**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

MOEMA DE BARROS E SILVA BOTELHO

**ESTUDO DA INVERSÃO DE CARGA EM
FILMES DE LANGMUIR**

São Carlos
Julho - 2009

MOEMA DE BARROS E SILVA BOTELHO

ESTUDO DA INVERSÃO DE CARGA EM FILMES DE LANGMUIR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda

São Carlos
Julho - 2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Botelho, Moema de Barros e Silva

Estudo da inversão de carga em filmes de Langmuir / Moema de Barros e Silva Botelho.; orientador Paulo Barbeitas Miranda.-- São Carlos, 2009.

90 p.

Tese (Tese em Ciência - Área de concentração: Física Aplicada)
– Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Espectroscopia SFG. 2. Filmes de Langmuir. 3. Microscopia SFG. 4. Inversão de carga. I.Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Moema de Barros e Silva Botelho

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovada em: 13/07/2009

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Mario Jose Politi

Instituição: IQ/USP

Assinatura

Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Dedicatória

Dedico esse e todos os meus outros trabalhos, passados e futuros, aos meus pais.

Agradecimentos

Ao Prof. Paulo por me orientar. Pela paixão contagiante pelo que faz, e paciência e compreensão inesgotáveis.

Ao pessoal do laboratório (Marcela, Shikão, Heurison, Marcelo e Thiers) pela ajuda, companheirismo e momentos memoráveis vividos dentro daquele lugar gélido.

A todo mundo que compõe o grupo de polímeros, em especial aos técnicos: Níbio, Bertho, Ademir e Débora e a nossa secretária, Ro.

Ao pessoal da sala (Mike, Nirton, Ângelo e Kleber) pelas conversas e pela divertida convivência diária.

Aos amigos que fiz durante esse período e que vou levar para toda vida: Re, Van e o Caboclo.

Aos meus bixinhos (Clara e Camis) que não importa onde estejam sempre terão um papel fundamental na minha vida.

A todos os meus amigos que sempre me deram suporte. Cito aqui Chris, Daniel, Bodocó e Eglânio como representantes destes.

Aos meus pais, Cristina e Samuel, e a minha irmã, Maíra, que serão sempre o meu porto seguro. Não importa a situação eu sei que neles eu sempre encontrarei conforto.

À tia Penha e a Maria que são segundas mães para mim.

Ao meu Bol por existir e me amar.

À FAPESP pelo fomento necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais retornará ao seu tamanho original.”
— ALBERT EINSTEIN (1879 - 1955)

Resumo

Botelho, M.B.S. **Estudo da inversão de carga em filmes de Langmuir**. 2009. 90p. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo

O estudo de interfaces carregadas é de extrema importância para compreensão de fenômenos não só na área de polímeros e colóides, mas também em biologia molecular. Apesar das extensas pesquisas nessa área ainda há muito a ser estudado, visto que detalhes da interação íon-íon ainda não foram satisfatoriamente esclarecidos. Esse trabalho insere-se neste contexto abordando o efeito da inversão de carga em filmes de Langmuir de DMPA (ácido dimiristoilfosfatídico - um fosfolípido aniônico) formados sobre uma solução aquosa de $LaCl_3$. Já foram observados efeitos similares com DMPA espalhado em soluções de $BaCl_2$ e CsI , entretanto, a inversão de carga para monocamadas de DMPA espalhadas em subfase contendo $LaCl_3$ foi recentemente observada com uma concentração de cloreto de lantânio quatro ordens de grandezas menor que o previsto por teorias de correlação íon-íon. Com o objetivo de confirmar a ocorrência do fenômeno de inversão de carga e obter informações estruturais adicionais, foram realizados experimentos de tensão superficial, potencial de superfície, de espectroscopia SFG (*sum-frequency generation*) e microscopia a ângulo de Brewster, além de cálculos teóricos da ionização da monocamada. Verificou-se que o acréscimo de íons trivalentes na subfase leva a formação de domínios nos filmes, despertando o interesse na obtenção de imagens SFG da superfície dos mesmos. Por isso, além do estudo realizado com os filmes de Langmuir de DMPA formados sobre subfases aquosas de $LaCl_3$, também foi desenvolvido o projeto de um microscópio SFG.

Palavras-chave: Espectroscopia SFG. Filmes de Langmuir. Inversão de Carga. Microscopia SFG.

Abstract

Botelho, M.B.S. **Study of the charge inversion in Langmuir films**. 2009. 90p. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo

The study of charged interfaces is important for understanding several phenomena in polymer and colloid science, as well as in molecular biology. Even though this topic has been extensively investigated, there are many open issues, such as details of ion-ion interactions. In this context, this work investigates charge inversion in Langmuir films of DMPA (dimyristoylphosphatidic acid - an anionic phospholipid) spread on aqueous solutions of $LaCl_3$. Similar effects have been previously observed for DMPA films on subphases containing $BaCl_2$ and CsI , but charge inversion for DMPA monolayers spread on $LaCl_3$ solutions has been recently reported for Lanthanum Chloride concentrations that are four orders of magnitude lower than predicted by ion-ion correlation theories. We have performed surface tension, surface potential, sum-frequency generation (SFG) spectroscopy and Brewster angle microscopy experiments, as well as calculations of monolayer ionization, with the goal of confirming charge inversion and providing additional structural information for this system. It was observed that the addition of trivalent ions in the subphase induced the formation of domains in the DMPA monolayers, sparking our interest in obtaining images by SFG microscopy of these films. Therefore, besides the study of DMPA Langmuir films on subphases containing $LaCl_3$, we have also designed an SFG microscope.

Keywords: SFG spectroscopy. Langmuir films. Charge inversion. SFG microscopy.

Lista de Figuras

Figura 1 -	Principal resultado do experimento de espalhamento de raio-X realizado por J. Pittler et al. (1).	15
Figura 2 -	Esquema dos feixes incidentes (infravermelho e visível) e emitido, SFG, na superfície.	23
Figura 3 -	Campos incidentes com diferentes polarizações. Na Figura (a) campo com polarização s (b) campo incidente com polarização p	23
Figura 4 -	Em (a) temos a decomposição do campo com polarização s , nesse caso o feixe apenas apresenta componente y . Em (b) temos a decomposição do campo com polarização p	24
Figura 5 -	Feixes incidentes, refletidos e transmitidos na interface para as duas polarizações. Os feixes transmitidos e refletidos estão expressos através dos coeficientes de Fresnel. n_I e n_T são respectivamente o índice de refração do meio onde a luz incide e do meio no qual a luz é transmitida.	25
Figura 6 -	Esquema da geometria dos feixes quando estes são co-propagantes. Os feixes infravermelho e visível refletidos foram omitidos, assim como todos os feixes transmitidos.	27
Figura 7 -	Na Figura (a) a molécula adsorvida é perpendicular a interface, ou seja, os eixos (a, b, c) e (x, y, z) são coincidentes. Em (b) a molécula adsorvida faz um ângulo θ com a superfície normal.	29
Figura 8 -	Esquema do sinal SFG (a) fora da ressonância e (b) na ressonância.	31
Figura 9 -	Superfície simétrica em relação ao plano normal.	32
Figura 10 -	Componentes real (a) e imaginária (b) de $\chi_R^{(2)}$, para uma ressonância escolhida em $3000cm^{-1}$ e considerando Γ igual a 1. Nos gráficos acima "a" representa ω_{IR}	34
Figura 11 -	Magnitude e fase da susceptibilidade não-ressonante para dois substratos metálicos distintos, ouro e prata. A magnitude da susceptibilidade não ressonante foi fixada arbitrariamente em dois. Figura editada a partir da referência (2).	35

Figura 12 - Diagrama de Argand e espectro SFG calculado para uma monocamada depositada em três substratos diferentes. (a) Vidro $\chi_{NR}^{(2)} \approx 0$, (b) Ouro $\chi_{NR}^{(2)} \neq 0$ e $\epsilon = 90^0$ (c) Prata $\chi_{NR}^{(2)} \neq 0$ e $\epsilon = -45^0$. O espectro SFG foi obtido para polarização <i>ppp</i> . A magnitude da susceptibilidade não ressonante foi fixada arbitrariamente em dois. Para o cálculo do sinal SFG foram usadas as equações (2.31) e (2.37), onde $\omega_\nu = 2900cm^{-1}$ e $\Gamma = 1$. Imagens editadas da referência (2).	37
Figura 13 - Ilustração dos estiramentos dos grupos metil e metileno.	40
Figura 14 - Espectro SFG na região de vibração dos grupos C-H durante a formação um filme de Langmuir em três estágios diferentes (3).	41
Figura 15 - Organização das moléculas de água em resposta a uma superfície carregada . .	43
Figura 16 - Estação microscópica SFG	44
Figura 17 - Esquema da formação de um filme de Langmuir. (a) fase condensada, (b) fase líquida e (c) fase gasosa.	48
Figura 18 - Modelo de uma isoterma ideal onde todas as fases são bem definidas. Tanto a pressão de superfície quanto a área por molécula estão em unidades arbitrárias.	50
Figura 19 - (a) Isotherma do ácido pentadecanóico (15 carbonos) para uma temperatura de 25^0C . Em (b) as isotermas de ácidos com 15 e 16 carbonos para uma temperatura de 30^0C . Os gráficos permitem a comparação dos efeitos da variação da temperatura e da mudança do tamanho da cadeia.	53
Figura 20 - Isotherma do ácido n-docosanóico ($C_{21}H_{43}COOH$), subfase solução aquosa HCl $10^{-2}M$. Temperatura 15^0C	54
Figura 21 - Ilustração da variação do potencial na camada difusa.	58
Figura 22 - Ilustração simplificada de uma cuba de Langmuir.	61
Figura 23 - (a)Modelo de Helmholtz. Nesse modelo a monocamada funciona como um dielétrico. (b) Modelo do capacitor de 3 placas.	63
Figura 24 - Ilustração do princípio da microscopia ângulo de Brewster. Feixe incidente com polarização <i>p</i> no ângulo de Brewster da interface água/ar. Em (a) subfase pura, em (b) subfase com o filme.	65
Figura 25 - Estrutura do sal de sódio de DMPA - (<i>1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphatidic acid</i>).	68

Figura 26 - Cuba de Langmuir acoplada ao espectrômetro SFG. Em vermelho temos a representação do feixe IR, em verde a do feixe visível e em azul a do feixe soma gerado na amostra.	70
Figura 27 - Estação espectroscópica SFG.	71
Figura 28 - Ilustração do microscópio SFG.	71
Figura 29 - Isoterma do filme de Langmuir de DMPA para três subfases diferentes. (a) água pura, (b) baixa concentração de $LaCl_3$ ($10^{-5}M$) e (c) alta concentração de $LaCl_3$ ($10^{-2}M$).	74
Figura 30 - Potencial de superfície para filmes de Langmuir de DMPA para várias concentrações de $LaCl_3$ na subfase a $pH = 7$	75
Figura 31 - Potencial de superfície para diferentes valores de pH da subfase. Em (a) para água pura e em (b) para uma solução aquosa $\approx 10^{-3}M$ de $LaCl_3$. As linhas em vermelho são apenas guias para uma melhor visualização.	75
Figura 32 - Espectro SFG para interface filme ar para diversas concentrações de cloreto de lantânio na subfase. A ausência dos picos referentes as vibrações CH_2 indica que o filme encontra-se organizado. As medidas foram realizadas para uma tensão de superfície de $15mN/m$	77
Figura 33 - Em (a) espectro SFG mostrando o sinal emitido pelas moléculas de água para varias concentrações de cloreto de lantânio na subfase. Em (b) temos uma ampliação da banda de absorção da água.	78
Figura 34 - Razões entre as intensidades OH/CH para as duas medições realizadas.	80
Figura 35 - Podemos observar que à medida que se introduz cloreto de lantânio na subfase passa a existir domínios na interface para uma pressão de $15mN/m$. As dimensões da imagens são de $375(V) \times 300(H)\mu m$	81
Figura 36 - Apesar de apenas uma pequena parte da monocamada estar ionizada, fica claro que no intervalo em questão há uma variação considerável da fração ionizada.	82

Sumário

1	Introdução	15
2	Espectroscopia SFG	18
2.1	Origens do Sinal SFG	20
2.2	Interação da Luz com a Superfície	23
2.3	Equação da Soma de Frequência	25
2.4	Interpretação Tensorial da Polarização Induzida	26
2.5	Susceptibilidade não Linear de Segunda Ordem	28
2.5.1	Sistema de Coordenadas Molecular	28
2.5.2	Média Macroscópica de $\beta_{\alpha\beta\gamma}$	30
2.5.3	Propriedades de $\chi_{ijk}^{(2)}$	31
2.5.3.1	Susceptibilidades Ressonantes e Não-Ressonantes	33
2.5.3.2	Susceptibilidade Ressonante, $\chi_R^{(2)}$	33
2.5.3.3	Susceptibilidade Não-Ressonante, $\chi_{NR}^{(2)}$	35
2.5.3.4	Elementos não nulos da Susceptibilidade Ressonante	36
2.6	Interpretação do espectro vibracional	39
2.6.1	Vibrações C-H	39
2.6.2	Sinal da Água	42
2.7	Imagem SFG	43
3	Filmes de Langmuir	46
3.1	Obtenção dos Filmes de Langmuir	47
3.2	Físico-Química dos Filmes de Langmuir	48

3.3	Fases das Monocamadas	50
3.3.1	Gás - Líquido Expandido	51
3.3.2	Líquido expandida - Líquido condensada	52
3.3.3	Gas - Líquido Condensado	54
3.4	Efeitos Elétricos em Monocamadas	55
3.5	Monocamadas Ionizadas	55
3.6	Instrumentação necessária para obtenção de Filmes de Langmuir	60
3.7	Técnicas de caracterização	61
3.7.1	Tensão de superfície - Isoterma	61
3.7.2	Potencial de Superfície	62
3.7.2.1	Modelos de Potencial de superfície	62
3.7.3	Microscopia a Ângulo de Brewster (BAM)	65
4	Materiais e Métodos	67
4.1	Materiais	67
4.2	Metodologia	68
5	Resultados e Discussões	73
5.1	Isotermas	73
5.2	Medidas do Potencial de Superfície	74
5.3	Espectroscopia SFG	76
5.4	Imagens Microscopia Ângulo de Brewster	80
5.5	Ionização da Monocamada	82
6	Conclusões	84
	Referências	86

1 Introdução

Desde o século XIX sabe-se que interfaces e superfícies desempenham um papel fundamental em uma gama de fenômenos de relevância científica. Adsorção, corrosão, lubrificação, reações eletroquímicas, ação de detergentes e transporte através de membranas celulares, são exemplos destes.

Recentemente, com o surgimento da nanociência, o interesse no estudo de interfaces e superfícies se intensificou. Uma vez que um sistema tem suas dimensões diminuídas a razão entre superfície e volume deste aumenta fazendo com que fenômenos superficiais, antes desprezíveis, tornem-se essenciais não só para compreensão das propriedades do sistema mas também para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas.

Figura 1 – Principal resultado do experimento de espalhamento de raio-X realizado por J. Pittler et al. (1).

Entre os principais sistemas onde os efeitos de superfície são fundamentais para o entendimento de suas propriedades encontram-se os filmes. Os filmes são estruturas cuja espessura é muito pequena quando comparada as outras dimensões do material, tipicamente um filme tem espessura entre $nm - \mu m$ enquanto sua largura e comprimento são da ordem de cm . Entre as várias maneiras de obtenção de filmes têm-se os filmes de Langmuir.

Os filmes de Langmuir são monocamadas moleculares formadas na superfície de um líquido, em geral água ou soluções aquosas. Estes filmes são frequentemente utilizados como modelo para membranas biológicas. Através deles é possível estudar o comportamento de membranas em várias situações. Por exemplo, podem ser realizados estudos do comportamento das membranas quando submetidas a variações de pH (4), a presença de sais na subfase (5), a presença de fármacos (estudos de nanotoxicidade) (6) entre outros.

O estudo de sistemas formados por filmes de Langmuir espalhados sobre uma solução aquosa de sal multivalente revelou um fenômeno interessante, conhecido como inversão de carga. Defini-se inversão de carga como sendo a atração de cargas (*counterions* - contra íons) em excesso: uma superfície carregada atrai mais contra íons que o necessário para neutralizar a sua carga líquida, resultando em uma carga de sinal contrário ao do filme original. Este fenômeno já foi demonstrado para filmes na presença de vários sais, sendo eles em sua grande maioria divalentes (5). Apesar desse fenômeno já ser bem conhecido ainda não se sabe com exatidão as causas do mesmo. As teorias existentes ainda não o explicam satisfatoriamente (7), (8) e (9).

A adição de sal na subfase onde um filme irá se formar não altera apenas suas propriedades elétricas. A estrutura do filme também é alterada devido à presença dos íons contrários.

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades elétricas e estruturais de filmes de Langmuir de fosfolipídio quando formado sobre uma subfase contendo íons trivalentes. Este sistema foi anteriormente estudado através da técnica de espalhamento de raio-X (1) (Figura 1), quando a ocorrência do fenômeno de inversão de carga foi observada para baixas concentrações do sal, ou seja, concentrações abaixo das previstas pelas teorias de correlação (10). Para confirmar a ocorrência do fenômeno e obter informações estruturais adicionais, realizamos experimentos de espectroscopia SFG (*sum-frequency generation*), cujos detalhes serão apresentados nos capítulos seguintes. Medidas similares

foram realizadas para esse sistema entretanto os resultados não são conclusivos quanto a existência do fenômeno de inversão de carga (11). Uma discussão dos efeitos da adição do íon lantânio no processo de formação do filme não foi realizada.

Durante o desenvolvimento do trabalho, verificamos que o acréscimo de sal na subfase levava a formação de domínios nos filmes, o que despertou o interesse na obtenção de imagens SFG da superfície dos mesmos. Visto que o laboratório de óptica não linear de interfaces (LENI) ainda não dispunha de um equipamento para obtenção de imagens SFG foi iniciado o projeto do microscópio SFG.

Temos então que essa dissertação versa sobre dois temas principais: o estudo dos filmes de Langmuir de DMPA (*1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphatidic acid*) formados sobre subfases aquosas de $LaCl_3$ e o projeto do microscópio SFG. O texto está dividido em cinco capítulos. Os dois primeiros se referem a teoria das técnicas empregadas. No capítulo sobre espectroscopia SFG há a descrição da técnica onde destacam-se os pontos que serão necessários para a análise dos resultados; o último tópico dessa seção aborda as principais características da microscopia SFG. Em sequência tem-se um capítulo dedicado aos filmes de Langmuir; nele estão descritos os aspectos físico-químicos e as técnicas mais comuns empregadas na caracterização desses filmes.

Há ainda um capítulo no qual são descritos os materiais e métodos empregados no desenvolvimento do trabalho, seguido da apresentação dos resultados e da discussão dos mesmos. Por fim, uma conclusão que sumariza os principais resultados.

2 *Espectroscopia SFG*

A espectroscopia SFG - *sum-frequency generation* - é uma técnica de espectroscopia não linear muito poderosa que usa o princípio da geração da soma de frequência para obtenção do espectro vibracional de moléculas na interface entre dois meios. O sinal SFG é obtido quando dois feixes lasers, um no visível, ω_{vis} , e o outro no infravermelho, ω_{IR} , atingem em sincronia espacial e temporal a superfície de uma amostra gerando luz cuja frequência é a soma das duas frequências incidentes, $\omega_{SFG} = \omega_{vis} + \omega_{IR}$. A excitação dos modos vibracionais das moléculas na interface fornece uma contribuição ressonante ao sinal SFG. Isto ocorre quando a frequência do feixe infravermelho incidente coincide com a frequência de vibração de algum grupo das moléculas da interface.

A partir da detecção do sinal SFG, emitido como função da frequência do infravermelho, podemos extrair o espectro vibracional das moléculas da interface. O sinal SFG contém também informações acerca da orientação e da disposição das moléculas na interface. Quando usamos diferentes polarizações para os feixes incidentes e observamos a polarização do sinal SFG emitido, importantes características quanto à distribuição de orientação das moléculas adsorvidas podem ser obtidas.

As regras de seleção para a espectroscopia SFG são um pouco diferente daquelas usualmente conhecidas para espectroscopias que tem como princípio a óptica linear (absorção no infravermelho e espalhamento Raman). Em regra geral, para um modo vibracional ser SFG ativo, ele deve ser tanto Raman quanto Infravermelho ativo e ainda deve estar orientado de maneira assimétrica na interface entre dois meios. É importante notar que essa assimetria deve ser tanto em nível microscópico quanto macroscópico. Por exemplo, na escala macroscópica, a distribuição isotrópica das moléculas no meio é centrossimétrica, isto é, ela não tem assimetria, logo meios centrossimétricos são SFG inativos. A introdução de uma interface entre dois meios centrossimétricos fornece um plano de assimetria,

este plano seria SFG ativo apenas para as moléculas na interface que possuem uma orientação preferencial. As emissões SFG são provenientes de moléculas arranjadas em uma superfície de forma organizada, consequentemente esta técnica é inerentemente específica a interfaces e não sofre da dificuldade associada ao sinal proveniente do meio, como no caso das espectroscopias lineares.

Embora as bases teóricas da espectroscopia não linear tenham sido desenvolvidas em 1962, por Bloembergen e Pershan (12), a espectroscopia SFG é um artifício relativamente novo no estudo de superfícies e interfaces. Desenvolvida por Shen (13),(14) e Harris (15) no início da década de 80 a técnica se espalhou rapidamente e hoje é aplicada no estudo de diversos sistemas, tais como: investigação de mecanismos de ligação molecular e orientação de espécies em interfaces Sólido/Vácuo, incluindo estudos com CO (16), (17), ácido fórmico (18) e ciclohexeno (19), em superfícies de grande importância em catálise, por exemplo; platina, ródio e níquel. Problemas envolvendo interfaces relevantes em sistemas atmosféricos tem sido a motivação de vários estudos (20), (21). Temos exemplos ainda da espectroscopia SFG sendo empregada para estudar processos de combustão (22). Vários trabalhos foram publicados onde SFG foi utilizada na determinação da orientação e da conformação de surfactantes adsorvidos a interfaces: Sólido/Líquido (23),(24) e Líquido/Ar (25), (26). Mais recentemente esta técnica foi aplicada na investigação do comportamento de hidrocarbonetos submetidos a altas pressões (27),(28).

Em 1997, foram publicados os primeiros trabalhos com interfaces poliméricas (29), (30) e (31), essa área de pesquisa se desenvolveu rapidamente. Aplicações a sistemas biológicos (lipídios e proteínas) apresentaram grande avanço - veremos adiante que um dos trabalhos a que se refere essa dissertação consiste no estudo através de espectroscopia SFG de filme de Langmuir de um fosfolipídio aniônico. Conformação de lipídios foram estudadas em diversas interfaces: Água/Óleo (32),(33), Sólido/Ar (34), Água/Ar (35) e Sólido/Água (36). Estudos similares foram realizados utilizando proteínas em uma enorme variedade de interfaces. Um apanhado geral sobre as principais aplicações da espectroscopia SFG pode ser encontrado em (37).

Recentemente, a microscopia SFG de interfaces - derivada da espectroscopia homônima - começou a despertar o interesse daqueles que estudam interações interfaciais. Esta é uma técnica nova que ainda não teve seu potencial amplamente explorado. Desenvolvida

no final da década de 90, a microscopia SFG está numa fase de implementação, a grande maioria dos trabalhos sobre o tema são dirigidos a revistas de instrumentação.

Entretanto, alguns estudos, utilizando a técnica, já foram publicados. Imagens SFG de filmes de Langmuir Blodgett foram obtidas em 1999 por Flörseimer *et al.* (38). Diferenciação de microcontatos impressos em superfícies vem sendo realizada através da distinção química que a imagem SFG pode fornecer (39),(40). Aplicações no campo da biofísica foram publicadas: recentemente estudos com polissacarídeos (41), bem como estudos com material extraído da medula óssea de cobaias (42) e ainda estudos de quiralidade de substâncias (43) são exemplos disso. Um trabalho na área de catálise onde a disposição do CO sobre uma superfície de platina é estudada foi publicado em 2006 por Cimatú e Baldeli (44). Ainda há poucos trabalhos publicados sobre o assunto, contudo, dada a grande potencialidade da técnica, esse número vem crescendo rapidamente.

2.1 Origens do Sinal SFG

Quando uma onda luminosa se propaga em um meio material, seu campo elétrico exerce uma força sobre os elétrons das moléculas que constituem o meio. Nos casos em que essa radiação não é coerente e é de baixa intensidade, essa força é pequena, portanto, para um meio isotrópico, o momento de dipolo induzido pode ser escrito como:

$$\mu = \mu_0 + \alpha E \quad (2.1)$$

onde μ_0 é o momento de dipolo permanente e α é a polarizabilidade dos elétrons das moléculas. Quando estamos em uma fase condensada, a soma de todos os momentos de dipolos elétricos das moléculas dividida pelo volume que estas moléculas ocupam, nos dá o que chamamos de polarização do meio, P . Apenas alguns materiais apresentam polarização espontânea (ferroelétricos), portanto, em nossos cálculos, iremos considerar somente a polarização induzida pelo campo elétrico oscilante:

$$P = \epsilon_o \chi^{(1)} E \quad (2.2)$$

onde $\chi^{(1)}$ é a média macroscópica de α e é conhecida como susceptibilidade linear ou de primeira ordem e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. A polarização, P , é dada no SI. O dipolo induzido oscila com a mesma frequência que o campo elétrico incidente e, portanto, emite luz na mesma frequência da luz incidente. Esse fenômeno é responsável pelas propriedades ópticas lineares tais como refração e reflexão.

Contudo, sabemos que o campo elétrico não apresenta apenas componentes lineares. Ao escrevermos a equação (2.1) desconsideramos efeitos de ordem superior, pois assumimos que a luz incidente não apresentava coerência nem intensidade suficiente. Vamos considerar agora que o campo elétrico incidente é intenso, ou seja, termos de ordem superior antes desprezíveis agora passam a ser relevantes.

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (2.3)$$

onde α e β são respectivamente a hiperpolarizabilidade de primeira e de segunda ordem. Para um meio material (desprezando a polarização permanente), temos:

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \quad (2.4)$$

$\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidade não lineares de segunda e de terceira ordem, respectivamente, sendo ambas consideravelmente menores que $\chi^{(1)}$.

Efeitos não lineares deixam de ser desprezíveis quando o campo elétrico aplicado é comparável com o campo elétrico experimentado pelos elétrons nas moléculas. Campos dessa magnitude só são normalmente possíveis de serem alcançados com lasers pulsados.

Expressando o campo elétrico incidente como:

$$E = E_1 \cos(\omega t) \quad (2.5)$$

onde ω é a frequência da luz incidente. A equação (2.4) pode então ser reescrita da seguinte maneira:

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E_1 \cos(\omega t) + \chi^{(2)}(E_1 \cos(\omega t))^2 + \chi^{(3)}(E_1 \cos(\omega t))^3 + \dots) \quad (2.6)$$

ou ainda,

$$\begin{aligned}
 P = & \epsilon_o \left(\chi^{(1)} E_1 \cos(\omega t) + \frac{\chi^{(2)}}{2} E_1^2 (1 + \cos(2\omega t)) + \right. \\
 & \left. + \frac{\chi^{(3)}}{4} E_1^3 (3\cos(\omega t) + \cos(3\omega t)) + \dots \right)
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

A equação acima mostra que a polarização induzida e, por consequência, a luz emitida, contem termos que oscilam com duas vezes a frequência ω , (SHG - *second harmonic generation*) e com três vezes a frequência ω (THG - *third harmonic generation*).

A origem do sinal SFG pode ser entendida de maneira análoga. Neste caso iremos expressar o campo na superfície através da soma de dois campos incidentes oscilantes com frequências distintas ω_1 e ω_2 .

$$E = E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t) \tag{2.8}$$

Considerando apenas o termo de segunda ordem da polarização $P^{(2)}$, e substituindo o campo elétrico pelo dado na eq.(2.8),

$$\begin{aligned}
 P^{(2)} &= \epsilon_o \chi^{(2)} (E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t))^2 \\
 P^{(2)} &= \epsilon_o \chi^{(2)} (E_1^2 + E_2^2 + E_1^2 \cos(2\omega_1 t) + E_2^2 \cos(2\omega_2 t) + \\
 &+ \frac{1}{2} E_1 E_2 \cos(\omega_1 - \omega_2) t + \frac{1}{2} E_1 E_2 \cos(\omega_1 + \omega_2) t)
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Os dois campos incidentes fornecem uma componente constante (DC), uma SHG para cada uma das frequências. Temos ainda a geração de diferença de frequências (DFG), onde a luz é emitida com frequência $\omega_1 - \omega_2$, e a geração de soma de frequência (SFG), onde luz é emitida com a soma das frequências $\omega_1 + \omega_2$ - último termo da equação (2.9). Considerando apenas o processo de geração de soma de frequências, podemos escrever:

$$P^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) = \epsilon_o \chi^{(2)} E_1(\omega_1) E_2(\omega_2) \tag{2.10}$$

Uma descrição quântica e mais completa para a descrição do sinal SFG pode ser encontrada na referência (45).

2.2 Interação da Luz com a Superfície

Figura 2 – Esquema dos feixes incidentes (infravermelho e visível) e emitido, SFG, na superfície.

Nos cálculos que vamos realizar nessa seção adotaremos as seguintes convenções: o sistema de coordenadas estará de acordo com a regra da mão direita (Figura 2). Usaremos a nomenclatura p para componentes de campo elétrico paralelas ao plano de incidência e a nomenclatura s para as componentes de campo elétrico perpendiculares ao plano de incidência, Figura 3. Aplicaremos as equações do eletromagnetismo separadamente para cada polarização. Através da Figura 4(a) podemos observar que o campo elétrico produzido na interface pela luz com polarização s pode ser descrito por um campo elétrico superficial apenas ao longo do eixo y . Por outro lado, o campo elétrico gerado pela luz incidente com polarização p pode ser descrito a partir de campos elétricos com componentes nas direções x e z , conforme mostra a Figura 4(b).

Figura 3 – Campos incidentes com diferentes polarizações. Na Figura (a) campo com polarização s (b) campo incidente com polarização p .

O campo incidente na superfície pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
 E_x^I &= \pm E_p^I \cos(\theta_I) & (a) \\
 E_y^I &= E_s^I & (b) \\
 E_z^I &= E_p^I \sin(\theta_I) & (c)
 \end{aligned}
 \tag{2.11}$$

O sinal (+) na equação (2.11)(a) é empregado quando o feixe incidente se propaga ao longo do sentido positivo do eixo x e o sinal (-) é usado quando o feixe se propaga na sentido negativo de x .

Figura 4 – Em (a) temos a decomposição do campo com polarização s , nesse caso o feixe apenas apresenta componente y . Em (b) temos a decomposição do campo com polarização p .

A proporção com que o feixe é refletido ou transmitido na interface pode ser determinada usando os coeficientes de Fresnel (45). Para um material dielétrico, as equações de Fresnel envolvem o ângulo de incidência e de transmissão do feixe, relativos à normal (θ_I e θ_T , respectivamente) e os índices de refração dos dois meios (n_I e n_T , respectivamente), Figura 5. As amplitudes dadas pelos coeficientes de Fresnel para reflexão e transmissão para as polarizações s e p , são:

$$r_s \equiv \left(\frac{E_s^R}{E_s^I} \right) = \frac{n_I \cos \theta_I - n_T \cos \theta_T}{n_I \cos \theta_I + n_T \cos \theta_T} \quad (a) \quad (2.12)$$

$$r_p \equiv \left(\frac{E_p^R}{E_p^I} \right) = \frac{n_T \cos \theta_I - n_I \cos \theta_T}{n_I \cos \theta_T + n_T \cos \theta_I} \quad (b)$$

$$t_s \equiv \left(\frac{E_s^T}{E_s^I} \right) = \frac{2n_I \cos \theta_I}{n_I \cos \theta_I + n_T \cos \theta_T} \quad (a) \quad (2.13)$$

$$t_p \equiv \left(\frac{E_p^T}{E_p^I} \right) = \frac{2n_I \cos \theta_I}{n_I \cos \theta_T + n_T \cos \theta_I} \quad (b)$$

O campo elétrico total presente na interface é a soma dos campos incidentes e refletidos. Portanto, as magnitudes das componentes do campo elétrico interfacial são dadas

Figura 5 – Feixes incidentes, refletidos e transmitidos na interface para as duas polarizações. Os feixes transmitidos e refletidos estão expressos através dos coeficientes de Fresnel. n_I e n_T são respectivamente o índice de refração do meio onde a luz incide e do meio no qual a luz é transmitida.

por:

$$E_x = E_x^I + E_x^R = E_x^I + r_p E_x^I = \mp E_p^I \cos \theta_I (1 - r_p) \quad (a)$$

$$E_y = E_y^I + E_y^R = E_y^I + r_s E_y^I = E_s^I + r_s E_s^I = E_s^I (1 + r_s) \quad (b) \quad (2.14)$$

$$E_z = E_z^I + E_z^R = E_z^I + r_p E_z^I = E_p^I \sin \theta_I (1 + r_p) \quad (c)$$

A direção do feixe, mostrado na Figura 5, corresponde ao feixe infravermelho no experimento de SFG retratado na Figura 2. Logo, dada a geometria adotada, temos que E_x^I é negativo, enquanto E_x^R é positivo. Dessa maneira, temos que o sinal que deve ser adotado para equação(2.14)(a) é o negativo. Em todo caso, se o sentido de propagação dos feixes for oposto ao mostrado na Figura 2 temos que a equação(2.14)(a) é positiva.

2.3 Equação da Soma de Frequência

A espectroscopia de soma de frequência é geralmente usada no estudo das vibrações de moléculas adsorvidas à interfaces, portanto a escolha adequada da faixa de frequência que será varrida pelo feixe infravermelho é extremamente importante. Contudo, a detecção de luz de baixa intensidade é mais fácil quando esta se encontra na faixa visível do espectro eletromagnético. Por isso, na espectroscopia SFG, o segundo feixe incidente é escolhido e fixado na faixa de frequência do visível (em alguns casos no infravermelho próximo). Na equação(2.9) vimos que a frequência emitida pelo sinal SFG nada mais é que a soma das

duas frequências incidentes. Dessa forma, considerando o experimento de SFG temos:

$$\omega_{SFG} = \omega_{vis} + \omega_{IR} \quad (2.15)$$

A equação(2.10) passa a ser escrita como:

$$P_{SFG}^{(2)} = \epsilon_o \chi^{(2)} E_{IR} E_{vis} \quad (2.16)$$

Para que ocorra a geração do sinal SFG é necessária a sobreposição (*overlap*) temporal e espacial dos feixes infravermelho e visível na superfície a ser investigada. Quando esta condição é satisfeita, um sinal SFG coerente é gerado fazendo um ângulo θ_{SFG} com a superfície normal. Esse ângulo pode ser calculado aplicando a conservação de momento paralelo a interface para os três feixes, o que é conhecido como condição de casamento de fase (*phase matching*):

$$n_{SFG}\omega_{SFG}\text{sen}\theta_{SFG} = n_{vis}\omega_{vis}\text{sen}\theta_{vis} \pm n_{IR}\omega_{IR}\text{sen}\theta_{IR} \quad (2.17)$$

ou ainda,

$$k_{SFG}\text{sen}\theta_{SFG} = k_{vis}\text{sen}\theta_{vis} \pm k_{IR}\text{sen}\theta_{IR} \quad (2.18)$$

n é o índice de refração do meio no qual cada feixe se propaga, ω é a frequência, θ é o ângulo entre feixe e a superfície normal e k é o número de onda. O sinal positivo é usado quando os feixes incidentes são co-propagantes, ou seja, se propagam numa mesma direção, já o sinal negativo é válido quando os feixes incidentes são contra-propagantes (os feixes infravermelho e visível se propagam em sentidos opostos ao longo do eixo x). A luz SFG gerada é tanto refletida quanto transmitida através da superfície. O feixe mais acessível entre os dois em nosso espectrômetro é o refletido.

2.4 Interpretação Tensorial da Polarização Induzida

A equação(2.16) nos fornece uma descrição completa da polarização induzida na superfície. Esta é uma maneira de descrever a polarização independentemente do sistema de coordenadas, entretanto para interpretar a equação(2.16) é necessário definir relações entre os campos incidentes na superfície e os feixes gerados utilizando para isso um sis-

tema de coordenadas cartesiano. Como $\chi^{(2)}$ é um tensor de terceira ordem, ele tem 27 componentes diferentes no espaço cartesiano, cada componente está associada à diferentes combinações dos vetores aplicados. A equação(2.16) pode, consequentemente, ser reescrita levando em consideração a orientação espacial dos feixes, conforme mostra a equação(2.19):

$$P_{i,SFG}^{(2)} = \epsilon_o \chi_{ijk}^{(2)} E_{j,vis} E_{k,IR} \quad (2.19)$$

Na equação acima, consideramos apenas a polarização induzida na direção i pelos campos propagantes nas direções j e k . A equação(2.19) corresponde apenas a 1/27 parte da descrição do sinal SFG gerado na superfície. Uma descrição completa deve considerar todas as 27 componentes do tensor:

$$P_{SFG}^{(2)} = \sum_i^{x,y,z} P_{i,SFG}^{(2)} = \sum_i^{x,y,z} \sum_j^{x,y,z} \sum_k^{x,y,z} \epsilon_o \chi_{ijk}^{(2)} E_{j,vis} E_{k,IR} \quad (2.20)$$

Figura 6 — Esquema da geometria dos feixes quando estes são co-propagantes. Os feixes infravermelho e visível refletidos foram omitidos, assim como todos os feixes transmitidos.

2.5 Susceptibilidade não Linear de Segunda Ordem

2.5.1 Sistema de Coordenadas Molecular

A intensidade da luz SFG gerada para cada polarização pode ser expressa como a soma dos quadrados das magnitudes de cada componente do campo SFG:

$$\begin{aligned} I_{p,SFG} &\propto |E_{p,SFG}|^2 = |E_{x,SFG}\cos(\theta_{SFG}) + E_{z,SFG}\sin(\theta_{SFG})|^2 \\ I_{s,SFG} &\propto |E_{y,SFG}|^2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

Os campos SFG gerados são proporcionais à polarização induzida, portanto podemos dizer que como apenas a susceptibilidade $\chi^{(2)}$ varia de maneira significativa com a frequência do feixe infravermelho, ela é a responsável pelas informações obtidas a partir do espectro SFG.

A susceptibilidade $\chi^{(2)}$ é a média macroscópica das hiperpolarizabilidades moleculares, β , das moléculas adsorvidas na interface. Como a frequência do infravermelho é sintonizável, ao passar por uma ressonância, os valores das componentes de β se alteram e por consequência $\chi^{(2)}$ também se altera, o que produz uma alteração no sinal SFG a qual é observada no espectro.

Quando estamos trabalhando com moléculas é conveniente introduzir um eixo cartesiano no referencial molecular, no caso usaremos (a, b, c). Adotaremos também índices diferentes (α, β, γ) em substituição aos (i, j, k). De maneira análoga a $\chi^{(2)}$, temos que $\beta_{\alpha,\beta,\gamma}$ também apresenta um total de 27 componentes. Considerando a simetria da molécula analisada reduzimos significativamente o número de componentes não nulas de β . Cada modo de vibração molecular está associado a algumas componentes não nulas de $\beta_{\alpha,\beta,\gamma}$. O eixo cartesiano associado à molécula adsorvida na interface, em geral, faz um ângulo com a superfície normal, ou seja, os eixos cartesianos associados à molécula e a superfície raramente coincidem. Experimentalmente os campos aplicados na superfície são descritos utilizando o eixo cartesiano associado à superfície. Contudo, embora vinculados ao sis-

tema de coordenadas da superfície, os campos incidentes podem ser descritos em função das coordenadas (a, b, c). Para descrever as relações entre os dois sistemas de coordenadas são necessários três ângulos de Euler (θ, Φ, Ψ). Três matrizes de rotação (uma para cada ângulo) são utilizadas na conversão entre os dois sistemas.

Quando os dois sistemas de coordenadas estão alinhados, Figura 7(a), podemos dizer que: $E_a = E_x$; $E_b = E_y$; $E_c = E_z$. Consideremos, agora, o caso em que o eixo da molécula adsorvida está rotacionado de um ângulo θ em relação à superfície, Figura 7(b), logo:

$$E_x = E_a \cos\theta - E_c \sin\theta$$

$$E_y = E_b$$

$$E_z = E_a \sin\theta + E_c \cos\theta$$

ou ainda,

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix}$$

onde $R(\theta)$ é a matriz rotação entre os dois sistemas. O entendimento das relações entre os dois sistemas é de grande importância quando queremos determinar a orientação da molécula em relação à superfície.

Figura 7 — Na Figura (a) a molécula adsorvida é perpendicular a interface, ou seja, os eixos (a, b, c) e (x, y, z) são coincidentes. Em (b) a molécula adsorvida faz um ângulo θ com a superfície normal.

2.5.2 Média Macroscópica de $\beta_{\alpha\beta\gamma}$

Conforme dito anteriormente, $\chi_{ijk}^{(2)}$ é a média macroscópica de $\beta_{\alpha,\beta,\gamma}$ sendo portanto, a soma sobre todas as moléculas adsorvidas em um dado volume. Essa soma pode ser escrita como:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{N}{\epsilon_0} \sum_{\alpha\beta\gamma} \langle R(\theta)R(\Phi)R(\Psi)\beta_{\alpha\beta\gamma} \rangle \quad (2.22)$$

onde $R(\theta)R(\Phi)R(\Psi)$ é o produto de três matrizes de rotação, cada uma associada a um ângulo de Euler, para levar de um sistema de coordenadas para o outro. O *bracket* indica que estamos tomando a média das orientações e N é o número de moléculas por unidade de volume.

A expressão quântica para $\beta_{\alpha,\beta,\gamma}$ pode ser derivada usando teoria de perturbação. Uma equação geral simplificada, válida para valores de ω_{IR} próximos da ressonância, e para ω_{vis} fora da frequência de transição eletrônica é dada por:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2\hbar} \left(\frac{M_{\alpha\beta}A_{\gamma}}{\omega_{\nu} - \omega_{IR} - i\Gamma} \right) \quad (2.23)$$

onde, ω_{IR} é a frequência do feixe infravermelho, ω_{ν} é a frequência de ressonância e Γ^{-1} é o tempo de relaxação do estado vibracional envolvido na ressonância. $M_{\alpha\beta}$ e A_{γ} são, respectivamente, o tensor derivada da polarizabilidade (do espalhamento Raman) e o momento de transição para absorção no infravermelho do modo vibracional ω_{ν} . A equação(2.23) mostra que, para uma transição ser SFG ativa, ela precisa ser Raman e Infravermelho ativa.

$$M_{\alpha\beta} = \sum_s \left[\frac{\langle g | \mu_{\alpha} | s \rangle \langle s | \mu_{\beta} | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{SFG} - \omega_{sg})} - \frac{\langle g | \mu_{\beta} | s \rangle \langle s | \mu_{\alpha} | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{vis} + \omega_{sg})} \right] \quad (2.24)$$

$$A_{\gamma} = \langle \nu | \mu_{\gamma} | g \rangle \quad (2.25)$$

onde μ é o operador momento de dipolo elétrico, $|g\rangle$ é o estado fundamental, $|\nu\rangle$ é o estado vibracional excitado e $|s\rangle$ é um outro estado qualquer. A Figura 8 ilustra esquematicamente o processo de ressonância.

A dependência de $\chi_{ijk}^{(2)}$ com a frequência de ressonância fica clara quando substituimos

Figura 8 – Esquema do sinal SFG (a) fora da ressonância e (b) na ressonância.

a equação(2.23) na (2.22). Uma expressão comumente usada para descrever $\chi_{ijk}^{(2)}$ é obtida:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{N}{2\hbar\epsilon_0} \frac{\sum_{\alpha\beta\gamma} \langle R(\theta)R(\Phi)R(\Psi)M_{\alpha\beta}A_{\gamma} \rangle}{(\omega_{\nu} - \omega_{IR} - i\Gamma)} \quad (2.26)$$

Quando a frequência do infravermelho, ω_{IR} , coincide com a frequência de um modo vibracional, ω_{ν} , das moléculas na interface então $\omega_{\nu} - \omega_{IR} = 0$ e a magnitude de $\chi_{ijk}^{(2)}$ é máxima. Portanto, o sinal SFG máximo irá ocorrer nas frequências de ressonância.

Detectando a intensidade do sinal SFG como função da frequência do infravermelho, obtemos o espectro vibracional das moléculas adsorvidas na interface.

2.5.3 Propriedades de $\chi_{ijk}^{(2)}$

Embora a susceptibilidade não linear de segunda ordem tenha um total de 27 componentes, o número de componentes não nulas é bem menor devido à simetria. Em um meio centrossimétrico, o valor de $\chi_{ijk}^{(2)}$ para dois sentidos opostos deve ser idêntico. Podemos dizer então que:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{-i-j-k}^{(2)} \quad (2.27)$$

Como $\chi_{ijk}^{(2)}$ é um tensor de terceira ordem, uma mudança no sinal de três índices corresponde a inverter o sistema de coordenadas, logo:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = -\chi_{-i-j-k}^{(2)} \quad (2.28)$$

Para satisfazer simultaneamente as equações (2.27) e (2.28) temos que:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = 0, \text{ para meios centrossimétricos} \quad (2.29)$$

De acordo com a equação (2.29) temos que SFG é proibida para meios centrossimétricos, ou seja, meios com simetria de inversão. Embora a maioria dos "interiores" das fases sejam centrossimétricos, a divisão (interfaces) entre dois meios materiais é inerentemente não centrossimétrica e, portanto SFG ativa. As superfícies aqui consideradas são isotrópicas, contendo um eixo de simetria C_∞ ao longo da normal à superfície, conforme mostrado na Figura 9.

Observando a superfície gerada pela rotação ao redor de C_∞ temos que: $z \neq -z$, $x \equiv -x$, $y \equiv -y$. Como a equação (2.28) se aplica a todas as componentes do tensor susceptibilidade, mesmo na interface, apenas um número limitado de componentes de $\chi_{ijk}^{(2)}$ é diferente de zero. Somente algumas combinações de vetores campo elétrico podem sondar componentes de $\chi_{ijk}^{(2)}$ não nulos.

Figura 9 – Superfície simétrica em relação ao plano normal.

Os elementos que contribuem para geração do sinal SFG podem ser resumidos por zzz e pelos elementos que envolvem combinações em que x ou y aparecem duas vezes ao lado de z .

Como x e y são equivalentes para uma superfície isotrópica, temos apenas quatro

componentes distintas de $\chi_{ijk}^{(2)}$ que podem gerar sinal SFG, são elas:

$$\begin{aligned}\chi_{zxx}^{(2)} &\equiv \chi_{zyy}^{(2)}; & \chi_{xzx}^{(2)} &\equiv \chi_{yzy}^{(2)} \\ \chi_{xxz}^{(2)} &\equiv \chi_{yyz}^{(2)}; & \chi_{zzz}^{(2)} &\end{aligned}$$

2.5.3.1 Susceptibilidades Ressonantes e Não-Ressonantes

Até o momento apresentamos derivações válidas para moléculas adsorvidas em superfícies SFG inativas. Entretanto, nem sempre estamos trabalhando com substratos SFG inativos, logo é necessária uma susceptibilidade adicional para descrever o comportamento do substrato. A susceptibilidade do substrato é chamada de não-ressonante, $\chi_{NR}^{(2)}$. Chamaremos a partir de agora a susceptibilidade atribuída às moléculas adsorvidas na superfície de susceptibilidade ressonante, $\chi_R^{(2)}$. A equação (2.30) apresenta uma descrição da susceptibilidade total.

$$\chi^{(2)} = \chi_R^{(2)} + \chi_{NR}^{(2)} \quad (2.30)$$

Para materiais dielétricos, $\chi_{NR}^{(2)}$ é tipicamente muito pequena. Entretanto, para superfícies metálicas, $\chi_{NR}^{(2)}$ tem uma magnitude significativa, logo um sinal SFG considerável é atribuído ao substrato. Contudo, essa contribuição é praticamente constante em função da frequência do feixe infravermelho. Como o sinal SFG é atribuído a combinação das susceptibilidades ressonante e não-ressonante, é necessário compreender a natureza de ambas.

2.5.3.2 Susceptibilidade Ressonante, $\chi_R^{(2)}$

A dependência com a frequência para uma única componente não nula de $\chi_R^{(2)}$ é dada por:

$$\chi_{R,q}^{(2)} = \frac{1}{(\omega_{\nu,q} - \omega_{IR} - i\Gamma_q)} \quad (2.31)$$

Separando as partes real e imaginária, a equação (2.31) pode ser reescrita como:

$$\chi_{R,q}^{(2)} = \frac{\omega_{\nu,q} - \omega_{IR}}{(\omega_{\nu,q} - \omega_{IR})^2 + \Gamma_q^2} + i \frac{\Gamma_q}{(\omega_{\nu,q} - \omega_{IR})^2 + \Gamma_q^2} \quad (2.32)$$

A parte real e a imaginária de $\chi_R^{(2)}$ estão plotadas na Figura 10 como função do número de onda do infravermelho. No gráfico uma ressonância em $3000cm^{-1}$ foi escolhida arbitrariamente.

Figura 10 – Componentes real (a) e imaginária (b) de $\chi_R^{(2)}$, para uma ressonância escolhida em $3000cm^{-1}$ e considerando Γ igual a 1. Nos gráficos acima "a" representa ω_{IR} .

Em coordenadas polares temos:

$$\chi_R^{(2)} = |\chi_R^{(2)}| e^{i\delta} \quad (2.33)$$

onde, $|\chi_R^{(2)}|$ é a magnitude e $\delta(\omega_{IR})$ é a fase da susceptibilidade ressonante. Coordenadas polares são convenientes na descrição da susceptibilidade ressonante, pois através do diagrama de Argand, podemos relacioná-la diretamente com dados experimentais (45).

2.5.3.3 Susceptibilidade Não-Ressonante, $\chi_{NR}^{(2)}$

A magnitude e a fase da susceptibilidade não ressonante não variam significativamente com a variação do número de onda do infravermelho. Visto que para substratos dielétricos a susceptibilidade não ressonante é, em geral, muito pequena, vamos considerar apenas substratos metálicos.

Figura 11 – Magnitude e fase da susceptibilidade não-ressonante para dois substratos metálicos distintos, ouro e prata. A magnitude da susceptibilidade não ressonante foi fixada arbitrariamente em dois. Figura editada a partir da referência (2).

A fase depende das propriedades do metal, da frequência de bombeio do feixe e da natureza da ressonância plasmônica da superfície. Para ouro e prata, substratos comumente utilizados, a fase não ressonante é normalmente reportada na literatura como $\pi/2$ e $-\pi/4$, respectivamente, quando o feixe de bombeio (feixe visível) é de 532nm (assim como em nosso laboratório). A Figura 11 apresenta a relação entre a magnitude e a fase (fixa) para os dois substratos supramencionados. Em coordenadas polares, temos:

$$\chi_{NR}^{(2)} = |\chi_{NR}^{(2)}| e^{i\epsilon} \quad (2.34)$$

onde ϵ é uma fase fixa atribuída a cada substrato.

Podemos escrever a susceptibilidade total da seguinte forma:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \left| \chi_{R,ijk}^{(2)} \right| e^{i\delta} + \left| \chi_{NR}^{(2)} \right| e^{i\epsilon} \quad (2.35)$$

Para visualizar melhor a interação entre os termos ressonante e não ressonante é útil considerar apenas uma das componentes não nulas da susceptibilidade. O sinal SFG emitido pela superfície pode então ser escrito como:

$$I_{SFG} \propto \left| \left| \chi_{R,ijk}^{(2)} \right| e^{i\delta} + \left| \chi_{NR}^{(2)} \right| e^{i\epsilon} \right|^2 \quad (2.36)$$

A Figura 12 mostra a variação do sinal SFG com o substrato para três casos diferentes (vidro, ouro e prata).

Os diagramas da Figura 12 permitem uma melhor visualização do efeito das susceptibilidades ressonante e não ressonante. Contudo, também é necessário descrever matematicamente o sinal SFG emitido. Desenvolvendo a equação (2.36), temos:

$$I_{SFG} \propto \left| \chi_{R,ijk}^{(2)} \right|^2 + \left| \chi_{NR,ijk}^{(2)} \right|^2 + 2 \left| \chi_{R,ijk}^{(2)} \right| \left| \chi_{NR,ijk}^{(2)} \right| \cos(\epsilon - \delta) \quad (2.37)$$

Os dois primeiros termos da equação (2.37) são sempre positivos apenas o terceiro termo pode ser negativo dependendo da diferença entre as fases. Este último termo é responsável pelos efeitos de fase observados na Figura 12. A equação (2.37) é a base para o modelo atual de interpretação do espectro SFG. Esta equação é, portanto, essencial para a modelagem matemática que determina as intensidades, as fases e os centros de bandas vibracionais.

2.5.3.4 Elementos não nulos da Susceptibilidade Ressonante

As condições de simetria que descrevemos anteriormente, nos mostram que para uma superfície isotrópica no plano "xy" existem apenas 7 componentes não nulas da suscepti-

(a)

(b)

(c)

Figura 12 – Diagrama de Argand e espectro SFG calculado para uma monocamada depositada em três substratos diferentes. (a) Vidro $\chi_{NR}^{(2)} \approx 0$, (b) Ouro $\chi_{NR}^{(2)} \neq 0$ e $\epsilon = 90^\circ$ (c) Prata $\chi_{NR}^{(2)} \neq 0$ e $\epsilon = -45^\circ$. O espectro SFG foi obtido para polarização *ppp*. A magnitude da susceptibilidade não ressonante foi fixada arbitrariamente em dois. Para o cálculo do sinal SFG foram usadas as equações (2.31) e (2.37), onde $\omega_\nu = 2900\text{cm}^{-1}$ e $\Gamma = 1$. Imagens editadas da referência (2).

bilidade ressonante:

$$\begin{aligned}\chi_{zxx}^{(2)} &\equiv \chi_{zyy}^{(2)}; \quad \chi_{xzx}^{(2)} \equiv \chi_{yzy}^{(2)} \\ \chi_{xxz}^{(2)} &\equiv \chi_{yyz}^{(2)}; \quad \chi_{zzz}^{(2)}\end{aligned}$$

A luz com polarização p pode ser decomposta através de componentes nas direções "x e z". Por outro lado, a luz com polarização s só apresenta componente na direção "y". Com combinações específicas das polarizações dos feixes incidentes é possível selecionar uma dada componente da susceptibilidade. A polarização do feixe SFG é determinada, unicamente, a partir dos termos não nulos de $\chi_{ijk}^{(2)}$ que contribuem para a geração do sinal. A Tabela 1 mostra todas as combinações de polarizações possíveis. Para substratos metálicos a refletividade na região do infravermelho é alta, podendo ser observado que feixes incidentes resultam em um grande campo superficial na direção "z". Por outro lado, nas direções "x e y" o campo na superfície é desprezível. Por exemplo, para um substrato de ouro 97% da radiação infravermelha incidente é refletida, apenas susceptibilidades com componente infravermelha na direção "z" geram um sinal SFG considerável, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 1 – Polarizações possíveis e os elementos da susceptibilidades que contribuem para o espectro.

Combinação de Polarização	Elementos de $\chi_{ijk}^{(2)}$ que contribuem para geração do Sinal SFG
pss	$\chi_{zyy}^{(2)}$
sps	$\chi_{yzy}^{(2)}$
ssp	$\chi_{yyz}^{(2)}$
ppp	$\chi_{zzz}^{(2)}, \chi_{xxz}^{(2)}, \chi_{xzx}^{(2)}, \chi_{zxx}^{(2)}$

Tabela 2 – Combinações de polarização viáveis para espectroscopia SFG em substratos de metálicos.

Combinação de Polarização	Elementos de $\chi_{ijk}^{(2)}$ que contribuem para geração do Sinal SFG
ssp	$\chi_{yyz}^{(2)}$
ppp	$\chi_{zzz}^{(2)}, \chi_{xxz}^{(2)}$

2.6 Interpretação do espectro vibracional

Existem três características das ressonâncias no espectro SFG que são fundamentais na obtenção de informações sobre as moléculas na superfície: a frequência, a intensidade e a fase dessas ressonâncias vibracionais.

Nesta seção será discutida a interpretação do espectro SFG. Os sinais provenientes das ligações C-H e O-H (modos de estiramentos) serão mostrado em detalhes visto que estes serão utilizados mais tarde para compreensão dos resultados.

2.6.1 Vibrações C-H

Como as vibrações de estiramento C-H apresentam fortes sinais Raman e de absorção no infravermelho e, por consequência, um bom sinal SFG, iremos utilizá-las para exemplificar a interpretação do espectro SFG. A contribuição dos modos vibracionais do grupo C-H são atribuídas através da comparação com o espectro infravermelho e Raman dos alcanos, Tabela 3. O grupo metil terminal CH_3 nos fornece 3 modos normais de vibração, os quais estão mostrados na Figura 13. O estiramento simétrico do grupo metil apresenta uma frequência de vibração característica desdobrada por ressonância de Fermi em duas frequências: uma frequência baixa, r^+ , em $2878cm^{-1}$ e uma frequência alta, r_{FR}^+ , em $2942cm^{-1}$. O estiramento anti-simétrico, r^- , apresenta duas frequências que são, em geral, indistinguíveis e aparecem no espectro como uma ressonância única em $2966cm^{-1}$.

Os grupos metilenos em hidrocarbonetos alifáticos, de cadeia aberta, apresentam 2 modos vibracionais. Assim como para os grupos CH_3 , o estiramento simétrico desses grupos desdobra-se em duas frequências de ressonância, d^+ e d_{FR}^+ . O modo d^+ aparece no espectro SFG em $2852cm^{-1}$, já o modo d_{FR}^+ ocorre como uma banda que vai de $2890cm^{-1}$ a $2930cm^{-1}$. O estiramento anti-simétrico, d^- , por outro lado, não aparece no espectro SFG. Esse modo é fracamente ativo, pois ele aparece em frequências diferentes no espectro Raman e no Infravermelho.

Figura 13 – Ilustração dos estiramentos dos grupos metil e metileno.

O espectro SFG pode ser usado também para obter informações quanto à conformação das moléculas adsorvidas. Caso moléculas do mesmo composto apresentem conformações diferentes, o espectro SFG é capaz de elucidar essa diferença conformacional. A Figura 14 mostra o espectro de um filme de Langmuir em três momentos diferentes de sua formação, no início da compressão (fase líquido-expandida) existem defeitos *gauche* ("dobras" nas cadeias alifáticas), que são os responsáveis pelo aparecimento de picos devido à ressonância dos grupos CH_2 no espectro. Isso ocorre porque cadeias com defeitos *gauche* não possuem simetria de inversão para o arranjo dos grupos CH_2 . À medida que o filme vai ficando mais compacto, a concentração de defeitos diminui e logo o sinal devido a esses grupos decresce. Ao mesmo tempo, o sinal atribuído aos grupos CH_3 vai se destacando, devido a um maior ordenamento na orientação dos grupos terminais.

Figura 14 – Espectro SFG na região de vibração dos grupos C-H durante a formação um filme de Langmuir em três estágios diferentes (3).

Tabela 3 – Número de onda das ressonâncias para os estiramentos C-H observados pela espectroscopia SFG. É importante notar que há diferença na frequência de ressonância para moléculas no ar ou na água. Esse fato se deve a mudança da polarização do hidrocarboneto de acordo com o ambiente em que ele se encontra. As frequências das ressonâncias apresentadas estão de acordo com a referência (2)

Modo	Descrição	Ressonância - Ar (cm^{-1})	Ressonância - H_2O (cm^{-1})
r^+	Estiramento Simétrico	2878	2874
r_{FR}^+	Estiramento Simétrico	2942	2933
r^-	Estiramento Anti-simétrico	2966	2962
d^+	Estiramento Simétrico	2854	2846
d_{FR}^+	Estiramento Simétrico	2890-2930	2890-2930
d^-	Estiramento Anti-simétrico	2915	2916

2.6.2 Sinal da Água

Não existe ainda um consenso na interpretação do sinal SFG proveniente da vibração OH ligado das moléculas de água (46)(47). A interpretação mais aceita é a dada por Shen *et al.* (48), na qual o sinal da água é atribuído a dois arranjos que essa pode apresentar - *icelike* e *waterlike*, Tabela 4. Conforme o próprio nome sugere, quando a superfície da água encontra-se mais organizada, num arranjo cristalino, temos que o sinal *icelike* é privilegiado. Neste caso, temos que as ligações de hidrogênio são fortes e fazem com as moléculas de água formem uma rede ordenada. Por outro lado, quando o arranjo molecular perde essa organização (em geral devido a um aumento na temperatura), ou seja, as ligações de hidrogênio encontram-se mais fracas e desordenadas, tem-se que o sinal *waterlike* torna-se mais pronunciado.

Tabela 4 – Atribuições dos pico do espectro SFG para água segundo Y. R. Shen.

Modo	Descrição	Frequência (cm^{-1})
<i>icelike</i>	Ligações de H organizadas (tipo gelo)	3200
<i>waterlike</i>	Ligações de H desorganizadas (tipo água)	3400
OH livre	OH superficiais que não fazem ligações de H	3650

Apesar da organização das moléculas de água em interfaces ser de grande interesse científico, visto que a maioria dos processos orgânicos acontece em meio aquoso, a análise desse sinal será limitada apenas ao que será utilizado para compreensão dos resultados apresentados posteriormente.

Em um sistema no qual a água fica em contato com uma superfície carregada, seja qual for a natureza dessa superfície (sólida, líquida), temos que as moléculas de H_2O próximas a essa interface apresentam uma orientação preferencial conforme mostra a Figura 15.

Figura 15 – Organização das moléculas de água em resposta a uma superfície carregada

Quanto maior for o alcance do campo elétrico produzido na interface, maior será o número de moléculas de água que irá contribuir para o sinal SFG. Assim, a partir da intensidade do sinal emitido pela água, podemos comparar a intensidade do campo elétrico para diferentes superfícies em contato com a água. Através de medidas da fase do sinal SFG gerado pelas moléculas de água, podemos inclusive determinar o sentido absoluto da orientação das moléculas (para cima ou para baixo).

Esse fenômeno foi relatado pela primeira vez por Du *et al.* (49). Neste artigo ele discute o efeito das interações eletrostáticas interfaciais na organização das moléculas de água em contato com uma superfície de quartzo, para vários valores de pH.

2.7 Imagem SFG

A microscopia SFG carrega consigo todas as propriedades da espectroscopia SFG, ou seja, ela é intrinsecamente sensível a interfaces, como é uma técnica baseada em efeitos ópticos é não destrutível e aplicável a qualquer interface acessível à luz.

Figura 16 – Estação microscópica SFG

A microscopia SFG é uma microscopia vibracional, logo a imagem é obtida através da excitação de determinados grupos vibracionais. O método de geração de imagem é bastante parecido com o empregado na microscopia Raman (50), mas com a vantagem adicional de ser específica a interfaces.

Por exemplo, se quisermos determinar como está disperso sobre a água um filme de Langmuir de um ácido graxo, podemos sintonizar a radiação incidente para ressonância dos grupos terminais CH_3 , logo o sinal SFG virá apenas das localidades onde esses grupos se encontram, fornecendo um contraste entre as regiões em que temos apenas água e as regiões onde há o ácido graxo. Este contraste dará origem a imagem SFG.

Algumas outras técnicas de microscopia (microscopia de força atômica - AFM, microscopia Raman, infravermelho e microscopia ângulo de Brewster - BAM, etc.) também tem sensibilidade para detectar uma monocamada orgânica e podem, em alguns casos, oferecer informações químicas e tem em geral boa resolução espacial ($< 1 \mu m$). Porém, todas elas possuem a desvantagem de ter aplicabilidade limitada, tornando a microscopia SFG uma alternativa bastante atrativa.

Veremos adiante que a microscopia a ângulo de Brewster também é capaz de fornecer imagens de interface. Entretanto, se os meios envolvidos possuírem índices de refração próximos a formação de imagem não é viável. Já a microscopia SFG tem a vantagem de poder distinguir regiões quimicamente distintas com índices de refração semelhantes, por meio do espectro vibracional.

Outra vantagem desta técnica é que, mesmo sendo uma microscopia vibracional, o

sinal coletado está no comprimento de onda do visível o que possibilita uma resolução espacial comparável à microscopia Raman e superior à microscopia de absorção no infravermelho.

Apesar de ser uma técnica de alto potencial esta não foi amplamente explorada devido à alta dificuldade de aquisição da imagem. Como se trata de uma microscopia obtida a partir de um processo de segunda ordem, a intensidade do sinal a ser coletado é muito baixa, aproximadamente 10 fótons/pulso, o que leva à necessidade de tempos de integrações longos para obtenção de uma boa imagem.

A Figura 16 representa esquematicamente o que seria uma estação microscópica SFG.

3 *Filmes de Langmuir*

Ao colocar uma gota de óleo sobre uma superfície de água, essa se espalha rapidamente formando uma película muito fina e com certa resistência (filme) na superfície da água. A primeira vez em que se tem relato de uma aplicação para esse fenômeno é antes da era cristã, quando esse processo era utilizado pelos japoneses numa espécie de técnica de impressão antiga conhecida como *suminagashi*. Essa técnica compreendia o espalhamento de um corante, a base de proteínas, sobre a superfície da água e através do contato de uma folha de papel com essa superfície a forma assumida pelo corante era impressa no papel.

O primeiro cientista a investigar a formação desses filmes foi Benjamin Franklin, em 1774, onde ele dissertou sobre a possível utilização de óleos para "acalmar as águas" (reduzir as ondulações na superfície da água provocadas pelo vento). Durante um longo período de tempo esses filmes ficaram no esquecimento, até que em 1889 Lord John William Rayleigh sugere que tais filmes poderiam ser tão finos que chegariam a formar camadas de espessura molecular sobre a superfície da água .

Apenas em 1917 o americano Irving Langmuir apresentou resultados tanto teóricos quanto experimentais sobre a natureza de filmes monomoleculares. A partir desse momento os filmes monomoleculares passaram a ser conhecidos como filmes de Langmuir e os estudos nessa área começaram a ganhar força. Hoje, há inúmeros grupos de pesquisa que estudam as propriedades de filmes de Langmuir e milhares de artigos publicados sobre o assunto.

3.1 Obtenção dos Filmes de Langmuir

A formação de filmes insolúveis na superfície da água ocorre, em geral, para moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem uma cabeça hidrofílica (atraída pela água) e uma cauda hidrofóbica (repelida pela água). Os tipos mais importantes de moléculas anfifílicas são os sabões (sais de ácidos graxos) e os fosfolipídios. Esses compostos são conhecidos como surfactantes.

É necessário um equilíbrio entre a parte polar e apolar das moléculas que irão formar o filme. Caso a parte hidrofóbica seja muito pequena quando comparada ao grupo polar, ou até mesmo o grupo polar muito forte, o material pode se dissolver na água comprometendo a formação do filme.

Na fabricação de um filme de Langmuir utiliza-se uma solução do composto a ser espalhado na superfície da subfase (em geral água) dissolvido em um solvente bastante volátil. A solução é depositada sobre a superfície da subfase com uma seringa micro volumétrica. A solução se espalha espontaneamente sobre a superfície. O filme que se obtém após a evaporação do solvente é o chamado filme de Langmuir. Em regra geral, a subfase sobre a qual o filme de Langmuir é formado é aquosa. Neste caso, o uso de água ultrapura é fundamental para evitar impurezas. Quando estamos tratando com filmes monomoleculares qualquer impureza pode ser um problema sério.

A compressão do filme, através de barreiras móveis, força a orientação das moléculas de modo que seus eixos tendem a ficar perpendiculares à superfície da água. Durante a compressão do filme ele passa, em geral, por três fases (Figura 17): fase gasosa, nesta fase as moléculas estão tão dispersas na superfície da água que não interagem entre si; fase líquida, em que as moléculas começam a interagir uma com as outras e fase condensada, no qual as moléculas estão dispostas e organizadas formando o filme denso e compacto (às vezes até cristalino).

Se o filme continuar sendo comprimido após atingir a fase condensada, as moléculas podem se agrupar aleatoriamente formando regiões de mais de uma monocamada, ocasionando o que é conhecido como colapso do filme.

Figura 17 – Esquema da formação de um filme de Langmuir. (a) fase condensada, (b) fase líquida e (c) fase gasosa.

Na seção 3.3 discutiremos melhor as propriedades de cada uma das fases das monocamadas.

3.2 Físico-Química dos Filmes de Langmuir

Como vimos anteriormente, quando derramamos um gota de óleo sobre a superfície da água, esta se espalha formando um filme monomolecular. Isso acontece devido à tendência que as moléculas orgânicas, em interfaces (líquido/gás - líquido/líquido), tem de se orientarem de modo a minimizar suas energias livres.

Nessa seção serão discutidos os aspectos físico-químicos associados à formação dos filmes de Langmuir.

O contorno entre dois meios, comumente chamado de interface, marca a transição de composição e propriedades entre duas regiões volumétricas (*bulks*). Essa região interfacial

exibe propriedades distintas daquelas dos meios que a originaram. Se as moléculas que compõem essa região forem eletricamente neutras, as forças de interação entre elas serão de curto alcance, então a interface apresentará apenas um ou dois diâmetros moleculares. A presença de forças Coulombianas pode estender essa região de transição.

A resultante das forças que atuam sobre as moléculas ao longo da interface por unidade de comprimento perpendicular à força é a tensão superficial, σ . No equilíbrio termodinâmico, a tensão superficial, para uma interface plana, pode ser escrita como:

$$\sigma \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_i} \quad (3.1)$$

onde, F e G são respectivamente as energias livre de Helmholtz e de Gibbs. Essas equações podem ser obtidas estendendo o conceito de pressão em um sistema tridimensional para um bidimensional.

Quando estamos tratando de termodinâmica de interfaces é muito comum introduzirmos o conceito de excesso. Neste, assumimos que as variáveis termodinâmicas extensíveis são constantes para os dois meios fora da superfície imaginária que os separa, e as quantidades em excesso são atribuídas à superfície. Considerando o sistema formado por um líquido de uma substância pura em equilíbrio com o seu vapor saturado, temos que a tensão superficial é igual ao excesso da energia livre de Helmholtz por unidade de área.

$$\sigma = \frac{F^s}{A} \quad (3.2)$$

A tensão superficial associada a uma interface permanece constante para duas fases em equilíbrio desde que a temperatura permaneça constante. Temos que σ é inversamente proporcional a temperatura.

A presença de um filme sobre uma superfície líquida altera a tensão superficial da subfase em questão. Em experimentos com monocamadas é comum encontrarmos medidas de pressão superficial (*surface pressure*). Essa pressão nada mais é que a diferença de tensão superficial entre o líquido que constitui a subfase, e o filme (formado na superfície do líquido):

$$\Pi = \sigma_0 - \sigma \quad (3.3)$$

onde σ_0 é a tensão superficial da água pura e σ é a tensão superficial da água com moléculas adsorvidas. Como a tendência das moléculas é se expandir formando um filme, temos que a pressão de superfície atribuída as moléculas adsorvidas sempre será positiva.

3.3 Fases das Monocamadas

À medida que a monocamada é comprimida na superfície da água ela vai passando por diversas transformações de fase. Essas mudanças de fase podem ser identificadas através do monitoramento da pressão de superfície Π . Isto seria o equivalente bidimensional da isoterma pressão x volume para meios materiais. No caso de filmes monomoleculares,

Figura 18 – Modelo de uma isoterma ideal onde todas as fases são bem definidas. Tanto a pressão de superfície quanto a área por molécula estão em unidades arbitrárias.

a isoterma é obtida através da observação das variações na pressão de superfície em relação à área ocupada por cada molécula constituinte do filme.

A análise da isoterma é determinante no estudo das fases de filmes monomoleculares. Apenas através dela é possível a identificação dessas fases bem como as transições entre elas.

A Figura 18 representa aquilo que pode ser considerado uma isoterma ideal. Nesta isoterma as fases e as transições entre elas estão muito bem definidas. A região "G" representa a fase gasosa; nesse estado as moléculas estão bem afastadas uma das outras, logo a força de interação entre elas é muito pequena, resultando numa pressão superficial muito baixa.

À medida que reduzimos a área por molécula, as cadeias hidrofóbicas (hidrocarbonetos) irão começar a interagir e o estado líquido será alcançado. O estado líquido formado, em geral chamado de fase líquido expandida, encontra-se identificado como "LE" na Figura 18. Nessa fase, as cadeias de hidrocarbonetos estão desordenadas (com defeitos gauche) e orientadas com larga distribuição de orientações em torno da direção normal a superfície.

Se continuarmos a diminuir a área por molécula, atingiremos a fase condensada "LC" (também conhecida como líquido condensada). No estado condensado as moléculas encontram-se bem compactadas e as cadeias de hidrocarbonetos estão ordenadas (poucos defeitos gauche) e mais alinhadas, e apontando para o ar, mas ainda sem ordenamento cristalino ao longo do plano. Em alguns filmes é possível obter várias fases cristalinas diferentes a altas pressões superficiais.

Caso o filme esteja bem compactado na fase condensada e a compressão não seja interrompida ocorrerá o colapso do filme "C". O início do colapso depende de vários fatores como, por exemplo, taxa de compressão e a posição da ponta de prova. Quando o colapso acontece o filme deixa de ser uma monocamada e passa a apresentar estrutura de multicamadas.

A seguir uma breve descrição das propriedades termodinâmicas associadas às transições de fases das monocamadas será apresentada.

3.3.1 Gás - Líquido Expandido

O comportamento de monocamadas gasosas pode ser modelado através de uma variação bidimensional da teoria cinética convencional. Temos que as moléculas se movem com energia média $1/2K_B T$ para cada grau de liberdade. Isso nos leva a equação das

monocamadas gasosas ideais.

$$\Pi a = K_B T \quad (3.4)$$

Na equação acima temos que a é a área por molécula, K_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

As medidas experimentais realizadas para várias moléculas de cadeia longa corroboram as previsões da equação (3.4) (51).

A termodinâmica de monocamadas gasosas pode então ser compreendida a partir de uma extensão da teoria cinética para os gases ideais em duas dimensões.

À medida que forçamos a aproximação das moléculas a fase líquido-expandida começa a se formar. O aparecimento dessa fase, em geral, é acompanhado por uma região de pressão constante onde as duas fases coexistem. Em alguns casos essa transição ocorre de maneira gradual; isso pode ser interpretado de maneira análoga ao que ocorre com um gás quando este é comprimido acima da temperatura crítica - temperatura em que o volume específico molar das fases líquida e gasosa são iguais.

3.3.2 Líquido expandida - Líquido condensada

Na fase líquido-expandida a tensão superficial tende a variar consideravelmente com a área por molécula. Assim como na transição G-LE, onde temos uma região de pressão constante, na transição LE-LC um platô pode ser observado. Essas regiões de pressão constante são típicas de transições termodinâmicas de primeira ordem.

Algumas isotermas não apresentam esse platô na transição LE-LC. Essa ausência leva a especulações envolvendo transições termodinâmicas de ordem superior. Entretanto, é mais provável que a ausência dessas regiões de pressão constante seja devido à presença de impurezas no filme.

Essa transição pode ser extremamente afetada pelo tamanho da cadeia carbônica e pela temperatura. Esses efeitos podem ser entendidos através das forças intermoleculares

que atuam nas monocamadas. Uma diminuição do tamanho da cauda de hidrocarbonetos leva a uma diminuição da força de van der Waals, o que resulta em um ponto de fusão mais baixo.

A variação da temperatura pode favorecer uma das fases. Por exemplo, quando há uma diminuição da temperatura a agitação térmica das moléculas também diminui privilegiando o estado condensado. Comparando os dois efeitos podemos dizer que a retirada de um grupo metileno da cadeia é equivalente a um aumento de 5-10K na temperatura, conforme ilustra a Figura 19.

Figura 19 – (a) Isotherma do ácido pentadecanóico (15 carbonos) para uma temperatura de 25°C. Em (b) as isothermas de ácidos com 15 e 16 carbonos para uma temperatura de 30°C. Os gráficos permitem a comparação dos efeitos da variação da temperatura e da mudança do tamanho da cadeia.

De maneira similar ao que ocorre para o *bulk*, o aumento da cadeia ou uma diminuição da temperatura pode levar a supressão da fase líquido expandida de modo que o gás passa direto para o estado condensado.

Vários modelos teóricos se propõem a estudar transições de fase para sistemas bidimensionais. Assumindo que as forças de van der Waals entre as cadeias são as responsáveis pelas transições de fase, a energia interna das moléculas pode ser escrita como:

$$U = U_{intra} + U_{disp} + \Pi a \quad (3.5)$$

U_{intra} é a energia da cadeia carbônica para uma dada conformação e U_{disp} é a energia proveniente da interação de van der Waals da cadeia com as suas vizinhas. Esse modelo reproduz qualitativamente os resultados experimentais.

3.3.3 Gas - Líquido Condensado

Como dito anteriormente, quando a cadeia carbônica é aumentada suficientemente, a fase expandida desaparece e a transição direta gás - líquido condensado passa a existir. Isto também pode ocorrer devido a uma diminuição na temperatura.

Essa transição pode ocorrer com a presença de pequenos platôs, os quais indicam a presença de mesofases. As mesofases são o análogo bidimensional para as fases dos cristais líquidos, com diferentes orientações médias das cadeias hidrofóbicas ou ordenamento posicional das moléculas no filme. A Figura 20 mostra um exemplo da presença de mesofases.

Figura 20 – Isoterma do ácido n-docosanóico ($C_{21}H_{43}COOH$), subfase solução aquosa $HCl\ 10^{-2}M$. Temperatura $15^\circ C$.

3.4 Efeitos Elétricos em Monocamadas

Medidas das propriedades elétricas da interface filme/ar podem fornecer informações tanto sobre as fases e transições de fase das monocamadas quanto da resposta da monocamada a uma variação do pH da subfase.

A técnica mais frequentemente utilizada para o estudo das propriedades elétricas do filme é o potencial de superfície, ΔV . O potencial de superfície é a diferença de potencial produzida em um ponto imediatamente acima da superfície da subfase devido à adição da monocamada. Essa diferença de potencial está associada ao fato de que, em geral, as moléculas formadoras do filme apresentam momento de dipolo permanente. Se imaginarmos o filme como uma série de dipolos na qual os momentos efetivos na direção perpendicular à superfície são $\mu_{\perp}$, então o potencial de superfície pode ser descrito por:

$$\Delta V = \frac{n\mu_{\perp}}{\epsilon} \quad (3.6)$$

onde, n é a densidade superficial de dipolos (número de moléculas por unidade de área). A escolha de ϵ como permissividade elétrica do meio é arbitrária. A equação (3.6) traz uma versão bastante simplificada do potencial elétrico. Posteriormente discutiremos modelos mais completos que se ajustam melhor aos resultados experimentais.

3.5 Monocamadas Ionizadas

Até agora as propriedades das monocamadas foram discutidas sem considerar a ionização do grupo polar. Entretanto, esse é um ponto importante e que pode modificar não só as propriedades elétricas, mas também as propriedades estruturais dos filmes. A parte hidrofílica das moléculas anfífilas pode se encontrar neutra ou ionizada, o que em geral pode depender do pH da subfase nas proximidades do grupo polar. O pH para o qual metade dessas moléculas estão ionizadas em uma solução é conhecido como pK_a , no caso de grupos ácidos e pK_b , para os básicos. A ionização aumenta para valores de pH_s acima

de pK_a (no caso de ácidos) ou abaixo de pK_b (no caso das bases).

As cargas associadas à monocamada ionizada são blindadas por contra-íons (*counterions*) presentes (ou adicionados) na subfase aquosa. A distância sobre a qual ocorre essa blindagem (*screening*) está intimamente relacionada com a concentração de íons na subfase.

O potencial elétrico resultante dessa ionização vai modificar o potencial da superfície medido, de modo que podemos reescrever o potencial de superfície como:

$$\Delta V = n\mu_{\perp} + \psi_0 \quad (3.7)$$

onde ψ_0 é a diferença de potencial entre o grupo polar e o *bulk* da subfase.

A descrição exata da variação de ψ com a distância a monocamada é bastante complexa. Um modelo simplificado, baseado na teoria clássica, é o modelo de Gouy-Chapman (52). Assumindo que a monocamada esteja negativamente carregada devido à ionização do grupo polar na interface água/ar ($x=0$), os íons positivos e negativos presentes na subfase estarão distribuídos de forma a neutralizar o sistema. Essa distribuição será governada pela estatística de Boltzmann. A distribuição dos íons na subfase acarretará numa variação de ψ de um valor máximo, ψ_0 , na superfície até zero em uma determinada região no *bulk* da subfase. A distância sobre a qual ψ varia é conhecida como camada difusa ou dupla camada elétrica, $x = 0$ a $x = L$ (Figura 21).

Em um dado ponto da subfase, de potencial ψ , a energia potencial para um íon sobre influência desse potencial é dada por $ze\psi$, onde z é a valência do íon e e a carga do elétron. Como a distribuição dos íons é governada pela distribuição de Boltzmann, temos que a concentração de íons para um eletrólito simétrico (mesma valência, z , para íons positivos e negativos) será:

$$\begin{aligned} n^- &= n_0 e^{ze\psi/k_B T} \\ n^+ &= n_0 e^{-ze\psi/k_B T} \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde, n_0 é a concentração em $x = 0$. Para pontos afastados da interface o sistema deve

ser eletricamente neutro portanto $n^+ = n^-$. Em regiões próximas da interface haverá um excesso de cargas positivas de modo a neutralizar a carga presente na monocamada. A densidade de carga em um determinado ponto na subfase pode ser escrita como:

$$\rho = ze(n^+ - n^-) = -2n_0ze \cdot \sinh\left(\frac{ze\psi}{k_B T}\right) \quad (3.9)$$

A integral de ρ sobre todo o espaço fornece a carga em excesso na solução, por unidade de área. Essa carga em excesso terá a mesma magnitude da carga da monocamada com sinal contrário.

$$\sigma = - \int_0^\infty \rho dx \quad (3.10)$$

A equação de Poisson diz que $\nabla^2\psi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon}$. Substituindo a (3.9) na equação de Poisson,

$$\nabla^2\psi = \frac{8\pi n_0ze}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ze\psi}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

Várias soluções foram propostas para equação (3.11) (52). Apresentaremos aqui o tratamento dado por Debye e Hückel, que consiste na linearização dos termos exponenciais. Se $\frac{ze\psi}{k_B T} \ll 1$ a equação(3.11) pode ser reescrita (considerando apenas os primeiros termos na expansão das exponenciais):

$$\nabla^2\psi = \frac{8\pi n_0 z^2 e^2 \psi}{\epsilon k_B T} = \kappa^2 \psi \quad (3.12)$$

A equação(3.12) é conhecida como equação de Debye-Hückel. Quando íons de várias valências estão envolvidos, temos:

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon k_B T} \sum_i n_i z_i^2$$

Para o caso de um plano carregado temos que $\nabla^2\psi$ pode ser escrito como $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ (sendo "x" a direção perpendicular a superfície, Figura 21). Definindo:

$$\begin{aligned} y_0 &= \frac{ze\psi_0}{k_B T} \\ y &= \frac{ze\psi}{k_B T} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Figura 21 – Ilustração da variação do potencial na camada difusa.

Reescrevendo a equação de Poisson em termos de y_0 e y , obtemos:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \kappa^2 \sinh(y) \quad (3.14)$$

Resolvendo e aplicando as condições de contorno para $x = 0, y = y_0$ e $x = \infty, y = 0$, (52);

$$e^{y/2} = \frac{e^{y_0/2} + 1 + (e^{y_0/2} - 1)e^{-\kappa x}}{e^{y_0/2} + 1 - (e^{y_0/2} - 1)e^{-\kappa x}} \quad (3.15)$$

Para o caso em que $y_0 \ll 1$ (íons monovalentes a temperatura ambiente e pequena ionização), a equação(3.15), se reduz a (solução de Debye-Hückel):

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (3.16)$$

Quando $x = 1/\kappa$ temos que o potencial é $1/e\psi_0$ essa região é considerada como o centro de ação das cargas. O plano $x = 1/\kappa$ define a espessura da dupla camada elétrica.

Para o caso em que $y_0 \gg 1$ e $x \gg 1/\kappa$ a equação(3.15) se resume a:

$$\psi = \frac{4k_B T}{ze} e^{-\kappa x} \quad (3.17)$$

É importante ressaltar que todo o tratamento aqui apresentado é válido apenas para eletrólitos simétricos e que as reduções da equação(3.15) são válidas apenas para íons monovalentes. O cálculo do potencial da dupla camada elétrica para eletrólitos assimétricos (que é o caso estudado nessa dissertação) pode ser encontrado em (53).

Uma das principais conseqüências da ionização da monocamada é a alteração do pH da superfície. Para monocamadas ionizadas o pH da superfície é diferente do pH do volume, conforme equação (3.18) (54)

$$pH_s = pH_b + \left(\frac{e\psi}{2.3K_B T} \right) \quad (3.18)$$

onde, pH_s e pH_b são respectivamente os pH da superfície e do *bulk*. O pH da superfície será sempre superior ao pH da subfase quando se trata de uma monocamada positivamente carregada. No caso de uma superfície negativamente carregada temos que o inverso irá ocorrer, ou seja, o pH da subfase será sempre superior ao da superfície. Por outro lado, sabe-se que a partir da comparação entre o pK_a (ou pK_b), para uma dada ionização, com o pH_s podemos calcular o grau de ionização da monocamada de acordo com a equação

(3.19):

$$pK_a = pH_s + \left(\log \frac{X}{1-X} \right) \quad (3.19)$$

3.6 Instrumentação necessária para obtenção de Filmes de Langmuir

Para a fabricação de filmes de Langmuir é utilizado um aparato experimental conhecido como cuba de Langmuir. Conforme mostrado na Figura 22 uma cuba de Langmuir consiste de um recipiente raso revestido de material hidrofóbico (teflon, por exemplo), duas barreiras móveis também de material hidrofóbico para comprimir o filme, cuja velocidade de compressão pode ser controlada, e de um sensor de pressão que nos permita obter a pressão superficial do filme (variação na tensão superficial do líquido pela adição da monocamada) que pretendemos formar. Algumas cubas vem também equipadas com uma prova de Kelvin para realizar medidas de potencial de superfície e um braço mecânico utilizado na deposição do filme em substrato sólido.

De uma maneira detalhada, a fabricação de um filme de Langmuir ocorre da seguinte forma: enchemos a cuba com a subfase aquosa desejada, espalhamos uma pequena quantidade conhecida de material em solução num solvente imiscível com a água sobre a superfície da subfase, esperamos de 10 a 15 min para que o solvente evapore e, por fim, iniciamos a compressão das barreiras para compactar as moléculas. Acompanhando a isoterma do sistema (pressão superficial x área por molécula), simultaneamente com a formação do filme, conseguimos definir quando ocorre o colapso do mesmo.

Figura 22 – Ilustração simplificada de uma cuba de Langmuir.

3.7 Técnicas de caracterização

3.7.1 Tensão de superfície - Isoterma

A medida da pressão durante a formação do filme de Langmuir tem três funções essenciais: certificar que o filme está sendo formado, acompanhar possíveis transições de fase determinando a área por molécula em que elas ocorrem e identificar o colapso do filme. Além disso, mantendo-se a área por molécula fixa e medindo-se a pressão superficial pode-se verificar a estabilidade do filme formado em função do tempo e investigar se há solubilidade apreciável da monocamada.

As medidas de pressão superficial são Isotermas, ou seja, são sempre as mesmas para uma dada temperatura. Elas, em geral, aparecem como Π (mN/m) vs área por molécula ($\text{\AA}^2$) - é comum também encontrarmos outras unidades de área como nm^2 , por exemplo.

3.7.2 Potencial de Superfície

Medidas de potencial de superfície são, em geral, utilizadas na obtenção de informações quanto aos efeitos da temperatura e do pH da subfase na conformação e ionização da monocamada, bem como acompanhar transições de fase através do efeito da reorientação molecular no potencial de superfície.

Quando temos apenas a interface água/ar, os átomos de oxigênio das moléculas de água tendem a ficar ligeiramente orientados em direção ao ar; essa orientação produz uma polarização natural nessa interface da ordem de -450mV (55). Quando há a presença de moléculas adsorvidas à superfície da água essa diferença de potencial se altera. Conforme dito anteriormente, essa alteração é devida, principalmente, à componente normal do dipolo elétrico das moléculas do filme que por sua vez provoca uma reorganização das moléculas de água e o que mais compuser a subfase. No caso de monocamadas ionizadas, há também uma contribuição do campo elétrico interfacial presente entre a monocamada carregada e a distribuição de contra-íons na subfase (dupla camada elétrica), conforme equação (3.7).

Da mesma maneira que definimos a tensão de superfície para um filme de Langmuir como sendo a diferença de pressão entre a superfície com e sem a monocamada, temos que o potencial de superfície é a diferença de potencial medida para a subfase com o filme e a subfase na ausência do filme.

A medida é feita com uma prova de Kelvin, capacitor vibrante, onde uma das placas do capacitor vibra acima da superfície da água e a outra é a própria superfície. Uma placa imersa na subfase determina o potencial da mesma que serve como referência para a medida.

3.7.2.1 Modelos de Potencial de superfície

- Modelo de Helmholtz

O modelo de Helmholtz considera que a monocamada que se forma sobre a subfase pode ser interpretada como um capacitor de placas paralelas onde a separação, d , entre as

placas seria da ordem do tamanho de uma molécula. A constante dielétrica é considerada constante em todo o capacitor e tem valor igual a um. O potencial de superfície para esse modelo é dado pela equação (3.6) com $\epsilon = \epsilon_0$.

A Figura 23(a) ilustra como seria o filme de Langmuir segundo o modelo de Helmholtz

Figura 23 – (a)Modelo de Helmholtz. Nesse modelo a monocamada funciona como um dielétrico. (b) Modelo do capacitor de 3 placas.

O modelo de Helmholtz apresenta um sério problema, os momentos de dipolo calculados por esse método são muito menores que os obtidos para as moléculas isoladas em fase gasosa.

- Modelo de Davies-Rideal

O modelo de Davies-Rideal nada mais é que uma melhoria do método de Helmholtz. Nesse método, a monocamada também é considerada como um capacitor, entretanto formado por três, e não apenas duas, camadas. Logo a componente perpendicular do momento de dipolo passa a ser escrita da seguinte maneira:

$$\mu_{\perp} = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 \quad (3.20)$$

Sendo μ_1 associado à reorientação das moléculas de água devido à adição da monocamada, μ_2 a contribuição da parte hidrofílica das moléculas adsorvidas e μ_3 a contribuição da cauda hidrofóbica das moléculas adsorvidas. Temos então que o potencial passa a ser expresso,

$$\Delta V = \frac{\mu_{\perp}}{\epsilon_0} = \frac{\mu_1 + \mu_2 + \mu_3}{\epsilon_0} \quad (3.21)$$

Esse método fornece um resultado melhor que o método de Helmholtz, entretanto os valores de $\mu_{\perp}$ obtidos ainda são muito menores que o esperado.

- Modelo de Demchak-Fort

Inspirado no modelo de Davies-Rideal esse modelo também considera a monocamada como um capacitor formado por três placas, porém agora cada região apresenta uma constante dielétrica própria. Logo,

$$\Delta V = \frac{\mu_1}{\epsilon_1} + \frac{\mu_2}{\epsilon_2} + \frac{\mu_3}{\epsilon_3} \quad (3.22)$$

onde, $\frac{\mu_1}{\epsilon_1}$ representa a polarização devido à reorientação das moléculas da subfase, $\frac{\mu_2}{\epsilon_2}$ é o potencial da parte hidrofílica e $\frac{\mu_3}{\epsilon_3}$ é o potencial da cauda hidrofóbica.

A introdução das constantes dielétricas individuais para cada região faz com que os valores obtidos se aproximem mais daquilo que é esperado. Entretanto, esse modelo ainda considera que os valores dessas constantes não variam de acordo com a molécula adsorvida, ou seja, independente do filme formado os valores de μ_1 , μ_2 e μ_3 são os mesmos.

Esse método apesar de ser o mais que se aproxima dos valores obtidos experimentalmente, dentre os métodos já citados, ainda não é suficientemente próximo dos valores experimentais.

- Modelo de Vogel-Möbius

Esse modelo é uma mistura entre o método de Helmholtz e o de Demchak-Fort. Ele considera uma constante dielétrica para cada região, entretanto toma a monocamada como um capacitor de duas camadas. Uma camada se refere à interface filme/água e a outra à interface filme/ar. Assim temos que o momento de dipolo perpendicular total é dado por:

$$\mu_{\perp} = \mu_{\alpha} + \mu_{\omega} \quad (3.23)$$

onde, μ_{α} é o momento de dipolo total atribuído à interface filme/água - responsável pelo momento de dipolo tanto da parte hidrofílica das moléculas adsorvidas quanto à reorientação das moléculas de água - e μ_{ω} é o momento de dipolo atribuído à interface filme/ar - responsável pelo momento de dipolo da cauda hidrofóbica das moléculas da monocamada.

A vantagem desse método sobre o método de Demchak-Fort é que ele apresenta uma quantidade menor de variáveis, porém nele não é possível considerar a diferença entre duas monocamadas que diferem apenas quanto ao grupo polar das moléculas constituintes do filme.

3.7.3 Microscopia a Ângulo de Brewster (BAM)

O microscópio a ângulo de Brewster é baseado em um princípio da óptica linear, a polarização por reflexão. Quando luz não polarizada incide sobre a interface entre dois meios transparentes, parte dela é refletida e a outra é transmitida. Conforme mostramos anteriormente, a proporção de luz que é refletida ou transmitida varia de acordo com o ângulo de incidência e os coeficientes de Fresnel (equações (2.12) e (2.13)) determinam a amplitude de cada uma das partes.

Sir David Brewster observou, em 1812, que a luz refletida é parcialmente polarizada e que o grau de polarização depende do ângulo de incidência e dos índices de refração dos dois meios materiais. Quando o ângulo de incidência é tal que os raios refletidos e refratados são perpendiculares entre si, a luz refletida está totalmente polarizada (polarização s). Aplicando a condição de Brewster a lei de Snell, temos:

$$n_I \sin \theta_I = n_T \sin \theta_T \xrightarrow{\theta_T = 90^\circ - \theta_I} \tan \theta_I = \frac{n_T}{n_I} \quad (3.24)$$

θ_I e θ_T , são os ângulos de incidência e de transmissão (refração) e n_I e n_T são, respectivamente, os índices de refração de cada meio. Se observarmos as equações de Fresnel, veremos que o ângulo de Brewster, como é chamado, anula o valor da amplitude do feixe refletido com polarização p .

Figura 24 – Ilustração do princípio da microscopia ângulo de Brewster. Feixe incidente com polarização p no ângulo de Brewster da interface água/ar. Em (a) subfase pura, em (b) subfase com o filme.

O microscópio a ângulo de Brewster funciona da seguinte maneira: incidimos luz com

polarização p sobre a interface ar/água com um ângulo de incidência igual ao ângulo de Brewster (para essa interface o ângulo de Brewster é $\approx 53^\circ$). Sabemos que para esse ângulo de incidência praticamente toda a luz incidente é transmitida, logo apenas uma pequena parcela de luz chegará ao detector e como queremos obter imagens o detector utilizado é uma câmera CCD. Ao depositarmos a monocamada criaremos uma nova interface, a interface filme/ar; logo, quando domínios do filme são irradiados pela luz incidente teremos uma amplitude de luz refletida muito maior que no caso da interface ar/água. Dessa maneira, a partir do contraste entre as duas regiões conseguimos obter imagens desses domínios e como eles se alteram durante a formação do filme de Langmuir (56).

4 *Materiais e Métodos*

Nesta seção, apresentaremos os materiais utilizados para obtenção dos filmes de Langmuir bem como a metodologia empregada no estudo dos mesmos. Conforme dito anteriormente, um dos enfoques desse trabalho é a tentativa de reproduzir os resultados obtidos por *J. Pittler et. al.* (1). Para isso nos esforçamos ao máximo para realizar todos os nossos experimentos nas mesmas condições em que os de espalhamento de raios-X foram realizados.

Como todas as nossas medidas foram realizadas com o filme de Langmuir *in situ*, foi necessária a implementação de uma cuba de Langmuir no laboratório de espectroscopia não-linear de interfaces (LENI). Excetuando as medidas de espectroscopia SFG, todas as outras foram realizadas na sala limpa do grupo de polímeros Bernhard Gross (Isoterma, potencial de superfície e microscopia ângulo de Brewster). Maiores detalhes sobre os equipamentos em que foram realizadas as medidas serão dados posteriormente nesse capítulo.

4.1 Materiais

Os compostos utilizados na preparação dos filmes de Langmuir foram: solução de DMPA (*1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphatidic acid*) em mistura 3:1 (em volume) de clorofórmio:metanol e soluções aquosas de cloreto de lantânio.

O DMPA é um fosfolipídio aniônico muito utilizado na formação de filmes de Langmuir. Devido a sua estrutura ele é frequentemente empregado como modelo no estudo de membranas celulares. Ele possui um grupo fosfato polar (hidrofílico) e uma cauda a-

polar (hidrofóbica). A molécula de DMPA pode ser encontrada neutra, monoionizada ou duplamente ionizada. Os pK'_a s da primeira e da segunda ionização são respectivamente 2,1 e 7,1. É importante lembrar que o pH da interface para monocamadas ionizadas é diferente do pH do volume da subfase, logo para calcular a ionização da monocamada é preciso conhecer o pH da interface (equação (3.18)).

Figura 25 – Estrutura do sal de sódio de DMPA - (*1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphatidic acid*).

Na Figura 25 temos a estrutura de um sal derivado do DMPA. Quando em contato com a subfase aquosa esse sal se dissocia restando apenas o fosfolipídio na superfície da água.

O cloreto de lantânio é um sal formado pela combinação de três íons de cloro monovalentes para cada íon lantânio trivalente. Esse sal é bastante conhecido devido a sua ação anticoagulante. Em solução temos que o sal se dissocia deixando os íons livres para se distribuírem de modo a neutralizar as cargas superficiais.

4.2 Metodologia

Para obtenção dos filmes uma solução de DMPA ($\approx 1\text{mg/ml}$) foi espalhada sobre a superfície da subfase aquosa com o auxílio de uma micro seringa. Após alguns minutos de espera ($\approx 5\text{min}$), para que ocorresse a evaporação do solvente, a compressão do filme foi iniciada, a uma velocidade de compressão das barreiras de 10mm/min . Os filmes são comprimidos até a pressão de 15mN/m , onde as medidas são realizadas.

Um sistema Milli-Q acoplado a um sistema Milli-Ro foi utilizado na purificação da água usada na subfase dos filmes formados (resistividade $\approx 18,3\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$).

Em sua maior parte as medidas foram realizadas em ambiente de sala limpa (classe

10.000), a exceção foram as medidas de SFG. Para as medidas de potencial de superfície duas cubas de Langmuir foram utilizadas: a KSV 5000, para medidas com baixa concentração de cloreto de lantânio e a KSV mini para as concentrações mais altas de $LaCl_3$ na subfase. Para as medidas de pressão superficial foi utilizada a KSV 5000.

As imagens de BAM (também realizadas em ambiente de sala limpa) foram obtidas em um *BAM 2plus* da NFT, acoplado a cuba Nima.

Para as medidas do espectro SFG uma cuba de Langmuir foi acoplada ao espectrômetro para viabilizar a medida *in situ*. Todo o sistema de controle e automação da cuba (controle das barreiras e sistema de medição da pressão de superfície) foi realizado com o auxílio de um programa em LabView 7.1.

Para movimentação das barreiras um motor de passo foi utilizado. O circuito de controle do motor de passo foi comprado da indústria brasileira Photon. Dado o chaveamento empregado ao circuito de alimentação do motor, é possível controlá-lo de duas maneiras: manualmente, pressionando um botão, ou através de informações enviadas pelo *software*. Para o funcionamento das barreiras através do software, uma placa de aquisição de dados da National Instruments foi utilizada para enviar pulsos ao controlador do motor de passo, o que permitiu a comunicação com um microcomputador.

O sensor escolhido, para medir a diferença de tensão superficial, foi o LVDT-200 (Linear Variable Differential Transformer) importado da Omega Engineering. O funcionamento do sensor é simples: quando ocorre uma variação da tensão superficial, a força sobre uma placa de papel de filtro parcialmente submersa na subfase (placa de Wilhelmy) varia. Essa placa está ligada ao núcleo do LVDT que por sua vez está ligado a uma mola (lâmina metálica flexionanda). Assim, as variações de tensão superficial fazem o núcleo do LVDT se deslocar, gerando um sinal (AC) em sua saída proporcional à variação de tensão superficial da interface água/ar.

Tanto a detecção do sinal emitido quanto a alimentação do sensor é feita através de um amplificador *lock-in*. A alimentação do LVDT é feita com $5V_{rms}$ e frequência 2,5kHz conforme orientação do fabricante. O sinal de saída do LVDT é coletado e amplificado pelo *lock-in* que fornece um sinal DC para placa de aquisição de dados.

A Figura 26 mostra a cuba de Langmuir acoplada ao espectrômetro SFG e no detalhe

Figura 26 – Cuba de Langmuir acoplada ao espectrômetro SFG. Em vermelho temos a representação do feixe IR, em verde a do feixe visível e em azul a do feixe soma gerado na amostra.

em vermelho temos o LVDT utilizado como sensor de pressão.

As medidas de SFG foram realizadas em um espectrômetro comercial da EKSPLA. Um laser de $Nd^{+3} : YAG$ pulsado (1064nm, 28ps, 20Hz) bombeia a unidade de geração de harmônicos, onde são gerados segundo e terceiro harmônicos (532 e 355nm). O feixe verde gerado (532nm, $\approx 1mJ$ por pulso) irá excitar a amostra, enquanto o terceiro harmônico juntamente a uma parcela do fundamental em 1064nm irão alimentar o OPA/OPG - Amplificador Paramétrico Óptico, o qual irá gerar o feixe infravermelho sintonizável (2300 - 10000nm). O feixe IR sintonizável (20 – 200 μJ por pulso) superpõe-se temporal e espacialmente com o verde na amostra. Os ângulos de incidência e as áreas dos feixes na amostra são 55° , $\approx 0.2mm^2$ para o feixe infravermelho e 61° , $\approx 0.9mm^2$ para o feixe verde. O sinal SFG é coletado por uma fotomultiplicadora após passar por um polarizador e ser filtrado espectralmente por filtros e um monocromador. A Figura 27 mostra um esquema pictórico do espectrômetro SFG

Os espectros SFG foram todos obtidos com 100 medições por ponto. A polarização *ssp* (*s*-sinal SFG, *s*-visível e *p*-IR) foi a utilizada para todas as medidas. O intervalo entre dois pontos (passo) variou de acordo com o tamanho da faixa varrida, podendo ser de 3, ou 10 cm^{-1} . O incremento de 3 cm^{-1} foi utilizado para as medidas das vibrações CH

Figura 27 – Estação espectroscópica SFG.

(2800 a 3000 cm^{-1}) e o de 10 cm^{-1} para as vibrações do OH (2750 a 3800 cm^{-1}). A resolução espectral do espectrômetro SFG é de 3 cm^{-1} .

O microscópio SFG está sendo montado a partir das mesmas fontes de excitação utilizadas no espectrômetro SFG, ou seja, o feixe visível produzido na unidade de geração de harmônicos e o feixe infravermelho sintonizável oriundo do OPA/OPG sobrepõem-se na amostra gerando o sinal SFG. O feixe soma passa por uma lente fotográfica ($f=35mm$,

Figura 28 – Ilustração do microscópio SFG.

$f/2,8$, com o lado do filme direcionado à amostra) e por uma série de filtros espectrais antes de atingir a entrada da câmera CCD. A lente faz a imagem do sinal proveniente da amostra sobre a câmera CCD, com uma magnificação de aproximadamente 10 vezes. Os filtros tem a função de impedir que tanto a radiação de fundo quanto o feixe verde refletido cheguem à entrada da CCD. O sinal obtido pela câmera é processado via *software*

resultando na imagem. A coleta do sinal SFG é realizada por uma câmera CCD (*charged coupled device*) intensificada da *ANDOR technology* modelo *i-star*. Infelizmente até o momento da redação desse trabalho nenhuma imagem SFG havia sido obtida. A resolução espacial projetada do microscópio SFG é dada pela abertura da lente utilizada (f/2.8) e pode ser calculada por: $\Delta x \sin\theta = 1,22\lambda$ e $\tan\theta = \frac{1}{2,8}$. Assim a resolução projetada é de $\Delta x = 6,94 \cdot \lambda$. A Figura 28 apresenta o *layout* do microscópio.

No próximo capítulo os resultados obtidos a partir da metodologia apresentada nessa seção serão expostos e discutidos com base nas teorias descritas nos capítulos anteriores.

5 *Resultados e Discussões*

Para investigar o fenômeno de inversão de carga observado por *J. Pittler et al.*(1) utilizamos várias técnicas de caracterização. A teoria envolvida nessas técnicas foi descrita nos capítulos anteriores. Os resultados serão apresentados a seguir.

Para facilitar a comparação dos resultados com aqueles obtidos através das medidas de espalhamento de raio-X, todas as medidas que serão apresentadas nessa seção foram obtidas para pressão superficial de 15mN/m. Nessa região espera-se que o filme já esteja bem compactado, porém ainda distante do colapso.

5.1 Isotermas

O filme de DMPA formado sobre uma subfase de água pura apresenta uma transição de fase característica. Quando acrescentamos cloreto de lantânio à subfase temos que essa transição desaparece gradualmente. A Figura 29 mostra a isoterma para diferentes concentrações de $LaCl_3$. A supressão de transição de fase ocorre devido ao aumento das interações entre as moléculas mediada pela presença do íon trivalente.

Através das isotermas podemos observar também que a presença do sal na subfase faz com que o filme atinja um grau de compactação maior. Temos ainda que a rigidez do filme aumenta com o acréscimo de íons lantânio na subfase (maior inclinação da isoterma na fase condensada).

Figura 29 – Isoterma do filme de Langmuir de DMPA para três subfases diferentes. (a) água pura, (b) baixa concentração de $LaCl_3$ ($10^{-5}M$) e (c) alta concentração de $LaCl_3$ ($10^{-2}M$).

5.2 Medidas do Potencial de Superfície

Abordamos o problema inicialmente através da técnica de potencial de superfície, pois com ela esperávamos ver indícios da inversão de carga da dupla camada elétrica. Esperávamos também obter informações quanto ao grau de ionização da monocamada. Para isso realizamos uma série de medidas variando o pH da subfase na presença e na ausência de íons Lantânio. Foram feitas também medidas do potencial de superfície para várias concentrações de cloreto de lantânio em pH neutro.

Os resultados das medidas do potencial de superfície para várias concentrações de $LaCl_3$ em $pH = 7$ (neutro) encontram-se compilados na Figura 30.

Ao contrário do esperado, o potencial de superfície não apresentou uma grande variação à medida que aumentamos a concentração de íons lantânio na subfase (Figura 30). Esperávamos que para concentrações em torno de 10^{-6} a $10^{-5}M$ de $LaCl_3$ houvesse um súbito aumento do potencial, devido à inversão da densidade de carga da monocamada, de negativa para positiva. Surpreendentemente, mesmo em água pura, quando $\Delta V < 0$, o potencial de superfície é positivo, e não varia apreciavelmente com a adição de La^{+3} .

As medidas variando o pH foram feitas para água pura e para uma concentração $\approx 10^{-3}M$ de $LaCl_3$, com o objetivo de acompanhar a ionização da monocamada na presença e na ausência do íon trivalente. Informações quanto ao grau de ionização são importantes pois J. Pittler *et al.*(1) assume na análise de seus resultados que ele não é afetado pela adição de $LaCl_3$. Tal hipótese é questionável, pois a adição de sal promove

Figura 30 – Potencial de superfície para filmes de Langmuir de DMPA para várias concentrações de LaCl_3 na subfase a $\text{pH} = 7$.

Figura 31 – Potencial de superfície para diferentes valores de pH da subfase. Em (a) para água pura e em (b) para uma solução aquosa $\approx 10^{-3} \text{ M}$ de LaCl_3 . As linhas em vermelho são apenas guias para uma melhor visualização.

blindagem do campo elétrico interfacial, aproximando o pH local do pH da subfase. Essa alteração de pH local deve então alterar o grau de ionização da monocamada, afetando as conclusões de J. Pittler *et al.*(1).

Os resultados ilustrados na Figura 31(a) mostram uma redução de ΔV para altos valores de pH , o que é compatível com o aumento da ionização do filme. Essa redução ocorre para pH_s bem maiores que 2,1 (pK_{a1} do DMPA) devido à diferença entre o pH local e o da subfase para camadas ionizadas, equação (3.18).

Para alta concentração de $LaCl_3$ (Figura 31(b)), a redução de ΔV ocorre para pH_s ainda maiores. Esse resultado também é surpreendente, visto que caso não ocorresse inversão de cargas o aumento da força iônica deveria diminuir o pH para apreciável ionização (pH local mais próximo do pH da subfase, conforme ilustrado pela linha tracejada na Figura 31(b)). No caso da ocorrência da inversão de carga para tal concentração de cloreto de lantânio, deveríamos observar um aumento de ΔV . Assim, as medidas de ΔV não nos permitem concluir se ocorre inversão de carga nesse sistema. A questão da ionização da monocamada foi investigada por cálculos teóricos descritos na seção 5.5

Acreditamos que não foi possível observar a inversão de carga devido a efeitos de blindagem da carga superficial, devido à presença dos íons lantânio, bem como às contribuições da água e do DMPA às variações de ΔV . Buscamos então a confirmação do fenômeno através de medidas do sinal SFG da água, que conforme mostramos anteriormente, nos dá uma medida direta do ordenamento das moléculas de água devido à presença do campo elétrico na dupla camada.

5.3 Espectroscopia SFG

As primeiras medidas de espectroscopia SFG foram realizadas para duas faixas de frequência do espectro infravermelho. Uma das faixas visava observar a estrutura do filme de DMPA através, não só da excitação dos grupos terminais CH_3 , mas também da excitação de grupos CH_2 que poderiam contribuir com o sinal, caso houvessem defeitos *gauche* na monocamada. Essa faixa cobriu o intervalo de 2800 a 3000 cm^{-1} . A segunda

medida foi realizada para acompanhar o sinal SFG gerado pelas moléculas de água. Essa faixa é bem mais ampla, pois as moléculas de água apresentam uma banda larga de absorção, e neste caso varremos de 2800 a 3800 cm^{-1} .

A Figura 32 mostra o espectro SFG no intervalo de 2800 a 3000 cm^{-1} para várias concentrações de cloreto de lantânio. Nesse intervalo, observamos apenas os picos referentes às frequências do estiramento simétrico dos grupos CH_3 (2873cm^{-1} e sua ressonância de Fermi em 2940cm^{-1}). Observamos ainda um ombro em 2960cm^{-1} correspondente ao estiramento assimétrico do grupo CH_3 terminal das cadeias de DMPA.

Figura 32 – Espectro SFG para interface filme ar para diversas concentrações de cloreto de lantânio na subfase. A ausência dos picos referentes às vibrações CH_2 indica que o filme encontra-se organizado. As medidas foram realizadas para uma tensão de superfície de 15mN/m.

A ausência dos picos referentes a vibrações dos grupos CH_2 (2850 e 2920 cm^{-1}) mostra que os filmes formados não apresentam defeitos *gauche* e as cadeias de hidrocarbonetos estão completamente estendidas. Uma característica inesperada, que pode ser observada na Figura 32, é a grande variação da intensidade dos picos do estiramento CH_3 . Como todos os filmes foram formados a partir da mesma solução de DMPA e encontram-se a aproximadamente a mesma área média por molécula, esperávamos que todos eles apresentassem o mesmo sinal referente aos grupos terminais, ou pelo menos sinais muito próximos. O que vimos entretanto foi uma flutuação significativa da intensidade do sinal para as várias concentrações de lantânio na subfase.

Na varredura realizada para a banda de absorção da água observamos uma variação da intensidade do sinal da água conforme mostra a Figura 33.

Figura 33 – Em (a) espectro SFG mostrando o sinal emitido pelas moléculas de água para varias concentrações de cloreto de lantânio na subfase. Em (b) temos uma ampliação da banda de absorção da água.

O espectro SFG mostra que o sinal da água varia consideravelmente com a concentração de sal na subfase. A Figura 33(b) mostra que a intensidade do sinal é relativamente grande quando há uma alta concentração de cloreto de lantânio (linha preta), à medida em que diminuimos a concentração, a intensidade do sinal começa a decair, (linhas vermelha e verde) até ir praticamente a zero (linha azul) e depois cresce novamente (linha rosa). Esse comportamento indica que houve uma inversão de carga, pois o ordenamento da água induzido pelo $\vec{E}$ apresenta um mínimo em função da concentração. Entretanto não era esperado que os picos referentes a vibração dos grupos CH_3 apresentassem intensidades tão diferentes para cada medida. Para tirar qualquer dúvida sobre a existência do fenômeno de inversão de carga, normalizamos o sinal água (em 3200 cm^{-1}), pelo sinal do estiramento CH_3 (2880 cm^{-1}), para cada medida individualmente, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5 – Normalização das intensidades medidas para absorção da água

Concentração La^{+3}	Sinal 2880cm^{-1}	Sinal 3200cm^{-1}	Razão OH/CH
$1.003E - 2M$	0,00742	0,00469	0,63208
$1.012E - 3M$	0,02269	0,00344	0,1516
$1.08E - 4M$	0,0205	0,00128	0,06243
$1.02E - 5M$	0,02379	2,48609E-4	0,01045
$2.254E - 6M$	0,01341	5,97006E-4	0,04451
$7.72E - 7M$	0,06899	0,01386	0,20092

Através dos valores da Tabela 5 observamos que há uma inversão de carga. A razão das intensidades dos sinais OH/CH decresce, passa por um mínimo bem próximo de zero e depois torna a crescer como era esperado para esse sistema. A Figura 34(a) traz o gráfico referente aos dados da Tabela 5.

Dado o problema da flutuação da intensidade do sinal referente à vibração dos grupos CH_3 as medidas foram repetidas para confirmar que a flutuação realmente existe e não era apenas um artefato experimental.

O fato da inversão de carga ser observada para uma concentração de $LaCl_3$ de $\approx 10^{-5}M$, diferente daquela observada nos experimentos de raio-X ($\approx 10^{-6}M$), também foi determinante para que a medida fosse realizada novamente.

As novas medições corroboraram com os primeiros resultados, tanto para existência de flutuação na intensidade dos picos do estiramento CH_3 , quanto para a concentração em que ocorre a inversão de carga. A mesma normalização foi realizada para as intensidades obtidas nessa segunda bateria de medidas, e os resultados podem ser observados na Figura 34(b).

Outro ponto que deve ser observado no experimento de SFG, é que para o campo elétrico nulo na interface (Figura 33 linha azul) o sinal SFG da água vai a zero, significando uma total desordem entre as moléculas. Sabe-se que para filmes de Langmuir de ácidos graxos (54) e de álcoois alifáticos (57) as interações via ligações de hidrogênio entre filme e água levam a um ordenamento das moléculas de água na interface. Assim, a desordem da água interagindo com o filme de DMPA + La^{+3} indica que as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e as moléculas de DMPA ficam perturbadas pela presença de íons trivalentes na interface.

A existência dessa flutuação na intensidade do sinal das vibrações CH_3 sugere a presença de domínios no filme, ou seja, o filme não se forma uniformemente e mesmo para uma tensão superficial de 15mN/m ainda é possível encontrar regiões onde o empacotamento é menor que em outras. Para determinar se realmente há a existência de domínios, medidas de microscopia a ângulo de Brewster foram realizadas, pois através dessas imagens é possível determinar se ocorre ou não a formação de domínios.

Figura 34 – Razões entre as intensidades OH/CH para as duas medições realizadas.

5.4 Imagens Microscopia Ângulo de Brewster

Imagens da monocamada formada sobre quatro subfases diferentes foram obtidas através do microscópio a ângulo de Brewster. As subfases foram: água pura e três soluções aquosas de cloreto de lantânio ($2,45 \cdot 10^{-5}$, $3,75 \cdot 10^{-6}$ e $5,35 \cdot 10^{-7} M$). Essas concentrações cobrem bem o intervalo onde ocorre a inversão de carga. As imagens obtidas estão expostas na Figura 35.

A existência de domínios na superfície do filme foi confirmada. Esses domínios são os responsáveis pela variação de intensidade do sinal das vibrações CH_3 no espectro SFG visto que suas dimensões são comparáveis ao diâmetro dos feixes (centenas de μm). Isto explica também porque as flutuações no espectro eram aleatórias, pois dada a liberdade translacional do filme na superfície da água, podemos ter realizado as medidas de SFG tanto para regiões densas do filme (no centro de um domínio) como para regiões em que se encontra a fronteira entre dois domínios. Esse resultado corrobora com o fato dos filmes apresentarem uma maior rigidez, pois estando os filmes mais rígidos duas regiões que antes poderiam ser forçadas pelas barreiras a se unirem, agora não mais o fazem.

Figura 35 — Podemos observar que à medida que se introduz cloreto de lantânio na subfase passa a existir domínios na interface para uma pressão de 15mN/m. As dimensões da imagens são de 375(V) x 300(H) μm .

5.5 Ionização da Monocamada

Figura 36 — Apesar de apenas uma pequena parte da monocamada estar ionizada, fica claro que no intervalo em questão há uma variação considerável da fração ionizada.

Foi observada uma discrepância entre o valor da concentração de cloreto de lantânio para qual ocorre inversão de carga. Nos experimentos de raio-X (1) o valor encontrado foi de $10^{-6}M$, enquanto para os experimentos de espectroscopia SFG a concentração foi de $10^{-5}M$.

Cálculos do grau de ionização da monocamada foram realizados com o intuito de compreender melhor o processo de adsorção dos contra íons. Nos experimentos de raio-X, é realizada uma medida da razão entre o número de íons lantânios e o número de moléculas de DMPA presentes na monocamada. Entretanto, o processo de ionização da monocamada não é satisfatoriamente discutido e na análise dos dados a ionização é assumida constante.

Os cálculos da ionização da monocamada foram feitos a partir da teoria de Gouy-Chapman apresentada no capítulo 3, incluindo a modificação para eletrólitos assimétricos (53). Um programa em C (Runge-Kutta de quarta ordem) foi utilizado para calcular o

potencial em função da ionização da monocamada, equação (5.1).

$$\nabla^2\psi = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \left[z_{ct}n_{ct}(\infty)\exp\frac{-z_{ct}e\psi}{K_BT} + z_{co}n_{co}(\infty)\exp\frac{-z_{co}e\psi}{K_BT} \right] \quad (5.1)$$

Integrando a equação (5.1), obtemos:

$$\frac{dw}{dx} = -\chi_{ct} [\exp(w) + \beta \exp(-w/\beta) - (1 + \beta)]^{1/2} \quad (5.2)$$

onde, $w = \left| \frac{z_{ct}e\psi}{K_BT} \right|$, $\chi_{ct}^2 = \frac{8\pi n_{ct}(\infty)z_{ct}^2e^2}{\epsilon K_BT}$ e $\beta = \left| \frac{z_{ct}}{z_{co}} \right|$, o índice *co* se refere aos co-íons enquanto o *ct* esta relacionado aos contra íons. A partir do potencial calculado através de (5.2) podemos também obter como a fração da monocamada ionizada varia de acordo com o pH do *bulk*, equações (3.18),(3.19). Para realização dos cálculos consideramos: a temperatura igual 294.1K, pH da água igual a 7 e o pK_a da primeira ionização do DMPA ($pK_a = 2.1$). A segunda ionização não foi considerada.

Os cálculos, compilados e apresentados na Figura 36 mostram que para o intervalo de concentração em que ocorre a inversão de carga a primeira ionização da monocamada é pequena mas varia consideravelmente.

Visto que o DMPA apresenta ainda uma segunda ionização e que estes efeitos não foram considerados nos experimentos de realizados por J. Pittler *et al.* (1), temos que a determinação por espalhamento de raio-X da concentração para qual a inversão de carga se inicia apresenta uma incerteza considerável.

6 *Conclusões*

O foco inicial desse trabalho foi o estudo das propriedades elétricas de filmes de Langmuir de fofolipídios formados sobre uma subfase aquosa contendo íons trivalentes. No decorrer do desenvolvimento, observamos que modificações estruturais também se faziam presentes devido à adição desses íons. Este fato despertou o interesse na realização de imagens SFG desse sistema.

Primeiramente realizamos medidas de pressão superficial para entender o mecanismo de formação dos filmes. Nesta etapa, podemos observar que o acréscimo de cloreto de lantânio à subfase permitia que as moléculas de DMPA atingissem um maior grau de compactação, indicando uma interação mais forte entre as moléculas de DMPA mediadas pelos íons trivalentes, o que confere aos filmes uma maior rigidez.

O fenômeno de inversão de carga, alvo principal desse estudo, não foi possível de ser observado através das medidas de potencial de superfície. Por outro lado, as medidas de espectroscopia SFG confirmaram a existência desse efeito. A variação da amplitude do sinal SFG gerado pelas moléculas de água indicam uma variação do campo elétrico interfacial, apresentam um mínimo para concentração de $LaCl_3 \approx 10^{-5}M$.

Além da ocorrência da inversão de carga, o experimento de espectroscopia SFG também revelou, como mostramos anteriormente, a provável existência de domínios na estrutura dos filmes; isto se confirmou através das imagens de microscopia a ângulo de Brewster. A presença desses domínios para uma pressão superficial tão elevada ($15mN/m$) ainda não havia sido reportada na literatura. Outro aspecto interessante que também foi observado é a total desorganização das moléculas de água para concentrações de cloreto de lantânio na subfase que anulam o campo elétrico interfacial. Esse efeito também não apresenta precedentes.

Os cálculos da ionização da monocamada mostraram que a fração da monocamada

ionizada varia consideravelmente para a faixa de concentração em que ocorre o fenômeno de inversão de carga e que, portanto, a interpretação das medidas de raio-X (1) pode ter grande incerteza quanto à concentração para qual o efeito ocorre.

A realização do experimento de espectroscopia SFG foi fundamental para uma melhor compreensão tanto das propriedades elétricas quanto das características estruturais do sistema estudado. Pretendemos ainda realizar medidas de fase do sinal SFG gerado pela água para complementar os resultados já alcançados, provando diretamente que a orientação média das moléculas de água sofre inversão de baixas para altas concentrações de cloreto de lantânio.

A implementação do microscópio SFG, que já foi projetado, também deve ser realizada e imagens SFG desse e de outros sistemas devem ser obtidas.

Referências

- 1 PITTILER, J. et al. Charge inversion at minute electrolyte concentrations. *Physical Review Letters*, v. 97, p. 046102, 2006.
- 2 LAMBERT, A.; DAVIES, P.; NEIVANDT, D. Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: a tutorial review. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 40, n. 2, p. 103–145, 2005.
- 3 GUYOTSIONNEST, P.; HUNT, J.; SHEN, Y. Sum-frequency vibrational spectroscopy of a langmuir film: study of molecular-orientation of a two-dimensional system. *Physics Review Letters*, v. 59, n. 14, p. 1597–1600, 1987.
- 4 ALBRECHT, O.; MATSUDA, H.; EGUCHI, K. Main and tilt transition in octadecylamine monolayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 284, p. 166–174, 2006.
- 5 HELM, C. et al. Electrostatic interactions in phospholipid membranes: influence of monovalent ions. *Colloid & Polymer Science*, v. 264, n. 1, p. 46–55, 1986.
- 6 ARAUJO, A. P. U. et al. Investigating the interaction of the pulchellin A-chain with membrane model systems. *FEBS Journal*, v. 275, p. 212–212, 2008.
- 7 FARAUDO, J.; BRESME, F. Origin of the short-range, strong repulsive force between ionic surfactant layers. *Physical Review Letters*, v. 94, n. 7, p. 077802, 2005.
- 8 GROSBERG, A.; NGUYEN, T.; SHKLOVSKII, B. Colloquium: the physics of charge inversion in chemical and biological systems. *Reviews of Modern Physics*, v. 74, n. 2, p. 329–345, 2002.
- 9 LYKLEMA, J. Overcharging, charge reversal: chemistry or physics? *Colloids and Surfaces A*, v. 291, n. 1-3, p. 3–12, 2006.
- 10 FARAUDO, J.; TRAVESSET, A. The many origins of charge inversion in electrolyte solutions: effects of discrete interfacial charges. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 2.
- 11 SEOK, S.; KIM, D. Charge Inversion at the Surface by Adsorption of Trivalent Cations on Langmuir Monolayer. In: *Lasers and Electro-Optics-Pacific Rim, 2007. CLEO/Pacific Rim 2007. Conference on*. [S.l.: s.n.], 2007. p. 1–2.
- 12 BLOEMBERGEN, N.; PERSHAN, P. S. Light waves at the boundary of nonlinear media. *Physical Review*, v. 128, n. 2, p. 606–622, 1962.
- 13 ZHU, X. D.; SUHR, H.; SHEN, Y. R. Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation. *Physical Review B*, v. 35, n. 6, p. 3047–3050, 1987.

- 14 HUNT, J. et al. Observation of C-H stretch vibrations of monolayers using of molecules optical sum-frequency generation. *Chemical Physics Letters*, v. 133, n. 3, p. 189–192, 1987.
- 15 HARRIS, A. et al. Monolayer vibrational spectroscopy by infrared-visible sum generation at metal and semiconductor surfaces. *Chemical Physics Letters*, v. 141, n. 4, p. 350–356, 1987.
- 16 HESS, C. et al. Hot-band excitation of CO chemisorbed on Ru (001) studied with broadband-IR sum-frequency generation. *Chemical Physics Letters*, v. 325, n. 1-3, p. 139–145, 2000.
- 17 BALDELLI, S. et al. Sum frequency generation of CO on (111) and polycrystalline platinum electrode surfaces: Evidence for SFG invisible surface CO. *The Journal of Chemical Physics B*, v. 103, n. 42, p. 8920–8925, 1999.
- 18 HIROSE, C. et al. In situ SFG spectroscopy of film growth: general formulation and the analysis of the signal observed during the deposition of formic acid on Pt (110)-(1 × 2) surface. *The Journal of Chemical Physics*, v. 108, p. 5948, 1998.
- 19 SOMORJAI, G. et al. Molecular surface studies of adsorption and catalytic reaction on crystal (Pt, Rh) surfaces under high pressure conditions (atmospheres) using sum frequency generation (SFG)-surface vibrational spectroscopy and scanning tunneling microscopy (STM). *Topics in Catalysis*, v. 8, n. 1, p. 23–34, 1999.
- 20 MORITA, A.; HYNES, J. A theoretical analysis of the sum frequency generation spectrum of the water surface. *Chemical Physics*, v. 258, n. 2-3, p. 371–390, 2000.
- 21 SCHNITZER, C.; BALDELLI, S.; SHULTZ, M. Sum frequency generation of water on NaCl, NaNO_3 , KHSO_4 , HCl, HNO_3 , and H_2SO_4 aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 3, p. 585–590, 2000.
- 22 EBERT, V. et al. Laser diagnostics of combustion processes: from chemical dynamics to technical devices. *Israel Journal of Chemistry*, v. 39, n. 1, p. 1–24, 1999.
- 23 WARD, R. et al. Sum-frequency spectroscopy of surfactants adsorbed at a flat hydrophobic surface. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 98, n. 34, p. 8536–8542, 1994.
- 24 WARD, R.; DAVIES, P.; BAIN, C. Coadsorption of sodium dodecyl sulfate and dodecanol at a hydrophobic surface. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 9, p. 1594–1601, 1997.
- 25 BELL, G.; BAIN, C.; WARD, R. Sum-frequency vibrational spectroscopy of soluble surfactants at the air/water interface. *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions*, v. 92, n. 4, p. 515–523, 1996.
- 26 BRAUN, R.; CASSON, B.; BAIN, C. A sum-frequency study of the two-dimensional phase transition in a monolayer of undecanol on water. *Chemical Physics Letters*, v. 245, n. 4-5, p. 326–334, 1995.
- 27 BERG, O.; KLENERMAN, D. Vibrational spectroscopy of mechanically compressed monolayers. *Journal of American Chemical Society*, v. 125, n. 18, p. 5493–5500, 2003.

- 28 DU, Q. et al. Nonlinear optical studies of monomolecular films under pressure. *Physical Review B*, v. 51, n. 12, p. 7456–7463, 1995.
- 29 ZHANG, D. e. a. Studies of surface structures and compositions of polyethylene and polypropylene by IR plus visible sum frequency vibrational spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, v. 281, n. 4-6, p. 394–400, 1997.
- 30 CHEN, Z. et al. Detection of hydrophobic end groups on polymer surfaces by sum-frequency generation vibrational spectroscopy. *Journal of American Chemical Society*, v. 122, n. 43, p. 10615–10620, 2000.
- 31 WEI, X. et al. Nonlinear optical studies of liquid crystal alignment on a rubbed polyvinyl alcohol surface. *Physical Review E*, v. 62, n. 4; PART A, p. 5160–5172, 2000.
- 32 SMILEY, B.; RICHMOND, G. Assembly of long chain phosphatidylcholines at a liquid-liquid interface. *Biopolymers*, v. 57, n. 2, p. 117–125, 2000.
- 33 WALKER, R.; GRAGSON, D.; RICHMOND, G. Induced changes in solvent structure by phospholipid monolayer formation at a liquid-liquid interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 154, n. 1-2, p. 175–185, 1999.
- 34 LÖBAU, J. et al. Chain fluidity and phase behaviour of phospholipids as revealed by FTIR and sum-frequency spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, v. 480, p. 407–411, 1999.
- 35 ROKE, S. et al. Vibrational spectroscopic investigation of the phase diagram of a biomimetic lipid monolayer. *Physical Review Letters*, v. 90, n. 12, p. 128101–1–128101–4, 2003.
- 36 PETRALLI-MALLOW, T. et al. *Nonlinear optics as a detection scheme for biomimetic sensors: SFG spectroscopy of hybrid bilayer membrane formation*. [S.l.: s.n.].
- 37 SHEN, Y. A few selected applications of surface nonlinear optical spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, v. 93, n. 22, p. 12104–12111, 1996.
- 38 FLORSHEIMER, M.; BRILLERT, C.; FUCHS, H. Chemical imaging of interfaces by sum frequency microscopy. *Langmuir*, v. 15, n. 17, p. 5437–5439, 1999.
- 39 CIMATU, K.; BALDELLI, S. Sum frequency generation microscopy of microcontact-printed mixed self-assembled monolayers. *Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase*, v. 110, n. 4, p. 1807–1813, 2006.
- 40 CIMATU, K. et al. Sum frequency generation imaging of microcontact-printed monolayers derived from aliphatic dithiocarboxylic acids: contrast based on terminal-group orientation. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 32, p. 11751–11755, 2007.
- 41 MIZUTANI, G. et al. Distinction between some saccharides in scattered optical sum frequency intensity images. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 62, n. 4-5, p. 845–849, 2005.

- 42 FU, Y. et al. Second harmonic and sum frequency generation imaging of fibrous astroglial filaments in ex vivo spinal tissues. *Biophysical journal*, v. 92, n. 9, p. 3251–3259, 2007.
- 43 JI, N. et al. Three-dimensional chiral imaging by sum-frequency generation. *Journal of American Chemical Society*, v. 128, n. 11, p. 3482–3483, 2006.
- 44 CIMATU, K.; BALDELLI, S. Sum frequency generation imaging of CO on platinum surfaces. *Journal of American Chemical Society*, v. 128, p. 16016–16017, 2006.
- 45 BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. [S.l.]: Academic Press, 1992.
- 46 SOVAGO, M. et al. Vibrational response of hydrogen-bonded interfacial water is dominated by intramolecular coupling. *Physical Review Letters*, v. 100, n. 17, p. 173901–173901, 2008.
- 47 TIAN, C.; SHEN, Y. Comment on “Vibrational response of hydrogen bonded interfacial water is dominated by intramolecular coupling”. *Physical Review Letters*, v. 101, p. 13, 2008.
- 48 SHEN, Y.; OSTROVERKHOV, V. Sum-frequency vibrational spectroscopy on water interfaces: polar orientation of water molecules at interfaces. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 4, p. 1140–1154, 2006.
- 49 DU, Q.; FREYSZ, E.; SHEN, Y. Vibrational spectra of water molecules at quartz/water interfaces. *Physical Review Letters*, v. 72, n. 2, p. 238–241, 1994.
- 50 LASERNA, J. *Modern techniques in Raman spectroscopy*. [S.l.]: Wiley, 1996.
- 51 HARKINS, W. The physical chemistry of surface films. *New York*, p. 107, 1952.
- 52 ADAMSON, A. W. *Physical chemistry of surfaces*. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1982.
- 53 MARMUR, A. On approximate solutions to the PB-equation for an asymmetric electrolyte. *Journal Colloid Interface Science*, v. 71, p. 610–612, 1979.
- 54 MIRANDA, P.; DU, Q.; SHEN, Y. Interaction of water with a fatty acid Langmuir film. *Chemical Physics Letters*, v. 286, n. 1-2, p. 1–8, 1998.
- 55 CONSTANTINO, C. J. L. *Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de ligninas*. 67 p. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- 56 GEHLERT, U. et al. Direct visualization of monolayer structures with a Brewster angle microscope. *Progress In Colloid And Polymer Science*, v. 93, p. 247–247, 1993.
- 57 DU, Q. et al. Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface. *Physical Review Letters*, v. 70, p. 2313, 1989.