

Como exemplo trataremos o ferromagneto uniaxial a campo nulo. Como mencionamos anteriormente, o parâmetro de ordem é a magnetização m ($m = |\mathbf{M}|$). Como o sistema encontra-se a campo nulo ($\mathbf{H} = 0$), a energia livre deve ser invariante ante inversões da magnetização. Assim a expansão deve conter apenas potências pares

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + a_2 m^2 + a_4 m^4 + \dots \quad (2.6)$$

onde $\mathcal{F}_0$ é uma constante e a_2 e a_4 são os coeficientes da expansão que eventualmente dependem da temperatura e do campo $\mathbf{H}$. Neste ponto, Landau assumiu que a_4 depende pouco da temperatura em comparação com a_2 , e pode ser substituído por uma constante positiva. A dependência de a_2 com a temperatura é escolhida de tal forma que a energia livre terá um mínimo somente em $m = 0$ para $T > T_C$, o que implica que $a_2 > 0$. Para $T < T_C$, $\mathcal{F}$ deve apresentar um mínimo em $m \neq 0$, esse mínimo ocorre para $m = \pm[-a_2/a_4]^{1/2}$, se $a_2 < 0$. Na figura 2.5 observamos o comportamento da energia $\mathcal{F}$ para diferentes valores do parâmetro a_2 . Na figura 2.5 (a) $a_2 > 0$, em (b) temos $a_2 = 0$, e em (c) e (d) $a_2 < 0$. Assim, $a_2 > 0$ satisfaz a condição para $T > T_C$ e $a_2 < 0$ para $T < T_C$, o que significa que a_2 deve mudar de sinal para garantir a estabilidade do estado com $m \neq 0$ para $T < T_C$. A energia livre deve ser uma função contínua e portanto devemos ter $a_2 = 0$ em $T = T_C$. A função mais simples que satisfaz essas condições é:

$$a_2 = a(T - T_C) \quad (2.7)$$

onde a é uma constante positiva.

Finalmente temos:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + a(T - T_C)m^2 + a_4 m^4 + \dots \quad (2.8)$$

Essa energia livre contém todas as considerações de simetria e estabilidade do sistema.

Apresentaremos agora alguns modelos que aplicam a teoria de Landau em sistemas lamelares como fosfolipídios

2.3.2 Modelos teóricos sobre sistemas lamelares

Alguns modelos tem sido propostos para descrever o comportamento termodinâmico dos sistemas multilamelares, alguns utilizam a teoria de Landau, outros tentam encontrar um motivo físico para a existência das diversas mesofases.

Figura 2.5: Comportamento da energia livre de Landau com a_2 . Na figura (a) temos $a_2 > 0$ com um mínimo em $m = 0$; em (b) temos $a_2 = 0$; e em (c) temos $a_2 < 0$ com dois mínimos em $m \neq 0$.

Dois dos modelos que apresentaremos, exploram a possibilidade de modelar o sistema lipídio/água da mesma maneira como é feito para sistemas magnéticos com ponto de Lifshitz, baseados na semelhança dos diagramas de fases e a existência de ondulações. O primeiro é o modelo de Goldstein e Leibler que utiliza um parâmetro de ordem proporcional à espessura das bicamadas [12]. Mais recente é o modelo proposto por Lubensky e Mackintosh, onde o parâmetro de ordem proposto pelos autores é a projeção do diretor local no plano tangente as bicamadas [3,4]. Outro caminho completamente diferente, é o adotado por Misbah, que simplesmente propõe levar em conta a interação dipolar entre as membranas [13].

O diagrama de fases característico de sistemas magnéticos com ponto de Lifshitz, possui fases onde a magnetização apresenta uma certa modulação espacial. O modelo para esses sistemas magnéticos foi proposto por Hornreich e colaboradores [10], que inicialmente realizaram uma expansão de Landau-Ginsburg da energia livre

$$\mathcal{F} = a_2 M^2 + a_4 M^4 + a_6 M^6 + \dots + c_1 (\nabla M)^2 + c_2 (\nabla^2 M)^2. \quad (2.9)$$

onde M é a magnetização; o parâmetro de ordem do sistema. Os termos com ∇ são devidos à variação espacial da magnetização.

Observaram que o diagrama de fases resultante da minimização da energia livre, envolve fases ferromagnéticas, paramagnéticas e helicoidais, sendo a última uma fase modulada, descrita pelos termos com gradiente. O chamado “*ponto de Lifshitz*” ocorre para $a_2 = c_1 = 0$. Neste ponto, o vetor de onda da modulação cresce desde zero, na medida em que nos afastamos dele [10, 16]. Assim, um modelo inicialmente proposto para sistemas magnéticos, encaixa também em sistemas líquido-cristalinos. Pontos de Lifshitz tem sido reportados no sistema MnP , um cristal líquido quiral, e no sistema ferro-elétrico $RbH_3(SeO_3)_2$ [11].

Goldstein e Leibler propuseram uma combinação do modelo fenomenológico de Landau mostrado anteriormente para sistemas magnéticos com ponto de Lifshitz, com um modelo contínuo de forças, considerando um parâmetro de ordem proporcional à espessura das membranas

$$\psi \equiv [d_l(T) - d_0]/d_0 \quad (2.10)$$

onde d_l é a espessura da bicamada e d_0 é a espessura na fase de maior temperatura L_α [12].

A energia livre associada a uma membrana isolada é escrita como:

$$H_0 = \int d^2x \left[\frac{1}{2} \Sigma (\nabla \psi)^2 + \frac{1}{2} \kappa (\nabla^2 \psi)^2 + \frac{1}{2} a_2 (T - T_0) \psi^2 + \frac{1}{3} a_3 \psi^3 + \frac{1}{4} \psi^4 \right], \quad (2.11)$$

onde T_0 é a temperatura crítica de um sistema uniforme na ausência do termo cúbico. O sistema apresentará fases moduladas sempre que $a_3 \neq 0$ e Σ for suficientemente negativo. O vetor de onda da fase modulada será $q_0 = \sqrt{|\Sigma|/2\kappa}$.

Para incluir as forças de interação entre as membranas, os autores definem um parâmetro $\phi_0 = d_w/d$, sendo d_w a espessura da camada de água e $d = d_l + d_w$ é a distância de repetição. As interações entre as membranas são acopladas com a espessura das bicamadas, pois dependem basicamente da distância d_w que as separa. ϕ_0 está relacionado com o parâmetro de ordem por $d_l/d_w = (1 - \phi_0)/\phi_0$.

Na figura 2.6 observamos o diagrama de fases previsto no modelo em termos de ϕ_0 , e ao lado uma representação esquemática das diferentes mesofases. A região sombreada na figura com a sigla *EW* corresponde à uma região de coexistência de fases com excesso de água. A fase modulada prevista pelo modelo consiste em variações da espessura das bicamadas, e a única diferença entre as fases L_α e $L_{\beta'}$ está na espessura das bicamadas. Esse modelo foi logo abandonado, pois os resultados experimentais mostraram que a fase $P_{\beta'}$ trata-se na verdade de ondulações das bicamadas, e não variações na espessura (ver capítulo 1). Apesar desses problemas, o modelo reproduz qualitativamente a topologia do diagrama de fases.

Assim como o modelo anterior utiliza como hipótese para descrever o sistema uma adaptação da energia livre de Lifshitz, existem outros, que baseados na topologia do diagrama de fases experimental também descrevem o sistema de maneira análoga. O modelo mais recente, mais elaborado e completo para descrever o comportamento termodinâmico dos sistemas *lipídio/água* é o modelo de Lubensky e Mackintosh [3, 4]. Neste caso os autores analisaram de maneira mais completa as hipóteses, e estabeleceram que da mesma forma que no sistema magnético análogo, o vetor de onda q_0 das ondulações deveria ser nulo no ponto onde termina a fase $P_{\beta'}$ e começa a linha de transição $L_{\beta'} \rightarrow L_\alpha$. Mais ainda, q_0 deve tender a zero de maneira contínua sobre a linha de transição $P_{\beta'} \leftrightarrow L_\alpha$ quando nos aproximamos deste ponto. Existem poucas evidências experimentais em apoio a essa hipótese; o trabalho de Wak e Webb mostra uma leve dependência do comprimento de onda das ondulações com a hidratação [11].

O parâmetro de ordem proposto pelos autores é a componente tangencial $\mathbf{m}$ da orientação local das moléculas $\mathbf{n}$, num plano tangente a superfície das bicamadas (ver figura

Figura 2.6: Diagrama de fases previsto pelo modelo de Golstein. A esquerda vemos um esquema com as mesofases apresentadas (EW=excesso de água). Reproduzido da referência [12].

2.7). Neste caso o parâmetro de ordem é um vetor. Na fase L_α , onde as cadeias carbônicas apresentam uma ordem líquida, esperamos que esse parâmetro seja nulo e diferente de zero nas fases $L_{\beta'}$ e $P_{\beta'}$, onde as moléculas estão inclinadas.

Figura 2.7: Parâmetro de ordem proposto na teoria de Lubensky e Mackintosh

Para produzir a ondulação, os autores propõem um acoplamento entre o “tilt” e a curvatura da membrana, como está ilustrado na figura 2.8. Observamos que nos pontos onde a divergência do parâmetro de ordem é diferente de zero, a membrana adquire uma curvatura espontânea. Isso sugere que o termo de acoplamento deve ser proporcional à divergência do parâmetro de ordem.

Figura 2.8: Acoplamento entre o tilt local e a curvatura das membranas.

Assim, a energia livre proposta pelos autores é

$$f_m = \frac{1}{2}C_{\parallel}(\nabla \cdot \mathbf{m})^2 + \frac{1}{2}C_{\perp}(\nabla \times \mathbf{m})^2 + \frac{1}{2}D(\nabla^2 \mathbf{m})^2 + \frac{1}{2}t|\mathbf{m}|^2 + u|\mathbf{m}|^4. \quad (2.12)$$

Os dois primeiros termos estão relacionados com a energia elástica do diretor (modos “splay” e “bend”, ver referência [1]); os demais termos correspondem à energia livre de sistemas magnéticos com ponto de Lifshitz. A energia descrita na equação 2.12 apresenta fases moduladas se $C_{\parallel}$ ou $C_{\perp}$ são negativos. Nestes casos o termo $(\nabla^2 \mathbf{m})^2$ deve ser positivo para dar estabilidade ao sistema.

O diagrama de fases calculado é apresentado na figura 2.9. Minimizando a energia livre e analisando os valores que o coeficiente $C_{\parallel}$ assume, encontramos as diferentes mesofases; para $|C_{\parallel}| > 0$ encontramos fases espacialmente uniformes, quando $|C_{\parallel}| < 0$ encontramos fases moduladas, com o vetor de onda característico dado por $q_0 = (2\pi/\lambda) = \sqrt{|C_{\parallel}|/2D}$. $q_0 \rightarrow 0$ quando $C_{\parallel} \rightarrow 0$, o que significa que na transição $L_{\beta'} \leftrightarrow P_{\beta'}$ deveríamos esperar que o comprimento de onda das ondulações λ , deve ir para infinito.

Todas as mesofases previstas pelo modelo diferem na distribuição espacial do parâmetro de ordem, mas todas apresentam modulação simétrica (perfil descrito por uma única componente de Fourier). Na figura 2.10 mostramos um esquema das mesofases que aparecem no diagrama de fases. O modelo prevê a existência de uma nova mesofase chamada pelos autores de “rede quadrada”. Na verdade a existência dessa mesofase ainda não foi confirmada experimentalmente. Em um trabalho utilizando a microscopia de tunelamento (STM), foi observada uma modulação mais fraca em uma direção diferente da direção

Figura 2.9: Diagrama de fases teórico previsto pelo modelo, em termos do parâmetro $C_{||}$.

do “ripple”, porém os autores não sentem confiança em afirmar que seria realmente uma modulação bidimensional ou um artefato das próprias medidas.

Lubensky e Mackintosh analisaram a assimetria das ondulações, e atribuíram esse fato a uma quebra da simetria devido à quiralidade das moléculas. Assim, as ondulações seriam simétricas quando os fosfolipídios que compõem as bicamadas formam uma mistura racêmica, caso contrário, na presença de somente um dos enantiômeros, as ondulações seriam assimétricas.

Um trabalho mais recente procura desvendar o mecanismo responsável pelo aparecimento das ondulações nas bicamadas, considerando as interações dipolares [13]. A inspiração para essa análise reside em resultados experimentais de simulação de dinâmica molecular, que indicam que nas fases L_{α} e L_{β} os dipolos estão praticamente paralelos à bicamada, e exibem um certo ordenamento (tipo espinha de peixe).

Assim o autor considera a existência de dipolos na superfície da bicamada, com uma orientação arbitrária, e avalia a energia de interação electrostática entre duas superfícies separadas por uma distância d . Utilizando o método variacional o autor consegue demonstrar que superfícies planas não minimizam a energia de interação, abrindo assim a possibilidade de deformações da superfície.

Agregando à energia dipolar os termos correspondente a força de hidratação e curvatura das membranas, Misbah consegue mostrar que existe uma distância crítica entre as bicamadas, a partir da qual as superfícies necessariamente devem ser onduladas. A

Figura 2.10: Diferentes mesofases previstas no modelo. Cada uma delas mostra uma representação do parâmetro m .

figura 2.11 mostra o comportamento previsto para o vetor de onda das ondulações em função da distância d entre as superfícies das membranas. Do diagrama de fases do sistema $DMPC/H_2O$ apresentado no capítulo 1, observamos que não existe fase $P_{\beta'}$ para concentrações menores que $\sim 20\%$ em peso de H_2O . Isso concorda muito bem com o proposto por Misbah na figura 2.11, pois mostra que não existe modulação para distâncias menores que uma certa distância crítica. O parâmetro d está relacionado com a hidratação do sistema, pois é a distância que separa as bicamadas e que é preenchida com água. O fato de que $q \rightarrow 0$ para $d \rightarrow \infty$, não deve ser relevante, pois o mesmo autor adverte que para distâncias maiores que 2 a $3nm$, devem ser incluídos outros termos na energia, como a força de Van der Waals, para essa distância a força de hidratação deixa de ser importante.

Outro resultado interessante de Misbah é que, continuando uma expansão de Fourier para a forma das bicamadas, e calculando a energia até segunda ordem, é possível demonstrar que o segundo coeficiente é maior que o primeiro, o que significa que as ondulações não podem ser simétricas.

Assim, o trabalho de Misbah propõe a primeira explicação física para a ondulação das bicamadas. A interação dipolar + força de hidratação + energia de curvatura é suficiente para mostrar que existem ondulações para uma certa hidratação, e mais ainda, que as ondulações devem ser assimétricas. A vantagem deste modelo encontra-se na

Figura 2.11: Comprimento das ondulações ($q \propto 1/\lambda$) em função do espaçamento d entre as bicamadas (reproduzido da referência [13]).

independência com a quiralidade das moléculas, ponto bastante questionado no modelo de Lubensky e Mackintosh por Katsaras e Raghunathan [5, 6].

2.4 Expoentes críticos e universalidade

Na secção 2.2 discutimos o comportamento da magnetização M e da susceptibilidade χ nas proximidades da transição ferro-para. Observamos que χ diverge na temperatura crítica T_C , de uma forma geral, em transições de fase de segunda ordem, a taxa de variação do parâmetro de ordem em função do campo conjugado diverge no ponto crítico. No caso da transição ferro-para M é o parâmetro de ordem e $\chi = \partial M / \partial H|_{H=0}$; quando estamos interessados no calor específico, temos a entropia S e o campo conjugado é a temperatura T .

De uma forma geral podemos escrever nas proximidades do ponto crítico (T próximo de T_C) expressões do tipo:

$$\chi \approx \begin{cases} C_+ |t|^{-\gamma} & \text{para } T > T_C \\ C_- |t|^{-\gamma'} & \text{para } T < T_C \end{cases} \quad (2.13)$$

onde $t = (T - T_C)/T_C$. Equações similares podem ser escritas na região assintótica para o calor específico, parâmetro de ordem, etc. Geralmente é utilizado γ para a susceptibilidade, α para o calor específico, na tabela 2.1 mostramos as definições utilizadas tradicionalmente na literatura para cada expoente.

Tabela 2.1: Definição dos expoentes críticos e as amplitudes [17].

Susceptibilidade	$\chi = \Gamma t^{-\gamma}$ $\chi = \Gamma' (-t)^{-\gamma'}$	$t > 0$ $t < 0$
Calor específico	$C = \frac{A}{\alpha} t^{-\alpha}$ $C = \frac{A'}{\alpha'} t^{-\alpha'}$	$t > 0$ $t < 0$
Comprimento de correlação	$\xi = \xi_0 t^{-\nu}$ $\xi = \xi'_0 t^{-\nu'}$	$t > 0$ $t < 0$
Parâmetro de ordem	$\langle \phi \rangle = B (-t)^\beta$ $\langle \phi \rangle = D_C^{-1} h h ^{(1-\delta)/\delta}$	$t < 0$ $t = 0$
Função correlação	$G(q) = D_\infty q^{-(2-\eta)}$	$t = 0$

A teoria e os experimentos mostram que o expoente observado é igual a ambos lados

da temperatura crítica (por exemplo $\gamma = \gamma'$), entretanto as amplitudes (C_+ e C_-), são diferentes.

Se o comportamento assintótico, descrito pela equação 2.13 valesse apenas para uma determinada transição de fase, relações similares para as propriedades que apresentam comportamento assintótico, seriam de pouco interesse. O realmente importante é que o valor dos expoentes observados experimentalmente é o mesmo para substâncias tão diferentes como um ferromagneto anisotrópico e um fluido simples. Essas observações sugerem que os expoentes críticos sejam utilizados com a finalidade de classificação. Substâncias com expoentes críticos iguais podem ser colocadas dentro de uma mesma “**classe de universalidade**”. A razão C_+/C_- apresenta também comportamento universal.

O resultado experimental de que sistemas extremamente diferentes apresentam um comportamento crítico semelhante mostra que este comportamento deve depender pouco dos detalhes das interações microscópicas. Na década de 70, Kenneth Wilson desenvolveu um método para calcular expoentes e estabeleceu que devem depender essencialmente de três propriedades [17]:

- **Dimensionalidade D do sistema:** sistema unidimensional, bidimensional ou tridimensional.
- **Número de componentes n do parâmetro de ordem:** pode ser um escalar, um vetor ou até um tensor, por exemplo nas transições de fase onde o sistema apresenta ordem hexática o parâmetro de ordem é bidimensional, o que automaticamente coloca o sistema na mesma classe universal do modelo XY.
- **Simetria e alcance das forças de interação:** não deve depender da forma ou magnitude da interação mas a teoria distingue muito bem entre forças de longo alcance e de curto alcance.

Na tabela 2.2 mostramos alguns expoentes críticos obtidos de diferentes modelos teóricos e os valores observados experimentalmente. Nos modelos teóricos indicamos o nome do modelo que dá origem a cada classe universal. O modelo de Landau apresentado anteriormente, pertence a mesma classe dos modelos de campo médio.

Nos exemplos mostrados na tabela 2.2 os experimentos com $3D$ $n = 1$ foram compilados de sistemas com transições líquido-gas, ferromagnéticas e antiferromagnéticas; $3D$ $n = 3$ de sistemas com transições ferromagnéticas e antiferromagnéticas e $2D$ $n = 1$ de sistemas com transições antiferromagnéticas.

Tabela 2.2: Alguns exemplos experimentais e teóricos extraídos da literatura [17].

Expoente	α	β	γ	ν	η
Definição	$C \sim t^{-\alpha}$	$\langle \phi \rangle \sim t^\beta$	$\chi \sim t^{-\gamma}$	$\xi \sim t^{-\nu}$	$G(q) \sim q^{-2+\eta}$
Campo Medio	0	0,5	1	0,5	0
3D teóricos					
$n = 0$ (SAW)	0,24	0,30	1,16	0,59	
$n = 1$ (Ising)	0,11	0,32	1,24	0,63	0,04
$n = 2$ (XY)	-0,01	0,35	1,32	0,67	0,04
$n = 3$ (Heisenberg)	-0,12	0,36	1,39	0,71	0,04
Experimental					
$3Dn = 1$	$0,11^{+0,01}_{-0,03}$	$0,32^{+0,16}_{-0,04}$	$1,24^{+0,16}_{-0,04}$	$0,63^{+0,04}_{-0,04}$	0,03 – 0,06
$3Dn = 3$	$0,1^{+0,05}_{-0,04}$	$0,34^{+0,04}_{-0,04}$	$1,4^{+0,07}_{-0,07}$	$0,7^{+0,03}_{-0,03}$	
$2Dn = 1$	$0,0^{+0,01}_{-0,003}$	$0,3^{+0,04}_{-0,04}$	$1,82^{+0,07}_{-0,07}$	$1,02^{+0,07}_{-0,07}$	

Outra característica importante das transições de fase de segunda ordem é que não todos os expoentes são independentes mas obedecem uma equação de vínculo. Por exemplo, γ é da ordem de 2ν e $\alpha + 2\beta + \gamma$ é da ordem de 2.

2.5 Mesofases com ordem hexática

No capítulo 1 mostramos sistemas que apresentam ordem translacional de curto alcance e ordem orientacional de longo alcance, chamado de “Bond Ordering” (ordem BO ou ordem hexática). A existência de mesofases com ordem hexática é o maior sucesso da teoria de Halperin e Nelson, que mostraram que com o aumento dos defeitos, o sistema não necessariamente torna-se um líquido isotrópico, mas apresenta mesofases intermédias com ordem orientacional de alcance médio (“quasi-long-range”) [15]. A quebra da simetria rotacional nos nemáticos é facilmente entendida, pois moléculas alongadas tendem a se ordenar por interação com as vizinhas. Em sistemas hexáticos, não existe uma ligação química entre os primeiros vizinhos que tende a alinhar as moléculas, a ordem orientacional é um reflexo da competição entre as interações que determinam a ordem posicional e as que determinam a ordem orientacional. O modelo teórico mostra também que o acoplamento das camadas na terceira dimensão, dota o sistema de ordem hexática de longo alcance e pode mudar a natureza da transição.

Um sistema bastante estudado é o $8OSI$, que apresenta uma transição $S_I \leftrightarrow S_C$,

ambas mesofases apresentam uma estrutura em camadas, mas dentro de cada camada, na fase S_I as moléculas apresentam “tilt” e ordem BO , já na fase S_C apenas o “tilt” está presente dentro das camadas.

Experimentalmente, nas transições esmética-hexática observa-se a evolução com a temperatura do espalhamento de Raios X devido ao ordenamento no interior das camadas esméticas. Em amostras ordenadas (por exemplo utilizando a técnica de filmes suspensos) com o feixe incidente perpendicular as camadas esméticas, o padrão de espalhamento apresenta um anel de intensidade modulada em ambas as fases. Essa modulação depende da mesofase como é mostrado na figura 2.12. A intensidade em função do ângulo χ em torno do centro espalhador, pode ser representada por uma serie de Fourier

$$I = I_0 + C_6 \cos(6\chi - \phi_0) + \text{harmônios de ordem superior} \quad (2.14)$$

nas mesofases com ordem hexática, onde C_6 são os coeficientes da expansão e ϕ_0 representa uma fase arbitrária.

Figura 2.12: Padrões de espalhamento correspondentes ao ordenamento no interior das camadas esméticas. a) fase S_C e b) fase S_B .

Brock e colaboradores observaram uma evolução contínua do coeficiente C_6 com a temperatura no sistema 8OSI e Aharony e colaboradores [15], desenvolveram uma teoria onde o parâmetro de ordem está relacionado com C_6 . O modelo descreve o comportamento deste parâmetro e os coeficientes de ordem superior, mas dependendo do composto em particular ou da composição (neste caso misturas de cristais líquidos termotrópico) a transição esmética-hexática pode ser de primeira ou segunda ordem.

Na presença de “tilt”, a teoria [15] prevê que o parâmetro de ordem C_6 e o “tilt” cumprem um papel análogo a magnetização M e o campo H nas transições de fase ferro-para na presença de um campo externo. Garland [14] e colaboradores observaram um arredondamento do calor específico, similar ao encontrado no mencionado sistema magnético, e ajustaram simultaneamente C_P e C_6 mediante uma equação paramétrica na transição $S_I \rightarrow S_C$ do sistema $8OSI$. As figuras 2.13 mostram o comportamento experimental destes parâmetros e o ajuste paramétrico realizados por Garland e colaboradores.

A simetria do parâmetro de ordem hexático, estabelece que as transições que envolvem ordem tipo BO pertencem a classe universal XY . Os experimentos confirmam que a transição $S_I \rightarrow S_C$ é contínua, porém o valor encontrado para o expoente crítico α (associado ao calor específico) é em torno de 0,6, longe do valor esperado na classe universal XY , onde $\alpha = -0,007$. Por outro lado os modelos de campo médio, entre eles um modelo estendido de Landau, não descrevem de maneira correta o comportamento de C_P e C_6 . O comportamento crítico destes sistemas é um tema ainda aberto, não existe modelo teórico que descreva em forma simultânea o parâmetro de ordem e o calor específico.

Figura 2.13: Comportamento durante a transição $S_I \rightarrow S_C$ do calor específico a) e do parâmetro de ordem b). A linha contínua indica o ajuste paramétrico e a linha tracejada o comportamento esperado na ausência de campo externo ("tilt").

Bibliografia

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *"The Physics of Liquid Crystals"*, Clarendon Press, Oxford, (1995).
- [2] J. M. Yeomans, *"Statistical Mechanics of Phase Transitions"*, Clarendon Press - Oxford, (1994).
- [3] T. C. Lubensky and F. C. Mackintosh, Phys. Rev. Letters, **71**, 10 (1993), 1565.
- [4] C. M. Chen, T. C. Lubensky and F. C. Mackintosh, Phys. Rev. E, **51**, 1, (1995) 504.
- [5] J. Katsaras and V. A. Raghunathan, Phys Rev. Letters, **74**, 11 (1995), 2022.
- [6] J. Katsaras, R. F. Epand and R. M. Epand, Phys. Rev. E, **55**, 3 (1997), 3751.
- [7] L. D. Landau, *"On the Theory of Phase Transitions, Part I and Part II"*, Collected Papers of L. D. Landau, Edited by D. Teer Haar, Gordon and Breach, Science Publishers, N. Y., 2nd edition, (1967).
- [8] H. B. Callen, *"Thermodynamics and Introductions to Thermostatistics"*, John Wiley & Sons, 2nd edition, (1987).
- [9] S. R. A. Salinas, *"Introdução a Física Estatística"*, Editora da Universidade de São paulo, (1997).
- [10] R. M. Hornreich, M. Luban and S. Shtrikman, Phys. Rev. Lett., **35**, 1678 (1975).
- [11] D. C. Wack e W. W. Webb, Phys. Rev. A, **40**, 5 (1989) 2712.
- [12] R. E. Goldstein and S. Leibler, Phys. Rev. Lett., **61**, 2213 (1988).
- [13] C. Misbah, J. Duplat, and B. Houchmandzadeh, Phys. Rev. Lett., **80**, 4598 (1998).
- [14] C. W. Garland, J. D. Litster, and K. J. Stine, Mol. Cryst. Liq. Cryst, **170**, 71 (1989).

- [15] A. Aharony, em *"Phase Transitions in Soft Condensed Matter"*, NATO ASI series, **211** (1989).
- [16] Chandrasekhar, S., *"Liquid Crystals"*, Cambridge Univ. Press, 2nd edition (1992).
- [17] P. M. Chaikin e T. C. Lubensky *"Principles of condensed matter physics"*, Cambridge Univ. Press (1995).

Capítulo 3

Técnicas e Arranjos Experimentais

Neste capítulo descreveremos as técnicas experimentais utilizadas na investigação das transições de fase no sistema multilamelar composto por DMPC/água.

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (*DSC*) foi utilizada para a determinação das temperaturas de transição. A identificação das mesofases através da observação de texturas é muito difícil, pois todas as fases apresentam texturas muito similares, porém como mencionamos anteriormente, auxilia em certos casos.

Para a identificação da estrutura microscópica foi utilizada a técnica de espalhamento de Raios X. Alguns experimentos foram realizados no Laboratório de Fluidos Complexos, e no Laboratório de Cristalografia do *IFUSP*, e outros foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (*LNLS*) em Campinas. Inicialmente, alguns experimentos foram realizados colocando a amostra em capilares, e posteriormente foi desenvolvida uma técnica que permitiu a obtenção de amostras com um certo grau de ordenamento.

Finalmente, foi aplicada também a técnica de calorimetria AC, que permite um estudo preciso do comportamento do calor específico em uma transição de fase. Esses experimentos foram realizados no Departamento de Física da Universidade Estadual de Kent, Ohio-EUA.

A seguir discutiremos detalhadamente os princípios físicos envolvidos nas técnicas de calorimetria e espalhamento de Raios X, destacando aspectos relevantes para a realização deste trabalho.

3.1 Técnicas de Calorimetria

Existem várias técnicas que permitem a determinação de propriedades termodinâmicas, tais como o calor específico C_p , a entalpia ΔH , a condutividade térmica K , etc.

Algumas delas são “Differential Scanning Calorimetry” (*DSC*), “Adiabatic Calorimetry” (calorimetria adiabática), “AC Calorimetry” (calorimetria pulsada ou modulada), “Efeito Miragem”, etc. Nas secções seguintes nos concentraremos em duas delas, a calorimetria *DSC* e *AC*.

3.1.1 A calorimetria *DSC*

A técnica consiste em submeter a amostra do material a ser estudado a uma determinada taxa de aquecimento, que deve ser constante durante toda a experiência. A amostra é colocada em contato térmico com uma plataforma, onde também é colocado um material de referência (figura 3.1). Durante a experiência, mede-se a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência. É importante que no intervalo de temperaturas de interesse, o material de referência não apresente transições de fase.

Figura 3.1: Esquema do forno para calorimetria *DSC*.

Considerando-se um intervalo de temperatura onde não ocorre transição de fase na amostra, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é constante, e é proporcional à diferença entre as capacidades térmicas da amostra (C_a) e a referência (C_r). Executando-se uma varredura onde a temperatura do forno aumenta à uma taxa conhecida, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência permanece constante, o que resulta numa reta horizontal quando representamos essa diferença em função da temperatura da amostra.

Quando ocorre uma transição de fase na amostra, o calor absorvido por ela não resulta em aumento da temperatura própria, e observa-se então um aumento da diferença de temperatura entre a amostra e a referência. Uma vez terminado o processo, a diferença

de temperatura volta a ser constante. Representando a diferença em função da temperatura da amostra, observaremos um pico durante um certo intervalo de temperaturas (ou vale, dependendo de se a transição é exotérmica ou endotérmica). Um exemplo típico é mostrado na figura 3.2. A área sob a curva está associada com a diferença de calor absorvido pela amostra e a referência, ou seja como a referência não sofre transições de fase, está associada diretamente à entalpia da transição de fase da amostra.

Figura 3.2: Curva típica obtida num experimento de calorimetria *DSC*.

É possível calibrar o equipamento para calcular a entalpia e temperatura de transição utilizando materiais cujos valores de temperatura de transição e entalpia sejam conhecidas. A curva mostrada na figura 3.2 corresponde a uma amostra de índio durante um ciclo de aquecimento. Esse material é utilizado para calibração do equipamento, pois sua temperatura e entalpia de transição são conhecidas ($\Delta H = 28,59 \text{ J/g}$ e $T_C = 429,784 \text{ K}$). Observamos que longe da transição de fase, a curva apresenta um patamar, tal como explicamos anteriormente. A direção do pico (para acima ou para baixo), depende da convenção do calorímetro e de se a transição é endotérmica ou exotérmica.

Uma vez escolhida a velocidade de varredura conveniente, a técnica apresenta boa sensibilidade à entalpia ou calor latente das transições e à temperatura de transição.

Porta-amostras e procedimento experimental para calorimetria DSC

Quando se trabalha com misturas liotrópicas, deve-se ter especial cuidado para evitar a evaporação do solvente, pois como foi mencionado no capítulo 1, mudanças na composição

relativa dos componentes podem induzir transições de fases não desejadas. A escolha do porta-amostra conveniente para cada experiência é muito importante. Neste caso, testamos duas classes de porta-amstras de origem comercial, fornecidos pelo mesmo fabricante do calorímetro *DSC* (Shimatzu Corp.). O primeiro, de alumínio, apresentava a vantagem de utilizar menos amostra, mas em duas ou três varredura consecutivas, a amostra apresentava variações tanto na temperatura de transição como nas entalpia medidas. O segundo tipo de porta-amostra confeccionado em alumínio também, apresentava boa reprodutibilidade das medidas e, segundo especificações do fabricante, a vedação resiste até 50atm . O procedimento para selar esses porta-amstras encontra-se esquematizado na figura 3.3.

Figura 3.3: Sistema de fechamento dos porta-amstras para DSC. (a) sistema inicial. (b) portamostras no estado final.

Uma vez escolhida a taxa de aquecimento conveniente ($20^{\circ}\text{C}/h$ durante nossas experiências), esta foi mantida constante durante todas as experiências, com o objetivo de podermos comparar a dependência das temperaturas de transição e da entalpia com a concentração de água.

Experimentalmente, em primeiro lugar, é feita uma varredura sem amostra, apenas com a referência. O resultado dessa varredura é utilizado nas medidas posteriores com a amostra para subtrair as contribuições do detetor e do porta-amostra. Depois de subtrair os ruídos externos, é feita a análise da curva, determinando-se as temperaturas de transição e as respectivas entalpias.

3.1.2 A calorimetria AC

A técnica apresenta algumas vantagens em relação à calorimetria DSC, permitindo a obtenção de informações, tais como ordem da transição e expoente crítico. Outra possibilidade com a técnica AC, é a de medir variações do calor específico à temperatura constante, ideal no estudo de processos de polimerização, secagem de resinas epóxi, transições de fase induzidas por outras variáveis diferentes da temperatura, aplicações em materiais confinados, filmes suspensos, etc.

Na calorimetria AC as medidas são feitas num conjunto discreto de temperaturas, sob condições de “quase equilíbrio”. A amostra é submetida à pequenas oscilações de temperatura ($\sim 1mK$) em torno de uma temperatura constante, a do banho térmico. A própria natureza oscilatória da técnica AC, não permite medir o calor latente em transições de fase de primeira ordem. A técnica permite medir somente variações relativas do calor específico, possibilitando a análise do comportamento crítico nas transições de fases.

Princípio de Funcionamento da Calorimetria AC

Como mencionamos anteriormente, a técnica consiste basicamente em colocar a amostra num banho térmico à temperatura constante, e perturbar a mesma com pequenos pulsos de calor ($\Delta T \sim 1mK$). Seguindo as oscilações da temperatura, veremos como estas estão relacionadas com o calor específico da amostra.

Se num resistor aplicarmos uma voltagem senoidal de frequência ω_v , veremos que o calor gerado por efeito Joule ocorrerá com frequência $2\omega_v$, segundo a equação

$$Q = Q_0 \cos^2(\omega_v t) = \frac{1}{2} Q_0 (1 + \cos(2\omega_v t)), \quad (3.1)$$

onde Q_0 uma constante relacionada com a resistência e a voltagem aplicadas.

Consideremos o sistema composto pela amostra, o termômetro e o aquecedor, em equilíbrio com o banho térmico, relacionados através da condutividade térmica K_b , sendo C_s , C_θ e C_h as capacidades térmicas de cada um deles. K_s , K_θ , e K_h as respectivas condutividades térmicas (na figura 3.4 mostramos um esquema dessa associação). Submetendo o sistema a um aquecimento como o da equação anterior, a temperatura registrada pelo termômetro será:

$$T_\theta = T_b + \frac{Q_0}{2K_b} + \frac{Q_0}{2\omega C} \left(1 + \frac{1}{(\omega\tau_e)^2} + \omega^2 (\tau_\theta^2 + \tau_h^2 + \tau_s^2) \right)^{-\frac{1}{2}} \cos(\omega t - \beta) \quad (3.2)$$

onde $2\omega_v = \omega$. O primeiro termo T_b é a temperatura do banho térmico; o segundo está relacionado com o aquecimento “rms”; e o terceiro corresponde às oscilações em temperatura induzidas pelo aquecimento senoidal.

Figura 3.4: Esquema do experimento de calorimetria AC.

A amplitude das oscilações pode ser escrita como:

$$T_{ac} = \frac{Q_0}{2\omega C} \left(1 + \frac{1}{(\omega\tau_e)^2} + \omega^2\tau_i^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

onde $C = C_h + C_\theta + C_s$ é o calor específico equivalente e os tempos de relaxação interno e externo são dados por $\tau_i^2 = (\tau_\theta^2 + \tau_h^2 + \tau_s^2)$ e $\tau_e = C/K_b$, respectivamente. Os tempos individuais de relaxação são definidos por $\tau_\theta = C_\theta/K_\theta$, $\tau_h = C_h/K_h$ e $\tau_s = C_s/K_s$. O tempo de relaxação interno τ_i é o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio com o calor cedido e τ_e , é o tempo requerido para o sistema relaxar até o equilíbrio com o banho térmico.

A escolha da frequência apropriada é muito importante nesta técnica, pois permite realizar certa aproximação, perdendo a possibilidade de se obter o valor absoluto do calor específico, mas mantendo grande sensibilidade às pequenas variações com a temperatura. A frequência aplicada, deve ser mais “lenta” que o tempo de relaxação interno (τ_i), porém mais “rápida” que o tempo externo (τ_e), isto é, o sistema atinge o equilíbrio térmico rapidamente, perdendo pouco calor para o banho térmico. Matematicamente, a condição pode ser expressa como:

$$\frac{1}{\tau_e} < \omega < \frac{1}{\tau_i} \quad (3.4)$$

Isso permite aproximar a equação 3.3 e obter o calor específico como:

$$C \cong \frac{Q_0}{2\omega T_{ac}}. \quad (3.5)$$

A condutividade K_s da amostra pode ser ignorada, sempre que a espessura da mesma e a frequência utilizada para gerar os pulsos de calor cumpram a seguinte condição:

$$L \leq \sqrt{\frac{2K_s A}{\omega C_s}}, \quad (3.6)$$

onde L corresponde à espessura da amostra e A corresponde à secção transversal da mesma (supondo uma amostra cilíndrica). O lado direito da equação 3.6 é conhecido como “*comprimento de difusão térmica*”, e as condições 3.6 e 3.4 garantem que a amostra atinge o equilíbrio térmico antes que o calor seja perdido para o banho térmico.

Experimentalmente, é possível verificar a condição 3.4 realizando uma varredura em frequência, mantendo constante a temperatura do banho térmico e a potência aplicada no resistor. Representando num gráfico log-log o comportamento de $2\omega T_{ac}$ vs. ω identificamos uma região plana, onde a resposta do sistema depende pouco (ou praticamente independe) da frequência (na literatura essa região é chamada de “plateau”). Esse “plateau” indica o intervalo de frequências onde a condição da equação 3.4 é satisfeita, e por conseguinte a aproximação feita para obter a equação 3.5 é boa.

Observamos que na equação 3.2 existe uma fase, mostrando que a dependência temporal da temperatura medida está desfasada em relação ao sinal de excitação. Essa fase β , segue a relação:

$$\tan(\beta) = \left(\frac{1}{\omega\tau_e} - \omega\tau_i \right). \quad (3.7)$$

Vemos que essa equação estabelece uma relação entre a condutividade térmica e o calor específico, porém misturadas de tal modo que não é possível obter em forma direta os parâmetros através da medida da fase. Empiricamente, tem sido observado que o comportamento de β durante a transição de fase depende da ordem da mesma. Numa transição fracamente de primeira ordem, existe um pico bastante estreito no comportamento da fase, em torno da temperatura de transição, interpretado como correspondendo às temperaturas de coexistência de fase e encerra a região onde o calor latente é liberado. Quanto mais larga é a região de coexistência, mais largo é o pico. Uma possível interpretação, é que a amostra fica impedida de seguir as oscilações térmicas pois o calor absorvido não produz um aumento da temperatura, simplesmente transfere material de uma fase para outra mantendo a temperatura constante, o que resulta num incremento da fase. Transições contínuas mostram uma pequena diminuição da fase, e neste caso a interpretação é devida à ausência de calor latente e ao aumento do comprimento de correlação, que aumenta até valores macroscópicos na transição, facilitando a propagação do calor através

da amostra [13]. A figura 3.5 serve para ilustrar esse comportamento. Em particular o sistema 8CB apresenta uma transição *Nemático – Isotrópico*, fracamente de primeira ordem (figura 3.5 (a)) e uma transição $N - S_A$, de segunda ordem. No primeiro caso, a fase segue aproximadamente a forma do calor específico, e no segundo (figura 3.5 (b)) sofre uma leve diminuição.

Figura 3.5: Nas figuras observamos o comportamento da fase diferença de fase β (●) e do calor específico (+). Na figura (a), temos uma transição fracamente de primeira ordem, nemático-isotrópico. A figura (b) corresponde à uma transição de segunda ordem (contínua), *esmétrico A – Nemático*. Isto mostra o comportamento característico da diferença de fase de acordo com a ordem da transição. (Reproduzido da referência [13]).

Montagem experimental

A montagem experimental consiste de um amplificador “Lock In”, que permite gerar um sinal estável de excitação e ao mesmo tempo realiza a detecção do sinal proveniente do termômetro, e a fase. As oscilações em temperatura T_{ac} são detectadas pelas variações de voltagem V_{ac} num resistor submetido à corrente constante. Por meio de uma calibração e da equação $V_{ac} = \Delta V = \Delta R_{ac} I$ podemos medir a temperatura média da amostra (relacionada com $\overline{\Delta R_{ac}}$) e as oscilações T_{ac} . O sinal V_{ac} é previamente amplificado e enviado ao “Lock In”. O controle de temperatura do banho térmico funciona de maneira independente com um sensor próprio. Todos os equipamentos estão conectados a um microcomputador que permite a automatização completa dos experimentos. Na figura 3.6 mostramos um diagrama em blocos da montagem experimental.

Figura 3.6: Esquema da montagem experimental para calorimetria AC.

O sistema funciona de tal maneira que permite a escolha antecipada de um conjunto discreto de temperaturas, onde o controle automático estabilizará a temperatura do banho térmico. Logo depois se inicia a leitura do valor de V_{ac} e da fase, e o sistema realiza a coleta de um conjunto de 100 pontos tomando a média destes e em seguida realizando uma nova coleta de 100 pontos e comparando as médias. Se os valores médios diferem dentro de certos limites, o computador registra o valor e o controle automático de temperatura do banho térmico avança até o próximo ponto, do contrário permanece tomando conjuntos de 100 pontos até que a média estabiliza.

Na figura 3.7 mostramos um esquema do forno, onde podemos observar com maior detalhe a resistência utilizada para controle da temperatura e o correspondente sensor, diferentes dos utilizados para gerar os pulsos de calor e registrar as variações de temperatura T_{ac} (ou V_{ac}). O sistema onde está a amostra é suspenso apenas pelos fios que compõem o aquecedor (para gerar os pulsos) e o sensor para T_{ac} , sendo que o comprimento destes fios e o material utilizado servem para controlar o tempo de relaxação externo τ_e .

Maiores detalhes sobre o funcionamento do equipamento e a montagem experimental poderão ser encontrados nas referências [13, 14].

Figura 3.7: Detalhe do forno para calorimetria AC.

Porta-amstras para calorimetria AC

O desenho experimental, apresentado anteriormente, foi concebido para ser utilizado em cristais líquidos termotrópicos, onde não existem problemas de evaporação do solvente. Para podermos trabalhar com cristais líquidos liotrópicos e evitar problemas de evaporação foi construído um porta-amstras com papel de alumínio, que é ótimo pela maleabilidade, alta condutividade térmica e pouca massa. Uma vez cortado o alumínio, dava-se a forma de um “copo” para colocar a amostra. Com outro pedaço de alumínio foi feita uma tampa, sobre a qual foi dobrado o alumínio que sobrava do “copo”, evitando assim que a cola, utilizada para vedação, entrasse em contato com a amostra. A cola utilizada foi uma resina epóxi comercial, excelente por secar relativamente rápido e apresentar boas propriedades térmicas. O procedimento completo encontra-se esquematizado na figura 3.8. Após a vedação, o sistema foi estocado a 5°C durante aproximadamente três dias até a realização das medidas.

Mediante esse procedimento conseguimos porta-amstras com as seguintes características: $\sim 5\text{mm}$ de diâmetro por uma altura entre 4mm , uma massa total de 24mg , dos quais entre 7 e 8mg corresponde ao *lipídio/água*. Os porta-amstras utilizados na calorimetria DSC tem massa em torno de 400mg incluindo a amostra de 30mg .

Uma vez colocada a amostra dentro do calorímetro, a obtenção de uma medida aquecendo-se ou esfriando-se a amostra podia demorar aproximadamente uma semana. Durante períodos tão prolongados podia haver alteração na composição da amostra se a vedação não fosse muito boa. Para verificar essa possibilidade, pesamos os porta-amstras antes e depois de cada medida, e as experiências mostraram que a massa se manteve dentro do erro da balança, e por conseguinte a composição não apresentou alterações significativas.

Procedimento experimental

Alguns cuidados especiais são necessários, um deles, é garantir o contato térmico com o sensor de temperatura e o aquecedor que gera os pulsos de calor. Assim, uma vez construído o porta-amstras, este deve ter a superfície inferior perfeitamente plana. Com esse objetivo, o procedimento completo de construção foi realizado sobre uma superfície plana, evitando qualquer amasso no papel de alumínio que formaria o fundo do porta-amstras. Ainda assim, utilizamos uma graxa térmica entre a base do porta-amstras e o sensor de temperatura. Essa graxa é frequentemente empregada em experimentos de calorimetria para melhorar o contato térmico, pois possui alta condutividade térmica e

Figura 3.8: Procedimento para construção dos porta-amostras utilizados em calorimetria AC.

calor específico desprezível (tanto que é desprezado na análise final dos dados).

Foram realizadas medidas (varreduras em temperatura) utilizando como amostras somente papel de alumínio e epóxi, com o objetivo de posteriormente descontar o efeito destes materiais, e obter a variação do calor específico devida unicamente ao sistema *lipídio/água*.

3.1.3 Comparação entre as técnicas *DSC* e *AC*

Na técnica *DSC*, variações rápidas do calor específico com a temperatura não são acompanhadas pelo método, devido fundamentalmente à condutividade térmica do porta-amostra e da amostra. Como o método é dinâmico, a temperatura aumenta numa taxa pré-determinada, e as variações rápidas de C_P são suavizadas. O método é influenciado pela velocidade de varredura, e a amostra nunca está em equilíbrio térmico. Porém a lógica é utilizar velocidades cada vez menores e extrapolar para velocidade zero (equilíbrio térmico), mas a medida que diminuímos a taxa de aquecimento, diminui a relação sinal/ruído, o que impõe um certo limite na escolha da velocidade mínima.

Por outro lado, na técnica *AC* a amostra está em equilíbrio térmico com o banho, e o método consiste em gerar pequenas perturbações T_{ac} . Essas perturbações devem ser tão pequenas quanto possível, pois do contrário estaremos medindo o valor médio do C_P sobre as temperaturas T_{ac} . Uma vez escolhido o valor conveniente de T_{ac} , controlando o valor de Q_0 , a técnica apresenta a vantagem de que podemos tomar a média do sinal V_{ac} muitas vezes. Essas possibilidades e outras outorgam ao sistema grande precisão sobre variações muito pequenas do calor específico, o que permite determinar expoentes críticos e, o mais importante, distinguir entre transições de primeira ordem ou contínuas.

Uma desvantagem da técnica *AC* em relação à *DSC*, é o tempo necessário para se obter uma medida. Por outro lado, com a técnica *DSC*, uma vez escolhida a velocidade de varredura conveniente, em poucos minutos é possível obter parâmetros tais como temperatura de transição e entalpia com boa sensibilidade. Uma aplicação interessante da técnica *DSC* é obter a largura à meia altura dos picos de transição. Essa largura é sensível à presença de impurezas nas amostras, sobretudo quando se trata de transições de fase de primeira ordem (a tendência é a de alargar os picos na presença de impurezas). Esse mesmo efeito está presente também na calorimetria *AC*, pois altera diretamente o comportamento do calor específico. Para efeito de comparação, a velocidade utilizada na calorimetria *DSC* nas nossas experiências foi de $20^\circ\text{C}/h$ (velocidade típica em aplicações gerais pode chegar a $5^\circ\text{C}/\text{min}$), enquanto que na calorimetria *AC*, o sistema demora em

torno de 15min para estabilizar e adquirir um ponto, com um espaçamento de aproximadamente $0,015^{\circ}C$, o que dá uma velocidade média de aproximadamente $0,060^{\circ}C/h$. Assim para varrer aproximadamente $10^{\circ}C$, demora-se em torno de 7 dias, impossibilitando, por exemplo, a montagem do sistema para controle de qualidade.

3.2 Difração de Raios X

3.2.1 Introdução

Uma das técnicas mais utilizadas para estudar a estrutura da matéria é a difração de Raios X. A teoria geral de difração de Raios X fornece as ferramentas necessárias para deduzir a estrutura microscópica.

Em qualquer experimento de espalhamento, um fóton incidente de momento $\hbar\mathbf{k}_i$ e energia $E_i = \hbar\omega_i$ é espalhado a um ângulo 2θ com momento final $\hbar\mathbf{k}_f$ e com energia $E_f = \hbar\omega_f$. O momento absorvido pela matéria é $\hbar\mathbf{q} = \hbar(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)$ e a energia transferida $E_i - E_f$. Na figura 3.9 mostramos um esquema com a relação entre os vetores incidente, final e espalhado. Num experimento típico de espalhamento de Raios X, a diferença de energia entre os fótons incidente e espalhado é pelo menos cinco ordens de magnitude menor que a energia do fóton incidente. Assim o espalhamento é considerado elástico com a relação $k = |\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = \frac{2\pi}{\lambda}$. De acordo com o esquema mostrado na figura 3.9, o vetor de onda do momento transferido pode ser escrito:

$$q = 2k\sin(\theta) \quad (3.8)$$

Figura 3.9: Esquema do espalhamento de Raios X. $\mathbf{k}_i$ e $\mathbf{k}_f$ são os vetores de onda incidente e espalhado respectivamente, com $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$.

A seguinte condição, conhecida como **condição de Bragg**, é a relação fundamental que descreve a difração de Raios X:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda, \quad (3.9)$$

onde d é a distância interplanar da estrutura estudada e n a ordem da difração [12]. Fisicamente, esperamos que o espalhamento ocorra sempre que a distância entre os centros espalhadores seja comparável ao comprimento de onda da radiação incidente (comparar com a equação 3.8). Formalmente, podemos encontrar a condição de Bragg invocando a condição de interferência construtiva entre planos cristalinos contíguos, o que significa que a diferença de caminho óptico deve ser um número inteiro de comprimentos de onda (ver figura 3.10).

Figura 3.10: Reflexões de Bragg correspondentes a uma família de planos num cristal.

A primeira observação é que para um arranjo perfeito, como o mostrado na figura 3.10, a condição de Bragg é verdadeira somente para uma determinada direção θ , sendo a intensidade nula fora dessa direção. Se o cristal não for perfeito, existem regiões com diferentes orientações (isto é, não é um monocristal), a intensidade cai a zero numa região pequena em torno de θ . Em 1918, Scherrer deduziu pela primeira vez uma relação entre ε , θ e ξ ;

$$\xi \cong \frac{\kappa\lambda}{\varepsilon \cos(\theta)}, \quad (3.10)$$

onde ε é a largura do pico de espalhamento à meia altura, ξ é o comprimento de correlação e κ é uma constante que depende da geometria do cristal estudado, em particular para uma estrutura cúbica $\kappa = 0,94$. Em geral, κ varia entre 0,89 e 1,39, mas em muitos casos, seu valor é aproximado para 1 [12].

Existem outros efeitos que podem influir na largura ε , alguns deles estão associados a problemas de caráter instrumental, como por exemplo a colimação do feixe, monocromaticidade, etc. Esses efeitos podem ser levados em conta medindo a largura produzida por um cristal considerado ideal mediante a equação

$$\varepsilon^2 = \varepsilon_{\text{exp}}^2 - \varepsilon_{\text{instr}}^2 \quad (3.11)$$

onde ε_{exp} é a largura observada experimentalmente e $\varepsilon_{\text{instr}}$ é a largura obtida com o monocristal ideal.

3.2.2 Procedimento experimental

Todos os experimentos realizados com Raios X, tanto no Laboratório de Fluidos Complexos como no *LNLS*, limitam-se à “Geometria de Laue” por transmissão, esquematizada na figura 3.11. Nesta condição o feixe incide sobre a amostra e as intensidades espalhadas são registradas a uma certa distância. Geralmente o sistema de detecção consiste de um filme, ou detetor bidimensional, colocado num plano perpendicular à direção do feixe incidente.

Figura 3.11: Esquema com a Geometria de Laue.

Mediante a geometria descrita é possível encontrar as distâncias entre os planos de reflexão. Da figura 3.10 podemos ver que o ângulo formado entre o feixe transmitido e o espalhado é 2θ . Na Geometria de Laue (figura 3.11) verificamos que

$$\text{tg}(2\theta) = \frac{R}{D_{af}}, \quad (3.12)$$

onde R é a distância medida sobre o detetor entre o feixe refletido e o feixe direto, e D_{af} é a distância entre o detetor e a amostra. Uma vez obtido o valor de θ , voltamos sobre a condição de Bragg, e supondo a primeira ordem da reflexão obtemos

$$d = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)}, \quad (3.13)$$

que representa a distância entre planos cristalinos.

3.2.3 Amostras ordenadas e desordenadas

Resolver a estrutura cristalina de um material significa obter os vetores da rede e os ângulos entre eles. A obtenção de todos os parâmetros cristalográficos pode ser facilitada pela obtenção de monocristais. Neste caso, no detetor serão registrados pontos onde vale a condição de Bragg. Nesta situação é necessária a realização de experimentos para os diferentes eixos espaciais correspondentes. Porém a obtenção de monocristais de boa qualidade nem sempre é possível.

Uma técnica de análise muito utilizada é a difratometria de pó, pois tem a vantagem de não requerer monocristais, e num só experimento, é possível obter todas as reflexões. Num pó suficientemente fino, todas as orientações possíveis estão presentes, e os pontos de difração normalmente observados em cristais, convertem-se em anéis isotrópicos (ver figura 3.12). Para entendermos melhor, podemos pensar num monocristal que gira durante a exposição em torno do eixo do feixe incidente. Assim no detetor serão registrados anéis concêntricos que correspondem aos pontos de Bragg para diferentes orientações do cristal.

Se o pó não for suficientemente fino, as diferentes orientações não serão igualmente prováveis, conseqüentemente a intensidade sobre os anéis será anisotrópica. Chamaremos de χ o ângulo que descreve círculos centrados no feixe direto (vide figura 3.12), sendo arbitrária a origem para começar a medir o ângulo. Estudando a intensidade dos anéis em função de χ , podemos obter informação sobre a distribuição de orientações dentro da amostra.

Embora a técnica de difratometria de pó seja de fácil implementação e permitir uma rápida determinação das distâncias entre planos cristalinos, existem alguns problemas relacionados à essa técnica. Isso ocorre para amostras com distâncias entre planos muito próximas em direções diferentes, onde os respectivos anéis de difração são superpostos. Outro problema é a extinção de algumas reflexões, sendo que esses problemas e outros podem levar a interpretações errôneas. Em alguns casos esses problemas podem ser resolvidos mediante um estudo cuidadoso da intensidade radial registrada no detetor [8].

Figura 3.12: Esquema da difratometria de pó

3.2.4 Espalhamento de Raios X em cristais líquidos

A partir de alguns exemplos, em cristais líquidos mostraremos que para obtenção de certos parâmetros cristalográficos são necessárias amostras ordenadas, enquanto que outros parâmetros são acessíveis facilmente mediante os procedimentos descritos anteriormente para difratometria de pó.

Cada mesofase apresentada no Capítulo 1 apresenta características particulares no espalhamento de Raios X. Suporemos que o cristal líquido está formado por componentes alongados com simetria cilíndrica, para facilitar a discussão.

Na fase isotrópica (figura 3.13 (a)) são observados apenas anéis que apresentam intensidade constante em função de χ . A partir da posição dos anéis pode-se obter a distância média de separação das moléculas. A reflexão em $q = 2\pi/d$ corresponde ao comprimento d dos cilindros, e a reflexão em $q = 2\pi/a$, corresponde a distância média a entre os cilindros [2, 4]. Devido à inexistência de correlação não são observadas outras ordens nas reflexões, neste caso não faz diferença girar a amostra em relação ao feixe incidente.

Na fase nemática (figura 3.13 (b)), a secção transversal de espalhamento de um monodomínio exibe uma mancha difusa na direção do diretor $\mathbf{n}$ em $q = 2\pi/d$, que como no caso anterior corresponde ao comprimento dos cilindros e o anel difuso correspondente a distância média entre os cilindros. Este torna-se mais intenso na direção perpendicular a $\mathbf{n}$. A existência desses anéis difusos, mas com intensidade variável com o ângulo χ , está

Figura 3.13: Espalhamento associado a diferentes fases líquido cristalinas. (a) fase isotrópica, (b) fase nemática, (c) fase S_A e (d) fase S_C . (e) Nas fases esmécticas $\mathbf{N}$ representa a normal as camadas e $\mathbf{n}$ a direção das moléculas (diretor local). Em todos os casos o feixe atinge a amostra perpendicular a $\mathbf{n}$ e $\mathbf{N}$ exceto, é claro, na fase isotrópica.

relacionada à uma certa orientação preferencial.

A mancha difusa em $q = 2\pi/d$ na fase nemática, é chamada de precursor da ordem esmética [2]. Bem dentro da fase esmética, essa mancha torna-se um ponto, que corresponde a distância de repetição das camadas (figura 3.13 (c)). As flutuações na orientação das moléculas diminuem o que diminui também a largura em χ da reflexão correspondente à distância média $q = 2\pi/a$. Uma particularidade interessante referente à reflexão da distância entre planos, é que devido a existência de correlação posicional nessa direção, é possível observar várias ordens da condição de Bragg, e essas reflexões devem seguir a relação d/i , com $i = 1, 2, 3, \dots$. Essa relação é o indicativo mais importante de que estamos na presença de ordem esmética, não sendo necessário recorrer a amostras ordenadas neste caso.

Na presença de “tilt” e com um campo suficientemente forte, as moléculas orientam-se paralelas ao campo. Porém, a normal $\mathbf{N}$ às camadas formarão um ângulo ϕ com a direção $\mathbf{n}$ do campo ou das moléculas (ver figura 3.13 (d)). Neste caso, e devido à presença do “tilt”, temos que $q = 2\pi/d'$ com $d' = d \cos(\phi)$, pois é necessária uma projeção das moléculas na direção da normal às camadas esméticas.

Os padrões de espalhamento, observados na figura 3.13, são para amostras que apresentam o diretor $\mathbf{n}$, ou $\mathbf{N}$, perpendicular ao feixe incidente. Amostras desordenadas, apresentam anéis isotrópicos de acordo com o discutido na secção anterior. No caso de estudar o ordenamento no interior das camadas esméticas, é necessária a obtenção de amostras ordenadas, pois é desejável o estudo da reflexão em $2\pi/a$. Nas mesofases esméticas-hexáticas, essa reflexão apresenta uma modulação muito particular quando o feixe incidente é paralelo à normal $\mathbf{N}$. Na figura 3.14 (a), mostramos o espalhamento esperado para um cristal líquido na fase S_A , e observamos que não existe modulação em função do ângulo χ . Na fase S_C , observamos o espalhamento esquematizado na figura 3.14 (b). Nas mesofases S_B e S_F , há uma modulação com seis máximos, separados por 60° , o que significa que há simetria hexagonal. A intensidade relativa entre esses máximos depende da direção de “tilt” dentro do plano, assim, na fase S_B , onde o “tilt” é nulo, os máximos apresentam todos a mesma intensidade como é esquematizado na figura 3.14 (c). Na figura 3.14 (d), mostramos dois pares com maior intensidade, e um terceiro com menor, esse caso acontece na fase S_F [3]. Assim, concluímos dizendo que para a investigação da ordem no plano das camadas é importante utilizar amostras bem ordenadas, caso contrário não é possível distinguir as diferentes fases esméticas.

Maiores detalhes sobre espalhamento de Raios X em cristais líquidos podem ser en-

Figura 3.14: Espalhamento esperado em diferentes mesofases esméticas para um feixe incidente na direção perpendicular às camadas esméticas. (a) fase S_A , (b) fase S_C , (c) fase S_B , e (d) fase S_F .

contrados nas referencias [1, 2, 4, 6].

3.2.5 Procedimentos para obtenção de amostras ordenadas

Uma vez que entendemos que para estudar o ordenamento no interior do plano das mesofases esméticas necessitamos de amostras ordenadas, devemos enfrentar o problema de “como induzir um ordenamento” na amostra para possibilitar o estudo. Nosso interesse limita-se ao estudo do ordenamento das cadeias carbônicas no interior das bicamadas durante as transições de fases observadas nos sistemas *lipídio/água*.

Diversas técnicas têm sido desenvolvidas para obter amostras orientadas sendo que, uma possibilidade, mencionada brevemente no parágrafo anterior, consiste em induzir uma orientação mediante um campo externo.

Outra técnica desenvolvida consiste em espalhar a amostra sobre um furo em uma placa delgada que pode ser metálica. Isso forma um filme suspenso, de modo que a própria tensão superficial induz um ordenamento das camadas. A placa contendo a amostra é colocada dentro de um forno com temperatura e umidade controladas. N. A. Clark e colaboradores, aplicaram a técnica pela primeira vez em liotrópicos, introduzindo no forno

um sistema para controle da umidade relativa para estabilizar o filme. Nesta geometria é observado que as amostras, embora apresentem os planos das bicamadas bem ordenadas (empilhados na direção perpendicular ao furo), há simetria cilíndrica em torno da direção normal [11].

Katsaras e Raghunathan desenvolveram outra técnica, onde o fosfolipídio é dissolvido primeiro em metanol e espalhado numa superfície de vidro curva. Uma vez evaporado o solvente, o vidro com o lipídio são colocados num forno com controle de temperatura e umidade, como no caso anterior. A técnica produz também bicamadas bem empilhadas, mas com simetria cilíndrica em torno da normal [5].

Hentschel e Rustichelli pingaram uma gota da mistura liotrópica sobre uma lâmina de “mylar”, e cobriram rapidamente com outra lâmina do mesmo material. Após aplicar uma pressão de aproximadamente $1N$, observaram que o procedimento produz um gradiente de fluxo que espalha a gota e ao mesmo tempo ordena as bicamadas paralelas às lâminas de “mylar”. Da mesma maneira que nos procedimentos anteriores a amostra apresenta novamente simetria cilíndrica [7].

Outra técnica bastante utilizada em cristais líquidos e polímeros é a técnica de “shear”. Basicamente consiste em colocar a amostra entre duas placas e deslizar uma contra a outra com a amostra no meio, onde o fluxo e o gradiente de velocidade induzem diferentes tipos de ordenamento. Em 1993, Safinya e colaboradores utilizaram uma cela de “Couette” para mostrar que um cristal líquido na fase S_A pode ser orientado entre as paredes da cela [9]. A cela de “Couette” consiste de dois cilindros concêntricos, onde o espaço entre eles é preenchido pelo cristal líquido, enquanto o cilindro externo gira com uma velocidade γ o interno permanece fixo (ver figura 3.15). Isso produz um gradiente de velocidades radial no material, induzindo um ordenamento. Surpreendentemente, para altas rotações ($\gamma > 300Hz$) o cristal líquido orienta-se com as camadas esmélicas perpendiculares às paredes do cilindro, e para baixa rotação não há orientação completa do material. O mesmo método aplicado à uma mistura liotrópica na fase L_α indica que a orientação em alta rotação ($\gamma > 6000Hz$) é com as lamelas paralelas às paredes do cilindro.

Outro trabalho relacionado com a técnica de “shear” é o de Chen, onde o processo é aplicado de forma oscilatória (ver figura 3.15) [10]. Aplicando esse procedimento a um polímero na fase lamelar, observou-se que a orientação induzida depende da frequência, sendo possíveis três tipos de orientações: perpendicular, paralela e transversal (ver figura 3.16).

No laboratório, tentamos induzir uma orientação mediante um campo magnético da

Figura 3.15: Detalhe dos procedimentos de "shear" utilizados para orientar fases lamelares. Os sistemas de eixos indicam as direções de velocidade ($\mathbf{v}$) e gradiente de velocidade ($\nabla \mathbf{v}$).

Figura 3.16: Diferentes tipos de orientações induzidos por "shear".

ordem de $10T$, mas não foram observados resultados satisfatórios, ainda quando deixamos a amostra no campo durante períodos prolongados (da ordem de $10h$). O passo seguinte foi tentar orientar as amostras por compressão, como no trabalho de Rustichelli, e por “shear” oscilatório, aplicando os procedimentos manualmente de acordo com o indicado na figura 3.17. Ambos procedimentos foram avaliados por comparação das texturas observadas no microscópio de luz polarizada, os resultados serão discutidos no capítulo seguinte.

Figura 3.17: Procedimentos utilizados no nosso laboratório para obtenção de amostras parcialmente ordenadas.

Durante as experiências com “shear”, tanto oscilatório quanto com a cela de “Couette”, Chen e Safinya utilizaram amostras espessas, da ordem de $200\mu m$ e $2000\mu m$ respectivamente. É de se esperar que amostras menos espessas orientem em menos tempo com “shear” oscilatório. Durante nosso trabalho utilizamos espaçadores de $40\mu m$ pelos motivos que enumeramos a seguir: Amostras mais delgadas orientam em menos tempo, mas por outro lado amostras muito finas podem apresentar problemas de interação com a superfície, como os mencionados no capítulo 1, relativos a fase S_L . Em $40\mu m$ cabem ≈ 7000 bicamadas, enquanto que Clark trabalha com amostras da ordem de 300 bicamadas. Durante as experiências com Raios X, foram utilizadas lâminas de mica de 25 a $30\mu m$, pois esse material apresenta menos absorção aos Raios X. A mica utilizada era de origem mineral, cortada e clivada até as espessuras mencionadas.

Controle de temperatura

Uma vez estabelecido o procedimento para obter as amostras utilizadas durante as experiências com Raios X, estas devem ser colocadas num forno para o estudo do espalhamento em função da temperatura. Para a simples identificação das diferentes mesofases

observadas por calorimetria, utilizamos o forno da figura 3.18 (a) com banho com água circulante que permitia acondicionar capilares de 1mm de diâmetro com a amostra dentro. O banho de água proporciona uma estabilidade de aproximadamente $0,5^\circ\text{C}$. No mesmo forno podia ser acondicionado o porta-amostras de mica, mas neste caso foram feitos alguns testes somente com o objetivo de constatar a existência de ordenamento dentro da amostra.

Os estudos sistemáticos em função da temperatura foram realizados no *LNLS*, acondicionando as amostras com “shear” dentro de um forno *INSTECH*. Acoplando o forno a uma placa “peltier” é possível realizar experiências entre 5 e 40°C (200°C é o máximo que pode atingir o forno), com uma estabilidade de $0,007^\circ\text{C}$. Isso possibilitou o estudo da transição $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ e $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$. Na figura 3.18 (b), mostramos um esquema deste forno.

Figura 3.18: Esquemas dos sistemas utilizados para controle de temperatura durante as experiências com Raios X. (a) forno com circulação de água, estabilidade: $\pm 0,5\text{K}$. (b) sistema para controle fino de temperatura, estabilidade: $\pm 0,007\text{K}$.

3.3 Preparação das Amostras

Durante as experiências, nos concentramos principalmente no fosfolípido 1-2-Dimiristoil-fosfatidil-Colina ou DMPC. Na figura 3.19 mostramos um esquema da molécula.

Essa molécula possui a vantagem de ser quimicamente estável ao longo do tempo, e existem muitas referências na literatura sobre trabalhos com o sistema *DMPC*/ H_2O , o que possibilita a comparação com nossos resultados.

Figura 3.19: Molécula de DMPC

Devido aos trabalhos de Raghunathan e Katsaras, mostrando que não existe diferença estrutural entre o sistema formado por misturas racêmicas ou por apenas um dos enantiômeros, decidimos trabalhar em amostras racêmicas, evitando qualquer discussão sobre possíveis efeitos da quiralidade do lipídio na estrutura da fase $P_{\beta'}$.

O fosfolipídio utilizado foi adquirido da empresa “**Avanti Polar Lipids Inc.**”, e utilizado sem controle do grau de pureza (especificações próprias da empresa dão 99% de pureza). Assim que recebido, o pó foi estocado a $-18^{\circ}C$ até a preparação das amostras. A água utilizada foi cedida pelo laboratório de química do instituto, destilada e deionizada, no mesmo dia, com $PH \sim 6,7$.

Uma vez escolhida a concentração, as amostras eram preparadas acrescentando-se o fosfolipídio e a água num tubo de ensaios. O primeiro a ser despejado no tubo era sempre o lipídio, e logo após a água, evitando possíveis variações por evaporação, ou umidade do ar. O procedimento era inteiramente realizado sobre uma balança analítica (com precisão de $0,00005g$).

Após o acréscimo dos componentes na proporção desejada, o tubo era fechado e selado com filme de parafina, para evitar qualquer alteração nas concentrações. Para obter uma mistura homogênea dos componentes, o tubo deve ser centrifugado e colocado num banho ultra-sônico repetidas vezes, até se obter uma pasta semitransparente, isotrópica por simples observação. Depois da preparação o tubo é armazenado à temperatura em torno de $\sim 5^{\circ}C$ até a realização das medidas (no máximo três dias). O processo completo de homogeneização leva em torno de um dia nas amostras com maior concentração de água

(30% em peso), podendo chegar até três ou quatro quando a concentração de água é pequena (13% em peso).

Uma vez terminado o processo de homogeneização, as amostras são transferidas para os porta-amostras dependendo da experiência desejada. Nos casos em que utilizamos capilares, estes foram selados com um polímero foto-sensível, os porta-amostras fabricados com lâminas de mica, foram selados com filme de parafina para evitar a evaporação da água. Como a mica utilizada é de origem mineral, uma vez cortadas as lâminas, estas devem ser lavadas com álcool, e logo colocadas num banho ultra-sônico com uma solução de 50% de detergente e água durante 30min. Em seguida, elas são mergulhadas em acetona pura durante outros 30min, e finalmente lavadas com água destilada em abundância, e secadas dentro de uma estufa.

Bibliografia

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *"The Physics of Liquid Crystals"*, Clarendon Press, Oxford, (1995).
- [2] P. S. Pershan, "Structure of Liquid Crystals", World Scientific Publishing Co.(1988).
- [3] C. Y. Chao, J. E. MacLennan, J. Z. Pang, S. W. Hui, e J. T. Ho, Phys. Rev. E., **57**, 6757 (1998).
- [4] P. M. Chaikin e T. C. Lubensky, *"Principles of condensed matter e physics"*, Cambridge Univesity Press (1995).
- [5] J. Katsaras and V. A. Raghunathan, Phys Rev. Letters, **74**, 11 (1995), 2022.
- [6] S. Chandrasekhar, *"Liquid Crystals"*, Cambridge University Press, second edition (1992).
- [7] M. P. Hentschel and F. Rustichelli, Phys. Rev. Lett., **66**, 903 (1991).
- [8] D. R. S. Bittencourt, "Estudo de Liomesofases nemáticas uniaxiais por difração de Raios X e técnicas auxiliares", Dissertação de doutorado Instituto de Física de São Paulo.
- [9] C. R. Safinya, E. B. Sirota, R. F. Bruinsma, C. Jeppesen, R. J. Plano and L. J. Wenzel, Science, **261**, 588 (1993).
- [10] Z. R. Chen, J. A. Kornfield, S. D . Smith, J. T. Grothaus and M. M. Satkwsky, Science, **277**, 1248 (1997).
- [11] G. S. Smith, E. B. Sirota, C. R. Safinya, R. J. Plano, e N. A. Clark, J. Chem. Phys. **92**, 4519 (1990).

- [12] B. D. Cullity, *"Elements of X-Ray Diffraction"*, Addison-Wiley Publishing Company, Inc.(1956).
- [13] L. M. Steel, G. S. Iannacchione e E. Finotello, Rev. Mexicana de Física **39**, 588 (1993).
- [14] D. Finotello e F. S. Iannachione, Int. J. Mod. Phys. B, **9**, 2247 (1995).

Capítulo 4

Resultados experimentais

Neste capítulo, apresentaremos e discutiremos os resultados experimentais obtidos mediante as técnicas descritas no capítulo 3. Apresentaremos os resultados obtidos com a Calorimetria *DSC*, onde mostraremos o diagrama de fases em função da concentração e o comportamento da entalpia envolvida em cada transição. Mediante espalhamento de Raios X caracterizaremos a estrutura microscópica em cada região do diagrama.

Posteriormente, com o objetivo de estudarmos o ordenamento no interior das bicamadas, aplicamos a técnica de “shear” para induzir um ordenamento nas amostras. Caracterizaremos o ordenamento induzido mediante as texturas observadas por microscopia de luz polarizada e por espalhamento de Raios X. Aplicando a técnica de “shear” e espalhamento de Raios X, estudaremos o comportamento da estrutura microscópica nas transições de fase.

Finalmente mostraremos os resultados obtidos mediante a calorimetria *AC*, e compararemos com outras transições estudadas na literatura e que apresentam uma certa semelhança com as nossas observações.

4.1 Diagrama de fases do sistema *DMPC/H₂O*

4.1.1 Calorimetria *DSC*

Clark e colaboradores determinaram por difração de Raios X, que entre 30 e 40% em peso de água, o sistema *DMPC/H₂O*, apresenta o máximo de hidratação [1]. Isto é, acima dessa concentração encontraram fases que não são puramente lamelares. Por outro lado, para concentrações menores que $\sim 12\%$ em peso de água, não conseguimos amostras completamente homogêneas e as varreduras de calorimetria *DSC* não foram reprodutíveis. Por esses motivos trabalhamos com concentrações de água entre 12% e 30% em peso.

Mediante a técnica *DSC* estudamos o comportamento da entalpia ΔH e a temperatura associada a cada transição de fase, em função da concentração. A água presente na mistura liotrópica e as transições de fase próximas de $273,15K$ ($0^{\circ}C$), obrigaram a certos cuidados, como por exemplo evitar o congelamento da amostra. Durante todas as experiências mantivemos o seguinte procedimento para obter as varreduras no calorímetro *DSC*: a amostra foi esfriada até aproximadamente $273K$ e imediatamente iniciamos o ciclo de aquecimento. As curvas da figura 4.1 mostram o comportamento típico quando não há congelamento. Foram observadas variações tanto na energia envolvida em cada transição (ΔH) quanto nas temperaturas de transição produzidas pelo congelamento da água presente na mistura liotrópica. A taxa de aquecimento, foi outro parâmetro que mantivemos constante em $20K/h$, para podermos comparar todas as experiências. Para determinar o erro nas temperaturas de transição e a entalpia, obtivemos medidas sobre amostras preparadas de forma independente, e determinamos a diferença entre os valores medidos como erro experimental.

Figura 4.1: Varreduras características obtidas mediante a técnica *DSC* para diferentes concentrações. Os valores correspondem a concentrações de água em peso (a) 28,1%, (b) 21,4%, (c) 18,0% e (d) 14,6%.

Observamos que com a concentração as varreduras apresentam diferentes características. Na figura 4.1 (a) mostramos uma varredura característica para concentração de 28% em peso, onde observamos três picos associados à transições de fase na amostra. Os dois picos menores podem ser identificados claramente, e existe ainda um pico maior em aproximadamente 297K. A medida que diminui-se a quantidade de água presente na mistura, torna-se mais difícil a identificação dos picos menores, e diminui a distância entre o pico intermediário e o pico mais pronunciado, como é mostrado na figura 4.1, para outras concentrações.

A determinação das temperaturas de transição para cada concentração estudada, permitiu montar o diagrama de fases que mostramos na figura 4.2. Cada ponto determinado no diagrama de fases foi obtido tirando a média sobre várias medidas consecutivas com a mesma amostra, mas o erro associado a cada ponto é da ordem de $\pm 0,5K$. Obtida as temperaturas de transição, realizamos experiências com espalhamento de Raios X para determinar a estrutura de cada mesofase. Foram observadas as mesofases L_α , $P_{\beta'}$ e $L_{\beta'}$. Nas regiões indicadas como R_1 e R_2 no diagrama de fases, não foi possível determinar completamente a estrutura.

Figura 4.2: Diagrama de fases montado mediante a determinação das temperaturas de transição por calorimetria *DSC* (as linhas tracejadas servem como guia).

A topologia do diagrama de fases obtido para temperaturas maiores que 285K é muito

similar ao encontrado na literatura (ver figura 1.14 do capítulo 1). Na figura 4.2 observamos que para concentrações aproximadamente de 21% em peso de água, encontramos que a fase $P_{\beta'}$ parece terminar num ponto onde as linhas de transição $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ e $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ se juntam. Para concentrações menores temos a região identificada como R_1 e situada entre 290 e 300K.

Na região de baixas temperaturas, em torno de 278K (5°C) e entre as concentrações 30% e até 18% em peso, encontramos uma nova linha de transição observada por calorimetria. A observação desta transição é possível, como mencionamos anteriormente, somente se evitarmos o congelamento da amostra, pois a entalpia de fusão da água $\Delta H_{H_2O} = 333\text{J/g}$, é muito grande em relação à entalpia associada as transições lamelares, podendo ocultar as últimas. Nos experimentos de Raios X não foi possível realizar medidas à temperatura inferiores a 280K por isso não foi possível identificar a estrutura da mesofase R_2 . Porém, temos razões para supor que essa transição é provavelmente uma transição entre mesofases $L_{\beta'}$, por comparação com o diagrama de fases obtido por Clark. Outra possibilidade é que essa fase seja $L_{C'}$, onde as cabeças polares também apresentam uma ordem bidimensional no plano da bicamada, mas sabe-se que para estabilizar essa mesofase é necessário manter a amostra próxima de 273K por períodos prolongados (5 dias segundo o trabalho de Raghunathan e colaboradores [7]).

Figura 4.3: Comportamento da entalpia associada a cada transição de fase observada por calorimetria *DSC*.

Outro parâmetro que a calorimetria *DSC* permite determinar, é a entalpia associada a cada transição de fase. Na figura 4.3 mostramos o comportamento desse parâmetro com a concentração de água para cada transição observada. Para ajudar na compreensão, mantivemos o mesmo padrão de cores utilizado para o diagrama de fases. Nas concentrações onde as transições não são completamente resolvidas (figuras 4.2 (b) e (d)) não foi possível obter a entalpia de cada uma delas, mas sim a entalpia total (soma das entalpias de cada transição). Observamos que a energia envolvida na transições $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ permanece praticamente constante, em torno de $4,8 J/g$, ainda quando aparece a região R_1 o valor não é modificado pela transição $L_{\beta'} \rightarrow R_1$. O mesmo acontece com a transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ ou $R_1 \rightarrow L_{\alpha}$ permanecendo em torno de $26,6 J/g$, porém não acontece o mesmo com a linha de transição em baixa temperatura, que exibe valores diferentes, dependendo da concentração. Esta apresenta um valor em torno de $4,5 J/g$, semelhante a transição $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ para concentrações maiores que 24,4% em peso de água, e diminui para concentrações menores até o limite de detecção do equipamento.

4.1.2 Determinação da estrutura nas diferentes regiões do diagrama de fases

Uma vez determinadas as temperaturas de transição mediante a calorimetria *DSC* realizamos experiências de espalhamento de Raios X para identificar a estrutura correspondente a cada região do diagrama. Durante as experiências, a amostra foi introduzida em capilares de quartzo de 1mm de diâmetro interno, e logo acondicionadas dentro do forno com controle de temperatura mediante um banho circulante (para entender a montagem experimental ver figura 3.18).

Dois equipamentos diferentes foram utilizados nesta fase das experiências:

- a) um gerador *RIGAKU* operando com uma tensão e correntes de $40Kv$ e $30mA$ e equipado com um tubo com anodo de cobre. Um monocromador de grafite selecionava a linha K_{α} do cobre ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) e um colimador de $0,5mm$ de diâmetro completam a montagem experimental, pertencente ao Grupo de Fluidos Complexos do *IFUSP*.
- b) um difratômetro de anodo rotatório, operando com uma potência de $50mA$ e $100Kv$, monocromador de grafite na linha K_{α} do cobre, dupla fenda de colimação e feixe focalizado no detetor, pertencente ao Grupo de Cristalografia do *IFUSP*.

A figura 4.4 mostra os padrões de espalhamento em diferentes temperaturas para uma concentração $\sim 28\%$ em peso de água, onde algumas características do padrão de espalhamento já nos permitem identificar as diferentes mesofases. Por exemplo, a linha difusa em alto ângulo na figura (a) indica que as cadeias hidrocarbonadas estão desordenadas, o que é próprio da fase L_α . A posição das bandas internas observadas na figura (a) e (b), seguem aproximadamente a razão $1 : 2 \dots$, o que é um indicativo de uma estrutura lamelar. Já a figura (c), obtida no Grupo de Cristalografia com maior resolução, apresenta mais reflexões, e uma banda interna bastante fraca em $\sim 120\text{\AA}$, relacionada com o comprimento de onda das ondulações na fase $P_{\beta'}$.

Para determinar os parâmetros estruturais, utilizamos o programa "X Ray", disponível livremente na rede. A vantagem deste programa reside na versatilidade para integrar diferentes regiões da figura de espalhamento e assim obter a intensidade em função de 2θ (ângulo de Bragg) ou em χ (ângulo de rotação em torno do centro espalhador).

Notamos que nos padrões de espalhamento mostrados na figura 4.4 (a) e (b), as reflexões associadas a distância de repetição d , apresentam uma direção preferencial; esse mesmo efeito não está presente na figura 4.4 c). Durante a exposição ao feixe para obtenção dos padrões de espalhamento, os capilares foram colocados na direção y , de tal maneira que o espalhamento referente a distância de repetição é mais intenso na direção perpendicular ao eixo do capilar. A figura 4.5 compara os padrões de intensidades em função de 2θ por integração das figuras 4.4 (a) e (b) num setor ao longo da direção x e y respectivamente. Observamos claramente em ambos casos, que as bandas correspondentes ao espaçamento das bicamadas são mais intensas na direção x e a banda correspondente ao ordenamento das cadeias carbônicas é mais intensa na direção y . Embora os capilares tenham sido preenchidos nas mesmas condições observamos que esse comportamento do espalhamento é um tanto aleatório e não temos controle direto, pois algumas vezes está presente e outras não. Uma possível explicação é que dependa do processo de fabricação dos capilares e da molhagem da superfície interna pela mistura liotrópica.

Uma vez obtido o ângulo de Bragg, podemos calcular a distância entre planos correspondente a cada uma das reflexões observadas. A tabela 4.1 mostra as distâncias interplanares medidas nas fases L_α e $L_{\beta'}$. Observamos que as reflexões seguem a relação $1 : 2 : 3 \dots$ o que é característico de fases lamelares, onde existe apenas ordem unidimensional. Assim a distância de repetição (bicamada de lipídios e camada de água) obtida a partir dos valores medidos é de $(51, 57 \pm 0, 1)\text{\AA}$ na fase L_α e de $(61, 35 \pm 0, 6)\text{\AA}$ na fase $L_{\beta'}$ (os erros foram estimados a partir da dispersão dos valores estimados a partir de cada

Figura 4.4: Padrões de espalhamento para amostras com concentração 28% em peso de água. As amostras foram introduzidas em capilares de vidro de 1mm de diâmetro interno. Os padrões (a) e (b) foram obtidas com a montagem de menor resolução pertencente ao Grupo de Fluidos Complexos. O padrão (c) obtido na montagem com feixe focalizado, pertencente ao Grupo de Cristalografia, (com feixe focalizado).

Figura 4.5: Comparação das intensidades medidas ao longo das direções x e y para as figuras 4.4 (a) e 4.4 (b). (a) fase L_α , (b) fase $L_{\beta'}$.

reflexão).

Tabela 4.1: Reflexões características correspondentes a distância de repetição nas fases L_α e $L_{\beta'}$.

$d_n/\text{\AA}$	L_α	$L_{\beta'}$
d_1	51,59	62,33
d_2	25,82	30,86
d_3	17,14	20,39
d_4	12,91	15,24
d_5		12,13

Na figura 4.5 observamos também a reflexão correspondente ao ordenamento das cadeias carbônicas. Notamos que na fase L_α , essa banda é mais larga e menos intensa do que nas outras mesofases, indicando a ausência de ordenamento. A forma da linha observada na fase $L_{\beta'}$ coincide com outros trabalhos encontrados na literatura [12] onde modelando o espalhamento foi determinada uma estrutura hexagonal distorcida. Em nosso caso trabalhamos com uma resolução muito baixa, o que não permite a mesma

conclusão de forma direta (colimador de 0,5mm e monocromador de grafite). Na fase $P_{\beta'}$ a forma da linha é muito semelhante a observada na fase $L_{\beta'}$.

A fase $P_{\beta'}$ apresentou outras reflexões, diferentes das observadas nas mesofases anteriores e que não seguem a relação anterior. A figura 4.6 mostra a intensidade em função de 2θ , como não observamos dependência da intensidade com o ângulo χ , realizamos a integração em 360° . De acordo com o trabalho de WacK e Webb [13], o espalhamento corresponde à uma rede monoclnica bidimensional. Comparando as intensidades calculadas nesse trabalho com as obtidas experimentalmente, indexamos cada uma das reflexões. A correspondente distância interplanar para a rede monoclnica está associada com os índices h, k através da equação

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{1}{\sin^2(\gamma)} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk \cos(\gamma)}{ab} \right), \quad (4.1)$$

Os parâmetros de rede determinados são $a = \lambda = (123,27 \pm 0,05)\text{\AA}$ (comprimento de onda das ondulações), $b = (59,36 \pm 0,05)\text{\AA}$ e ângulo $\gamma = 98,25^\circ$ (ver figura 4.6). A figura 4.6 reproduz o padrão de intensidade em função de 2θ , os índices são indicados próximos de cada pico.

A região identificada como R_1 em nosso diagrama de fases, apresentou uma figura de espalhamento como a mostrada na figura 4.7. Essa figura de espalhamento é característica na concentração de 17,9% em peso de água. Observamos que existem numerosas linhas, na figura 4.8 mostramos a intensidade espalhada em função de 2θ para diferentes temperaturas na mesma concentração. Observamos que os primeiros quatro picos na região de baixos ângulos ($2\theta < 8^\circ$) são devidos ao espaçamento interlamelar d , pois seguem a relação 1 : 2 : 3... estabelecida anteriormente nas mesofases L_α e L_β . Encontramos que o espaçamento das bicamadas não muda com a temperatura, permanecendo em torno de $d = (55,9 \pm 0,5)\text{\AA}$.

Nesta região do diagrama de fases não possuímos experimentos de espalhamento de Raios X a ângulo suficientemente baixo para observar reflexões em torno de $120\text{\AA}$, que poderia corresponder a uma possível ondulação das bicamadas como na fase $P_{\beta'}$ (figuras 4.6 e 4.4). Observamos a existência de outras reflexões diferentes das pertencentes ao espaçamento das bicamadas. Para 2θ entre 8° e 16° existem reflexões em $\sim 9,5\text{\AA}$ e $6,5\text{\AA}$, indicadas por setas na figura 4.8. Comparando esses picos com resultados obtidos por outros pesquisadores poderiam estar relacionados ao ordenamento das cabeças polares, que é observado na fase $L_{C'}$ e em amostras com pouca hidratação [8]. Sabemos, porém que para a estabilização da mesofase $L_{C'}$ é preciso deixar a amostra durante um período longo

Figura 4.6: (a) Rede monoclínica associada a fase $P_{\beta'}$, também são indicados os vetores da rede. (b) Intensidade espalhada em função de 2θ correspondente a figura 4.4 obtida no Laboratório de Cristalografia. Próximo de cada pico indicamos os índices correspondentes e a figura da direita indica os vetores da rede.

Figura 4.7: Padrão de espalhamento de uma amostra com 18% em peso de água. Temperatura 295K.

à temperaturas da ordem de 4 a 5°C. Observamos ainda que a posição dessas reflexões não muda com a temperatura, mas muda de intensidade, sendo mais pronunciadas na fase R_1 . Para $2\theta > 16^\circ$ observamos as reflexões correspondentes as cadeias carbônicas.

Um problema com esses experimentos é que para obter um padrão de espalhamento semelhante aos mostrados na figura 4.4 (a) e (b) e 4.7 (experimentos realizados no Grupo de Fluidos Complexos), o tempo de exposição ao feixe de Raios X é muito longo, aproximadamente entre 4 e 5 dias. Durante esse intervalo de tempo não podemos garantir uma boa estabilidade da temperatura e nem a boa vedação dos capilares.

4.2 Caracterização do ordenamento induzido por “shear”

Como observamos anteriormente, nos experimentos onde colocamos as amostras em capilares, às vezes existe uma direção preferencial de espalhamento, porém esse ordenamento não é reprodutível. A vantagem de tratar as amostras com “shear” está na possibilidade de induzir uma direção preferencial de maneira controlada e reprodutível. Uma vez obtidas as amostras ordenadas outra possibilidade é o estudo do ordenamento das cadeias carbônicas no interior das bicamadas e sua evolução com a temperatura.

Figura 4.8: Comportamento da intensidade em função de 2θ para amostras colocadas em capilares com concentração 17,9% em peso de água. a) 310,1K, b) 295,2K e c) 285,2K. Os padrões de difração foram obtidas na montagem do Laboratório de Fluidos Complexos.

4.2.1 Observação das texturas por microscopia de luz polarizada

Com o objetivo de estudarmos o ordenamento no interior das bicamadas, testamos várias formas de induzir ordenamento nas amostras. Apresentaremos os resultados obtidos utilizando duas técnicas: por compressão e por “shear”. Após aplicação das mencionadas técnicas, observamos as texturas por microscopia de luz polarizada. Nesta etapa foram utilizadas lâminas de vidro, pois a mica utilizada para Raios X apresenta birrefringência e pode atrapalhar a interpretação das texturas observadas.

Na figura 4.9 mostramos as texturas correspondentes a técnica de compressão e “shear” (figuras (a) e (b) respectivamente). Os procedimentos para induzir ordenamento são aplicados a temperatura ambiente ($\sim 295K$), o que significa que o ordenamento é induzido na fase $P_{\beta'}$. As texturas observadas na figura 4.9 correspondem a amostras com uma espessura de $40\mu m$. Notamos que ambas as técnicas não apresentam uma textura uniforme, indicando a existência de regiões com diferentes orientações. Claramente podemos distinguir as direções de fluxo do material nas amostras: na figura (a) não há uma direção preferencial de orientação. Na figura (b) observamos uma direção preferencial de orientação identificada pelas faixas mais escuras. Essa direção corresponde à direção em que foi aplicado o “shear”. As regiões claras da figura (b) apresentam diferentes cores e dependência da luz transmitida quando giramos a direção do “shear” em relação aos polarizadores, enquanto que as regiões mais escuras apresentam menos dependência e não mudam de cor, o que significa que essas regiões escuras adquirem uma configuração homeotrópica.

Amostras mais finas apresentam uma orientação mais uniforme; a figura 4.10 mostra uma amostra onde foi aplicado “shear” sem espaçadores. Neste caso não temos controle sobre a espessura da amostra, porém notamos que a textura é mais uniforme e a direção de “shear” é mais evidente. A figura novamente corresponde a fase $P_{\beta'}$ e utilizamos no microscópio um aumento de $32X$.

4.2.2 Espalhamento de Raios X em amostras com “shear”

No parágrafo anterior observamos que com a aplicação do “shear” o ordenamento induzido é melhor. Porém, nas experiências com espalhamento de Raios X, à medida em que a espessura da amostra diminui, a intensidade espalhada também diminui. Como consequência temos um aumento do tempo de exposição; que com uma espessura de $40\mu m$ chega a ser em torno de 4 a 5 dias na montagem pertencente ao Grupo de Fluidos Complexos. Na linha de SAS do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron-Campinas,

Figura 4.9: Texturas observadas por microscopia de luz polarizada. (a) amostra comprimida entre duas lâminas de vidro. (b) após aplicação de “shear”. Amostras com $40\mu m$ de espessura. O retângulo representa a orientação da amostra entre os polarizadores cruzados (flechas brancas).

Figura 4.10: Textura observada após aplicação de “shear” na direção do eixo maior da amostra. A amostra corresponde a uma montagem sem espaçadores observada a temperatura ambiente (fase $P_{\beta'}$). O retângulo representa a orientação da amostra entre os polarizadores cruzados (flechas brancas).

esse tempo diminui para 15 a 30min o que possibilita o estudo detalhado em função da temperatura.

Para completar a caracterização do ordenamento induzido por “shear”, realizamos experimentos de espalhamento de Raios X. Antes de iniciar a experiência, observamos a textura no microscópio com o objetivo de escolher a região mais escura (“melhor ordenada”) para ser exposta ao feixe de Raios X. Os padrões mostrados na figura 4.11, correspondem a amostras com concentração em torno de 28% em peso de água na fase $L_{\beta'}$. Sobre a figura 4.11 (b) foram aplicadas diferentes curvas de contraste para observar em detalhe o espaçamento das bicamadas (espalhamento central) e o ordenamento no interior das bicamadas (anel externo). Na mesma figura observamos alguns pontos de Bragg; esses pontos pertencem as lâminas de mica que formam o porta-amostra.

Figura 4.11: Comparação dos padrões de espalhamento obtidos a partir de amostras na fase $L_{\beta'}$. (a) colocando a amostra em capilar e (b) após aplicação de “shear”. A seta sobre a figura (b) indica a direção de aplicação do “shear”.

As amostras tratadas com “shear” apresentam uma direção preferencial de espalhamento. A distância interlamelar é observada preferencialmente na direção perpendicular ao “shear”. Para caracterizar melhor o ordenamento induzido pelo “shear” podemos estudar a intensidade em função de χ das reflexões correspondentes ao espaçamento das

bicamadas, que proporciona informação sobre a distribuição de orientações dentro da amostra. A figura 4.12 mostra a intensidade em função de χ sobre a segunda harmônica da figura 4.11 (b). A primeira observação é que o pico de intensidade aparece sempre na direção perpendicular a aplicação do “shear”, e a largura à meia altura é em torno de $\sim 50^\circ$, o que corresponde a uma distribuição de orientações grande quando comparada por exemplo, com a técnica de filmes suspensos, onde é possível obter distribuições menores que 1° [1]. Observações em função da temperatura não mostraram variação da largura mas em alguns casos houve variação da posição angular do máximo.

Figura 4.12: Comportamento da intensidade com o ângulo χ sobre a segunda reflexão correspondente a distância de repetição.

Como a orientação não é perfeita, em nosso experimento obtemos informação sobre a distância interlamelar e também sobre a ordem no plano, o que indica que algumas lamelas estão orientadas com o plano perpendicular à direção do feixe incidente.

Outro aspecto importante a destacar sobre o padrão de espalhamento da figura 4.11 (b) é a modulação na intensidade do anel correspondente ao ordenamento das cadeias carbônicas. Devemos comparar as figuras 4.11 (a) e (b) que pertencem a uma amostra com concentrações e temperatura semelhantes, na figura (b) claramente observamos a modulação. A figura 4.13 mostra o comportamento da intensidade da banda desse anel em função do ângulo χ medido sobre o padrão de espalhamento da figura 4.11 (b), onde

notamos a existência de seis picos, dois pares de intensidades semelhantes e um terceiro um pouco menor.

Figura 4.13: Integração em χ sobre o anel correspondente ao ordenamento das cadeias carbônicas.

Embora as figuras 4.11 (b) e 4.13 mostrem claramente a existência de simetria hexagonal no interior das bicamadas, a resolução com que trabalhamos não permite determinar se na verdade trata-se de ordenamento hexático ou ordenamento hexagonal mas com uma grande dispersão de orientações. Para resolver esse problema é necessário medir em amostras melhor ordenadas e com alta resolução, pois ambas situações devem apresentar formas de linha diferentes. No caso de ordem hexático, devemos esperar um espalhamento da forma

$$S(q) \propto \frac{1}{|q - q_0| + K^2} \quad (4.2)$$

onde q_0 é a posição do pico e K é a largura, que é inversamente proporcional ao comprimento de correlação [2, 3]. A outra possibilidade é que cada bicamada se comporte como um sólido bidimensional e nesse caso

$$S(q) \propto \frac{1}{|q - q_0|^{2-\eta}}. \quad (4.3)$$

A observação de simetria hexagonal no interior das bicamadas é um sinal que permite identificar sem dúvida a fase $L_{\beta'}$.

Figura 4.14: Espalhamento em baixo ângulo após aplicação de “shear”. Neste caso dadas as facilidade do sincrotron, utilizamos radiação X de comprimento de onda $1,74\text{\AA}$.

Até aqui temos estudado o espalhamento para ângulos relativamente grandes, faltando o estudo em baixo ângulo, principalmente a reflexão correspondente ao comprimento de onda das ondulações na fase $P_{\beta'}$. A figura 4.14 mostra o espalhamento na fase $P_{\beta'}$ para uma concentração de 28% em peso de água. Neste caso o experimento foi realizado na linha *SAS* do *LNLS*, focalizando o feixe no detetor. Na figura 4.6 é possível observar que a reflexão (01) possui um pequeno ombro próximo do espalhamento de fundo. Esse ombro corresponde a reflexão (11) da rede monoclinica, e é observada somente depois de focalizar o feixe no detetor.

Da mesma forma como mostramos anteriormente, as reflexões (01) e (11) apresentam dependência da intensidade com o ângulo χ , sendo mais intensas na direção perpendicular ao “shear”. Já a reflexão (10), relacionada ao comprimento de onda das ondulações na fase “ripple”, não apresenta essa dependência da intensidade; indicando que a aplicação do “shear” não resulta em uma orientação preferencial da direção de “ripple”. O que se observa é que a banda associada a essa reflexão é isotrópica, embora o processo de “shear” seja realizado a uma temperatura que corresponde à fase “ripple”. Os parâmetros estruturais obtidos sobre as reflexões observadas na figura 4.14 são: $\lambda = 180,67\text{\AA}$, $b = 62,62\text{\AA}$ e $\gamma = 96,35^\circ$ a uma temperatura de $\sim 296,6\text{K}$. Neste caso observamos que esses parâmetros são similares aos obtidos colocando a amostra em capilares.

4.3 Comportamento de diferentes parâmetros estruturais em função da temperatura

Considerando a disponibilidade de equipamento em nosso trabalho, procuramos investigar as mudanças que ocorrem nos parâmetros microscópicos em função da temperatura, sobretudo próximo da transição de fase.

Nestas experiências, priorizamos a necessidade de se obter muitas exposições para diferentes temperatura em lugar da resolução. Assim, optamos por abrir as fendas de colimação do feixe, porém, a divergência do feixe alarga as linhas de difração, o que significa um aumento da intensidade incidente e um tempo de exposição mais curto.

De acordo com o mostrado anteriormente podemos determinar em função da temperatura a distância de repetição, d nas mesofases puramente lamelares L_α e $L_{\beta'}$ e $h = d_{01} = b \sin(\gamma)$ na mesofase $P_{\beta'}$. Em relação ao ordenamento no interior das bicamadas mostramos que podemos seguir a simetria hexagonal, de maneira semelhante a utilizada em sistema termotrópicos com ordem hexática.

A figura 4.15 mostra o comportamento da distância de repetição d com a temperatura. Na fase $P_{\beta'}$ utilizamos diretamente a reflexão (01), relacionado com b por $b = d_{01}/\sin(\gamma)$ (ver esquema dos vetores da rede na figura 4.6). Essa distância representa a distância entre planos na direção perpendicular ao “ripple”, que será o precursor na transição $P_{\beta'} \rightarrow L_\alpha$ da distância de repetição entre bicamadas. Para determinar o erro nestes casos, e devido ao baixo número de reflexões observadas, utilizamos a metade da distância entre pontos consecutivos nas curvas de intensidade em função de 2θ .

A variação rápida da distância de repetição em 300K, está associada com a transição $P_{\beta'} \rightarrow L_\alpha$. Observamos uma leve diferença entre as temperaturas medidas no calorímetro DSC e as determinadas através da distância de repetição ($\sim 2K$)¹.

A posição da reflexão relacionada com o ordenamento das cadeias carbônicas, muda pouco com a temperatura, de 4,2Å na fase $L_{\beta'}$ para 4,3Å na fase L_α . Na secção anterior mostramos que essa reflexão apresenta uma modulação da intensidade em função de χ (ver figura 4.13). Para analisar as intensidades em χ como função da temperatura, utilizamos como fundo a intensidade correspondente à mesma amostra na temperatura máxima estudada, onde não há modulação (310K fase L_α). Notamos que a modulação não é afetada pela transição $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$, o que indica que a simetria hexagonal não é modificada pela presença da ondulação das bicamadas. A figura 4.16 mostra a variação da intensidade em

¹Esse desvio não é surpreendente, pois essas medidas utilizam diferentes sensores de temperaturas e diferentes geometrias (porta-amostra, localização do sensor, etc.).

Figura 4.15: Comportamento da distância de repetição d com a temperatura. As linhas verticais determinam as temperaturas de transição determinadas mediante a calorimetria DSC .

função de χ para várias temperaturas próximas da transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$. Notamos ainda que a modulação persiste levemente acima dos $300K$, estabelecidos como temperatura de transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$, e acima de uma certa temperatura, não há modulação.

Podemos observar o comportamento da intensidade em função de χ para os picos mais intensos, com a temperatura, de maneira similar à utilizada em sistemas com ordem hexática (ver capítulo 2). A intensidade dos picos está relacionada ao parâmetro de ordem que descreve a ordem hexagonal nas fases $L_{\beta'}$ e $P_{\beta'}$. Na figura 4.17 apresentamos o comportamento da intensidade dos picos relacionados à ordem no plano em função da temperatura. Observamos que na transição $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ não há uma variação significativa desse parâmetro, mas este cresce ligeiramente com a temperatura até atingir um máximo próximo dos $300K$, quando começa então a diminuir rapidamente com o aumento da temperatura.

Variando-se a temperatura da amostra, esperamos que qualquer variação da largura de uma banda esteja relacionada à uma variação na estrutura do material examinado. Assim, analisando as mudanças relativas na largura da banda podemos obter informações sobre o comprimento de correlação do ordenamento das moléculas; a largura da banda é inversamente proporcional ao comprimento de correlação.

Figura 4.16: Comportamento da intensidade em função de χ da reflexão correspondente ao ordenamento das cadeias carbônicas em diferentes temperaturas, próximas da transição $P_{\beta'} \leftrightarrow L_{\alpha}$.

Figura 4.17: Intensidade em função da temperatura dos picos mais grandes na integração em χ .

A figura 4.18 mostra o comportamento da largura da banda (Δq) relacionada ao ordenamento das cadeias carbônicas em função da temperatura; Δq é inversamente proporcional ao comprimento de correlação da ordem no plano da bicamada. Observamos que Δq permanece praticamente constante ao longo do domínio das fases $L_{\beta'}$ e $P_{\beta'}$ e começa a sofrer uma mudança mais brusca para uma temperatura ligeiramente superior a $300K$. Na transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\beta'}$ há uma rápida diminuição do comprimento de correlação da ordem no plano, porém essa mudança não ocorre à mesma temperatura em que se observa a rápida variação na distância de repetição da bicamadas.

Figura 4.18: Comportamento da largura a meia altura do anel correspondente ao ordenamento das cadeias carbônicas.

Discussão

De acordo com o que foi apresentado no capítulo 3 figura 3.14, podemos ver que a modulação da intensidade em χ do anel correspondente ao ordenamento no plano deve ser diferente nas mesofases S_C e esmétrico hexático. Na fase S_C deveríamos observar apenas dois máximos, e nas mesofases hexáticas deve apresentar seis máximos com intensidade relativa variável. Em relação a intensidade em função de χ , no capítulo 1, mencionamos brevemente o trabalho de Chao e colaboradores [14], onde os autores observam pela primeira vez uma mesofase esmétrica S_L em um cristal líquido termotrópico.

Nesse experimento, os autores ressaltam que esse ordenamento pode ser resultante das interações do cristal líquido na interface ar-cristal líquido, e que essas interações são predominantes em relação as interações no interior do material devido a pequena dimensão do sistema (os autores trabalham com espessuras menores que 10 camadas esmélicas). Esse argumento baseia-se no fato de que para amostras espessas não se observa essa mesofase e que a modulação da intensidade do anel correspondente ao ordenamento no plano das camadas esmélicas em função de χ está superposto ao padrão característico da fase esmélica C (S_C). Os autores interpretam esse resultado supondo que no “interior” da amostra o ordenamento é esmélico C e apenas na interfase há um ordenamento hexagonal no plano das camadas esmélicas. Em nosso experimento utilizamos amostras relativamente espessas; cerca de 6000 a 7000 bicamadas, portanto acreditamos que a simetria hexagonal observada seja realmente devido ao ordenamento no volume.

Experimentos com Ressonância Magnética Nuclear no sistema lipídio/água indicam [10] que as cadeias carbônicas perdem o ordenamento gradualmente com o aumento da temperatura na transição $P_{\beta'} \rightarrow L_\alpha$, e existe um gradiente de ordenamento ao longo das cadeias, o que significa que a mesma cadeia hidrocarbonada apresenta setores com diferentes tipos de ordenamento o que é compatível com o observado na figura 4.16 (b).

A aplicação da técnica de “shear” permite a determinação simultânea da distância interlamelar d e do parâmetro de ordem no plano I_6 em função da temperatura. Os resultados apresentados acima mostram que na transição $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ não há uma variação significativa da distância interlamelar e nem da ordem no plano da bicamada. Observamos que a variação rápida da distância interlamelar, que em geral é interpretada como devido ao “melting” das cadeias carbônicas ocorre à uma temperatura ligeiramente inferior a 300K. Porém a ordem hexagonal no plano é observada ainda para temperaturas superiores a 300K e o comprimento de correlação da ordem no plano permanece constante até aproximadamente 300,5K.

Esses resultados indicam que o ordenamento da fase “ripple” penetra um pouco ainda na fase líquida (L_α). Essa observação é consistente com os resultados obtidos por Kothe [10] em experimentos de Ressonância Magnética Nuclear em sistemas de lipídio/água. Nesse experimento, os autores observaram que na fase L_α , há ainda um certo ordenamento das cadeias carbônicas. Isso contraria o modelo teórico proposto por Carlson e Sethna que consideram que a ondulação da fase “ripple” seria devido à regiões onde as cadeias já estão na ordem líquida [15].

4.4 Calorimetria AC

Uma vez obtida a estrutura em função da temperatura apresentaremos os resultados no estudo do comportamento do calor específico com a temperatura nas proximidades dos extremos do diagrama de fases (concentrações 28% e $\sim 13\%$ em peso de água).

4.4.1 Varreduras em frequência

Quando detalhamos o funcionamento da técnica, mostramos que para obtenção da equação que relaciona o calor específico C com o sinal T_{ac} do termômetro, é necessária certa condição entre a frequência utilizada e os tempos de relaxação (equação 3.4). É comum realizar varreduras em frequência à temperatura constante para verificar em que intervalo essa condição é válida. Experimentalmente devemos verificar um intervalo onde $f_v V_{ac}$ depende pouco com a frequência ($2\pi f_v = \omega$) que determina um intervalo de frequências para o qual o comportamento do calor específico independe da frequência utilizada. Normalmente essas varreduras servem somente para determinar a frequência de trabalho, mas neste caso, as amostras de *DMPC/água*, mostraram um comportamento um tanto inesperado, sendo assim discutiremos em seguida esses resultados.

Na figura 4.19 mostramos em escala logarítmica uma varredura em frequência sem amostra, isto é, estamos mostrando o comportamento do calorímetro. Observamos que entre $100mHz$ e até 700 ou $800mHz$ a curva apresenta um “plateau”, mostrando que nessa região se verificam as mencionadas condições. Essa curva é importante, pois mostra a “qualidade” do calorímetro, determinada pelos tempos de relaxação característicos.

Um comportamento semelhante foi observado nos materiais utilizados na fabricação dos porta-amostras (Ver figura 4.20). Espera-se que a presença das amostras modifique apenas o tempo de relaxação interno (τ_i), pois com o aumento da massa deve aumentar também o tempo necessário para toda a amostra atingir o equilíbrio interno. De fato a figura 4.20 mostra que quando agregamos o epoxi, o “plateau” é deslocado para a região de frequências menores (entre 90 e $250mHz$). Varreduras em frequência fixando a temperatura do banho térmico em diferentes valores, mostraram resultados semelhantes no papel de alumínio e o epóxi, mostrando que esses materiais não apresentam grandes variações do calor específico ou da condutividade térmica com a temperatura na região de interesse.

As curvas das figuras 4.19 e 4.20 mostram resultados totalmente compatíveis com os esperados na teoria de funcionamento da técnica. Essas curvas de varredura em frequência

Figura 4.19: Varredura em frequência do calorímetro sem amostra.

Figura 4.20: Varreduras em frequência utilizando como amostras alumínio e epóxi.

indicam a frequência onde os pulsos de calor são mais “efetivos”, induzindo oscilações de temperatura na amostra sem perdas.

Na figura 4.21 mostramos a varredura em frequência a temperatura constante para uma amostra de DMPC/água com 12,5% em peso de água. A curva evidencia um comportamento bastante diferente do esperado, com dois intervalos de frequência com diferentes patamares (a diferença de altura é em torno de 10%).

Figura 4.21: Varredura em frequência para uma amostra de $DMPC/H_2O$ com 12,5% em peso de água. Temperatura 307,7K, corresponde a fase L_α .

Como o resultado foi totalmente inesperado, a amostra foi retirada, foi preparada uma nova amostra e repetimos a varredura, encontrando resultados semelhantes. Na figura 4.22 é mostrado o comportamento com a frequência para uma amostra com uma concentração de 13,8% em peso de água. Embora a diferença de altura entre os patamares não seja tão grande como no caso anterior, observamos que o comportamento é muito semelhante.

Pensando na possibilidade de que o efeito observado fosse diferente dependendo da fase em que se encontra o material liotrópico, realizamos varreduras em outras temperaturas, encontrando as curvas que mostramos na figura 4.23. Observamos que o comportamento das curvas é levemente diferente, $f_v V_{ac}$ é maior na região de frequências mais baixas quando o sistema se encontra a uma temperatura mais baixa.

Estudamos também a dependência com a frequência na concentração de 28% em peso de água, o resultado é mostrado na figura 4.24. Neste caso observamos um comportamento

Figura 4.22: Varredura em frequência para uma amostra de *DMPC*/*H*₂*O* com 13,9% em peso de *H*₂*O*. Temperatura: 307,71K.

Figura 4.23: Varreduras em frequência em diferentes temperaturas. De acordo com as varreduras no *DSC* apresenta uma transição $L_{\beta'} \leftrightarrow R_1 \leftrightarrow L_{\alpha}$.

mais próximo do esperado, com um “plateau” a uma frequência mais alta que a obtida nas situações anteriores. As curvas mostradas na figura 4.24 pertencem a temperaturas diferentes, 308,93K na fase L_α e 287,89K na fase $P_{\beta'}$. A primeira observação é que as duas curvas não foram realizadas nas mesmas fases anteriores da figura 4.23, o comportamento para frequências mais baixas se inverte, sendo neste caso $f_v V_{ac}$ menor para temperatura menor.

Figura 4.24: Varreduras em frequência a diferentes temperaturas para uma amostra com 28% em peso de água. Essa amostra apresenta uma transição $P_{\beta'} \leftrightarrow L_\alpha$ em aproximadamente 300K.

As duas amostras estudadas tem mostrado um comportamento “anômalo” com a frequência, sendo que diminuindo a concentração de água, o sistema apresenta dois regimes completamente diferentes. Essas curvas estão diretamente relacionadas com a difusão do calor dentro da amostra através de τ_i e o tempo de relaxação externo τ_e , portanto a “anomalia” observada poderia estar relacionada com propriedades internas das amostras, como por exemplo difusão das moléculas ou flutuações de ordem.

Não encontramos na literatura medidas de dinâmica molecular em amostras com pouca concentração de água, geralmente são feitas medidas na região de máxima hidratação. Apesar disso vale a pena comparar alguns tempos característicos de processos dinâmicos nessas mesofases. Utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear é possível ter acesso aos tempos de relaxação, onde por exemplo é investigada a difusão das moléculas através da membrana, conhecido na literatura como Flip-Flop; esse movimento é pouco provável por causa das propriedades anfífilas, e por conseguinte poderia estar mais próxi-

mo dos tempos de nosso experimento. Porém encontramos que esse tempo característico é da ordem de horas, sendo neste caso demasiado lento [16]. Outros tempos de relaxação são, variações conformacionais das cadeias hidrocarbonadas, da ordem de 10^{-12} a 10^{-5} seg , movimentos coletivos são da ordem de 10^{-4} seg , difusão lateral entre 10^{-5} e 10^{-6} seg ., movimentos todos eles muito rápidos em relação ao nosso experimento [10, 11]. É de se esperar que com a desidratação os movimentos coletivos tendam a desaparecer, e a difusão torne-se muito lenta como num cristal, e eventualmente para alguma concentração pode coincidir com a nossa janela espectral da calorimetria AC.

4.4.2 Varreduras em temperatura

Na figura 4.25 mostramos o comportamento do calor específico C_P com a temperatura para concentração 13,9% em peso de água, a medida foi obtida a uma frequência de 77 mHz . As setas em verde e os números da mesma cor, indicam a ordem e o sentido em que foram realizadas as medidas. As curvas evidenciam histerese; não mostram o mesmo comportamento se medimos aumentando ou diminuindo a temperatura. Iniciamos as medidas esfriando a amostra desde a fase L_α , entrando na região R_1 do diagrama de fases. Durante o resfriamento observamos um pico centrado em $300,36 \text{ K}$ e outro, muito pequeno em $298,28 \text{ K}$. Notemos que as curvas do ciclo de aquecimento e resfriamento se superpõem a baixa temperatura, porém uma vez atravessado o pico menos evidente (em $298,28 \text{ K}$), começam a se afastar, apresentando o pico maior em $300,60 \text{ K}$ e uma pequena deformação fica mais evidente em $300,04 \text{ K}$. Em relação a altura do calor específico, notamos que durante o ciclo de aquecimento, o pico atinge um valor muito maior que durante o resfriamento.

Outro parâmetro interessante obtido durante as varreduras é a diferença de fase entre o sinal de excitação e a resposta do termômetro. Como discutimos no capítulo 3, empiricamente tem sido observado que a dependência deste parâmetro com a temperatura durante a transição, depende da ordem da transição. A figura 4.26 mostra que a diferença de fase segue aproximadamente a forma do calor específico, portanto indicando a possibilidade de que a transição de fase observada é de primeira ordem. Outros indicativos de que a transição é de primeira ordem, é a observação de histerese na figura 4.25, e o fato de que o calor específico apresenta patamares diferentes acima e abaixo da transição.

Como observamos no parágrafo anterior, nesta concentração encontramos um comportamento um tanto atípico nas varreduras em frequência e por isso decidimos estudar o calor específico em função da temperatura para frequências diferentes, realizamos medidas

Figura 4.25: Variação do calor específico do sistema $DMPC/H_2O$ com a temperatura com concentração 13,9% H_2O em peso. A medida foi feita utilizando uma frequência de $77mHz$.

Figura 4.26: Comportamento do calor específico e a diferença de fase durante o ciclo de aquecimento ($f_v = 77mHz$)

em duas frequências, 77 e 411 mHz , correspondentes aos dois picos observados nas figuras 4.22 e 4.23. Na figura 4.27 mostramos duas medidas realizadas resfriando a amostra. Observamos que a curva obtida com uma frequência de 77 mHz mostra mais detalhes que a obtida a 411 mHz , o pico em 300,36 K aparece bastante diminuído em altura, e o pico em 298,28 K , não é observado nesta frequência. Em princípio, de acordo com o discutido na teoria, não deveríamos encontrar grande dependência entre as curvas obtidas com frequências diferentes dentro do “plateau”, mas o método de medida em si, é mais sensível quanto menor é a frequência utilizada. A falta de alguns picos na curva obtida a frequência de 411 mHz e a diferença de altura no pico principal pode ser atribuída ao fato de que a amostra não consegue entrar em equilíbrio térmico com os pulsos de calor.

Figura 4.27: Comportamento do calor específico durante a transição de fase para duas frequências diferentes durante o resfriamento. a) 77 mHz e b) 411 mHz ; ambos valores correspondem aos dois patamares observados na figura 4.23.

No outro extremo do diagrama de fases, investigamos o comportamento da transição $P_{\beta'} \leftrightarrow L_{\alpha}$. Na concentração 28% em peso de água mostramos anteriormente que o comportamento em função da frequência não apresentava regimes diferentes como no caso anterior e portanto realizamos medidas em função da temperatura para a frequência de 77 mHz . A figura 4.28 mostra duas curvas adquiridas resfriando e aquecendo a amostra.

Neste caso observamos que os valores do calor específico voltam a atingir os mesmos patamares antes e depois da transição. As curvas do calor específico não apresentam tantos detalhes como na concentração de 13,9%, mas chama a atenção a largura do pico,

Figura 4.28: Comportamento do calor específico em função da temperatura na transição $P_{\beta'} \leftrightarrow L_{\alpha}$ para uma amostra com uma concentração de 28% em peso de água. A medida foi feita utilizando uma frequência de 77mHz .

Figura 4.29: Comportamento do calor específico e a diferença de fase durante o ciclo de aquecimento ($f_v = 77\text{mHz}$, concentração 28% em peso de água).

que é de cerca de $2K$ durante o ciclo de aquecimento e de $5K$ no ciclo de resfriamento. A largura observada no ciclo de aquecimento é muito similar a observada durante utilizando a técnica de *DSC*, onde as medidas também foram feitas em ciclos de aquecimento.

Novamente observamos diferenças nas curvas medidas aumentando e diminuindo a temperatura. O pico no ciclo de aquecimento tem quase o dobro da altura do pico observado no ciclo de resfriamento e a forma é bastante simétrica durante o aquecimento. A figura 4.29 mostra o comportamento do calor específico e a diferença de fase entre a excitação e a resposta do termômetro durante o aquecimento da amostra. Observamos que a fase acompanha o comportamento do calor específico o que novamente indica, de acordo com observações empíricas, que a transição de fase é de primeira ordem.

Impurezas das amostras, produzem o efeito de alargar as transições e mudar as temperaturas das transições de fases. Porém, como foi mencionado no capítulo 3, a empresa “Avanti Polar Lipids Inc.”, fornecedora do fosfolípido, garante 99,9% de pureza do material, e a água utilizada na preparação das amostras era destilada e deionizada, com $PH = 6,69$ e $R = 15M\Omega$, assegurando uma excelente qualidade.

Discussão dos resultados de calorimetria AC

Transição $R_1 \rightarrow L_\alpha$

Na concentração de 13,9% em peso de água, o comportamento do calor específico medido mediante a calorimetria AC, revela mais detalhes que os encontrados mediante a calorimetria DSC. A técnica DSC, mostra apenas dois picos que não são completamente resolvidos, mas mediante a calorimetria AC notamos que o pico principal apresenta uma certa “estrutura”, como um ombro. Para confirmar se na verdade trata-se de uma nova fase, é necessário realizar medidas com outra técnica que permita estudar o ordenamento a nível microscópico, como o espalhamento de Raios X.

Não encontramos correlação entre os tempos característicos da dinâmica molecular extraídos da literatura, e os tempos característicos do experimento de calorimetria AC que permitissem explicar o comportamento “anômalo” exibido durante as varreduras em frequência nesta concentração. Por outro lado, a diferença do comportamento entre as duas curvas mostradas na figura 4.27 onde observamos o calor específico em função da temperatura medido em frequências diferentes pode ser devido ao fato de a amostra não atingir o equilíbrio térmico requerido pelas condições experimentais.

Algumas características do comportamento do calor específico são próprias de transições de fase de primeira ordem, por exemplo a observação de histerese com os ciclos de

temperatura e o comportamento da diferença de fase entre o sinal de excitação e a resposta do termômetro que segue aproximadamente o comportamento do calor específico.

Transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$

Observamos que nas figuras 4.28 e 4.29 o pico do calor específico corresponde a transição $P_{\beta'} \leftrightarrow L_{\alpha}$, e que de acordo com os resultados de espalhamento de Raios X, implica a perda das ondulações das bicamadas, perda do ordenamento no interior das lamelas e a variação do espaçamento d entre as bicamadas. Notamos que tanto a largura como a altura do pico do calor específico são diferentes durante o ciclo de aquecimento e resfriamento, o que é um indicativo da existência de histerese e estados metaestáveis. Por outro lado, o valor do calor específico longe da transição coincide nos ciclos de aquecimento e resfriamento e tem valores semelhantes antes e depois da transição.

Nessa transição observamos que o comportamento da diferença de fase entre a excitação e a resposta do termômetro, segue aproximadamente o comportamento do calor específico durante a transição de fase (figura 4.29). Embora isso seja o esperado para uma transição de primeira ordem, o comportamento do calor específico é bem arredondado com pontos de inflexão, não tem a forma característica de transições de primeira ordem; não observamos descontinuidade.

Esfriando-se a amostra a partir da fase L_{α} sabe-se que há formação de ondulações com um comprimento de onda de aproximadamente duas vezes maior que o comprimento do “ripple”, porém estas ondulações não estão presentes quando a amostra é aquecida a partir da fase $L_{\beta'}$ [4]. A existência dessa ondulação com comprimento de onda mais longo parece estar relacionada a formação de domínios com diferentes orientações das moléculas na bicamada. De acordo com o trabalho de Katsaras [4], essa estrutura é metaestável. O esfriamento rápido a partir da fase L_{α} , favorece a formação de ondulações com comprimento de onda mais curto enquanto um resfriamento lento parece favorecer a formação de ondulações com comprimento de onda mais longo.

Durante os experimentos com calorimetria AC (figuras 4.28 e 4.29), no ciclo de resfriamento cada ponto da curva está separado por uma variação de temperatura de apenas $10mK$, e a amostra permanece cerca de $15min$ em cada temperatura. De acordo com a discussão acima é provável que durante esse ciclo esteja ocorrendo a formação predominante de fases “ripple” com comprimento de onda longo, porém isso não deve acontecer no ciclo de aquecimento, onde partimos da fase $L_{\beta'}$. A existência dessas fases metaestáveis explicaria a diferença entre as curvas obtidas durante os ciclos de aquecimento e resfria-

mento.

De acordo com o modelo proposto por Lubensky e Mackintosh, esperaríamos que a transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ apresentasse um comportamento do calor específico típico de uma transição de primeira ordem, no entanto o que se observa é um pico largo e bem arredondado, com pontos de inflexão. Esse mesmo comportamento foi observado por Garland [5] na transição $S_I \rightarrow S_C$, para um cristal líquido termotrópico. Na fase S_I as moléculas estão inclinadas e apresentam uma ordem bidimensional hexagonal (BO) no plano. Ainda de acordo com modelos teóricos, o “tilt” e a ordem bidimensional hexática desempenham um papel semelhante ao campo magnético em uma transição ferro-paramagnética, “arredondando” a transição.

4.4.3 Comportamento crítico

Na secção anterior observamos que o calor específico na transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ não apresenta a forma característica das transições de fase de primeira ordem mostrada na figura 2.3. Isso nos leva a pensar na possibilidade de uma transição contínua, essa possibilidade pode ser entendida no contexto dos sistemas com ordem hexática. Lembramos que a transição esmético I -esmético C discutida no capítulo 2 claramente é contínua, e o trabalho de Garland e colaboradores [5] sugere a existência de um acoplamento entre o “tilt” das moléculas e o parâmetro de ordem hexático, fazendo com que o calor específico mostre um comportamento “arredondado” na transição. Na fase $P_{\beta'}$ já vimos que existe além do “tilt” das moléculas uma simetria hexagonal no plano e o acoplamento entre esses dois ordenamentos poderia resultar em um “arredondamento” do calor específico. O efeito desse acoplamento é semelhante ao de um campo magnético aplicado, em uma transição ferro-paramagnética. A dificuldade experimental no caso dos sistemas lamelares é que esse campo não pode ser ajustado em um valor desejado e talvez não seja constante ao longo do caminho termodinâmico escolhido.

De acordo com o apresentado no capítulo 2 secção 2.4, nas proximidades da temperatura crítica o comportamento do calor específico pode ser descrito por uma equação simples

$$\Delta C_P = A_{\pm} |t|^{-a} + B_{\pm}. \quad (4.4)$$

Essa equação contém apenas o termo divergente. Antes de proceder com a análise, num intervalo de temperaturas “longe” da transição procedemos com um ajuste linear, e essa

reta é subtraída de todos os dados, pois isso diminui o número de parâmetros necessários durante o ajuste da região assintótica. $B_{\pm}$ é a contribuição crítica à variação regular do calor específico.

A equação 4.4 é a equação mais simples de todas. Existem diferentes correções sugeridas por diferentes modelos estatísticos, a mais interessante é a correção de “escala” (ou como é conhecida na literatura “corrections to scaling”), dada por

$$\Delta C_P = A_{\pm}|t|^{-a}(1 + D_{1\pm}|t|^{\Delta_1}) + B_{\pm}. \quad (4.5)$$

Segundo as idéias de Kenji Ema [17], nas proximidades de um ponto tricrítico teóricamente são esperadas correções logarítmicas, e decidimos testar também a seguinte equação assintótica

$$\Delta C_P = A_{\pm}|t|^{-1/2}(1 + L_{\pm} \ln |t|)^{-9/7} + B_{\pm}. \quad (4.6)$$

Começamos por analisar a transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$, pois como foi discutido na secção 4.4.2 para a outra concentração estudada (13,9% em peso de água), próximo da transição o calor específico mostra um ombro que impede uma análise crítica num intervalo de temperaturas considerável.

A figura 4.30 compara o ajuste com as equações 4.4 e 4.5, e as tabelas 4.2 e 4.3 mostram os resultados dos ajustes por mínimos quadrados utilizando o programa “Origin 5.0”.

Quando iniciamos o ajuste, percebemos rapidamente que as equações são todas divergentes, portanto devemos escolher um intervalo de temperaturas em torno do pico que devem ser excluídos durante o ajuste. Um critério seria observar a derivada da curva medida, encontrar os pontos de inflexão, e excluir da análise os pontos no intervalo de temperaturas entre os pontos de inflexão. Em nossas medidas, observamos que a curvatura muda lentamente com a temperatura, o que torna esse critério da derivada difícil de aplicar. Outra forma é observar a curva experimental diretamente, e tentar determinar visualmente onde a curva muda de comportamento. Em todos os casos, e devido essencialmente ao efeito do arredondamento, utilizamos no ajuste para $T < T_C$ uma temperatura máxima de 303,124K, e para $T > T_C$ uma temperatura mínima de 304,298K. Na figura 4.30 esses pontos correspondem aos pontos onde a curva ajustada começa a se afastar dos pontos experimentais..

Para determinar a incerteza nos coeficientes, uma vez fixado o intervalo de temperaturas utilizado no ajuste, observamos a variação nos valores dos coeficientes quando retirá-

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 4.30: Comparação entre os ajustes obtidos com: (a) e (b) equação 4.4; (c) e (d) equação 4.5.

vamos três pontos do ajuste na região assintótica (em torno de $303,124K$ e $304,298K$), e também longe da transição. Dessa maneira estamos testando a dependência dos coeficientes ajustados ou a importância de cada ponto no ajuste. Notamos que retirar ou acrescentar três pontos na região assintótica significa aproximadamente mover os limites do ajuste num intervalo de temperaturas de aproximadamente $0,045K$. O valor mostrado de χ^2 corresponde ao maior dos três valores obtidos tirando pontos da região crítica ou longe dela e com todos os pontos de interesse. Os resultados são mostrados nas tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2: Resultados dos ajustes por mínimos quadrados para temperaturas a esquerda da temperatura crítica. Os valores entre corchetes, foram mantidos constantes durante o procedimento.

Eq.	T_{C+}	α	$10^2 A_+$	A_+/A_-	Δ_{1+}	D_{1+}	B_+
a)4.4	303,27	0,58	1,0	0.8			-0,12
b)4.5	303,64	0,568	5,24	0,99	0,542	-224,4	12,52
c)4.5	303,48	0,52	5,2	0,98	[0,5]	-212,5	11,5
c)4.5	303,41	[0,5]	5,3	0,97	0,483	-213,5	11,7

Tabela 4.3: Resultados dos ajustes por mínimos quadrados para temperaturas a direita da temperatura crítica. $\Delta B = B_+ - B_-$. Os valores entre colchetes, foram mantidos constantes durante o procedimento.

Eq.	T_{C-}	α'	Δ_{1-}	D_{1-}	ΔB	χ^2
a)4.4	304,1	0,68			0,04	0,002
b)4.5	303,9	0,530	0,513	-218,9	0,83	0,001
b)4.5	303,9	0,514	[0,5]	-215,9	0,2	0,001
d)4.5	303,99	[0,5]	0,483	-217	0,7	0,001

A estratégia seguida para ajustar foi a seguinte: nos casos a) e b) deixamos todos os parâmetros livres e testamos a convergência do programa partindo dos valores esperados para campo médio. Notamos que quando utilizamos a equação 4.5, α e Δ_1 convergem a valores próximos de 0,5, porém quando ambos coeficientes são exatamente iguais, o termo de “scaling” se cancela e fica constante, caindo novamente na equação 4.4. Apesar disso observamos que os ajustes com o termo de “scaling” são melhores, pois a curva ajustada

se aproxima mais dos pontos experimentais, tal como é mostrado no detalhe na figura 4.30. Isso indica que o primeiro termo de correção por “scaling” é importante, embora os valores de α e Δ_1 sejam muito próximos.

Em seguida comparamos a temperatura crítica $T_{C\pm}$; observamos que os ajustes a direita e esquerda, não convergem para o mesmo valor e em geral observamos que $T_{C+} < T_{C-}$. Em transições de fase fracamente de primeira ordem em geral é observado o contrario $T_{C+} > T_{C-}$ [9].

Observamos que os ajustes resultam em valores de α muito próximos do valor tricritico ($\alpha = 0,5$). O expoente Δ_1 depende da classe universal, mas geralmente apresenta valores muito próximos de 0,5 (0,524 no modelo 3D XY e 0,496 no modelo 3D Ising). Assim testamos alguns ajustes fixando Δ_1 em 0,5 (linha c) na tabela) ou α em 0,5 (linha d) na tabela). Nos três casos (todos os parâmetros livres, fixando α ou fixando Δ_1) as curvas ajustadas se aproximam dos pontos experimentais, e o valor de χ^2 é muito semelhante em todos os casos.

O cociente A_+/A_- se aproxima muito de um em todos os casos e espera-se que exatamente num ponto tricritico, o valor deveria ser um. O que mais se aproxima é quando todos os parâmetros estão livres durante o ajuste, que corresponde a linha b) na tabela 4.2. Nesse caso $\Delta_1 = 0,528$ (o valor medio obtido entre Δ_{1+} e Δ_{1-}) está mais próximo do valor 0,524 que corresponde a classe universal 3D XY, mas o valor para α está mais afastado de 0,5. Quando fixamos α em 0,5 (ponto tricritico), obtemos valores para Δ_1 mais próximos dos correspondentes a classe universal 3D Ising.

Os ajustes melhor sucedidos foram utilizando a equação mais simples e as correções por escala (equações 4.4 e 4.5). A figura 4.31 mostra o ajuste com as correções logarítmicas (equação 4.6), neste caso observamos que o ajuste é muito pobre, pois está muito distante dos pontos experimentais na região ajustada. Observamos que com o termo logarítmico a tendencia é de obter uma divergência do calor específico mais abrupta que nos casos anteriores, portanto abandonamos este tipo de equação.

Como mencionamos anteriormente, o intervalo de temperaturas compreendido entre 303,124 e 304,298K não foram incluídos nos ajustes. Comparando com outros artigos, observamos que Garland [5] teve que excluir do ajuste um intervalo de temperaturas em torno de T_C da ordem de $|t| < 5 \times 10^{-5}$, em quanto em nosso caso o intervalo é da ordem de $|t| < 4 \times 10^{-3}$ o que significa que o arredondamento é bem mais forte que na transição esmético I-esmético C e que o acoplamento entre o “tilt” e a ordem hexagonal observada na fase $P_{\beta'}$ pode estar desempenhando um papel muito importante na transição.

Figura 4.31: Comparação entre a curva ajustada com correção logarítmica e os pontos experimentais.

Em relação à curva de esfriamento com a mesma concentração, obtivemos um intervalo de temperaturas relativamente pequeno depois da transição, o que diminui a qualidade dos ajustes, não permite distinguir entre a equação 4.4 (forma mais simples) e equação 4.5 (correções de “scaling”), impossibilitando a obtenção do quociente A_+/A_- . Apesar disso o ajuste com a equação 4.5 na região de temperaturas menores que T_C , resultou em $T_{C+} = 303,09$; $A_+ = 0,048$; $\alpha = 0,507$; $D_{1+} = -208$; $\Delta_{1+} = 0,494$; $B_+ = 10,2$ e $\chi^2 = 0,0009$. Observamos que os valores obtidos de α e Δ_1 estão muito próximos dos correspondentes ao modelo 3D Ising. Na figura 4.32 mostramos em detalhe a curva ajustada e os pontos experimentais.

Comparando a forma da curva de calorimetria na concentração 13,9% em peso de água (figura 4.26) observamos que a forma se aproxima mais da forma observada em transições de primeira ordem. Essa observação indica a possibilidade de que variando a concentração podemos encontrar um ponto onde a transição passa de contínua a primeira ordem, o que pode ser apoiado na análise crítica obtida sobre a transição $P_{\beta'} \rightarrow L_\alpha$, pois os valores obtidos indicam a existência de um ponto tricrítico.

4.5 Outras Amostras

Nesta seção apresentaremos resultados de calorimetria AC obtidos para amostras de DMPC/água preparados com água contaminada por alguma substância que alterou seu PH. Esses resultados foram obtidos acidentalmente, pois as amostras foram preparadas com água que depois descobriu-se tinha $PH = 8,1$. Apesar do acidente os resultados

Figura 4.32: Comparação entre os dados experimentais e o ajuste com a equação 4.5 durante o aquecimento da amostra.

indicam que variações de PH produzem mudanças no comportamento do calor específico das amostras e por isso decidimos incluí-los aqui.

Serão também apresentados alguns resultados de calorimetria diferencial de varredura obtidos para o sistema formado pelo fosfolipídio *DMPG* (*dimiristoil-fosfatidil-glicerol*) disperso em água. Decidimos investigar a existência de fases lamelares nesse sistema, especialmente a estabilidade da fase “ripple”. A molécula de *DMPG* difere da molécula de *DMPC* apenas pelo grupo polar, e de acordo com alguns modelos teóricos a interação entre os dipolos de bicamadas adjacentes é muito importante na formação das ondulações na fase “ripple” [6].

4.5.1 Calorimetria AC em amostras com PH modificado

Durante as experiências realizadas na Universidade Estadual de Kent-Ohio, acidentalmente foram preparadas amostras com $PH = 8, 1$, diferente do utilizado nas experiências anteriores onde $PH = 6, 7$. Embora não seja conhecida a substância que contaminou a água utilizada nessa ocasião, os resultados da calorimetria AC são muito interessantes e indicam um possível caminho para dar continuação ao estudo das transições de fases em sistemas lamelares de lipídios (o estudo das transições de fase por variação do PH).

A figura 4.33 mostra o comportamento das varreduras em frequência para as amostras preparadas com $PH = 8, 1$. Observamos que neste caso o comportamento está dentro

do esperado, de acordo com o discutido anteriormente; fundamentalmente a amostra de menor concentração de água (14,1% em peso), não apresenta dois patamares como no caso anterior. A de maior concentração de água (28,3% em peso), apresenta uma variação mais rápida para frequências mais baixas que nos casos anteriores.

Figura 4.33: Varreduras em frequência nas amostras com $PH = 8,1$ e concentrações 28,3% e 14,1% em peso de água.

Continuando com a calorimetria *AC*, realizamos medidas em função da temperatura operando o sistema na frequência de $155mHz$ para as concentrações estudadas na figura 4.33 (28,3% e 14,1% em peso de H_2O). A figura 4.34 mostra o comportamento do calor específico em função da temperatura para a amostra com 28,3% em peso de água. A primeira observação é sobre a largura, que à meia altura apresenta um valor de aproximadamente $0,69K$, enquanto que na mesma concentração de água mas com $PH = 6,7$ encontramos uma largura entre 2 e $5K$, durante os ciclos de aquecimento e resfriamento respectivamente. Neste caso os efeitos de histerese não são tão notáveis e o sistema retorna sempre aos mesmos patamares longe da transição. Outro fato interessante na figura 4.34 é sobre a transição em $294,6K$ detectada por calorimetria *DSC*. Em temperaturas próximas o calor específico não apresenta manifestação alguma, mas a diferença de fase entre a excitação e a resposta apresenta uma leve mudança (ver detalhe da figura 4.34). Isso indica que a variação do calor específico durante a transição de fase é muito pequena. Lembramos que a diferença de fase depende tanto do calor específico como das condutividades térmicas e dos tempos de relaxação.

O comportamento do calor específico em função da temperatura na concentração de

Figura 4.34: Comportamento do calor específico em função da temperatura para concentração 28,3% em peso de água e $PH = 8,1$.

14,1% em peso de água é mostrado na figura 4.35. Observamos que a diferença de fase apresenta um pico como nos casos anteriores, mas o calor específico durante o ciclo de resfriamento apresentou um degrau, semelhante às transições vítreas observadas em materiais poliméricos ou a transição sólido-cristal líquido. Porém, durante o aquecimento, observamos que o calor específico apresenta um pico, assim como a diferença de fase.

A figura 4.36 mostra o comportamento do calor específico em sucessivos ciclos térmicos, as setas e os números indicam a ordem e o sentido em que foram feitas as medidas. Observamos que o sistema conserva o degrau durante os sucessivos ciclos de resfriamento e o pico durante o aquecimento e o valor do calor específico não retorna aos mesmo patamares após cada ciclo de aquecimento.

Para verificar se estava ocorrendo uma degradação da amostra com o tempo, foram realizadas medidas à temperatura e frequência constantes durante períodos de 24h. Os pontos em azul indicam no gráfico essas medidas e observamos que durante esse período as medidas são reprodutíveis sem alterações no valor do calor específico.

Esses resultados mostram que há uma grande alteração do comportamento da amostra em função da mudança do PH da água utilizada na preparação da amostra.

4.5.2 Sistema $DMPG/H_2O$

Os resultados de Misbah, mostrados no capítulo 2, apresentam um interesse particu-

Figura 4.35: Comportamento de calor específico e a fase na concentração 14,1% em peso de água e $PH = 8,1$.

Figura 4.36: Comportamento do calor específico durante os sucessivos ciclos térmicos. concentração 14,1% em peso de água e $PH = 8,1$.

lar, pois o modelo não postula condição alguma sobre o anfifílico e estabelece a interação dipolar como mecanismo que induz a ondulação das bicamadas. Esses resultados incentivaram a realização de estudos em outras moléculas anfifílicas com o objetivo de pesquisar as mudanças no diagrama de fases devidas a variação da interação dipolar. Neste caso mostraremos resultados preliminares utilizando como anfifílico a molécula *DMPG* (ou *dimiristoil - fosfatidil - glicerol*). Trata-se de um fosfolipídio que difere do *DMPC* estudado até aqui apenas na cabeça polar, onde o grupo $-NH_3$ é substituído por glicerina. Na figura 4.37 reproduzimos o esquema da molécula de *DMPC* junto a molécula de *DMPG* para facilitar a comparação.

Figura 4.37: Esquema dos fosfolipídios *DMPC* e *DMPG*.

Um dos principais inconvenientes com o sistema *DMPG/água*, está em que não existe um diagrama de fases bem estabelecido na literatura como no caso do sistema *DMPC/água*. Com isso desconhecemos o ponto de máxima hidratação do sistema. Sendo assim começamos por trabalhar na mesma concentração molar onde o sistema *DMPC/água* apresenta o máximo de hidratação (estabelecido em $\sim 30\%$ em peso por Clark e colaboradores [1]).

De acordo com o que foi discutido acima, esperávamos que o sistema *DMPG/água* apresentasse um comportamento semelhante ao do *DMPC/água* nas curvas de calorimetria. Ao invés disso, observamos um comportamento bastante diferente e fortemente dependente da história térmica do sistema. A figura 4.38 compara as curvas obtidas com

$DMPC/H_2O$ e $DMPG/H_2O$ em aproximadamente a mesma concentração molar (63,7% *mol DMPC/DMPG* ou 28% em peso de água no diagrama fases do $DMPC$ da figura 4.2). Comparando as duas curvas, observamos que o sistema $DMPG/água$ apresenta um comportamento muito complexo, sendo difícil assinalar quando ocorre uma transição, pois a aparência dos picos parece indicar a existência de varias transições não resolvidas. Onde o sistema $DMPC$ apresenta o pico correspondente a transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ o sistema $DMPG/H_2O$ apresenta um pico largo e com estrutura.

Figura 4.38: Comparação das curvas experimentais de calorimetria DSC nos sistemas $DMPC/H_2O$ e $DMPG/H_2O$ na mesma concentração molar (63,7% *mol DMPC* ou $DMPG$).

Uma segunda varredura no sistema $DMPG$ utilizando a mesma amostra, não reproduz a mesma curva. Na figura 4.39, mostramos o comportamento da mesma amostra em sucessivos experimentos. Notamos que a segunda varredura realizada imediatamente depois da primeira apresenta uma diminuição nas entalpias de transição (na figura vemos todas as curvas na mesma escala, porém deslocadas no eixo vertical para facilitar a visualização). O comportamento obtido na primeira varredura é recuperado quando a amostra é submetida a uma nova varredura após um descanso de 12 horas.

Continuando com a análise das curvas de DSC podemos comparar as entalpias associadas às transições. O pico de maior temperatura, associado com a transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ no sistema $DMPC/água$, envolve uma energia de aproximadamente 26,6 J/g, já no sistema

Figura 4.39: Sucessivas experiências no calorímetro *DSC* utilizando a mesma amostra. Notamos uma evolução com o tempo.

DMPG/água o pico de maior temperatura envolve uma energia semelhante 26J/g . Esse pico no sistema *DMPC/água* corresponde à transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$, e está associado ao “melting” das cadeias carbônicas. No sistema *DMPG/água*, as moléculas possuem o mesmo número de carbonos nas cadeias hidrofóbicas, portanto é razoável que a entalpia da transição seja semelhante.

A aparência da amostra de *DMPG/H₂O* no tubo de ensaio na concentração discutida, era bastante leitosa, similar a apresentada pelo sistema *DMPC/H₂O* para concentrações muito menores. Sendo assim, continuamos agregando água e realizando varreduras no calorímetro *DSC*, com o objetivo de encontrar uma concentração com comportamento semelhante ao do *DMPC*. Na figura 4.40 observamos a evolução das curvas com a concentração, essas curvas correspondem sempre a primeira varredura obtida para uma amostra recém preparada (nova). Observamos que para a amostra mais hidratada ($\sim 60\%$ de água) o comportamento da curva é mais semelhante ao observado para o sistema *DMPC/água*. Podemos identificar um pico mais definido, provavelmente associado a transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$, porém este ainda é bastante largo e parece que consiste na superposição de mais de uma transição. Podemos ainda identificar um segundo pico, que poderia ser associado à transição $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$, porém também esse pico parece estar superposto a um outro. Há um terceiro pico, para temperatura ligeiramente inferior a 290K , que poderia estar associado à uma transição interna da fase $L_{\beta'}$. Para confirmar quais são as mesofases envolvidas, no entanto, são necessários experimentos de espalhamento de raios X.

Figura 4.40: Curvas de *DSC* para diferentes concentrações no sistema *DMPG/água*. As concentrações são porcentagem em peso de água, e as curvas estão normalizadas pela massa total das amostras.

Foram realizadas também observações no microscópio de luz polarizada, onde a textura observada é compatível com as observadas em fases lamelares, e são muito semelhantes as encontradas no sistema *DMPC*. Na figura 4.41 mostramos as texturas para diferentes temperaturas no sistema *DMPG/H₂O* com 60% de água. A observação das texturas confirma que a história térmica da amostra pode introduzir complicações adicionais. A figura 4.41 (a) mostra a textura observada à temperatura de 308K; aquecendo-se a amostra até 313K há uma mudança na textura, como é mostrado na figura 4.41 (b), que de acordo com a curva de *DSC* corresponde a uma outra fase. No entanto, resfriando-se novamente a amostra, não se recupera a textura inicial (ver figura 4.41 (c)).

A determinação da estrutura microscópica das diferentes mesofases requer experimentos de Raios X e para esses será necessário estabelecer um protocolo. Os resultados obtidos mostram que pode haver uma variedade de mesofases e essa complexidade resulta apenas da alteração da parte polar da molécula.

Figura 4.41: Diferentes texturas observadas por microscopia de luz polarizada no sistema *DMPG/H₂O*. a) 308K, b) 313K e c) 282,6K, as amostras foram preparadas com espaçadores de 40 μ m. O retângulo representa a orientação da amostra entre os polarizadores cruzados (flechas brancas).

Bibliografia

- [1] G. S. Smith, C. R. Safinya, D. Roux e N. A. Clark, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **144**, 235 (1987).
- [2] Smith, G. S., E. B. Sirota, C. R. Safinya, e N. A. Clark, **60**, 813 (1988).
- [3] Smith, G. S., E. B. Sirota, C. R. Safinya, R. J. Plano e N. A. Clark, *J. Chem. Phys.* **92**, 4519 (1990).
- [4] Katsaras J., S. Tristram-Nagle, Y. Liu, R. L. Headrick, E. Fontes, P. C. Mason, e J. F. Nagle, *Phys. Rev. E*, **61**, 5668 (2000).
- [5] C. W. Garland, J. D. Litster e K. J. Stine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **170**, 71 (1989).
- [6] C. Misbah, J. Duplat e B. Houchmandzadeh, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4598 (1998).
- [7] V. A. Raghunathan e J. Katsaras, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4456 (1995).
- [8] Raghunathan V. A., e J. Katsaras, *Phys. Rev. E*, **54**, 4446 (1996).
- [9] D. Finotello e G. S. Iannachione, *Int. J. Modern Phys. B*, **9**, 2247 (1995).
- [10] G. Kothe e C. Mayer em "*The Molecular Dynamics of Liquid Crystals*", 519, Kluwer Academic Publishers (1994).
- [11] C. Noack, M. Notter e W. Weiss, *Liquid Crystals*, **3**, 907 (1988).
- [12] Sun W. J., R. M. Suter, M. A. Knewtson, C. R. Wortnigton, *Phys. Rev. E*, **49**, 4665 (1994).
- [13] Wack D. C., e W. W. Webb, *Phys. Rev. A*, **40**, 2712 (1989).
- [14] Chao, C. Y., J. E. MacLennan, J. Z. Pang, S. W. Hui e J. T. Ho, *Phys. Rev. E* **57**, 6757 (1998).

- [15] Carlson, J. M., e J. P. Sethna Phys. Rev. A, **36**, 3359 (1987).
- [16] M. Shinitzky em "*Biomembranes*", Balaban Publishers (1993).
- [17] K. Ema, A. Takagi e H. Yao, Phys. Rev. E, **55**, 508 (1997).

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (*DSC*) e espalhamento de Raios X foi possível construir um diagrama de fases para o sistema formado por *DMPC* e água. Esse diagrama de fases é semelhante ao que se encontra na literatura, exceto para uma mesofase, identificada com R_1 , onde não foi possível uma identificação da estrutura microscópica. Outra região que não foi possível identificar, corresponde a região denominada R_2 . Os picos observados nas varreduras na calorimetria mostram uma entalpia que diminui com a concentração na transição $R_2 \rightarrow L_{\beta'}$. Seria interessante investigar a estabilidade dessa mesofase, deixando a amostra incubada em temperatura baixas, abaixo da temperatura de transição $R_2 \rightarrow L_{\beta'}$ para verificar se há alguma mudança na entalpia.

A aplicação de “shear” nas amostras entre lâminas planas permite a obtenção de amostras com um ordenamento melhor do que observado para amostras em capilares. A utilização dessas amostras no entanto, só é possível se utilizarmos fontes de Raios X mais intensas, como por exemplo uma fonte sincrotron. A partir dessas amostras, foi possível realizar um estudo sistemático do comportamento da distância interlamelar e do ordenamento no interior das bicamadas, em função da temperatura. Para podermos acompanhar a evolução desses dois parâmetros, simultaneamente, sacrificamos a resolução.

Os resultados obtidos neste trabalho comprovam a existência de uma ordem bidimensional hexagonal no plano das bicamadas nas fases $L_{\beta'}$ e $P_{\beta'}$ e que dentro da resolução dos nossos experimentos, esse ordenamento não é afetado na transição $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$. Porém, a dúvida sobre o alcance desse ordenamento ainda persiste. Para esclarecer esse ponto seriam necessários experimentos utilizando uma linha de difração de alta resolução e também amostras com um alto grau de ordenamento. Uma possibilidade para a obtenção de amostras bem ordenadas é a utilização de filmes suspensos, porém, experimentalmente as dificuldades são o controle rigoroso da umidade relativa e da temperatura da amostra.

Esses resultados mostram ainda que a ordem bidimensional observada nas cadeias carbônicas penetra um pouco na fase líquida (L_α), e esse comportamento é compatível com resultados de ressonância magnética nuclear (*RMN*) nesse sistema. Embora o ruído na varredura de intensidade em função de χ (figura 4.16) seja grande, é possível determinar a evolução do ordenamento no plano em função da temperatura, ilustrada pelo comportamento do parâmetro C_6 , na figura 4.17. O decaimento desse parâmetro com a temperatura, na transição $P_{\beta'} \rightarrow L_\alpha$, mostra um comportamento diferente do observado em transições $S_I \leftrightarrow S_C$ (figura 2.13 (b)). Experimentos de Raios X com alta resolução permitiriam esclarecer esse ponto.

Com relação aos modelos teóricos que existem na literatura, podemos concluir que ainda existem muitos aspectos a serem esclarecidos. O modelo proposto por Lubensky e Mackintosh embora seja mais próximo de descrever a topologia do diagrama de fases, estabelece que o comprimento de onda das ondulações (λ_r) na fase “ripple” deveriam mudar continuamente, com $\lambda_r \rightarrow \infty$ próximo do ponto de Lifshitz. Os experimentos realizados por Wack e Webb na fase “ripple” mantendo a temperatura constante e variando a quantidade de água mostram que λ_r varia muito pouco no domínio da fase $P_{\beta'}$. Um experimento interessante seria determinar o comportamento de λ_r em função da temperatura, para amostras com diferentes concentrações, aproximando-se da fronteira, ou da transição para a fase R_1 , assinalada no diagrama de fases. Nesses experimentos seria particularmente interessante determinar o valor de λ_r próximo a transição para a fase L_α , o que permitiria uma comparação com o comportamento de λ_r previsto pelo modelo proposto por Misbah.

Um outro fato que merece ser discutido é que embora seja bem estabelecida a existência de uma ordem bidimensional hexagonal no plano na fase “ripple” como é mostrado pelos nossos experimentos, esse parâmetro não é considerado em nenhum dos modelos que procuram explicar o comportamento termodinâmico desses sistemas. Outro problema dos modelos considerados, é que nenhum deles leva em conta a desordem conformacional das cadeias hidrocarbonadas.

Nos experimentos de calorimetria *AC* observamos que as curvas de varredura em frequência apresentam um comportamento que depende da temperatura da amostra, e por isso os experimentos foram realizados utilizando frequências de excitação diferentes. Os processos de relaxação envolvidos nessas medidas são muito lentos comparados aos processos de difusão observados por *RMN*. Esse processo lentos poderiam estar relacionados a reorientação de domínios e poderiam ser investigados por outras técnicas, tais como

espalhamento de luz ou relaxação dielétrica.

Para a amostra contendo cerca de 14% em peso de água observamos que o comportamento do calor específico na transição $R_1 \rightarrow L_\alpha$ é compatível com uma transição de primeira ordem. Esse seria o comportamento esperado se a mesofase R_1 fosse uma fase $P_{\beta'}$ ou $L_{\beta'}$. No entanto, para a amostra contendo 28% de água, o comportamento do calor específico na transição $P_{\beta'} \rightarrow L_\alpha$ é um tanto confuso, pois não mostra descontinuidades (nocaso de ser de primeira ordem) nem mostra comportamento divergente (esperado em transições contínuas).

Um artigo recente estuda o comportamento crítico do calor específico na transição principal ($P_{\beta'} \rightarrow L_\alpha$) em vesículas unilamelares gigantes, com aproximadamente 100nm de diâmetro. Esse comportamento é ilustrado na figura 5.1 extraída da referência [2]. Na mesma figura reproduzimos o comportamento do calor específico na transição $S_I \rightarrow S_C$ observado por Garland, as setas indicam os pontos de inflexão.

Figura 5.1: (a) Comportamento do calor específico na transição $S_I \rightarrow S_C$ [1]. (b) Comportamento do calor específico na transição principal em sistemas com vesículas gigantes formado por DMPC/água (da referência [2]).

No artigo de Kodama e colaboradores, as medidas do calor específico em vesículas gigantes não mostram dependência do calor específico com a frequência, no entanto amostras com vesículas multilamelares mostram dependência com a frequência de excitação. Isso

significa que as interações entre as bicamadas alteram os processos de difusão ou flutuações presentes na amostra. De acordo com modelos teóricos o comportamento das transições que envolvem ordem hexática depende do acoplamento entre as diferentes camadas.

Nossa análise crítica da transição $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ mostra que o comportamento do calor específico é bem descrito pela equação 4.5, que inclui o termo de correção de “scaling”, até uma temperatura onde a curva experimental torna-se “arredondada”. Um dos pontos que merece a atenção novamente é o intervalo de temperaturas que foi necessário excluir do ajuste. Em nosso caso se mostra muito maior que em outros trabalhos encontrados na literatura. Em particular no artigo de Garland e colaboradores [1], um intervalo de temperaturas reduzidas dois ordens de magnitude menor que o nosso, é considerado como inaceptable, e procede com um ajuste paramétrico que descreve o comportamento do calor específico em todas as temperaturas. Podemos pensar que o mesmo procedimento poderia ser aplicado a nosso sistema, mais uma das hipóteses mais importantes do modelo paramétrico é que o campo de acoplamento entre a ordem hexática e o “tilt” permanece constante durante a transição. Em particular a transição esmético I-esmético C estudada por Garland satisfaz essa condição. Em nosso caso essa hipótese não é satisfeita, pois o sistema na fase L_{α} não apresenta “tilt”.

Embora os problemas mencionados anteriormente, os parâmetros críticos encontrados indicam a existência de um ponto tricrítico para essa concentração de água (28% em peso). Essa possibilidade está reforçada pela mudança de forma do pico do calor específico na concentração 13,9%.

No sistema DMPG/água, onde temos uma mudança na parte polar da molécula de fosfolípido, observamos que afeta a estabilidade da fase “ripple”. Esse comportamento é compatível com as hipóteses do modelo proposto por Misbah que considera a interação dipolar nas superfícies das bicamadas como a responsável pela formação da fase “ripple”. Esse ponto merece uma investigação mais sistemática, pois existem na literatura algumas referências com fosfolípidos que não apresentam pre-transição (transição $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$) tais como *DMPE* ou *DMPA*.

Bibliografia

- [1] Garland C. W. , J. D. Litster e K. J. Stine Mol. Cryst. Liq. Cryst. **170**, 71 (1989).
- [2] Nagano H., H. Yao e K. Ema, **51**, 3363 (1995).