



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

CAROLINA PAZ BARATEIRO VIGNOTO

MODELAGEM TEÓRICA DE MONOCAMADAS ANFIFÍLICAS:
GÁS DE REDE DE DONIACH EM REDES BIPARTIDAS NA
APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO

CAMPINAS

2020



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física Gleb Wataghin

CAROLINA PAZ BARATEIRO VIGNOTO

**MODELAGEM TEÓRICA DE MONOCAMADAS ANFIFÍLICAS:
GÁS DE REDE DE DONIACH EM REDES BIPARTIDAS NA
APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Física, na área de Física.

Orientador: Mário Noboru Tamashiro

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA CAROLINA PAZ BARATEIRO VIGNOTO, E ORIENTADA
PELO PROF. DR. MÁRIO NOBORU TAMASHIRO.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

V687m Vignoto, Carolina Paz Barateiro, 1996-
Modelagem teórica de monocamadas anfifílicas : gás de rede de Doniach em redes bipartidas na aproximação de campo médio / Carolina Paz Barateiro Vignoto. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Mário Noboru Tamashiro.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Física estatística. 2. Transformações de fase (Física estatística). 3. Fenômenos críticos (Física). I. Tamashiro, Mário Noboru, 1965-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Theoretical modelling of amphiphilic monolayers : the Doniach lattice gas on bipartite lattices in the mean-field approximation

Palavras-chave em inglês:

Statistical physics

Phase transformations (Statistical physics)

Critical phenomena (Physics)

Área de concentração: Física

Titulação: Mestra em Física

Banca examinadora:

Mário Noboru Tamashiro [Orientador]

Vera Bohomoletz Henriques

Eduardo Miranda

Data de defesa: 11-05-2020

Programa de Pós-Graduação: Física

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-1459-7229>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5111186631587438>

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CAROLINA PAZ BARATEIRO VIGNOTO – RA 211792 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 11 / 05 / 2020.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Mario Noboru Tamashiro – Orientador – DFA/IFGW/UNICAMP
- Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriques - IF/USP
- Prof. Dr. Eduardo Miranda - DFMC/IFGW/UNICAMP

OBS.: Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

CAMPINAS

2020

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus. Ele é a minha fortaleza e sem Ele eu não teria forças de chegar até aqui.

Ao meu orientador, Professor Dr. Mário Noboru Tamashiro, pela oportunidade, confiança, ensinamentos e principalmente paciência.

Agradeço a todos os amigos que ganhei ao longo desta etapa. Os amigos da sala 34 com quem dividi a maioria dos meus dias, os bons e os ruins. Um agradecimento especial ao Adinei Ercule, meu companheiro de grupo, que me auxiliou e transmitiu conhecimento inúmeras vezes e foi imprescindível para a realização deste trabalho.

Agradeço também aos meus amigos de longa data, sem citar nomes para não esquecer ninguém, que sempre acreditaram em mim. Em especial, agradeço a meu companheiro nesta jornada Maicon Sartori Hespanha, por todo amor e dedicação nos dias felizes e difíceis.

Agradeço de coração a todos os professores que passaram ao longo da minha caminhada até aqui. A inspiração e a certeza de que estou no caminho certo vieram de vocês.

Por último, mas não menos importante, agradeço à minha família. Meus pais Celso Ademilson Vignoto e Maria Rosa Paz Barateiro Vignoto pelo privilégio que me deram de fazer uma graduação e um mestrado com 100% de dedicação, por trabalharem duro a vida toda para que um dia eu chegasse até aqui e pudesse ir além. Estendo a gratidão a todos os outros familiares que sempre torceram muito por este dia.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Neste trabalho investigamos o modelo de gás de rede de Doniach em redes bipartidas, considerando a divisão do sistema em duas sub-redes interpenetrantes, através da aproximação de campo médio. O gás de rede de Doniach consiste num modelo estatístico mapeável num modelo de Ising de spin-1 com estados de sítio único altamente degenerados e a inclusão de interações dipolo-quadrupolo, além das interações usuais dipolo-dipolo, de campo cristalino e de efeito Zeeman, utilizando a nomenclatura do modelo análogo magnético. A sua formulação foi motivada visando o estudo de transições de fase em estruturas supramoleculares de fosfolípidios zwitteriônicos, em particular, para permitir a introdução de flutuações de densidade no sistema, não incorporada, até então, em propostas anteriores. Esta análise do modelo em redes bipartidas permitiu a investigação de fases alternadas, que passaram despercebidas na primeira análise do modelo na aproximação de campo médio, justamente por ter-se considerado apenas a presença de fases uniformes, isto é, sem a divisão do sistema em duas sub-redes distintas. No entanto, tais fases alternadas foram observadas para este modelo na aproximação de pares em redes bipartidas. Para complementar nossa análise, foi realizado um estudo comparativo entre resultados experimentais para o fosfolípido zwitteriônico dimiristoilfosfatidilcolina (DMPC) e os obtidos teoricamente pelo modelo na aproximação de campo médio.

Palavras-chave: Física estatística, transições de fase, fenômenos críticos (Física).

Abstract

In this work, we investigate the Doniach lattice gas (DLG) model, considering the division of the system into two interpenetrating sublattices, under the framework of the mean-field approximation. The Doniach lattice gas consists of a statistic model mappable on a spin-1 Ising model with highly degenerate single-site states and the inclusion of dipole-quadrupole interactions, besides the usual dipole-dipole, crystal-field and Zeeman-effect interactions, using the nomenclature of the analogous magnetic model. Its formulation was motivated aiming at the study of phase transitions in supramolecular structures of zwitterionic phospholipids, in particular, to allow the introduction of density fluctuations in the system, not considered so far in previous proposals. This analysis of the model on bipartite lattices allowed the investigation of staggered phases, which were overlooked in the first analysis of the model in the mean-field approach, precisely because it was only assumed the presence of uniform phases, i.e., without splitting the system into two distinct sublattices. However, such staggered phases were observed for this model in the pair approximation on bipartite lattices. To complement our analysis, a comparative study was carried out between experimental results for the zwitterionic phospholipid dimiristoylphosphatidylcholine (DMPC) and those theoretically obtained by the model in the mean-field approach.

Keywords: Statistical physics, phase transitions, critical phenomena (Physics).

Sumário

Agradecimentos

Resumo

Abstract

1	Introdução	10
1.1	Membranas celulares e moléculas anfífilas	10
1.2	Monocamadas de Langmuir e transições de fases	13
2	Modelo teórico	20
2.1	Modelo de Doniach	20
2.2	Modelo de gás de rede de Doniach (DLG)	24
2.3	Modelo DLG na aproximação de campo médio	29
3	Análise e resultados	34
3.1	Modelos de spin 1/2 assintóticos	35
3.2	Transições de primeira ordem	35
3.3	Transição de segunda ordem LE-Stg	37
3.4	Teoria versus experimentos	38
3.5	Comparação com dados experimentais do DMPC	39
3.6	Outros resultados do modelo	45
4	Considerações finais	53
	Referências	54
	Apêndice A: Análise dos modelos assintóticos	60
	Apêndice B: Pontos críticos e a linha crítica LE-Stg	64

1

Introdução

1.1 Membranas celulares e moléculas anfifílicas

Quando estudamos substâncias, uma das principais classificações que podemos fazer é quanto a sua solubilidade em água, considerada como solvente universal. Em uma descrição bem simplificada, quando tentamos dissolver uma substância (soluto) na água líquida (solvente) e o soluto não se ioniza, temos uma competição de interações atrativas entre as próprias moléculas de água e entre as moléculas de água com as moléculas do soluto, dita interação dipolar.

Chamamos uma substância de hidrofílica quando esta apresenta uma grande afinidade com a água. Isso ocorre quando a substância é fortemente polar e as moléculas de água tendem a se rearranjar ao redor desta, minimizando assim a competição entre as interações dipolares e as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água. Em contrapartida, substâncias ditas hidrofóbicas, que não apresentam afinidade com a água, como por exemplo óleos e parafinas, são substâncias não suficientemente polares, de forma que a interação entre as moléculas de água seja forte o bastante para expulsar a substância e separá-la em uma fase distinta [1, 2].

As moléculas ditas anfifílicas apresentam ambas características descritas acima na mesma molécula. Essas moléculas são compostas, em geral, por um grupo funcional polar, como uma carboxila, junto a uma cadeia hidrocarbônica apolar. A competição entre as duas partes, hidrofílica e hidrofóbica, pode gerar alguns comportamentos coletivos quando estas estão inseridas em algum solvente, permitindo a formação de estruturas supramoleculares com diferentes graus de simetria, podendo ser estáveis ou metaestáveis. Elas podem se formar no interior do meio solvente inserido ou em sua interface com algum outro meio, como é o caso de filmes finos formados na interface água-ar.

As diferentes estruturas, esboçadas na Figura 1.1, se formam dependendo da característica das moléculas, como por exemplo o tamanho das partes hidrofílicas e hidrofóbicas e a proporção entre elas, como também dependem de como estas moléculas interagem com o solvente ou com outros tipos de moléculas que podem estar presentes. Entre outros fatores temos a influência da concentração de lipídios, do pH (acidez), e da possibilidade das cabeças polares sofrerem dissociação iônica, implicando também dependência da força iônica [3–5].

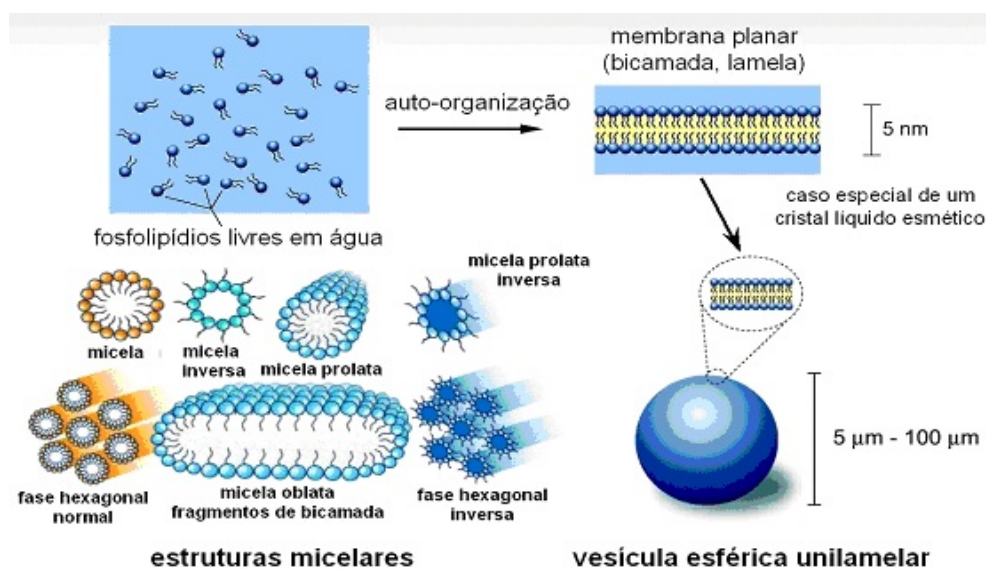


Figura 1.1: Representação esquemática de algumas estruturas supramoleculares formadas por moléculas anfífilas em solução aquosa.

Um exemplo notório de estrutura supramolecular são as membranas celulares, definidas em uma primeira aproximação como uma estrutura auto-organizada de bicamadas semifluidas formadas por moléculas anfífilas quando imersas num meio aquoso. A representação genérica de uma membrana celular define o “modelo do mosaico fluido” [6], esboçado na Figura 1.2. Neste modelo temos uma bicamada composta por diferentes moléculas anfífilas na qual diversos tipos de proteínas são inseridas. A função das proteínas é realizar o transporte ativo de substâncias entre os meios externo e interno da célula.

Em membranas celulares animais as moléculas anfífilas que fazem parte da sua composição em maior abundância são os fosfolipídios* (FLs) e em membranas celulares vegetais os galactolipídios, que se comportam de maneira análoga aos fosfolipídios†.

*Vale ressaltar que além dos fosfolipídios encontramos também glicolipídios e colesterol fazendo parte da composição de membranas celulares animais.

†Neste trabalho o foco serão os fosfolipídios.

Os fosfolipídios (Figura 1.3) são moléculas compostas por uma cabeça polar (hidrofílica) e uma cauda apolar (hidrofóbica) formada por duas cadeias hidrocarbônicas com comprimento geralmente entre 16 e 24 carbonos.

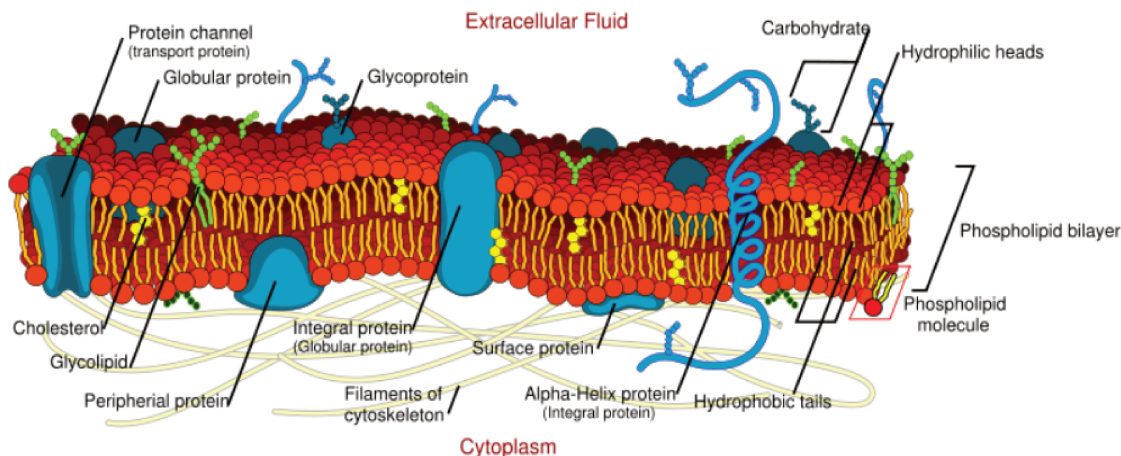


Figura 1.2: Representação da secção transversal esquemática de uma membrana celular biológica segundo o modelo de mosaico fluido com os seus componentes.

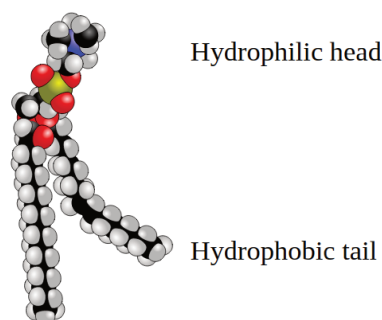


Figura 1.3: Representação esquemática de um fosfolipídio com a identificação de suas duas partes principais, a cabeça polar (hidrofílica) e as caudas hidrocarbônicas apolares (hidrofóbicas).

Em um sistema como das membranas biológicas, as caudas, que possuem uma baixa polaridade, possuem uma interação entre elas mais forte que a sua interação com as moléculas de água, fazendo assim com que a interação cauda-água seja repulsiva. Desta maneira, as caudas tendem a se organizar voltadas umas às outras, interagindo somente entre si e preenchendo a parte interior da membrana. Em contraponto, as cabeças polares sofrem uma interação atrativa com a água, de forma a se organizarem nas interfaces extracelular e intracelular da bicamada, exteriormente à membrana. A pequena região formada pelas caudas, que é da ordem de nanômetros, é suficiente para impedir a passagem livre de substâncias. Dentre os fosfolipídios que aparecem na composição da membrana

celular animal, em maior quantidade temos as fosfatidilcolinas, que possuem duas cadeias hidrocarbônicas ligadas a uma cabeça polar do tipo colina.

1.2 Monocamadas de Langmuir e transições de fases

Os estudos sobre monocamadas é bastante antigo. Os primeiros relatos da formação de finas películas formadas por óleos em água parada remontam a 2000 a.C., na antiga Babilônia [7–9]. Entretanto, no final do século XIX, a cientista ítalo-germânica autodidata Agnes Pockels observou em sua cozinha que podia controlar o tamanho de uma mancha de óleo, formada em uma pia cheia de água, com a utilização de um bastão. O seu mecanismo de medir a força lateral com que a mancha empurrava o bastão é o precursor das balanças de tensão superficial. Durante dez anos ela realizou experimentos medindo e catalogando a resposta de diferentes óleos, notando que uma pequena quantidade de óleo, quando comprimida, sofria variação abrupta de compressibilidade, indicando a ocorrência de transições internas de estado no filme de óleo. Naquela época, por ser mulher e dona de casa, e ainda não possuir credenciais científicas, ela não pode publicar suas descobertas. Entretanto, ela soube que Lord Rayleigh estava realizando experiências semelhantes a sua, e assim, escreveu-lhe uma carta informando suas descobertas. Através de Lord Rayleigh e apesar de todas as implicações sociais, Pockels teve sua carta publicada na prestigiada *Nature* [10].

Lord Rayleigh repetiu os experimentos relatados por Pockels e notou que a razão para ocorrer mudanças abruptas na compressibilidade era que o filme de óleo se organizava em uma camada compacta monomolecular na superfície da água. No início do século XX, o cientista Irvin Langmuir, inspirado por esses trabalhos anteriores, apresentou uma descrição avançada sobre os fenômenos de absorção e sua relação com a tensão superficial dos líquidos [11]. Katharine Burr Blodgett, primeira mulher a concluir em 1926 o doutorado [12] na universidade de Cambridge, Massachusetts, trabalhou com Langmuir e deu continuidade aos estudos de monocamadas, melhorando equipamentos e realizando as primeiras decomposições sucessivas de monocamadas sobre vidro, técnica esta que permitiu a fabricação dos primeiros vidros antirreflexo.

As monocamadas de Langmuir são filmes monomoleculares formados nas superfícies de líquidos. Elas são mais comumente formadas na interface água-ar por moléculas anfífilas, que se auto-organizam de forma que as cabeças polares (hidrofílicas)

interagem com o meio aquoso, enquanto as caudas hidrofóbicas ficam voltadas para a interface com o ar [13]. Em 1925 foram apresentados na literatura os primeiros indícios de que as células biológicas eram delimitadas por uma bicamada fosfolipídica [14]. Neste trabalho foi realizada a extração das frações lipídicas de glóbulos vermelhos, tanto de sangue humano quanto de diferentes animais, e espalhadas na forma de uma monocamada de Langmuir. Em praticamente todas as amostras, a área da monocamada formada apresentava o dobro da área total estimada para as células.

Quando comprimimos isotermicamente monocamadas de Langmuir, conforme mostra a parte superior da Figura 1.4, observamos que, para uma pressão superficial (de coexistência) específica dependente da temperatura e da substância anfifílica em análise, podem haver variações bruscas de área por molécula na monocamada, associadas a transições de fase [13, 15]. A parte inferior da Figura 1.4 apresenta as transições propostas teoricamente e mais frequentemente observadas experimentalmente, através de uma curva isoterma típica (abaixo da temperatura crítica). Em geral, são observadas duas transições, comumente chamadas gás-líquido expandido (G-LE) e líquido expandido-líquido condensado (LE-LC), em analogia com as transições gás-líquido em fluidos simples tridimensionais. Quando comprimido ainda mais o filme, propõe-se a existência de uma transição de fase de segunda ordem, líquido condensado-sólido (LC-S), que não será considerada neste projeto. A pressões superficiais altas o suficiente, é provocada a expansão para a terceira dimensão e, eventualmente, a ruptura da monocamada, que não está incluída na Figura 1.4.

Após anos de controvérsia a respeito da natureza das transições G-LE e, principalmente, LE-LC [16–19], reconhece-se atualmente que elas seriam de fato descontínuas, ou seja, de primeira ordem [13, 15]. A discussão acerca da ordem da transição se dá devido à dificuldade experimental e de sua repetibilidade e reprodutibilidade. A maior parte dos resultados experimentais presentes na literatura [20], como mostra a Figura 1.5, apresentam na região de coexistência LE-LC a ausência de platôs perfeitamente horizontais, que seriam característicos de transições de primeira ordem.

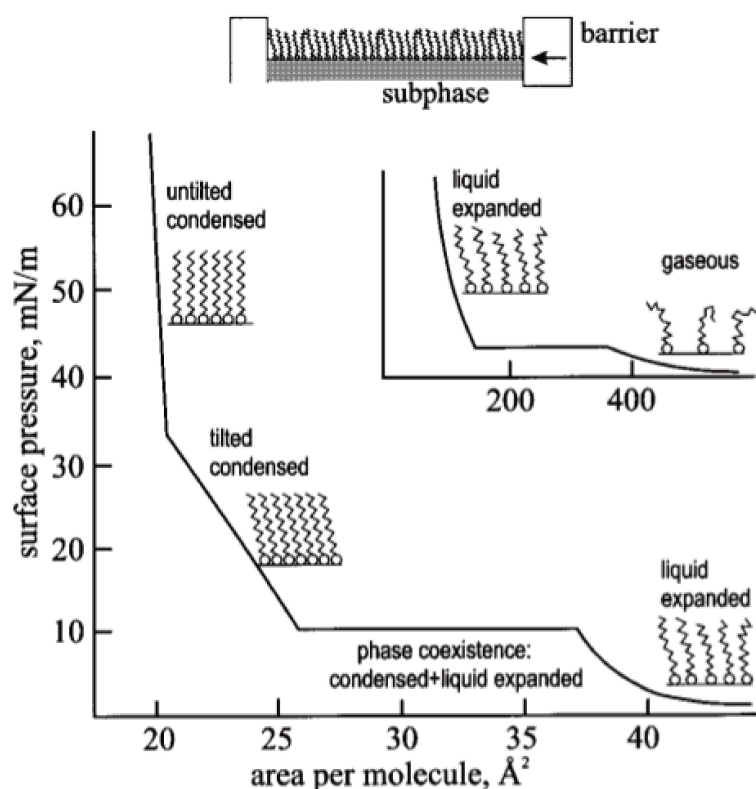


Figura 1.4: Na parte superior, temos uma representação esquemática de uma monocamada de Langmuir na interface ar-água sendo comprimida por uma barreira móvel. Na parte inferior, temos propostas qualitativas de uma isoterma típica de pressão superficial $\Pi \times a$ (área por molécula) para uma monocamada anfifílica abaixo de sua temperatura crítica. Para áreas por molécula menores, observam-se as fases *tilted condensed* e *untilted condensed*, também denominadas, respectivamente, de fase líquida condensada (LC) e sólida (S). Para áreas por molécula maiores, observamos as fases líquida expandida (LE) e gasosa (G). Imagem extraída da Ref. [13].

Durante o período de debate sobre a ordem das transições, com o auge das discussões entre as décadas de 80 e 90, diferentes propostas envolvendo modelos de spin-1 apareceram na literatura [21–26], na tentativa de explicar as isotermas experimentais que não possuíam características de primeira ordem. Nesses modelos as transições de fases são previstas como sendo de segunda ordem (Figura 1.6), e muitos deles tratam as transições como um problema de ordem global do sistema e não relacionadas com a mudança de conformação das caudas hidrocarbônicas.

A partir da segunda metade dos anos 80 e até recentemente, experimentos realizados com maior cautela passaram a evidenciar que as transições de fase de fato seriam de primeira ordem (Figura 1.7). As divergências dos resultados poderiam ser atribuídas aos métodos experimentais utilizados. A ausência de características de transições de primeira

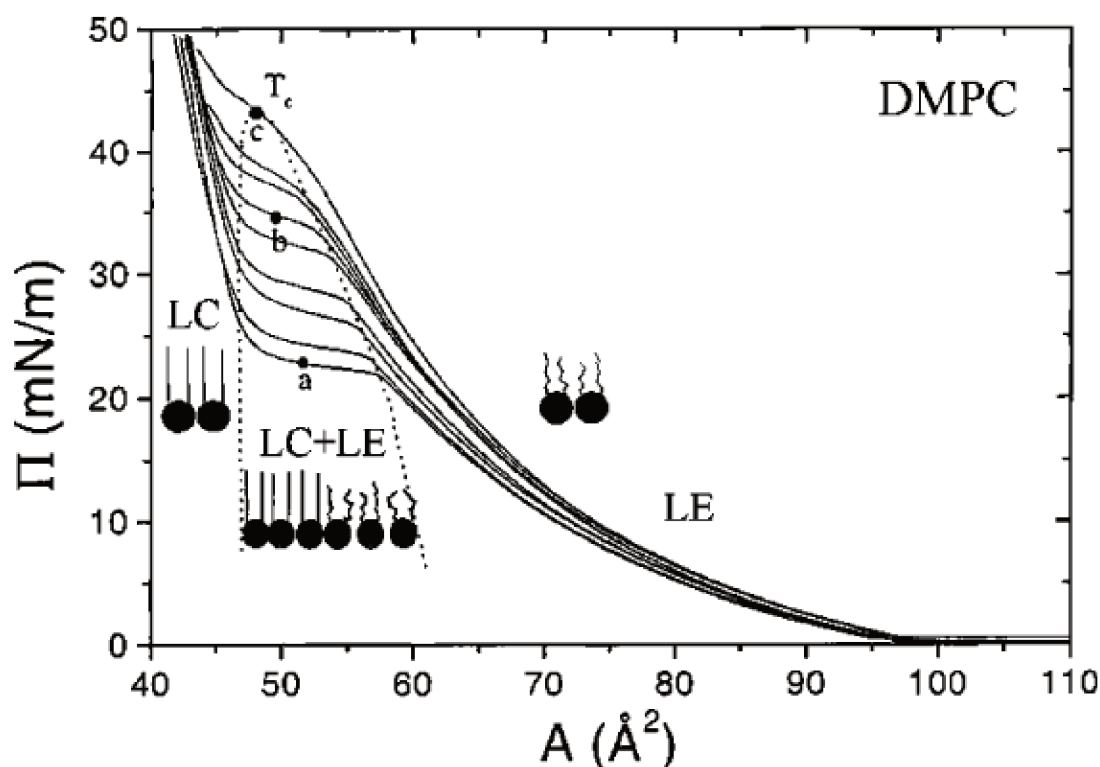


Figura 1.5: Isotermas experimentais de pressão lateral $\times$ área por molécula para monocamadas de Langmuir formadas por DMPC (dimiristoilfosfatidilcolina). As isotermas compreendem um intervalo de 12°C a 20°C, associadas respectivamente às curvas que passam pelos pontos (a) e (c). As isotermas intermediárias foram obtidas em intervalos regulares de 1°C. A região de coexistência termina em um ponto crítico (ponto c), associado à temperatura crítica T_c . Em cada região do diagrama de coexistência apresenta-se uma representação esquemática do estado dos FLs na interface. Imagem extraída da Ref. [20].

ordem seriam devido à presença de impurezas no sistema, às condições de estabilidade do filme, e principalmente à velocidade de compressão da monocamada, onde resultados mais precisos seriam obtidos com compressões mais lentas [16–18, 30]. Eventualmente, à medida que esses experimentos foram aparecendo na literatura, evidenciando as transições de fases como sendo de primeira ordem, as propostas de modelamento apresentadas anteriormente, visando sua aplicação a fosfolipídios, foram abandonadas.

Quando tratamos de sistemas de bicamadas imersos em solução aquosa, diferentemente das monocamadas, não possuímos o grau de liberdade de pressão lateral, uma vez que estas encontram-se completamente imersas na subfase aquosa e não na interface água-ar. As transições de fase em bicamadas ocorrem a uma temperatura fixa para cada tipo específico de fosfolipídio. Quando aquecemos o sistema partindo de temperaturas

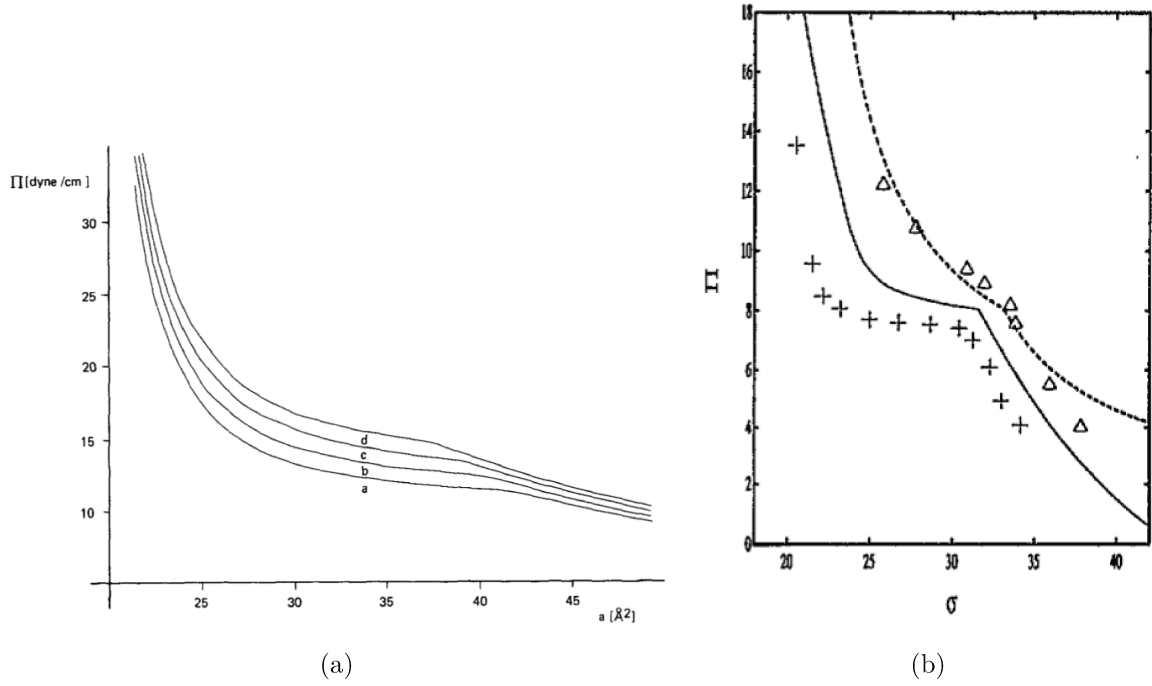


Figura 1.6: A Figura à esquerda, extraída da Ref. [21], mostra isotermas $\Pi \times a$, sendo Π a pressão superficial e a a área por molécula, obtidos utilizando a aproximação de Bragg-Williams, sendo a temperatura das curvas $T = 280\text{K}$ (a), 300K (b), 320K (c), 340K (d). A Figura à direita, extraída da Ref. [25], mostra isotermas de $\Pi \times \sigma$, sendo Π a pressão superficial e σ a área por molécula. Nela temos a comparação do resultado teórico obtido pelo método variacional de cluster (linha tracejada) com três resultados experimentais medidos para $T = 293,15\text{K}$: triângulos [27], símbolo de adição [28], linha contínua [29].

suficientemente baixas, tem-se em geral a passagem de um estado semelhante ao sólido, denominado sub-gel (L_c), para um estado gel (L'_β), esta transição pode ser denominada de subtransição. Desse estado gel, aumentando a temperatura, temos a transição de fase, chamada de pré-transição, para um estado intermediário denominado *ripple* (P'_β), com regiões alternadas de alta curvatura/caudas desordenadas e baixa curvatura/caudas ordenadas. Por fim, o sistema sofre uma transição de fase, chamada de transição principal, quando este passa do estado *ripple* para o estado fluido bidimensional (L_α). É válido ressaltar que a ausência de algumas transições e a ocorrência de diferentes fases estáveis e metaestáveis são características de cada fosfolípido em questão [31–33].

Uma das maneiras de estudar qualitativamente as transições de fases em bicamadas é por meio de analogias feitas com os arranjos de monocamadas. Dessa forma, é possível associar uma pressão lateral equivalente entre as bicamadas e as monocamadas, tratando a bicamada como um estado de pressão lateral específico da monocamada de uma mesma substância [34]. Com essa equivalência pode-se relacionar a transição de fase

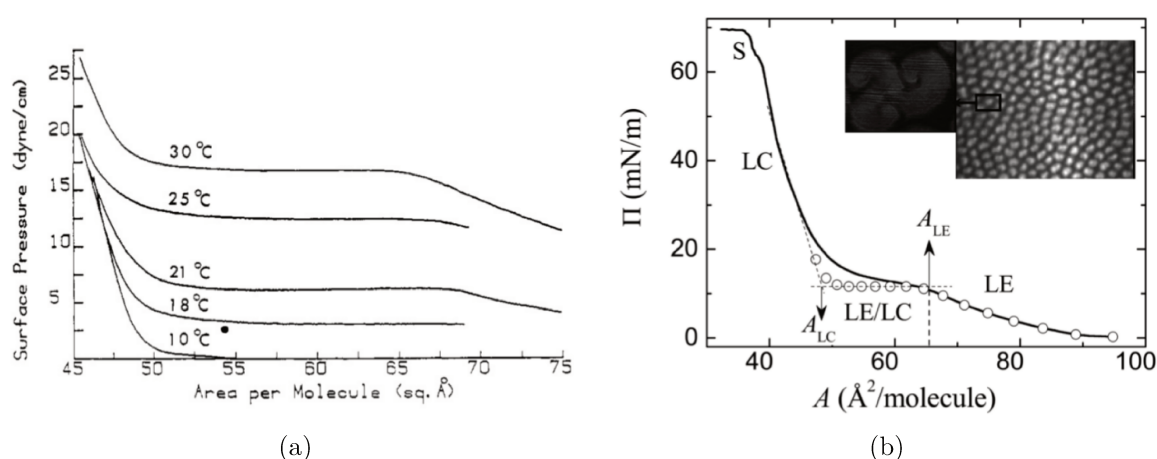


Figura 1.7: A Figura (a), extraída da Ref. [17], mostra as isotermas de pressão superficial por área por molécula de fosfolípidios da família DPPC em diferentes temperaturas. Os dados foram obtidos utilizando o método de compressão lenta e contínua. A Figura (b), adaptada da Ref. [18], mostra a isoterma de pressão superficial por área por molécula da monocamada de DPPC em $T = 25^\circ\text{C}$. A curva foi obtida pela compressão constante da barreira com uma velocidade de $10 \text{ cm}^2/\text{min}$. As diferentes fases são denotadas por LE (líquido-expandida), LC (líquido-condensada), e a região de coexistência das duas fases por LE/LC. Os círculos ($\circ$) correspondem a um único dado obtido nas condições de equilíbrio. Ampliação: Imagens de texturas na região de coexistência da monocamada em 25°C .

LC-LE em monocamadas de Langmuir com a transição principal em bicamadas, onde as cadeias hidrocarbônicas passam de uma configuração compacta ordenada (*all-trans*) a uma configuração desordenada altamente degenerada com maior entropia e maior área ocupada por fosfolípido. A representação desses dois estados em bicamadas chamados gel e fluido, respectivamente associados aos estados LC e LE em monocamadas, são representados na Figura 1.8.

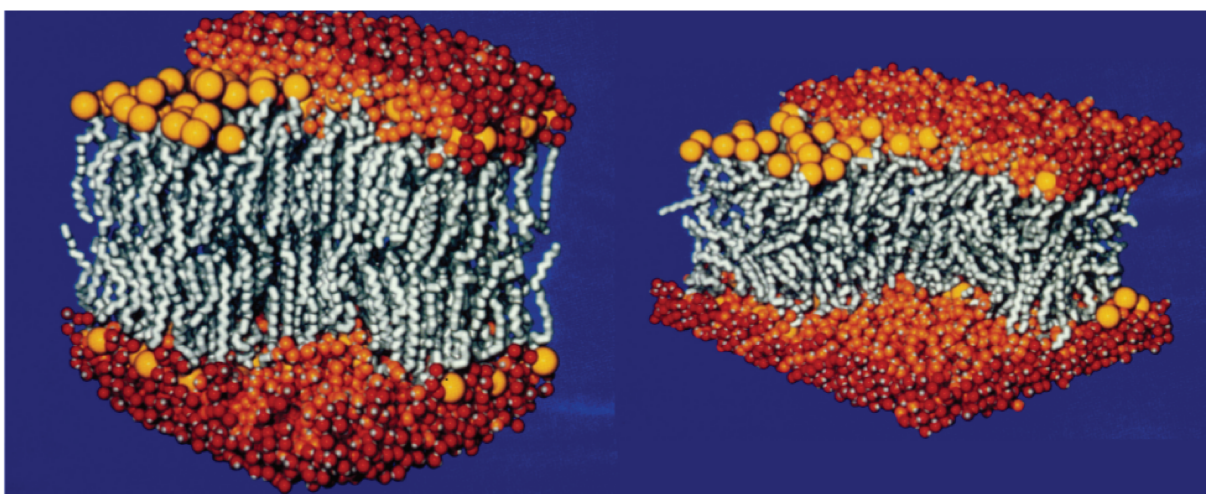


Figura 1.8: Resultados de simulação de dinâmica molecular de uma bicamada formada por 1-palmitoil-2-oleoil-sn-glicero-3-fosfatidilcolina (POPC), composto por uma cabeça do tipo PC e duas caudas distintas, sendo uma palmítica, saturada, composta por 16 carbonos e outra oléica, com 18 carbonos e uma insaturação (ligação dupla) entre o nono e o décimo carbonos. À esquerda temos a bicamada no estado gel e à direita no estado fluido. Note que a espessura da bicamada é maior no estado gel. Imagem extraída da Ref. [35].

2

Modelo teórico

Desde que as transições de fases de primeira ordem em monocamadas de fosfolipídios vêm sendo confirmadas por diversos experimentos na literatura, novas tentativas de modelar este problema foram apresentadas. Dentre as variadas propostas teóricas para a modelagem de transições de fase em fosfolipídios zwitteriônicos [36, 37], isto é, sem carga líquida na cabeça polar hidrofílica, encontra-se o trabalho pioneiro na área publicado em 1973 por Nagle [38]. Motivado por sistemas simples de bicamadas fosfolipídicas, onde considerava somente as interações presentes nas caudas hidrocarbônicas, Nagle apresentou uma descrição em detalhe sobre a entropia destas, atribuindo a transição principal nas bicamadas ao aumento desta entropia. A proposta de Nagle reduziu o problema estatístico a um modelo de dímeros que pode ser resolvido de forma exata para o caso de caudas de comprimento infinito.

2.1 Modelo de Doniach

Posteriormente, tivemos a proposta feita por Doniach [39], cujo problema é abordado como um modelo de ligas binárias, onde a entropia das caudas do estado desordenado é tratada através de um parâmetro de degenerescência ω fixo. O modelo de Doniach consiste então em um modelo de rede bidimensional com dois estados e interações entre primeiros vizinhos (Figura 2.1). Os estados considerados são: o estado ordenado com configuração estendida (*all-trans*) e lateralmente compacta e o estado desordenado, onde as ligações de carbono nas caudas podem apresentar diferentes formas, sendo essas possíveis diferentes rotações consideradas no modelo através do fator de degenerescência ω , que representa, assim, uma média sobre toda a densidade de estados excitados.

Pelo formalismo de ligas binárias com interações entre primeiros vizinhos, o hamiltoniano do sistema pode ser escrito em termos das variáveis de ocupação $\eta_i = 1$ para

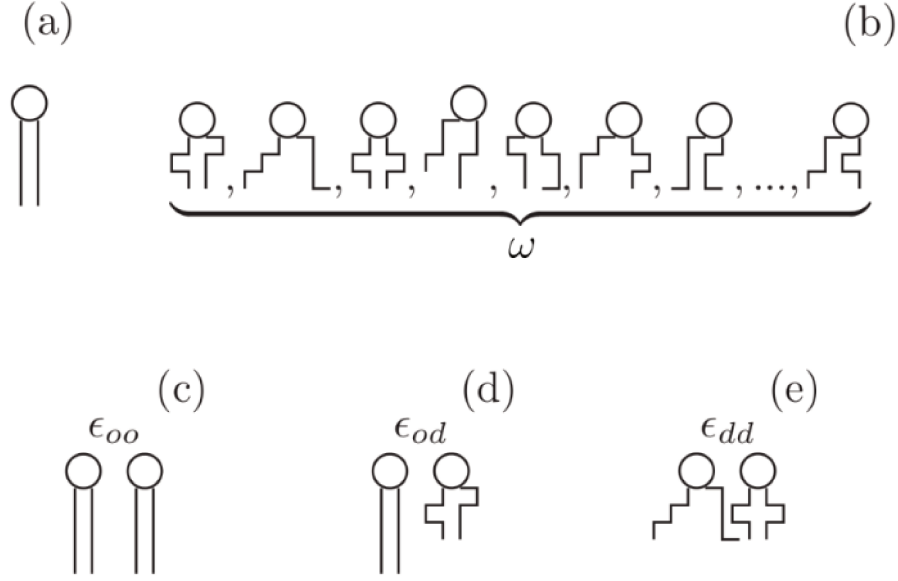


Figura 2.1: Representação esquemática dos estados considerados no modelo de Doniach: (a) FL no estado ordenado; (b) conjunto de estados desordenados com degenerescência ω . Energias de interação possíveis: (c) energia de interação ϵ_{oo} entre dois vizinhos em estados ordenados; (d) energia de interação ϵ_{od} entre dois vizinhos, um em estado ordenado e outro em estado desordenado; (e) energia de interação ϵ_{dd} entre dois vizinhos em estados desordenados. Figura extraída da Ref. [40].

o estado ordenado e $\eta_i = 0$ para o estado desordenado, onde i indica o sítio da rede,

$$\begin{aligned}
 -\mathcal{H} = & \sum_i [\epsilon_o \eta_i + \epsilon_d (1 - \eta_i)] + \sum_{(i,j)} \left\{ \epsilon_{oo} \eta_i \eta_j + \epsilon_{dd} (1 - \eta_i)(1 - \eta_j) + \right. \\
 & \left. + \epsilon_{od} [\eta_i (1 - \eta_j) + \eta_j (1 - \eta_i)] \right\}.
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

O primeiro somatório é realizado sobre o número total de sítios $N_t = N_o + N_d$, que neste caso coincide com o número total de lipídios, e o segundo somatório é realizado sobre todos os pares distintos de primeiros vizinhos. A quantidade de cada tipo de lipídio, com caudas ordenadas ou desordenadas, pode ser expressa respectivamente por

$$N_o = \sum_i \eta_i, \quad N_d = \sum_i (1 - \eta_i). \tag{2.2}$$

Realizando a transformação para a variável de spin

$$\eta_i = \frac{1}{2}(1 + s_i), \tag{2.3}$$

no hamiltoniano (2.1), podemos reescrevê-lo, a menos de uma constante, como

$$-\mathcal{H} = J \sum_{(i,j)} s_i s_j + H' \sum_i s_i, \quad s_i = \pm 1, \quad (2.4)$$

com os parâmetros

$$J = \frac{1}{4}(\epsilon_{dd} - 2\epsilon_{od} + \epsilon_{oo}), \quad H' = \frac{1}{4}(2\epsilon_o - 2\epsilon_d + \epsilon_{dd} - \epsilon_{oo}). \quad (2.5)$$

A função de partição pode ser escrita no *ensemble* canônico

$$Z(T, A_t, N_t) = \text{Tr } \omega^{N_d} e^{-\beta \mathcal{H}} = \exp[-\beta F(T, A_t, N_t)], \quad (2.6)$$

onde $\beta \equiv 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann, e $F(T, A_t, N_t)$ é a energia livre de Helmholtz. A área total do sistema é dada por $A_t = a_o N_o + a_d N_d$, onde é associado de forma arbitrária uma área mínima a_o ocupada por cada lipídio no estado ordenado e uma área fixa a_d para o estado desordenado. No *ensemble* canônico, o traço da função de partição deve ser realizado com o vínculo de A_t constante, o que torna o cálculo não-trivial, uma vez que A_t possui uma ligação direta com a quantidade N_d de lipídios desordenados da rede. Assim, é mais conveniente utilizar o *ensemble* das pressões, onde o vínculo passa a ser de pressão lateral constante. Então, sendo o número de sítios no estado desordenado expresso em termos da variável de spin,

$$N_d = \frac{1}{2} \sum_i (1 - s_i), \quad (2.7)$$

podemos incorporar o fator ω dentro do hamiltoniano (2.4), de forma que este se acopla ao termo linear nos $\{s_i\}$, obtendo assim um campo efetivo H'' dependente da temperatura,

$$-\mathcal{H}'' = J \sum_{(i,j)} s_i s_j + H''(T) \sum_i s_i = J \sum_{(i,j)} s_i s_j + \left(H' - \frac{1}{2\beta} \ln \omega \right) \sum_i s_i. \quad (2.8)$$

Para trabalhar no *ensemble* das pressões, realizamos a transformada de Legendre da energia livre de Helmholtz para a energia livre de Gibbs,

$$G(T, \Pi, N_t) = F[T, A_t(T, \Pi, N_t), N_t] + \Pi A_t(T, \Pi, N_t). \quad (2.9)$$

Assim, a função de partição no *ensemble* de Gibbs é dada por

$$Y(T, \Pi, N_t) = \exp[-\beta G(T, \Pi, N_t)] = \text{Tr} \exp \{ -\beta [\mathcal{H}'''(s_i) + \Pi A_t] \}. \quad (2.10)$$

Substituindo a expressão da área total em termos da variável de spin,

$$A_t = a_o N_o + a_d N_d = \frac{a_o}{2} \sum_i (1 + s_i) + \frac{a_d}{2} \sum_i (1 - s_i), \quad (2.11)$$

e ignorando o termo constante, chegamos a um hamiltoniano efetivo do tipo Ising com um campo efetivo $\tilde{H}(\Pi, T)$ dependente da pressão lateral e da temperatura,

$$-\mathcal{H}''' = J \sum_{(i,j)} s_i s_j + \tilde{H}(\Pi, T) \sum_i s_i = J \sum_{(i,j)} s_i s_j + \left[H' - \frac{1}{2\beta} \ln \omega + \frac{\Pi}{2} (a_o - a_d) \right] \sum_i s_i. \quad (2.12)$$

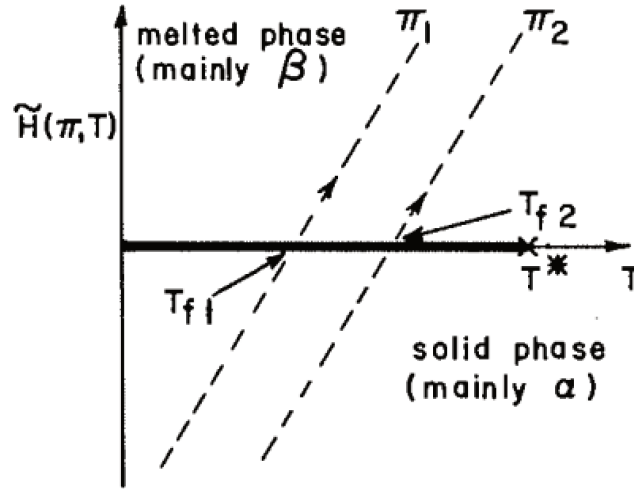


Figura 2.2: Diagrama de fases de campo efetivo $\tilde{H}$ por temperatura T do modelo de Doniach mapeado no modelo de Ising ferromagnético bidimensional de spin 1/2. As quantidades Π_1 e Π_2 estão associadas às linhas isobáricas, que cruzam a linha de transição de primeira ordem nas temperaturas T_{f1} e T_{f2} , respectivamente. A temperatura crítica T^* indica o final da linha de transição de fase de primeira ordem e está associada a uma pressão crítica Π^* (não indicada). Figura extraída da Ref. [39].

O diagrama de fases para este modelo (Figura 2.2) é idêntico ao do modelo de Ising ferromagnético bidimensional de spin 1/2, exibindo uma transição de primeira ordem entre as fases de lipídios com caudas ordenadas e caudas desordenadas ao cruzar a linha de campo nulo $\tilde{H} = 0$. Assim, para uma dada pressão Π_1 , temos uma temperatura

$T_1 = T_{f1}$ associada a campo efetivo nulo $\tilde{H}(\Pi_1, T_1 = T_{f1}) = 0$, que pode ser obtida a partir da solução exata de Onsager do modelo de Ising bidimensional [41–45].

Apesar do modelo de Doniach apresentar um comportamento semelhante ao de monocamadas que queremos descrever, este ainda possui várias limitações. O modelo não descreve de forma independente as flutuações nos parâmetros de ordem, uma vez que estes dependem diretamente da variação da área total e, conseqüentemente, das áreas a_o e a_d atribuídas arbitrariamente para cada configuração lipídica. Mesmo que a área por lipídio no estado ordenado seja quase constante experimentalmente, a área média por lipídio no estado desordenado tende a variar bastante com a temperatura. Ainda, o modelo não permite a descrição da transição G-LE. Para suprir estas limitações foi introduzido na literatura o modelo de gás de rede de Doniach (DLG) [40], que será apresentado na próxima seção.

2.2 Modelo de gás de rede de Doniach (DLG)

O modelo de gás de rede de Doniach (ou *Doniach Lattice Gas*: DLG), recentemente introduzido na literatura [40], representa uma generalização do modelo de Doniach [39] de dois estados de spin $s_i = \pm 1$. Nesta generalização se introduz mais um estado no modelo, ou seja, além do estado $+1$, representando o estado ordenado (com as caudas hidrocarbônicas dos lipídios estendidas), e do estado -1 , representando o estado desordenado (com as caudas hidrocarbônicas dos lipídios apresentando torções), temos um estado de spin adicional 0 que representa a introdução de sítios vacantes/vazios, ou melhor dizendo, de acordo com a nossa motivação, ocupado por uma molécula de água ao invés de uma molécula lipídica.

Tanto no modelo de Doniach quanto no modelo DLG, o estado ordenado é descrito por um singleto que representa um estado único das caudas hidrocarbônicas em uma configuração estendida (*all-trans*), e o estado desordenado é descrito por um multipletto de degenerescência $\omega \gg 1$, que representa uma média sobre toda a densidade de estados excitados, ou seja, sobre todas as possíveis configurações (torções) que as cadeias hidrocarbônicas podem assumir, conforme esboçado na Figura 2.3.

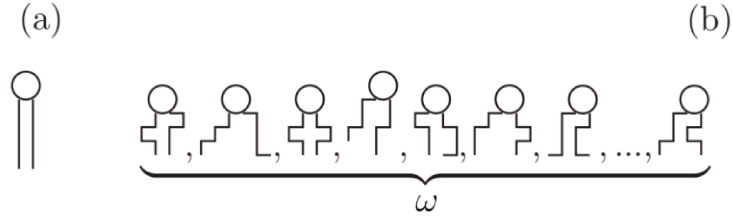


Figura 2.3: Representação dos estados que a molécula lipídica pode assumir: (a) estado ordenado (*all trans*) de cauda estendida; (b) conjunto de lipídios no estado desordenado com degenerescência $\omega \gg 1$. Figura extraída da Ref. [40].

Uma das principais diferenças entre o modelo de Doniach e o modelo DLG está em como a área total da rede é tratada. No modelo de Doniach a área total da rede varia de acordo com a quantidade de lipídios ordenados e desordenados, uma vez que a estes são atribuídas de forma arbitrária áreas de ocupação distintas e independentes. O modelo DLG, em contrapartida, mantém a área total da rede fixa, com os sítios possuindo uma mesma área fixa a_0 determinada por um parâmetro de rede. Desta forma, o modelo DLG introduz flutuações de densidade no sistema que não estão presentes no modelo de Doniach, sendo esta densidade controlada pela quantidade de sítios vacantes presentes em toda rede, ou também dizendo, pela quantidade de sítios ocupados por lipídios. A comparação entre os dois modelos é apresentada na Figura 2.4.

O hamiltoniano de ocupação para o modelo DLG é dado por [1]:

$$\begin{aligned}
 -\mathcal{H} = & \sum_{(i,j)} \left\{ \frac{2\epsilon_w}{z} [(1 - \Delta_i) + (1 - \Delta_j)] + \frac{2\epsilon_d}{z} [\Delta_i(1 - \delta_i) + \Delta_j(1 - \delta_j)] + \frac{2\epsilon_o}{z} (\Delta_i\delta_i + \Delta_j\delta_j) \right\} \\
 & + \sum_{(i,j)} \{ \epsilon_{ww}(1 - \Delta_i)(1 - \Delta_j) + \epsilon_{wd} [\Delta_i(1 - \Delta_j)(1 - \delta_i) + \Delta_j(1 - \Delta_i)(1 - \delta_j)] \} \\
 & + \sum_{(i,j)} \{ \epsilon_{wo} [\Delta_j(1 - \Delta_i)\delta_j + \Delta_i(1 - \Delta_j)\delta_i] + \epsilon_{dd} \Delta_i\Delta_j(1 - \delta_i)(1 - \delta_j) \} \\
 & + \sum_{(i,j)} \{ \epsilon_{oo} \Delta_i\Delta_j\delta_i\delta_j + \epsilon_{od} \Delta_i\Delta_j [\delta_j(1 - \delta_i) + (1 - \delta_j)\delta_i] \}, \tag{2.13}
 \end{aligned}$$

onde temos agora duas variáveis de ocupação, descrevendo a presença ($\Delta_i = 1$) ou a ausência ($\Delta_i = 0$) de um fosfolipídio (FL) em um sítio i , e se este está no estado ordenado ($\delta_i = 1$) ou desordenado ($\delta_i = 0$). Ainda ϵ_x são referentes às energias de sítio único, ϵ_{xy} às energias de interações entre os primeiros vizinhos e z é a coordenação da rede, isto é, o número de sítios primeiros vizinhos.

Podemos trabalhar com apenas uma variável de spin 1, ao invés de duas va-

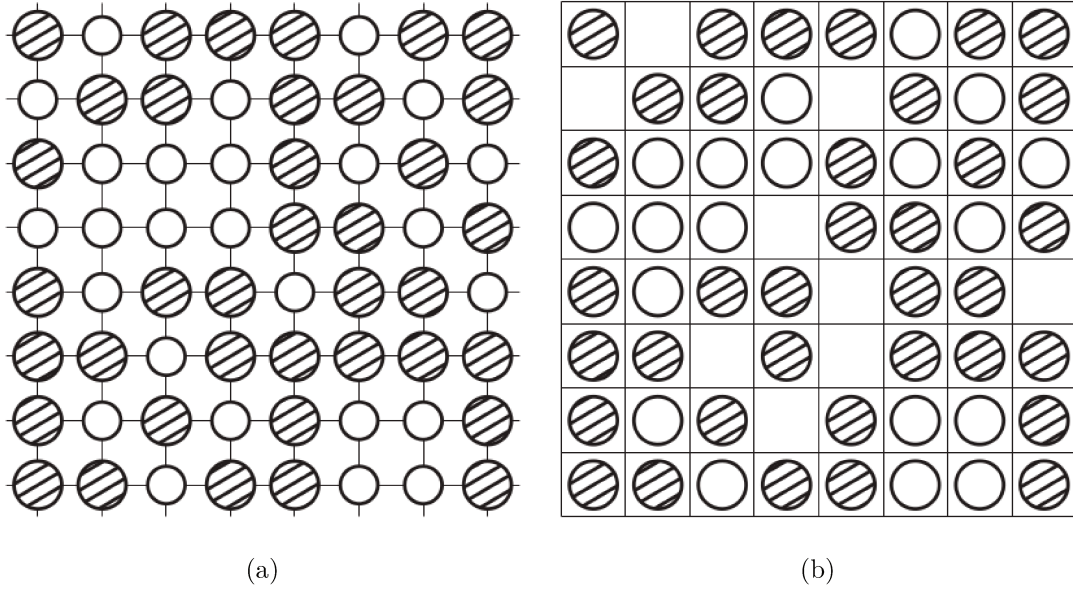


Figura 2.4: Para a coordenação da rede $z = 4$ (rede quadrada), comparação entre: (a) rede do modelo de Doniach; (b) rede do modelo DLG. Círculos brancos representam sítios com lipídios no estado ordenado, círculos hachurados representam sítios com lipídios no estado desordenado e sítios vazios, na Figura (b), representam sítios ocupados por moléculas de água. Figura extraída da Ref. [40].

riáveis de ocupação, realizando a seguinte transformação no hamiltoniano:

$$\Delta_i = s_i^2, \quad \delta_i = \frac{1}{2}(1 + s_i), \quad (2.14)$$

sendo agora $s_i = -1, 0, 1$. Realizando a substituição na expressão (2.13), obtemos o hamiltoniano do tipo BEG [46] estendido com um parâmetro de interação de dipolo-quadrupolo [47–51] L da forma $s_i^2 s_j + s_j^2 s_i$:

$$-\mathcal{H} = E_0 + J \sum_{(i,j)} s_i s_j + K \sum_{(i,j)} s_i^2 s_j^2 + \frac{L}{2} \sum_{(i,j)} s_i s_j (s_i + s_j) - D \sum_i s_i^2 + H \sum_i s_i, \quad (2.15)$$

onde os parâmetros do hamiltoniano são dados por

$$E_0 = N_t \left(\frac{z}{2} \epsilon_{ww} + \epsilon_w \right), \quad (2.16)$$

$$J = \frac{1}{4} (\epsilon_{dd} + \epsilon_{oo} - 2\epsilon_{od}), \quad (2.17)$$

$$K = \frac{1}{4} [\epsilon_{dd} + \epsilon_{oo} + 2\epsilon_{od} - 4(\epsilon_{wd} + \epsilon_{wo} - \epsilon_{ww})], \quad (2.18)$$

$$L = \frac{1}{2} (\epsilon_{oo} - \epsilon_{dd} + 2\epsilon_{wd} - 2\epsilon_{wo}), \quad (2.19)$$

$$D = \frac{1}{2} [2\epsilon_w - \epsilon_d - \epsilon_o + z(2\epsilon_{ww} - \epsilon_{wd} - \epsilon_{wo})], \quad (2.20)$$

$$H = \frac{1}{2} [\epsilon_o - \epsilon_d + z(\epsilon_{wo} - \epsilon_{wd})]. \quad (2.21)$$

O efeito dos parâmetros do hamiltoniano do modelo BEG [46] estendido podem ser compreendidos individualmente da seguinte maneira: o parâmetro de acoplamento bilinear $J > 0$, associado às interações de dipolo-dipolo, favorece que os sítios sejam ocupados, a baixas temperaturas, com pares de spins vizinhos alinhados com a mesma configuração, ou seja, que os spins sejam todos $s_i = +1$ ou $s_i = -1$; o termo biquadrático $K > 0$, associado às interações de quadrupolo-quadrupolo, favorece que os sítios estejam ocupados por spins não-nulos, independentemente das suas configurações $s_i = +1$ ou $s_i = -1$; o termo cúbico $L > 0$, associado às interações de dipolo-quadrupolo, favorece o estado em que os spins são $s_i = +1$. O parâmetro D é um campo cristalino e H o campo externo acoplado (efeito Zeeman).

Como dito anteriormente, a área total do modelo é fixa e dada por $A_t = a_0 N$, sendo $N = N_{lip} + N_w$ o número total de sítios da rede, com N_w sendo o número de sítios vacantes e $N_{lip} = N_o + N_d$ o número total de lipídios, dado pela soma dos números de lipídios com caudas ordenadas (N_o) e com caudas desordenadas (N_d). Uma vez que o número total de lipídios varia dentro da rede, é interessante utilizar o formalismo do *ensemble* grande-canônico. A função de partição grande-canônica é dada por:

$$\Xi(T, A_t, H, \mu_{lip}, \mu_w) = \text{Tr } \omega^{N_d} \exp [-\beta (\mathcal{H} - \mu_{lip} N_{lip} - \mu_w N_w)] = \text{Tr } \omega^{N_d} \exp (-\beta \tilde{\mathcal{H}}), \quad (2.22)$$

onde ω é a degenerescência do estado desordenado e

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H} - \mu_{lip} N_{lip} - \mu_w N_w. \quad (2.23)$$

Podemos expressar as quantidades N_d , N_{lip} e N_w da seguinte forma:

$$N_d = \frac{1}{2} \sum_i s_i(s_i - 1), \quad N_{\text{lip}} = \sum_i s_i^2, \quad N_w = \sum_i (1 - s_i^2). \quad (2.24)$$

Substituindo as últimas expressões (2.24) e o hamiltoniano (2.15) na equação (2.23), obtemos o hamiltoniano efetivo no formalismo grande-canônico:

$$-\tilde{\mathcal{H}} = E'_0 + J \sum_{(i,j)} s_i s_j + K \sum_{(i,j)} s_i^2 s_j^2 + \frac{L}{2} \sum_{(i,j)} s_i s_j (s_i + s_j) + \mu_{\text{eff}} \sum_i s_i^2 + H \sum_i s_i, \quad (2.25)$$

onde

$$E'_0 = N_t \left(\frac{z\epsilon_{ww}}{2} + \epsilon_w + \mu_w \right), \quad \mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{lip}} - \mu_w - D. \quad (2.26)$$

Vale ressaltar que o fator de degenerescência ω^{N_d} presente na expressão da função de partição grande-canônica pode também ser incorporado ao hamiltoniano, como efetuado para o modelo de Doniach, de forma que, para altas temperaturas, este contribua a uma maior desordem no sistema. Os parâmetros de ordem do sistema são escritos em termos dos momentos de dipolo e quadrupolo das variáveis de spin do sistema magnético associado,

$$m = \frac{1}{N} \sum_i \langle s_i \rangle = \frac{\langle M \rangle}{N}, \quad q = \frac{1}{N} \sum_i \langle s_i^2 \rangle = \frac{\langle N_{\text{lip}} \rangle}{N} = \frac{a_0}{a}, \quad a \equiv \frac{A_t}{\langle N_{\text{lip}} \rangle}, \quad (2.27)$$

onde $\langle \dots \rangle$ representa a média no *ensemble* grande-canônico e a_0 a área associada ao parâmetro de rede. Ainda, m representa a magnetização por sítio, associada à ordem ($m > 0$) e à desordem ($m < 0$) das caudas hidrocarbônicas dos lipídios, e q representa a densidade superficial adimensional, relacionada com a área média de ocupação a por lipídio. Dessa forma, os pares (m, q) que representam as configurações saturadas típicas das fases líquido condensada (LC), líquido expandida (LE) e gás (G) são, respectivamente, $(+1,1)$, $(-1,1)$ e $(0,0)$. Obviamente efeitos do potencial químico ou da agitação térmica podem alterar estes valores saturados dos parâmetros de ordem. Por exemplo, a fase LE saturada $(-1,1)$ descrita acima deve ocorrer somente no limite assintótico $\mu \rightarrow \infty$, pois tipicamente a fase LE é menos densa do que a fase LC, $q_{\text{LE}} < q_{\text{LC}}$, podendo estar associada a densidades substancialmente menores do que o valor saturado $q = 1$ — verificar, por exemplo, o perfil da fase LE ao longo da linha de coexistência (transição de primeira ordem) LE-LC na Figura 3.3.

2.3 Modelo DLG na aproximação de campo médio

Para o problema estatístico formulado até aqui, podemos encontrar uma solução aproximada utilizando a abordagem de campo médio. Nesta aproximação, ao invés de considerar um sistema de spins com interações entre seus z primeiros vizinhos, consideramos um sistema em que todos os spins do sistema interagem entre si através de acoplamentos renormalizados, de forma a desprezar as flutuações das funções de correlação (aproximação de Bragg-Williams [52]), ou seja, considerando $\langle s_i s_j \rangle \approx \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$. Na prática, podemos efetuar as seguintes substituições nos termos do hamiltoniano efetivo envolvendo interações de pares de primeiros vizinhos,

$$J \sum_{(i,j)} s_i s_j \rightarrow \frac{Jz}{2N} \sum_{i,j} (\langle s_i \rangle s_j + s_i \langle s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle) = Jmz \sum_i (s_i - \frac{1}{2}m), \quad (2.28)$$

$$K \sum_{(i,j)} s_i^2 s_j^2 \rightarrow \frac{Kz}{2N} \sum_{i,j} (\langle s_i^2 \rangle s_j^2 + s_i^2 \langle s_j^2 \rangle - \langle s_i^2 \rangle \langle s_j^2 \rangle) = Kqz \sum_i (s_i^2 - \frac{1}{2}q), \quad (2.29)$$

$$\frac{L}{2} \sum_{(i,j)} s_i s_j (s_i + s_j) \rightarrow \frac{Lz}{2N} \sum_{i,j} (\langle s_i \rangle s_j^2 + s_i \langle s_j^2 \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j^2 \rangle) = Lz \sum_i \frac{1}{2} (qs_i + ms_i^2 - mq), \quad (2.30)$$

onde utilizamos a invariância translacional dos parâmetros de ordem $m \equiv \langle s_i \rangle$, $q \equiv \langle s_i^2 \rangle$. Dessa maneira, a versão de campo médio do hamiltoniano efetivo (2.25) pode ser escrita como[‡]

$$\begin{aligned} -\beta \tilde{\mathcal{H}}_{\text{cm}} &= \frac{1}{2N} \sum_{i,j} \left[j (\langle s_i \rangle s_j + s_i \langle s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle) + k (\langle s_i^2 \rangle s_j^2 + s_i^2 \langle s_j^2 \rangle - \langle s_i^2 \rangle \langle s_j^2 \rangle) \right. \\ &\quad \left. + \ell (\langle s_i \rangle s_j^2 + s_i \langle s_j^2 \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j^2 \rangle) \right] + \sum_{i=1}^N \left[\left(h - \frac{1}{2} \ln \omega \right) s_i + \left(\mu + \frac{1}{2} \ln \omega \right) s_i^2 \right] \\ &= -\frac{1}{2} N (jm^2 + kq^2 + \ell mq) + \left(h - \frac{1}{2} \ln \omega + jm + \frac{1}{2} \ell q \right) \sum_{i=1}^N s_i \\ &\quad + \left(\mu + \frac{1}{2} \ln \omega + kq + \frac{1}{2} \ell m \right) \sum_{i=1}^N s_i^2, \end{aligned} \quad (2.31)$$

onde definimos os acoplamentos adimensionais,

$$j \equiv \beta Jz, \quad k \equiv \beta Kz, \quad \ell \equiv \beta Lz, \quad h \equiv \beta H, \quad \mu \equiv \beta \mu_{\text{eff}}. \quad (2.32)$$

[‡]Outra forma de se obter o potencial grande-canônico por sítio ψ e as equações de estado é através do método de ponto de sela aplicado à versão de longo alcance do modelo [1, 40, 53].

A função de partição grande-canônica para a versão de campo médio $\Xi(T, A = Na_0, h, \mu) \equiv \text{Tr } e^{-\beta \tilde{\mathcal{H}}_{\text{cm}}} = e^{-\beta \Psi} = e^{-N\beta\psi}$ e o potencial grande-canônico por sítio[§] $\psi \equiv \Psi/N$ são dados por

$$\begin{aligned} \Xi(T, Na_0, h, \mu) &= \exp \left[-\frac{1}{2}N(jm^2 + kq^2 + \ell mq) \right] \text{Tr} \prod_{i=1}^N \exp \left(\eta s_i + \theta s_i^2 \right) \\ &= \exp \left[-\frac{1}{2}N(jm^2 + kq^2 + \ell mq) \right] (1 + 2e^\theta \cosh \eta)^N, \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\beta\psi(h, \mu) = \frac{1}{2}(jm^2 + kq^2 + \ell mq) - \ln(1 + 2e^\theta \cosh \eta), \quad (2.34)$$

$$\eta \equiv h - \frac{1}{2} \ln \omega + jm + \frac{1}{2} \ell q, \quad (2.35)$$

$$\theta \equiv \mu + \frac{1}{2} \ln \omega + kq + \frac{1}{2} \ell m. \quad (2.36)$$

Por meio do potencial grande-canônico $\psi(h, \mu)$ podemos obter as equações de estado que definem os parâmetros de ordem termodinâmicos através de suas derivadas parciais apropriadas,

$$m(h, \mu) \equiv \langle s_i \rangle = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial h} \right)_\mu = - \left(\frac{\partial \beta\psi}{\partial h} \right)_\mu = \frac{2e^\theta \sinh \eta}{1 + 2e^\theta \cosh \eta} = \left(\coth \eta + \frac{1}{2}e^{-\theta} \text{csch } \eta \right)^{-1}, \quad (2.37)$$

$$q(h, \mu) \equiv \langle s_i^2 \rangle = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_h = - \left(\frac{\partial \beta\psi}{\partial \mu} \right)_h = \frac{2e^\theta \cosh \eta}{1 + 2e^\theta \cosh \eta} = \left(1 + \frac{1}{2}e^{-\theta} \text{sech } \eta \right)^{-1}. \quad (2.38)$$

Após algumas manipulações algébricas podemos expressar os campos termodinâmicos conjugados (h, μ) em termos dos parâmetros de ordem termodinâmicos (m, q) :

$$h(m, q) = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{q+m}{q-m} \right) - jm - \frac{1}{2} \ell q + \frac{1}{2} \ln \omega \quad \rightarrow \quad e^{2h} = \omega e^{-2jm - \ell q} \left(\frac{q+m}{q-m} \right), \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} \mu(m, q) &= \frac{1}{2} \ln(q+m) + \frac{1}{2} \ln(q-m) - \ln[2(1-q)] - kq - \frac{1}{2} \ell m - \frac{1}{2} \ln \omega \quad \rightarrow \\ e^{2\mu} &= e^{-2kq - \ell m} \left(\frac{q^2 - m^2}{4\omega(1-q)^2} \right). \end{aligned} \quad (2.40)$$

Efetuada a transformada de Legendre inversa para eliminar os campos (h, μ) e obter a

[§]Utilizando a relação de Euler, temos que o potencial grande-canônico por sítio $\psi \equiv \Psi/N$ se relaciona diretamente com a pressão lateral Π conjugada à área total $A = Na_0$ através de $\psi = -\Pi a_0$.

energia livre de Helmholtz adimensional por sítio $f(m, q)$, temos

$$\begin{aligned}
f(m, q) &\equiv \frac{1}{N} \beta F = \beta \psi [h(m, q), \mu(m, q)] + m h(m, q) + q \mu(m, q) \\
&= \frac{1}{2} (j m^2 + k q^2 + \ell m q) + \ln(1 - q) + m \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{q + m}{q - m} \right) - j m - \frac{1}{2} \ell q + \frac{1}{2} \ln \omega \right] \\
&\quad + q \left\{ \frac{1}{2} \ln(q + m) + \frac{1}{2} \ln(q - m) - \ln[2(1 - q)] - k q - \frac{1}{2} \ell m - \frac{1}{2} \ln \omega \right\} \\
&= -\frac{1}{2} (j m^2 + k q^2 + \ell m q) - \frac{1}{2} (q - m) \ln \omega + (1 - q) \ln(1 - q) \\
&\quad + \frac{1}{2} (q + m) \ln \left[\frac{1}{2} (q + m) \right] + \frac{1}{2} (q - m) \ln \left[\frac{1}{2} (q - m) \right].
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Podemos verificar que as condições de equilíbrio (2.39) e (2.40) são recuperadas de forma consistente na representação de Helmholtz,

$$h(m, q) = \left(\frac{\partial f}{\partial m} \right)_q = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{q + m}{q - m} \right) - j m - \frac{1}{2} \ell q + \frac{1}{2} \ln \omega, \tag{2.42}$$

$$\mu(m, q) = \left(\frac{\partial f}{\partial q} \right)_m = \frac{1}{2} \ln(q + m) + \frac{1}{2} \ln(q - m) - \ln[2(1 - q)] - k q - \frac{1}{2} \ell m - \frac{1}{2} \ln \omega. \tag{2.43}$$

Para as investigações posteriores que realizamos ao longo deste trabalho, haverá a necessidade de sub-dividirmos o sistema em duas sub-redes interpenetrantes a e b , de forma que o hamiltoniano efetivo (2.25) passa a ser escrito sob a forma

$$\begin{aligned}
-\tilde{\mathcal{H}} &= E'_0 + J \sum_{(i,j)} s_i^a s_j^b + K \sum_{(i,j)} s_i^{a2} s_j^{b2} + \frac{L}{2} \sum_{(i,j)} s_i^a s_j^b (s_i^a + s_j^b) \\
&\quad + \mu_{\text{eff}}^a \sum_i s_i^{a2} + \mu_{\text{eff}}^b \sum_i s_i^{b2} + H_a \sum_i s_i^a + H_b \sum_j s_j^b.
\end{aligned} \tag{2.44}$$

Na aproximação de campo médio, consideramos que um spin de uma sub-rede interage igualmente com todos os spins da outra sub-rede, ou seja, um spin localizado em um sítio da sub-rede a interage com todos os spins da sub-rede b , e vice-versa. As flutuações nas funções de correlação são mantidas nulas em campo médio, de forma que o hamiltoniano

efetivo do sistema nesta aproximação possa ser escrito como

$$\begin{aligned}
-\beta\tilde{\mathcal{H}}_{\text{cm}} = & -\frac{1}{2}N \left(jm_a m_b + kq_a q_b + \frac{1}{2}\ell m_a q_b + \frac{1}{2}\ell m_b q_a \right) \\
& + \left(\frac{1}{2}h_a - \frac{1}{4}\ln \omega + \frac{1}{2}jm_b + \frac{1}{4}\ell q_b \right) \sum_i s_i^a + \left(\frac{1}{2}h_b - \frac{1}{4}\ln \omega + \frac{1}{2}jm_a + \frac{1}{4}\ell q_a \right) \sum_j s_j^b \\
& + \left(\frac{1}{2}\mu_a + \frac{1}{4}\ln \omega + \frac{1}{2}kq_b + \frac{1}{4}\ell m_b \right) \sum_i s_i^{a2} + \left(\frac{1}{2}\mu_b + \frac{1}{4}\ln \omega + \frac{1}{2}kq_a + \frac{1}{4}\ell m_a \right) \sum_j s_j^{b2}.
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Tomando as duas sub-redes iguais, $m_a = m_b = m$ e $q_a = q_b = q$, recuperamos a equação (2.31) do hamiltoniano efetivo de um sistema formado por uma única rede. De forma análoga a um sistema de uma única rede, podemos escrever a função de partição grande-canônica $\Xi(T, Na_0, \mathbf{h}, \boldsymbol{\mu})$ e o potencial grande-canônico por sítio $\beta\psi(\mathbf{h}, \boldsymbol{\mu})$, sendo $\mathbf{h} \equiv (h_a, h_b)$, $\boldsymbol{\mu} \equiv (\mu_a, \mu_b)$,

$$\begin{aligned}
\Xi(T, Na_0, \mathbf{h}, \boldsymbol{\mu}) = & \exp \left[-\frac{N}{2}(jm_a m_b + kq_a q_b + \frac{\ell}{2}m_a q_b + \frac{\ell}{2}m_b q_a) \right] \\
& \times (1 + 2e^{\theta_a} \cosh \eta_a)^{\frac{N}{2}} (1 + 2e^{\theta_b} \cosh \eta_b)^{\frac{N}{2}},
\end{aligned} \tag{2.46}$$

$$\begin{aligned}
\beta\psi(\mathbf{h}, \boldsymbol{\mu}) = & \frac{1}{2}(jm_a m_b + kq_a q_b) + \frac{1}{4}\ell(m_a q_b + m_b q_a) \\
& - \frac{1}{2}\ln(1 + 2e^{\theta_a} \cosh \eta_a) - \frac{1}{2}\ln(1 + 2e^{\theta_b} \cosh \eta_b),
\end{aligned} \tag{2.47}$$

onde definimos

$$\eta_a \equiv h_a - \frac{1}{2}\ln \omega + jm_b + \frac{1}{2}\ell q_b, \tag{2.48}$$

$$\theta_a \equiv \mu_a + \frac{1}{2}\ln \omega + kq_b + \frac{1}{2}\ell m_b, \tag{2.49}$$

$$\eta_b \equiv h_b - \frac{1}{2}\ln \omega + jm_a + \frac{1}{2}\ell q_a, \tag{2.50}$$

$$\theta_b \equiv \mu_b + \frac{1}{2}\ln \omega + kq_a + \frac{1}{2}\ell m_a. \tag{2.51}$$

As equações de estado podem ser obtidas por derivadas parciais apropriadas de $\beta\psi$,

$$m_a(\mathbf{h}, \boldsymbol{\mu}) \equiv \langle s_i \rangle_a = -2 \left(\frac{\partial \beta\psi}{\partial h_a} \right)_{\mathbf{h}_b, \boldsymbol{\mu}} = \frac{2e^{\theta_a} \sinh \eta_a}{1 + 2e^{\theta_a} \cosh \eta_a} = \left(\coth \eta_a + \frac{1}{2}e^{-\theta_a} \operatorname{csch} \eta_a \right)^{-1}, \quad (2.52)$$

$$q_a(\mathbf{h}, \boldsymbol{\mu}) \equiv \langle s_i^2 \rangle_a = -2 \left(\frac{\partial \beta\psi}{\partial \mu_a} \right)_{\mathbf{h}, \mu_b} = \frac{2e^{\theta_a} \cosh \eta_a}{1 + 2e^{\theta_a} \cosh \eta_a} = \left(1 + \frac{1}{2}e^{-\theta_a} \operatorname{sech} \eta_a \right)^{-1}, \quad (2.53)$$

$$m_b(\mathbf{h}, \boldsymbol{\mu}) \equiv \langle s_i \rangle_b = -2 \left(\frac{\partial \beta\psi}{\partial h_b} \right)_{\mathbf{h}_a, \boldsymbol{\mu}} = \frac{2e^{\theta_b} \sinh \eta_b}{1 + 2e^{\theta_b} \cosh \eta_b} = \left(\coth \eta_b + \frac{1}{2}e^{-\theta_b} \operatorname{csch} \eta_b \right)^{-1}, \quad (2.54)$$

$$q_b(\mathbf{h}, \boldsymbol{\mu}) \equiv \langle s_i^2 \rangle_b = -2 \left(\frac{\partial \beta\psi}{\partial \mu_b} \right)_{\mathbf{h}, \mu_a} = \frac{2e^{\theta_b} \cosh \eta_b}{1 + 2e^{\theta_b} \cosh \eta_b} = \left(1 + \frac{1}{2}e^{-\theta_b} \operatorname{sech} \eta_b \right)^{-1}. \quad (2.55)$$

Para um dado conjunto fixo de parâmetros do hamiltoniano as equações acopladas dos parâmetros de ordem podem apresentar mais de uma solução numérica, das quais as que são termodinamicamente estáveis e satisfazem, portanto, a condição de equilíbrio termodinâmico são aquelas que minimizam o potencial (2.47). Diferentes escolhas dos conjuntos de parâmetros do hamiltoniano podem produzir diferentes diagramas de fase, como abordaremos no próximo capítulo através da solução numérica destas equações.

3

Análise e resultados

Neste capítulo vamos apresentar os resultados obtidos para diferentes conjuntos fixos de parâmetros do hamiltoniano, escolhidos para resolver as equações acopladas apresentadas no capítulo anterior. Todos os procedimentos numéricos foram realizados no *software* MathematicaTM.

Para discutir esses resultados numéricos de forma geral, isto é, independentemente da coordenação da rede z , vamos redefinir o conjunto de parâmetros adimensionais apresentado em (2.32) por outros parâmetros adimensionais obtidos como razões em relação ao acoplamento bilinear J ,

$$\frac{t}{z} \equiv \frac{1}{\beta J z} = \frac{1}{j}, \quad \bar{k} \equiv \frac{K}{J} = \frac{k}{j}, \quad \bar{\ell} \equiv \frac{L}{J} = \frac{\ell}{j}, \quad \bar{h} \equiv \frac{H}{J z} = \frac{h}{j}, \quad \bar{\mu} \equiv \frac{\mu_{\text{eff}}}{J z} = \frac{\mu}{j}. \quad (3.1)$$

Assim, a partir das expressões analíticas para os parâmetros de ordem e do potencial termodinâmico, podemos construir diagramas de fases $t/z \times \bar{\mu}/z$ para qualquer conjunto de parâmetros $(\bar{k}, \bar{\ell}, \bar{h}, \omega)$ do modelo. Em alguns trabalhos [40, 54] foram apresentados os vários tipos de diagramas de fases que os diferentes conjuntos de parâmetros podem produzir. A síntese dos possíveis tipos foi apresentada na Figura 2 da Ref. [54]. Aqui temos o objetivo de reobter esses casos na aproximação de campo médio, que já havia sido abordada anteriormente [40], só que agora considerando a possibilidade de ocorrência de fases alternadas, mesmo a nível de campo médio, além de utilizar para a degenerescência ω uma estimativa mais próxima a casos experimentais. Dessa forma, ao final, podemos fazer um breve comparativo entre os resultados experimentais e teóricos do modelo.

Para previamente observar e entender o comportamento das linhas de transições de fases dos diagramas, estes foram traçados de forma preliminar a partir das

iterações das equações (2.52)–(2.55) dos parâmetros de ordem m e q e calculando o valor do potencial termodinâmico (2.47) de cada solução.

3.1 Modelos de spin 1/2 assintóticos

Adicionalmente, para auxiliar a localização das linhas de transições de fases, podemos contar com uma análise assintótica, conforme apresentada no Apêndice da Ref. [40] e no Apêndice C da Ref. [54]. Reproduzimos esta análise assintótica no Apêndice A.

No caso do modelo DLG, devido ao estado desordenado altamente degenerado, mesmo com todos os acoplamentos sendo positivos, temos a presença da fase alternada (Stg), diferentemente do modelo BEG original [46], cujo diagrama de fases sem o termo cúbico do tipo $s_i s_j^2$ apresenta fases alternadas somente na presença de um acoplamento bi-quadrático K negativo ou um campo magnético H não nulo [55–62]. A possível ocorrência de uma fase alternada está relacionada com a dominância do termo cúbico[¶], associado ao parâmetro $L > 0$ no hamiltoniano do sistema, uma vez que, nesse caso, a fase alternada apresenta um valor de menor energia quando comparado com as demais fases possíveis. Mesmo não fazendo parte deste estudo, alguns trabalhos apresentam uma possível relação entre a fase alternada com a fase *ripple* que se manifesta em bicamadas fosfolipídicas [32, 33, 63, 64].

As equações assintóticas apresentadas permitem orientar a procura dos diferentes tipos de diagramas de fases, analogamente aos obtidos na aproximação de pares na Figura 2 da Ref. [54], com os possíveis valores dos parâmetros em um diagrama $\bar{k} \times \bar{\ell}$ tal como na Figura 7 da Ref. [54]. Aqui os resultados de campo médio análogos são sumarizados na Figura A.1.

3.2 Transições de primeira ordem

Para se obter as linhas de transições de primeira ordem entre fases uniformes precisamos resolver um conjunto de cinco equações, onde neste conjunto, quatro delas são as equações de estado (m, q) que devem ser resolvidas para dois pontos fixos estáveis distintos (m_1, q_1) e (m_2, q_2) , e a quinta equação, a condição de que o potencial termodinâmico

[¶]De acordo com a análise assintótica apresentada no Apêndice A, na transição G-LE o parâmetro de interação bilinear efetivo $\bar{J}$ das variáveis de spin-1/2 relevantes é dado pela equação (A.4), $\bar{J} = \frac{1}{4}(J + K - L)$, que se torna negativo (implicando ordenamento antiferromagnético e a possibilidade de ocorrência de fases alternadas) para $L > J + K > 0$.

das duas soluções acima devem se igualar de forma simultânea, $\psi_1 = \psi_2$. Dessa forma, para resolver este conjunto de equações escolhemos um dos parâmetros do diagrama, $\bar{\mu}$ ou t , para ser mantido fixo e resolvemos o sistema para o outro parâmetro mantido livre.

Explicando de forma mais detalhada, para que este sistema de equações seja resolvido, é necessário ter um bom conjunto de valores iniciais ($m_1^0, q_1^0, m_2^0, q_2^0, \bar{\mu}_0$ ou t_0). Primeiramente escolhemos qual variável será mantida fixa ($\bar{\mu}_0$ ou t_0). Para tomar esta decisão podemos contar com o auxílio de um diagrama preliminar, que pode ser obtido iterando as equações dos parâmetros de ordem m e q e calculando o valor do potencial termodinâmico ψ de cada solução. A escolha de $\bar{\mu}$ ou t pode ser feita de acordo com a posição relativa da linha de transição no diagrama, de forma que, para uma linha de transição com t praticamente constante é interessante fixar $\bar{\mu}_0$ e resolver em t . Por outro lado, para uma linha de transição com $\bar{\mu}$ praticamente constante, é interessante fixar t_0 e resolver para $\bar{\mu}$. Em qualquer outro caso intermediário da posição da linha de transição de primeira ordem, este deve ser analisado individualmente, sendo que qualquer um dos dois parâmetros fixados devem ser eficazes. A partir do valor fixado ($\bar{\mu}_0$ ou t_0) encontramos dois pontos fixos estáveis que possuam valores de potenciais termodinâmicos próximos. Estes dois pontos, que chamamos dos valores iniciais ($m_1^0, q_1^0, m_2^0, q_2^0, \bar{\mu}_0$ ou t_0), são utilizados como as condições iniciais para a solução das cinco equações, fornecendo assim um ponto da linha de transição de primeira ordem. A partir deste ponto encontrado da linha de primeira ordem, a variável mantida fixa é incrementada em um passo da ordem de 10^{-3} em seu valor absoluto e as coordenadas do ponto obtido anteriormente são utilizadas como novos valores iniciais para o cálculo do ponto seguinte.

Ainda, para garantir que as soluções encontradas para as linhas de transições de primeira ordem são estáveis termodinamicamente, ou seja, possuem o menor valor de potencial termodinâmico, iteramos as equações novamente nos valores das soluções encontradas, e comparamos este potencial da iteração com o potencial de cada solução coexistente na linha. À medida que a solução das equações se aproxima de um ponto crítico (m_c, q_c), o sistema de equações a serem resolvidas deixa de convergir (ou converge lentamente) pelo método iterativo.

Para determinar com precisão a posição de um ponto crítico, término de uma linha de transição de primeira ordem, é mais conveniente obtê-los de forma analítica, ao invés de utilizar o método iterativo descrito no parágrafo anterior. No Apêndice B

obtemos as condições satisfeitas pelos pontos críticos.

Por fim, para as linhas de transições de primeira ordem entre uma fase uniforme e uma fase alternada temos a necessidade de resolver um conjunto de sete equações, onde agora temos as equações de estado para o ponto fixo da fase uniforme (m_1, q_1) , mais as quatro equações de estado da solução da fase alternada que possui os valores de cada sub-rede distintos (m_2^a, q_2^a) e (m_2^b, q_2^b) . Essas soluções devem, assim como explicado anteriormente, satisfazer a condição de que o potencial termodinâmico de ambas soluções devem se igualar de forma simultânea, lembrando que o potencial da fase alternada depende dos valores de (m, q) obtidos para ambas sub-redes. Em nossa investigação do modelo DLG não foi encontrado um intervalo de parâmetros, com $(\bar{k}, \bar{\ell})$ positivos, onde há coexistência e transição de fase de primeira ordem entre duas fases alternadas distintas.

3.3 Transição de segunda ordem LE-Stg

Para um certo intervalo do conjunto de parâmetros do hamiltoniano foi observado, na aproximação de pares [54], que o modelo DLG apresenta uma fase alternada (*staggered*: Stg), ou seja, uma fase cuja solução estável, ao invés de representar um ponto fixo, oscila entre dois valores, $m_a \neq m_b \neq 0$, $q_a \neq q_b \neq 0$. Durante a investigação do modelo DLG na aproximação de campo médio da Ref. [40], a região de parâmetros em que esta fase alternada surge acabou passando despercebida. Assim, retornando à aproximação de campo médio aqui neste trabalho, conseguimos confirmar a ocorrência da fase alternada, mesmo a nível de campo médio.

Para se obter a linha de transição de segunda ordem que delimita a fase alternada no diagrama $t/z \times \bar{\mu}/z$, devemos resolver a equação (B.15) juntamente com as duas equações dos parâmetros de ordem (m, q) . Então, a partir do diagrama preliminar realizamos a fixação de um dos parâmetros ($\bar{\mu}$ ou $\bar{t}$), assim como efetuado para se obter a linha de transição de primeira ordem. Neste caso, como a região da fase alternada aparece em formato de bolha, não há diferença qual parâmetro é mantido fixo. Após isso, temos que resolver um sistema de três equações, sendo as duas equações dos parâmetros de ordem e a condição crítica LE-Stg (B.15). Resolvemos inicialmente para um ponto da linha de transição de segunda ordem, e a partir deste ponto perturbamos a variável mantida fixa (assim como feito para determinar a linha de transição de primeira ordem) para obter o restante da linha.

3.4 Teoria versus experimentos

Quando falamos em realizar um comparativo entre resultados experimentais e aqueles obtidos por meio de uma modelagem teórica, devemos nos atentar aos dados que retiramos dos gráficos experimentais e como vamos relacioná-los com as respectivas variáveis teóricas. Os dados relativos obtidos nas análises de monocamadas consistem em temperaturas de transições, suas pressões laterais e as variações de área por molécula dos FLs. Sabemos que o potencial grande-canônico extensivo de um sistema bidimensional está relacionado com a pressão lateral e área total por meio da relação de Euler:

$$\Psi = -\Pi A_t. \quad (3.2)$$

Em nosso modelo teórico, temos que a área total é fixa e dada por $A_t = Na_0$ onde N representa o número total de sítios, tanto os vazios — isto é, ocupados por moléculas de água — quanto os ocupados por um molécula lipídica. Dessa forma o potencial grande-canônico é

$$\Psi = N\psi = \frac{A_t}{a_0}\psi = -\Pi A_t. \quad (3.3)$$

Assim, a pressão lateral pode ser escrita, em termos do potencial grande-canônico por sítio, como

$$\Pi = -\frac{\psi}{a_0}. \quad (3.4)$$

Da mesma forma que fizemos ao longo deste trabalho, podemos definir uma pressão lateral adimensional, expressando o potencial termodinâmico grande-canônico em unidades de J ,

$$\bar{\Pi} = \frac{\Pi}{J} = -\frac{\beta\psi}{ja_0} = -\frac{t\beta\psi}{a_0}. \quad (3.5)$$

Para relacionar a pressão lateral advinda do modelo teórico com a pressão lateral obtida experimentalmente, geralmente expressa em newtons/metro, é necessário conhecer a escala de energia do parâmetro J , que pode ser obtida através da temperatura crítica do sistema experimental T_c , dada em kelvin, e da temperatura crítica adimensional

do modelo t_c ,

$$t_c = \frac{k_B T_c}{J} \rightarrow J = \frac{k_B T_c}{t_c}. \quad (3.6)$$

Para se obter uma melhor concordância na comparação do modelo teórico com o experimental, podemos introduzir um fator de correção que relaciona a temperatura crítica na aproximação de campo médio com a temperatura crítica exata do modelo de Ising de spin 1/2 ferromagnético em uma rede triangular bidimensional^{||},

$$\tilde{\phi} = \frac{t_c^{\text{cm}}}{t_c^{\text{exato}}(\Delta)} = \frac{z}{4/\ln 3} \approx 1,64792..., \quad (3.7)$$

de forma que este fator de correção^{**} será incorporado à expressão da pressão lateral,

$$\bar{\Pi} = -\frac{\tilde{\phi} t \beta \psi}{a_0}. \quad (3.8)$$

3.5 Comparação com dados experimentais do DMPC

Para exemplificar essa comparação entre os resultados experimentais de monocamadas de Langmuir presentes na literatura e os cálculos do modelo DLG em campo médio que foram apresentados até aqui, escolhemos os dados relativos a monocamadas do fosfolipídio zwitteriônico mais comumente estudado na literatura, o DMPC (dimiristoilfosfatidilcolina). Os dados utilizados foram extraídos da Ref. [20], com base na comparação feita entre diferentes trabalhos que foi realizado nas Refs. [1, 65]. Os dados experimentais de área de ocupação por lipídio na fase desordenada a , pressão lateral Π e temperatura T que serão utilizados nesta análise estão listados na Tabela 3.1. Eles referem-se aos dados na coexistência em monocamadas de Langmuir de DMPC.

Ainda, foi utilizada a área a_0 associada ao parâmetro de rede coincidindo com a área ocupada pelo fosfolipídio no estado ordenado, $a_0 = a_o = 46,9 \text{ \AA}^2$. Os fosfolipídios DMPC possuem as duas caudas saturadas de 14 carbonos. Pela Ref. [66] estima-se que o parâmetro de degenerescência seja, portanto, $\omega \approx 4 \times 10^4$. Além disso, foi mantido o parâmetro de campo $\bar{h} = 0$. Com base nesses dados, o próximo passo foi ajustar os

^{||}Uma vez que a fase LC apresenta configuração hexagonal, a coordenação para as futuras análises foram tomadas como $z = 6$.

^{**}Não confundir este fator de correção $\tilde{\phi}$ com o fator ϕ definido em (A.7).

Tabela 3.1: Tabela compilada nas Refs. [1, 65] com os dados experimentais extraídos da Ref. [20], relativos à transição de primeira ordem LC-LE para o DMPC. A última linha da tabela é referente ao ponto crítico (a_c , Π_c , T_c).

a ($\text{\AA}^2$)	Π (mN/m)	T ($^\circ\text{C}$)
57,4372	21,7682	12
56,9653	22,9849	13
56,0887	25,4179	14
55,2798	27,4935	15
53,8639	31,2864	16
53,3245	32,7892	17
52,6503	34,5783	18
52,0437	36,0100	19
Ponto crítico		
48,0704	43,3160	20

parâmetros restantes do modelo de tal forma que os valores calculados reproduzam os valores experimentais da Tabela 3.1. Para isso devemos resolver seis equações de forma simultânea para as seis incógnitas (m , q , $\bar{\mu}$, t , $\bar{k}$, $\bar{\ell}$). Podemos fazer o seguinte raciocínio:

- Primeiramente devemos ajustar o ponto crítico. Para isso, escolhemos inicialmente os valores de $\bar{k}$ e $\bar{\ell}$ orientados pela Figura (7b) da Ref. [54]. Ou seja, resolvemos as duas equações de estado (m, q) e as duas equações de condição crítica (B.9) e (B.10), e verificamos pela expressão da pressão lateral (3.8) o quanto este chute está longe do valor da pressão crítica experimental.
- A partir deste ponto, escolhemos um dos parâmetros $\bar{k}$ ou $\bar{\ell}$, para mantê-lo fixo, e resolvemos as quatro equações anteriores mais a condição da pressão lateral crítica, e obtemos as soluções para o conjunto ($\bar{k}$ ou $\bar{\ell}$, m , q , $\bar{\mu}$, t).
- Perturbando levemente o parâmetro $\bar{k}$ ou $\bar{\ell}$ que foi mantido fixo, obtemos uma curva de valores de ($\bar{k}, \bar{\ell}$) que satisfazem a condição crítica para a pressão lateral e para a temperatura.
- Com essa curva de valores de $\bar{k}$ e $\bar{\ell}$ e suas respectivas soluções para (m_c , q_c , $\bar{\mu}_c$, t_c) ajustados para a pressão crítica experimental, devemos restringi-los novamente, de forma que, além de satisfazer à condição crítica, também reproduzam alguma temperatura e pressão lateral de coexistência experimental. Neste caso escolhemos o

primeiro ponto da Tabela 3.1 para este ajuste. Com o valor de t_c é possível calcular o valor do parâmetro J , determinado pela expressão (3.6). De posse do valor de J podemos determinar o valor da temperatura de coexistência t_{coex} . Dessa forma devemos escolher os parâmetros $(\bar{k}, \bar{\ell})$ cuja linha de primeira ordem se ajusta somente a um ponto experimental de coexistência além do ponto crítico. Idealmente, os outros pontos experimentais associados a isotermas distintas deveriam estar ao longo da linha de coexistência calculada através do modelo com estes mesmos parâmetros $(\bar{k}, \bar{\ell})$ ajustados.

Depois de realizar este procedimento, obtemos os seguintes valores ajustados listados na Tabela 3.2. A linha de coexistência no diagrama de pressão lateral $\times$ temperatura, obtida através do ajuste dos parâmetros, é apresentada na Figura 3.1. Uma comparação entre as isotermas teóricas obtidas por meio do ajuste e as isotermas experimentais é apresentada na Figura 3.2. Os resultados do ajuste experimental realizados até aqui na aproximação de campo médio podem ser comparados com os resultados na aproximação de pares apresentados na Ref. [65], uma vez que os dados experimentais utilizados foram os mesmos.

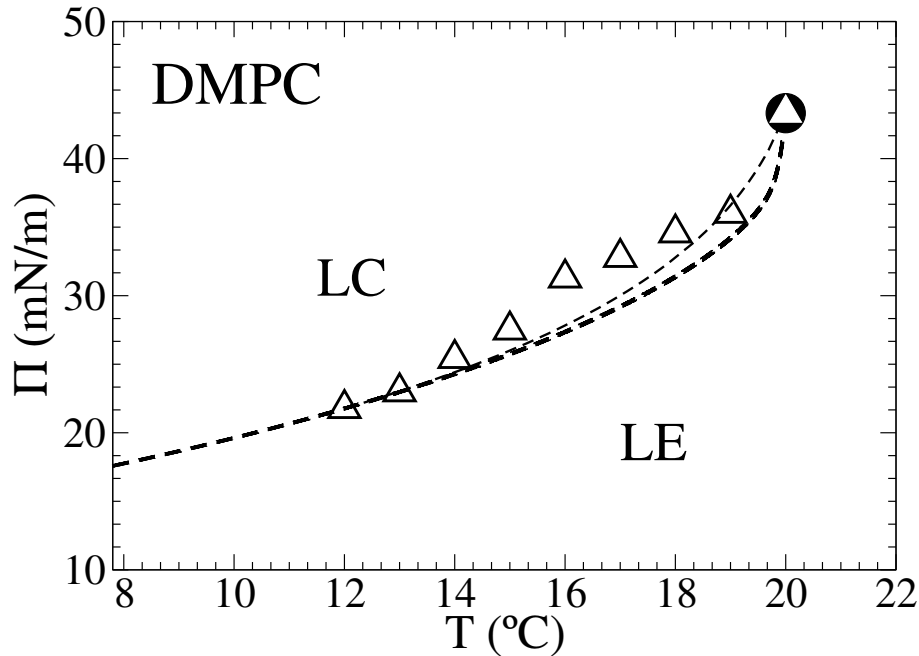


Figura 3.1: Diagrama de fases temperatura $\times$ pressão lateral para o DMPC. As linhas tracejadas representam a transição de fase de primeira ordem entre as fases LE-LC que termina em um ponto crítico (●), obtidas pelo modelo DLG na aproximação de campo médio (linha espessa) e na aproximação de pares (linha delgada). Os dados experimentais (Δ) estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.2: Parâmetros $(\bar{k}, \bar{\ell})$ ajustados para reproduzir a temperatura e pressão críticas (T_c, Π_c) e de coexistência ($T_{\text{coex}}, \Pi_{\text{coex}}$) experimentais do DMPC. Resultados do modelo nas aproximações de campo médio e de pares (Bethe–Peierls): área crítica por molécula (a_c), temperatura crítica reduzida (t_c/z), potencial químico crítico ($\bar{\mu}_c/z$), magnetização crítica (m_c), temperatura reduzida de coexistência (t_{coex}/z), potencial químico de coexistência ($\bar{\mu}_{\text{coex}}/z$) e escala de energia (J); *J_0 é o valor de referência para a aproximação de campo médio, retirado da Tabela 3 da Ref. [66].

DMPC (dupla cauda de 14 carbonos)	Campo Médio	Bethe–Peierls
Parâmetros de entrada		
z	6	6
$\bar{h}$	0	0
ω	4×10^4	4×10^4
a_0 ($\text{\AA}^2$)	46,9	46,9
Ponto crítico experimental		
T_c ($^\circ\text{C}$)	20	20
Π_c (mN/m)	43,3160	43,3160
Ponto ao longo da linha de coexistência experimental		
T_{coex} ($^\circ\text{C}$)	12	12
Π_{coex} (mN/m)	21,7682	21,7682
Parâmetros ajustados		
$\bar{k}$	8,45139	6,51200
$\bar{\ell}$	10,87713	9,30161
Parâmetros críticos calculados		
a_c ($\text{\AA}^2$)	46,954	47,1922
t_c/z	1,02569	0,8751
$\bar{\mu}_c/z$	−7,24775	−5,30818
m_c	−0,07394	−0,08289
Parâmetros da linha de coexistência calculados		
t_{coex}/z	0,997699	0,851182
$\bar{\mu}_{\text{coex}}/z$	−8,715399	−6,85531
Escala de energia J, J_0		
J (Joules)	$6,5767 \times 10^{-22}$	$7,709 \times 10^{-22}$
$zJ\bar{\phi}(z)$ (Joules)	$6,5027 \times 10^{-21}$	$6,27 \times 10^{-21}$
J_0 (Joules)	$6,36 \times 10^{-21}$	$6,36 \times 10^{-21}$

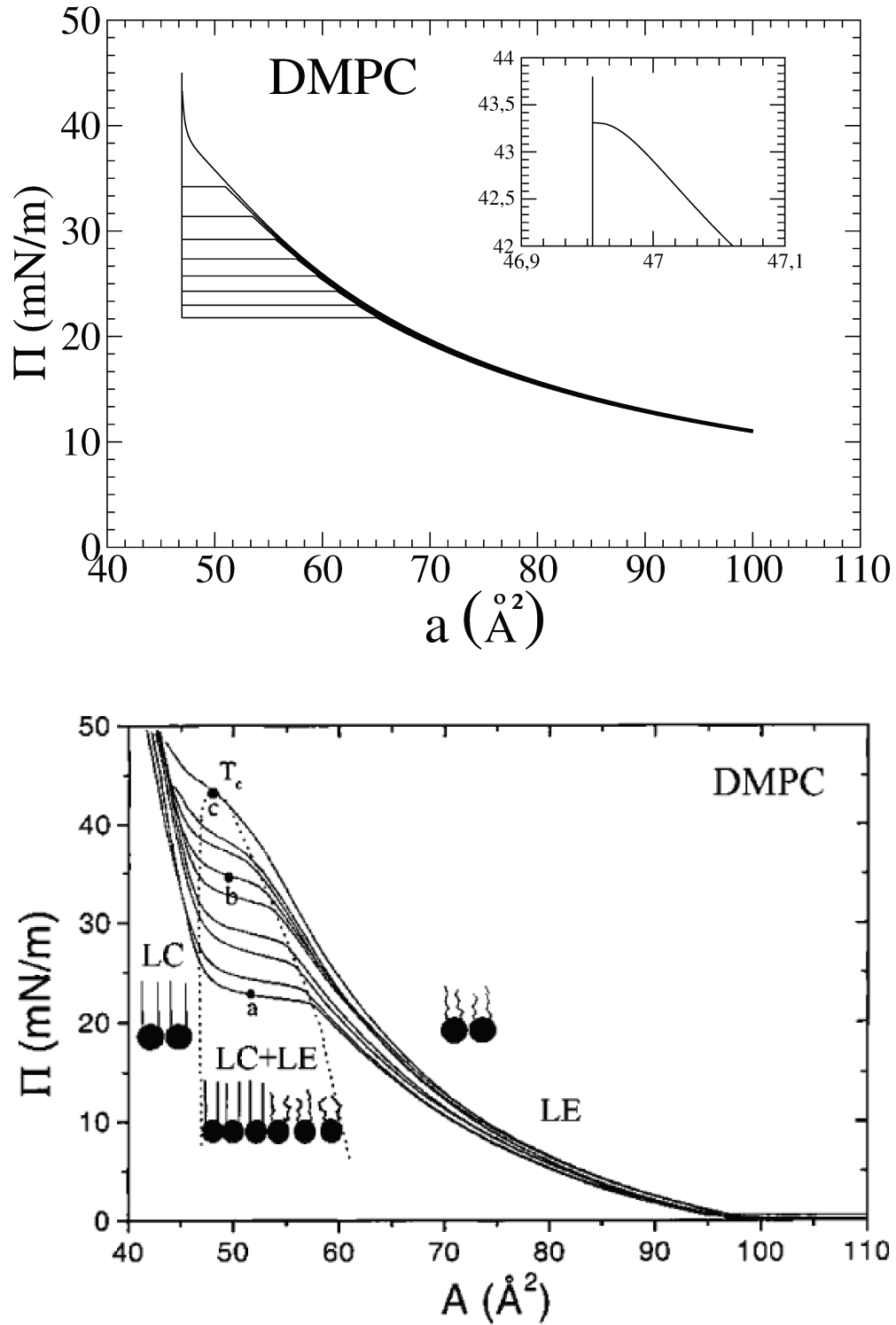


Figura 3.2: Parte superior: Isothermas obtidas através do modelo DLG em campo médio, utilizando os parâmetros ajustados da Tabela 3.2; ampliação: Uma melhor visualização nas proximidades do ponto crítico. Parte inferior: Isothermas experimentais, extraídas da Ref. [20]. Tanto as isothermas experimentais quanto as teóricas partem de uma temperatura de 12°C (isoterma de menor pressão de coexistência, que passa pelo ponto a), aumentando em passos de 1°C até a temperatura crítica em 20°C, que passa pelo ponto c .

Como pode ser observado na Tabela 3.2, apesar dos valores numéricos do parâmetro de ordem da magnetização m_c no ponto crítico nas aproximações de campo médio e de pares (Bethe-Peierls) serem próximos, eles possuem uma pequena diferença. A fim de comparar de forma mais global os resultados das duas aproximações, foram traçados os perfis dos parâmetros de ordem (m, q) ao longo da linha de coexistência (transição de primeira ordem) ajustada numericamente, como mostra a Figura 3.3. Apresentamos também os pontos fixos obtidos no cálculo na árvore de Cayley [1, 54], utilizados para se determinar os parâmetros de ordem no centro da árvore, correspondentes aos resultados na aproximação de pares (Bethe-Peierls).

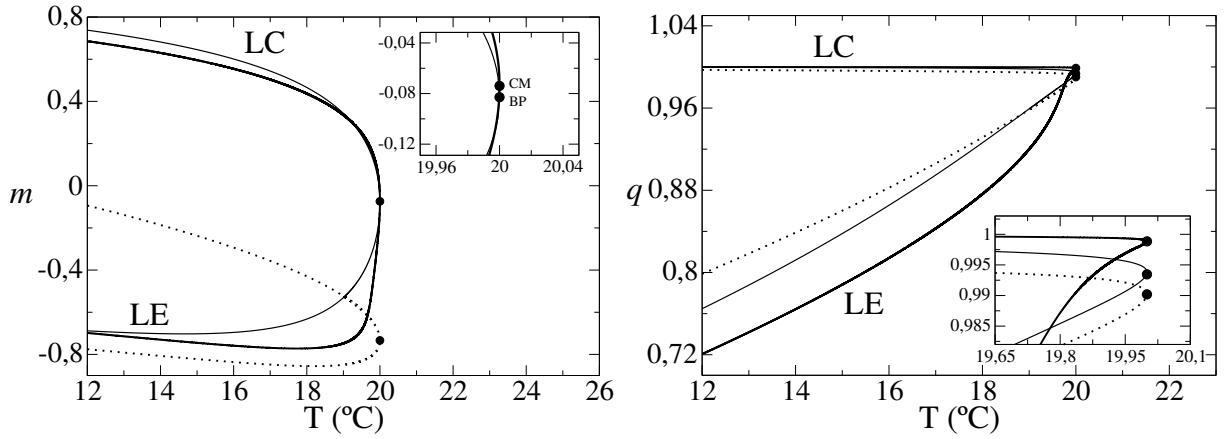


Figura 3.3: Perfis dos parâmetros de ordem da magnetização m e da densidade q em função da temperatura ao longo da linha de coexistência (transição de primeira ordem) LE-LC ajustada numericamente, obtidos através de diferentes métodos aproximativos. Linhas espessas: aproximação de campo médio (CM); linhas delgadas: aproximação de pares ou Bethe-Peierls (BP); linhas pontilhadas: pontos fixos na árvore de Cayley, que representam resultados intermediários para se obter os parâmetros de ordem na aproximação de pares. Os parâmetros críticos estão assinalados por círculos ao final da linha de coexistência em $T = 20^{\circ}\text{C}$.

3.6 Outros resultados do modelo

Embora os valores de $(\bar{k}, \bar{\ell})$ ajustados especificamente para o DMPC assumam valores bem definidos, apresentamos na Figura 3.4 os diferentes tipos de diagramas de fases $t/z \times \bar{\mu}/z$ e na Figura 3.5 os seus respectivos diagramas $\beta\Pi a_0 \times t/z$ para $\omega = 4 \times 10^4$ (estimado para o DMPC), que poderíamos obter para o modelo DLG ao variarmos os valores de $(\bar{k}, \bar{\ell})$. Para obter estes diferentes diagramas típicos nos orientamos pelas estimativas definidas pelos limites assintóticos, apresentados na Figura A.1, onde os valores de $(\bar{k}, \bar{\ell})$ utilizados em cada diagrama de fases das Figuras 3.4 e 3.5 estão listados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Tabela dos pares $(\bar{k}, \bar{\ell})$ utilizados para se obter os respectivos diagramas de fases típicos apresentados nas Figuras 3.4 e 3.5. Os dois diagramas de fases inéditos, correspondentes aos pontos b' e f' , são apresentados separadamente nas Figuras 3.7 e 3.9.

Tipo	$\bar{k}$	$\bar{\ell}$
a	7,0	4,0
b	13,9	10,7
c	6,0	7,0
d	8,0	12,0
e	3,0	9,0
f	5,2	10,7
b'	20,0	12,0
f'	5,2	25,0

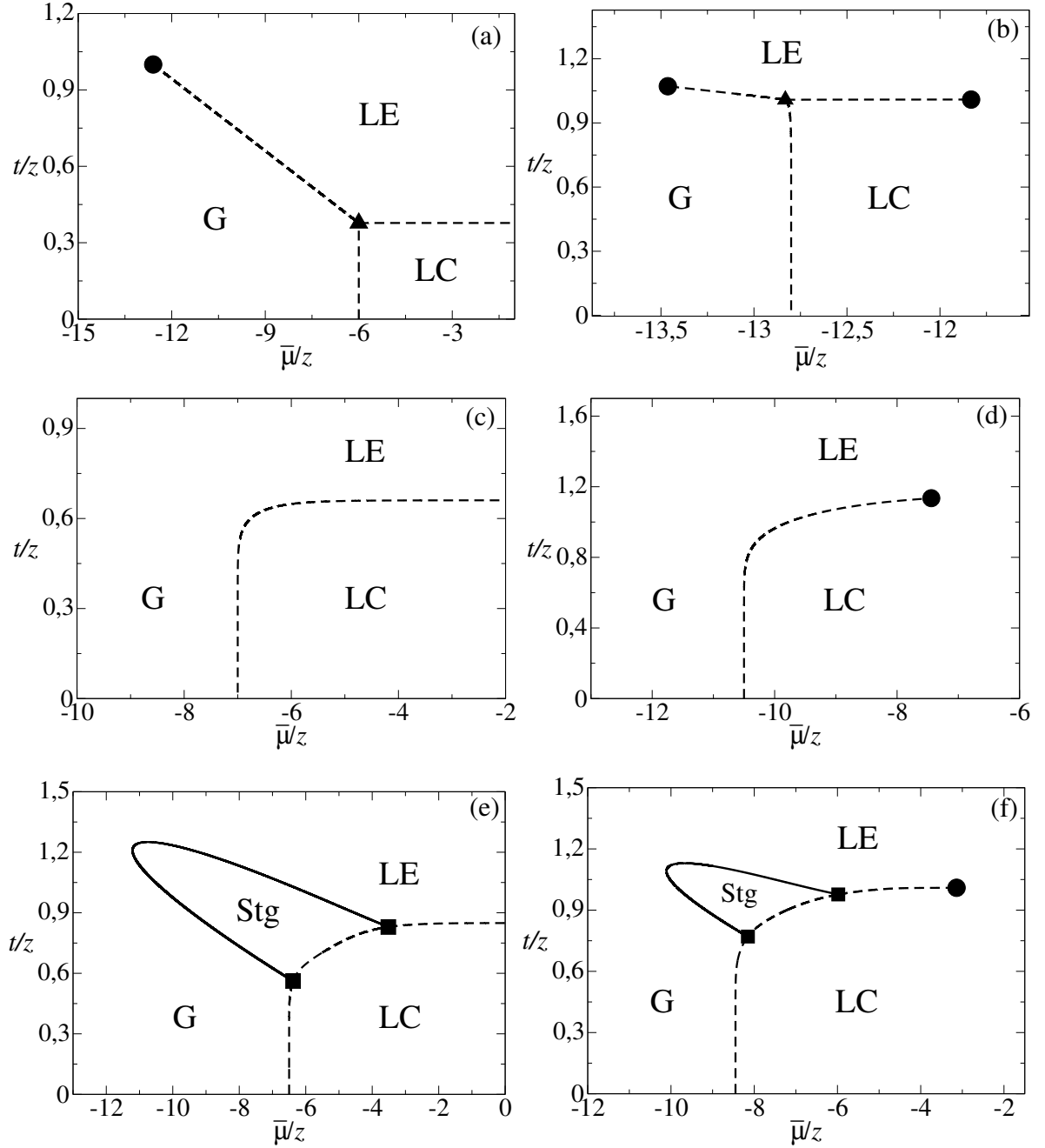


Figura 3.4: Diagramas de fases $t/z \times \bar{\mu}/z$ obtidos para o modelo DLG na aproximação de campo médio com $\bar{h} = 0$ e $\omega = 4 \times 10^4$. Os valores de $(\bar{k}, \bar{\ell})$ para cada diagrama representativo são listados na Tabela 3.3 e também localizados na Figura A.1. As possíveis fases são: LE (líquido-expandida), LC (líquido-condensada), G (gasosa) e Stg (alternada). As linhas tracejadas representam transições de fase descontínuas (de primeira ordem), enquanto as linhas sólidas representam transições de fase contínuas (de segunda ordem). Os pontos especiais nos diagramas de fases são representados pelos símbolos: ponto crítico (●), ponto triplo (▲) e ponto crítico terminal (■). A mesma notação será utilizada nas próximas Figuras.

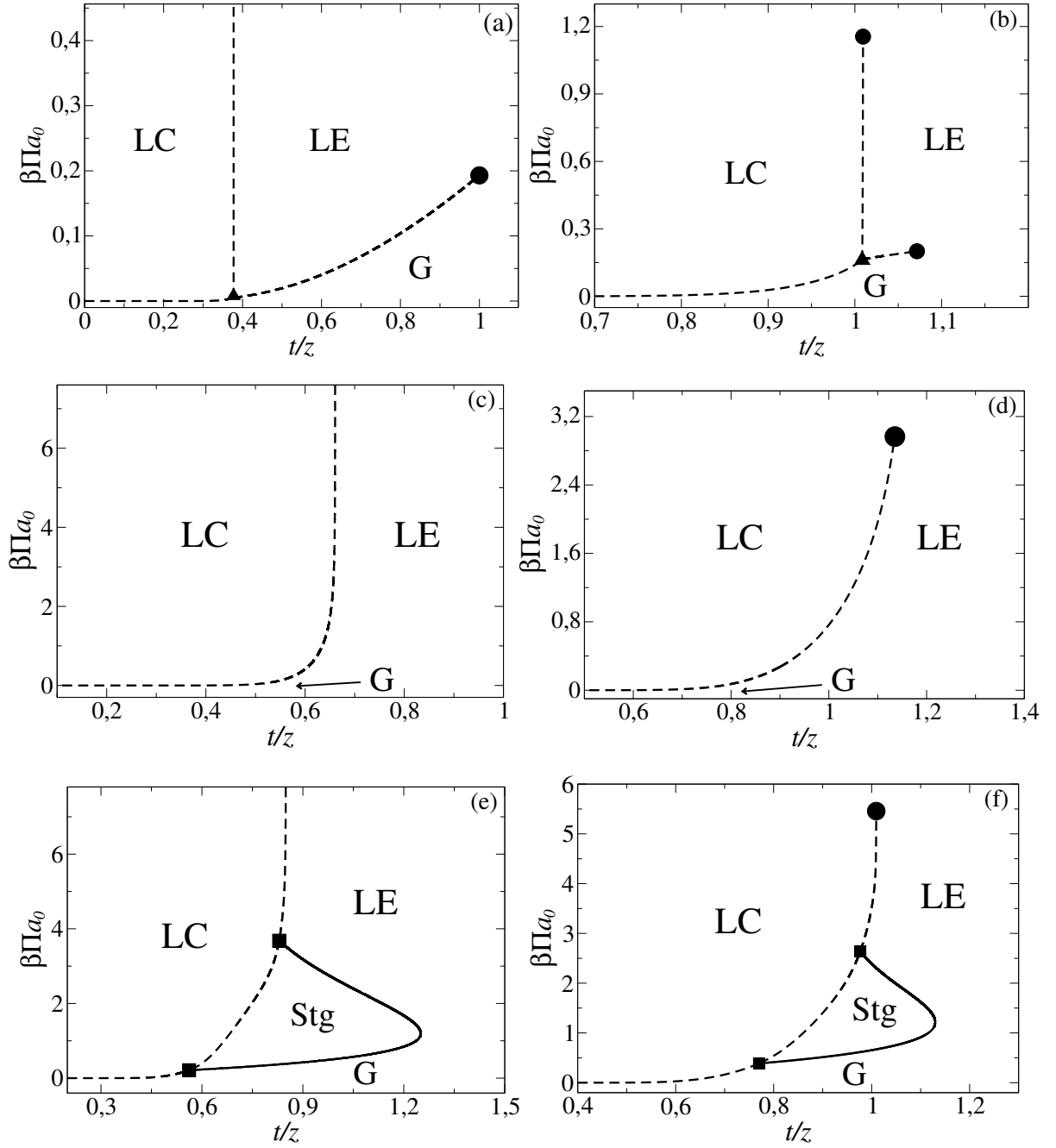


Figura 3.5: Diagramas de pressão adimensional $\beta \Pi a_0 = -\beta \psi$ por temperatura reduzida t/z obtidos para o modelo DLG na aproximação de campo médio com $\bar{h} = 0$ e $\omega = 4 \times 10^4$. Os valores de $(\bar{k}, \bar{\ell})$ para cada diagrama representativo são listados na Tabela 3.3 e também localizados na Figura A.1.

Conforme esperávamos, foi possível obter para o modelo DLG na aproximação de campo médio os casos (e) e (f) exibindo a fase alternada (Stg), representados na Figura 3.4. Estes dois casos, no trabalho pioneiro do modelo DLG [40], analisado também na aproximação de campo médio, haviam passados despercebidos, uma vez que a investigação foi realizada somente em redes uniformes com análises assintóticas baseadas no modelo de Ising ferromagnético de spin $1/2$, enquanto as fases alternadas surgem quando o tratamento é realizado com a divisão em duas sub-redes, já que, no limite em que esses casos ocorrem, a análise assintótica deveria ser realizada através do modelo de Ising *antiferromagnético* de spin $1/2$.

Tomando o caso (f) como exemplo, traçamos na Figura 3.6 as isotermas obtidas através do modelo DLG em campo médio em três valores distintos de temperatura reduzida. Podemos observar nas isotermas as transições de fase de primeira ordem, associadas aos platôs horizontais, e as transições de fase de segunda ordem, representadas por descontinuidades sutis nas derivadas das curvas.

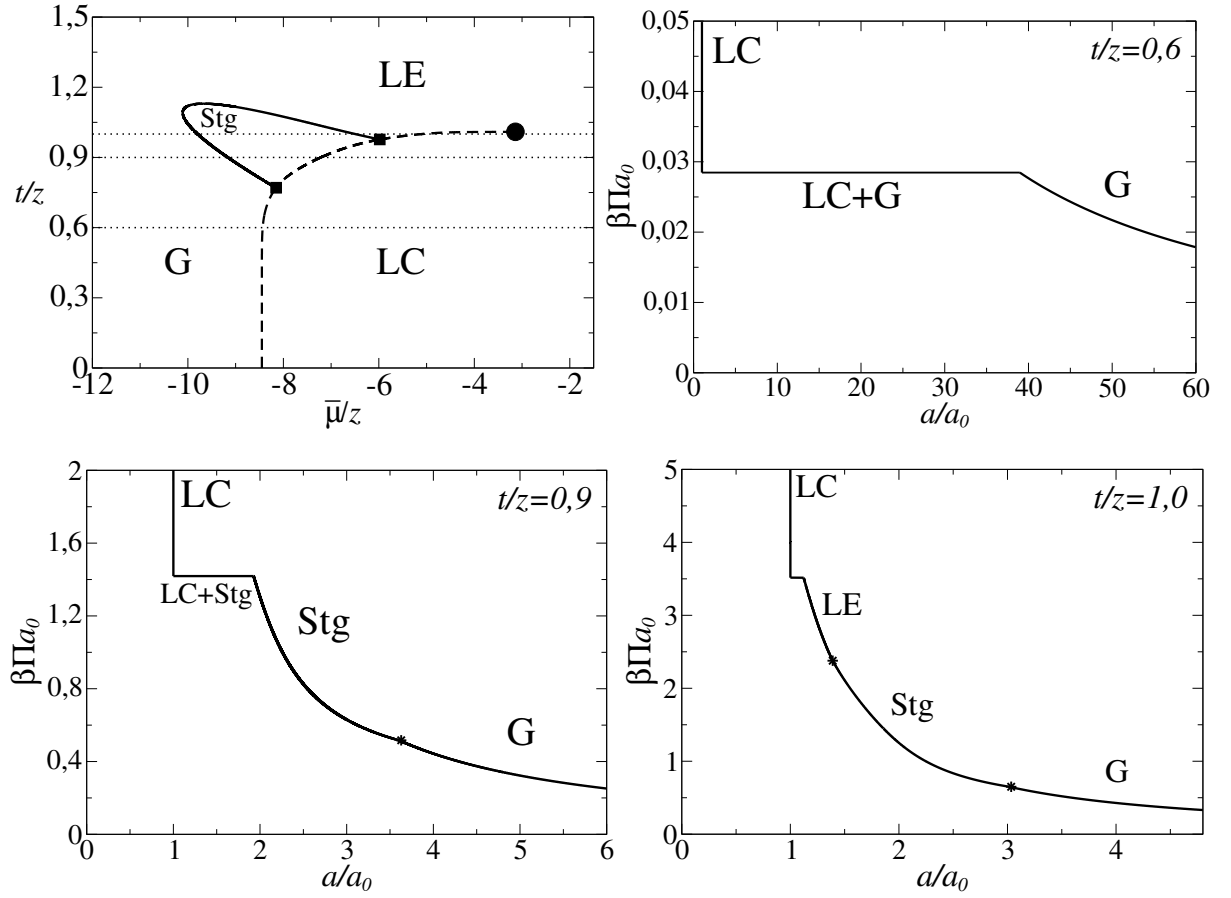


Figura 3.6: Diagrama de fases $t/z \times \bar{\mu}/z$ do caso (f) com as retas pontilhadas localizando as diferentes temperaturas reduzidas utilizadas para traçar as isothermas que se seguem de pressão adimensional $\beta\Pi a_0 = -\beta\psi$ por área por lipídio adimensional $a/a_0 = q^{-1}$ correspondentes a diferentes temperaturas reduzidas t/z , conforme identificadas individualmente em cada gráfico. Os perfis apresentam dois tipos de transições de fase: as transições de primeira ordem associadas a platôs de coexistência horizontais, e as transições de segunda ordem com uma descontinuidade sutil na derivada dos perfis, que, para melhor visualização, salientamos com asteriscos (*).

Embora a Figura A.1 indique uma região relativamente extensa para a combinação de parâmetros $(\bar{k}, \bar{\ell})$ na qual seria possível obter o caso (b), que apresentaria dois pontos críticos, um associado à transição G-LE e outro relativo à transição LE-LC, verificamos que este caso ocorre, na verdade, somente em uma faixa estreita de valores de $(\bar{k}, \bar{\ell})$. Fora desta faixa estreita em que o diagrama de fases apresenta de fato dois pontos críticos, há apenas um ponto crítico, término da transição de primeira ordem entre as fases G-L, onde agora temos apenas uma única fase líquida, conforme mostra a Figura 3.7. A distinção entre as fases líquidas surge a partir da anomalia incipiente que pode ser melhor visualizada na ampliação no diagrama à direita.

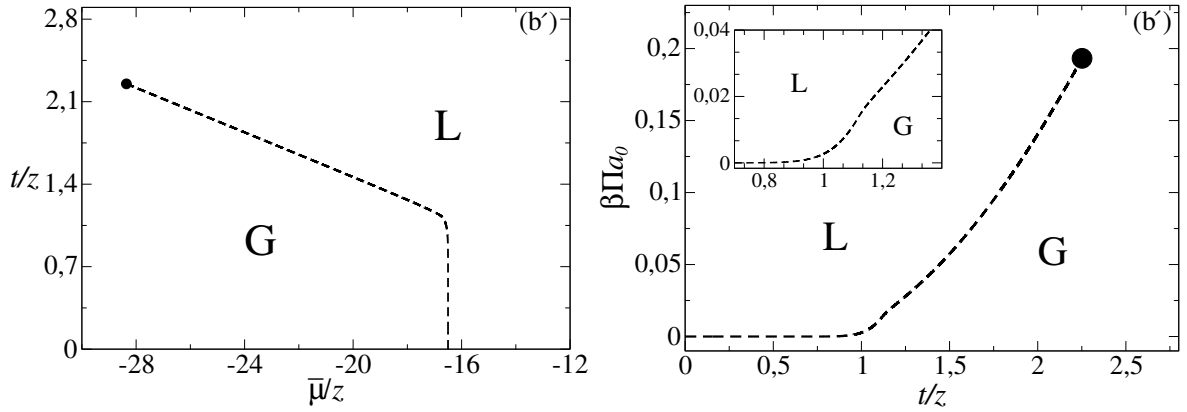


Figura 3.7: Diagrama de fases $t/z \times \bar{\mu}/z$ obtido para o modelo DLG na aproximação de campo médio com os parâmetros $\bar{h} = 0$, $\omega = 4 \times 10^4$, $\bar{k} = 20$ e $\bar{\ell} = 12$, indicado como (b') na Figura A.1, e ao seu lado, o diagrama $\beta\Pi a_0 \times t/z$ correspondente. De forma distinta a todos os diagramas de fases apresentados anteriormente, neste caso a fase líquida representa uma fase única L. A distinção entre as fases líquidas surge a partir da anomalia incipiente em torno de $t/z \approx 1,12$, que pode ser melhor visualizada na ampliação no diagrama à direita.

A fim de corroborar a conjectura de que a transição de primeira ordem LE-LC (ou G-LE) e o ponto triplo associado surgem a partir de uma anomalia incipiente, apresentamos na Figura 3.8 a evolução dos diagramas de fases $t/z \times \bar{\mu}/z$ e $\beta\Pi a_0 \times t/z$ mantendo-se o parâmetro $\bar{\ell} = 12$ fixo e reduzindo-se o parâmetro $\bar{k}$ em relação ao valor $\bar{k} = 20$ correspondente ao caso (b') apresentado acima, que exibe apenas um ponto crítico, término da linha de transição de primeira ordem G-L. Para tais conjuntos de parâmetros, os diagramas de fases se tornam topologicamente idênticos ao diagrama de fases do caso (b), embora as linhas de transição de primeira ordem associadas à fase emergente LE sejam bem reduzidas, quase imperceptíveis. A evolução dos diagramas de fases entre os casos (b'), (b) e (d) será discutida em maior detalhe no Apêndice C.

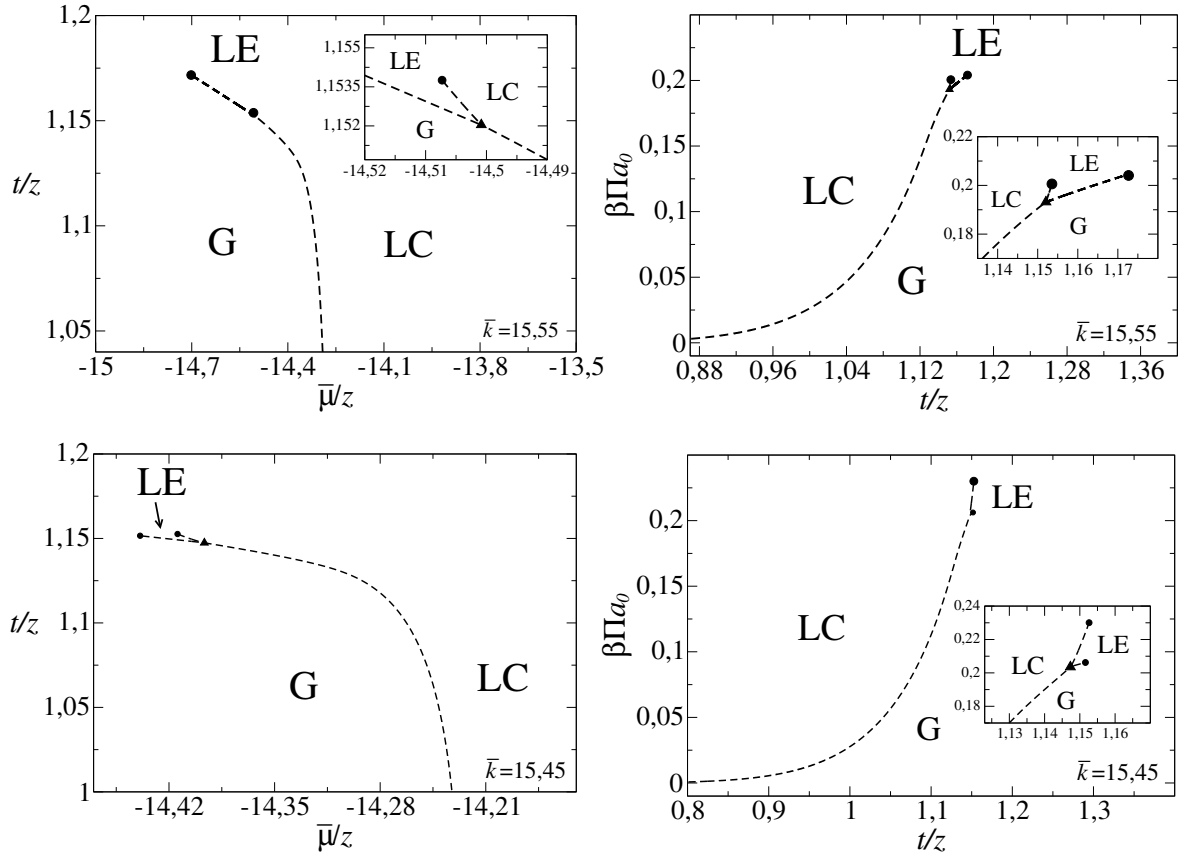


Figura 3.8: Diagramas de fases $t/z \times \bar{\mu}/z$ e correspondentes diagramas $\beta\Pi a_0 \times t/z$, obtidos para o modelo DLG na aproximação de campo médio. Os parâmetros mantidos fixos foram $\bar{h} = 0$, $\omega = 4 \times 10^4$ e $\bar{\ell} = 12$, sendo os valores de $\bar{k}$ indicados em cada um dos diagramas. Note que estes diagramas são topologicamente idênticos àqueles apresentados anteriormente para o caso (b), contendo um ponto triplo ($\blacktriangle$) e dois pontos críticos ($\bullet$), termos das linhas (tracejadas) de transições de primeira ordem G-LE e LC-LE. Apenas a inclinação da linha de transição LE-LC no diagrama $t/z \times \bar{\mu}/z$ é negativa, em contraposição à inclinação positiva do caso (b) típico apresentado anteriormente. As quase imperceptíveis transições de primeira ordem associadas à fase emergente LE — transição LE-LC (para $\bar{k} = 15,55$) e transição G-LE (para $\bar{k} = 15,45$) — surgiram a partir de anomalias na porção superior da transição G-L, que ocasionou também a eclosão de um ponto triplo.

Além deste caso acima, nomeado de (b'), foi observado a existência de um novo tipo de diagrama na região na qual seria possível obter o caso (f). Este novo caso, que denominaremos (f'), ocorre para valores elevados do parâmetro $\bar{\ell}$, assim como indicado na Figura A.1. No caso (f') a linha de transição de primeira ordem LE-LC, que terminaria em um ponto crítico, deixa de existir. As linhas de transições de primeira ordem e de segunda

ordem entre a fase alternada e a fase líquida uniforme se encontram tangencialmente num ponto tricrítico (◆), conforme apresentado na Figura 3.9.

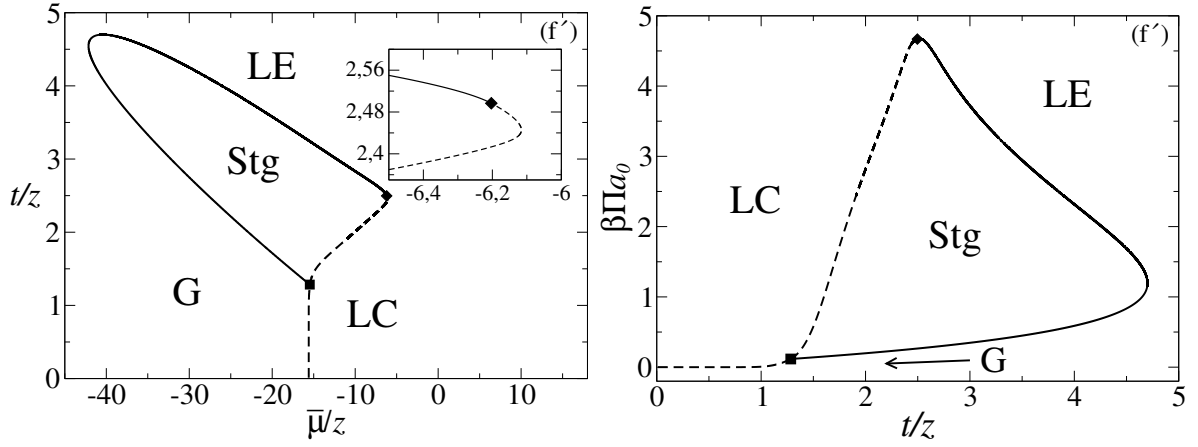


Figura 3.9: Diagrama de fases $t/z \times \bar{\mu}/z$ obtido para o modelo DLG na aproximação de campo médio com os parâmetros $\bar{h} = 0$, $\omega = 4 \times 10^4$, $\bar{k} = 5,2$ e $\bar{\ell} = 25$, indicado como (f') na Figura A.1, e ao seu lado, o diagrama $\beta\Pi a_0 \times t/z$ correspondente. Assim como nos diagramas de fases apresentados para o caso (b'), a fase líquida representa uma fase única. No entanto, optamos por identificar as diferentes regiões, assim como feito anteriormente para o diagrama do caso (f). O ponto tricrítico (◆), onde as linhas de transição de segunda ordem Stg-LE e de primeira ordem Stg-LC se encontram tangencialmente, pode ser melhor observado na ampliação no diagrama à esquerda.

O Apêndice C apresenta em maior detalhe, a partir da análise das linhas espinodais (limites de estabilidade) das fases coexistentes, como surgem esses dois casos inéditos, (b') e (f'), a partir das fases (b) e (f) previstas anteriormente.

4

Considerações finais

Ao longo deste trabalho realizamos o estudo do modelo DLG em redes bipartidas através da aproximação de campo médio. A partir desta análise foi possível obter um comparativo entre os resultados numéricos adquiridos através do modelo teórico com resultados experimentais presentes na literatura associados à transição LE-LC em monocamadas de Langmuir do fosfolípido zwitteriônico DMPC. Esta comparação teoria versus experimentos havia sido realizada anteriormente para o caso do modelo DLG na aproximação de pares [1, 65]. Assim, utilizando os mesmos dados experimentais que nesses trabalhos, foi possível comparar os nossos resultados obtidos pela análise de campo médio tanto com os resultados experimentais diretamente, quanto aos resultados numéricos do modelo DLG na aproximação de pares.

Para completar nossa análise, confirmamos os casos dos diagramas (e) e (f), que foram observados no trabalho do modelo DLG na aproximação de pares [54]. A princípio, estes dois diagramas não haviam sido observados durante a análise do modelo DLG na aproximação de campo médio [40]. No entanto, revisitando o modelo DLG nesta aproximação, constatamos que eles podem ser obtidos quando tratamos o sistema dividindo-o apropriadamente em duas sub-redes interpenetrantes. Além dos diagramas dos tipos (a)-(f), também encontramos dois novos tipos de diagramas: (b') e (f'), que não haviam sido observados nos trabalhos anteriores do modelo DLG, seja na aproximação de campo médio ou na aproximação de pares. Esses dois novos tipos de diagramas ocorrem quando as fases LE e LC passam a não ter mais distinção, resultando numa única fase líquida e a transição de fase de primeira ordem LE-LC deixa de existir. Em outras palavras, essas fases se transformam continuamente uma na outra, sem ocorrência de variações bruscas nos parâmetros de ordem.

Referências

1. DE OLIVEIRA, F. O., *Modelagem teórica de monocamadas anfífilas: O gás de rede de Doniach em aproximação de pares*, Dissertação de mestrado (Universidade Estadual de Campinas, 2016).
2. FRANKS, F., *Water — A comprehensive treatise, Volume 4: Aqueous solutions of amphiphiles and macromolecules* (Plenum Press, London, 2013), Chap. 1.
3. LAMY-FREUND, M. T. & RISKE, K. A., *The peculiar thermo-structural behavior of the anionic lipid DMPG*, *Chem. Phys. Lipids* **122**, 19–32 (2003).
4. TAMASHIRO, M. N., BARBETTA, C., GERMANO, R. & HENRIQUES, V. B., *Phase transitions and spatially ordered counterion association in ionic-lipid membranes: A statistical model*, *Phys. Rev. E* **84**, 031909 (2011).
5. HENRIQUES, V. B., GERMANO, R., LAMY, M. T. & TAMASHIRO, M. N., *Phase transitions and spatially ordered counterion association in ionic-lipid membranes: theory versus experiment*, *Langmuir* **27**, 13130–13143 (2011).
6. SINGER, S. J. & NICOLSON, G. L., *The fluid mosaic model of the structure of cell membranes*, *Science* **175**, 720–731 (1972).
7. FRANKLIN, B., BROWNRIGG, W. & FARISH, M., *Of the stilling of waves by means of oil. Extracted from sundry letters between Benjamin Franklin, LL. D. F. R. S. William Brownrigg, M. D. F. R. S. and the Reverend Mr. Farish*, *Phil. Trans.* **64**, 445–460 (1774).
8. TAYLOR, J., *In search of more solutions, More ideas for problem solving activities* (ed. TAYLOR, J.) (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1995), Chap. 9.
9. WANG, D. N., STIEGLITZ, H., MARDEN, J., TAMM, L. K. & FRANKLIN, B., *Benjamin Franklin, Philadelphia's favorite son, was a membrane biophysicist*, *Biophys. J.* **104**, 287–291 (2013).

10. POCKELS, A., Surface tension, *Nature* **43**, 437–439 (1891).
11. LANGMUIR, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1848–1906 (1917).
12. Katharine Burr Blodgett - Obituary, *Physics Today* **33**, 107 (1980).
13. KAGANER, V. M., MÖHWALD, H. & DUTTA, P., Structure and phase transitions in Langmuir monolayers, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 779–819 (1999).
14. GORTER, E. & GREDEL, F., On bimolecular layers of lipoids on the chromocytes of the blood, *J. Exp. Med.* **41**, 439–443 (1925).
15. GRAGSON, D. E., BEAMAN, D. & PORTER, R., Using compression isotherms of phospholipid monolayers to explore critical phenomena. A biophysical chemistry experiment, *J. Chem. Educ.* **85**, 272–275 (2008).
16. PALLAS, N. R. & PETHICA, B. A., First-order phase transitions and equilibrium spreading pressures in lipid and fatty acid monolayers, *Langmuir* **9**, 361–362 (1993).
17. HIFEDA, Y. F. & RAYFIELD, G. W., Evidence for first-order phase transitions in lipid and fatty acid monolayers, *Langmuir* **8**, 197–200 (1992).
18. ARRIAGA, L. R., LÓPEZ-MONTERO, I., IGNÉS-MULLOL, J. & MONROY, F., Domain-growth kinetic origin of nonhorizontal phase coexistence plateaux in Langmuir monolayers: Compression rigidity of a raft-like lipid distribution, *J. Phys. Chem. B* **114**, 4509–4520 (2010).
19. DENICOURT, N., TANCRÈDE, P. & TEISSIÉ, J., The main transition of dipalmitoylphosphatidylcholine monolayers: A liquid expanded to solid condensed high order transformation, *Biophys. Chem.* **49**, 153–162 (1994).
20. NIELSEN, L. K., BJØRNHOLM, T. & MOURITSEN, O. G., Thermodynamic and real-space structural evidence of a 2D critical point in phospholipid monolayers, *Langmuir* **23**, 11684–11692 (2007).
21. BARET, J.-F. & FIRPO, J.-L., A spin-1 Ising model to describe amphiphile monolayer phase transition, *J. Colloid Interface Sci.* **94**, 487–496 (1983).
22. LEGRÉ, J. P., FIRPO, J. L. & ALBINET, G., Mean-field simulation in a renormalization-group procedure and application to amphiphilic monolayers, *Phys. Rev. A* **31**, 1703–1706 (1985).

23. BANVILLE, M., CAILLÉ, A. & ALBINET, G., *Description of monolayers of discotic molecules at air-water interface with spin one models including vacancies and nesting of pairs*, *J. Phys. (Paris)* **46**, 101–107 (1985).
24. PEKALSKI, A., *Phase diagrams for a model of a lipid monolayer*, *Eur. Biophys. J.* **16**, 39–44 (1988).
25. BUZANO, C. & EVANGELISTA, L. R., *The phase transition in amphiphilic monolayers: Isotherms in the cluster variation method*, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 5323–5334 (1994).
26. LAVIS, D. A. & BELL, G. M., *Statistical mechanics of lattice systems, Vol. 1: Closed-form and exact solutions* (Springer-Verlag, Berlin, 1999), Sec. 7.4: Phase transitions in amphipatic monolayers, pp. 181–187.
27. HARKINS, W. D., YOUNG, T. F. & BOYD, E., *The thermodynamics of films: energy and entropy of extension and spreading of insoluble monolayers*, *J. Chem. Phys.* **8**, 954–965 (1940).
28. PALLAS, N. R. & PETHICA, B. A., *Liquid-expanded to liquid-condensed transition in lipid monolayers at the air/water interface*, *Langmuir* **1**, 509–513 (1985).
29. MOORE, B. G., KNOBLER, C. M., AKAMATSU, S. & RONDELEZ, F., *Phase diagram of Langmuir monolayers of pentadecanoic acid: quantitative comparison of surface pressure and fluorescence microscopy results*, *J. Phys. Chem.* **94**, 4588–4595 (1990).
30. PINK, D. A., GEORGALLAS, A. & ZUCKERMANN, M. J., *Phase transitions and critical indices of a phospholipid bilayer model*, *Z. Physik B* **40**, 103–110 (1980).
31. KOYNOVA, R. & CAFFREY, M., *Phases and phase transitions of the phosphatidylcholines*, *Biochim. Biophys. Acta* **1376**, 91–145 (1998).
32. CUNNINGHAM, B. A., BROWN, A.-D., WOLFE, D. H., WILLIAMS, W. P. & BRAIN, A., *Ripple phase formation in phosphatidylcholine: effect of acyl chain relative length, position, and unsaturation*, *Phys. Rev. E* **58**, 3662–3672 (1998).
33. AKABORI, K. & NAGLE, J. F., *Structure of the DMPC lipid bilayer ripple phase*, *Soft Matter* **11**, 918–926 (2015).

34. MARSH, D., *Lateral pressure in membranes*, *Biochim. Biophys. Acta* **1286**, 183–223 (1996).
35. HELLER, H., SCHAEFER, M. & SCHULTEN, K., *Molecular dynamics simulation of a bilayer of 200 lipids in the gel and in the liquid crystal phase*, *J. Phys. Chem.* **97**, 8343–8360 (1993).
36. MOURITSEN, O. G., *Theoretical models of phospholipid phase transitions*, *Chem. Phys. Lipids* **57**, 179–194 (1991).
37. BLOOM, M., EVANS, E. & MOURITSEN, O. G., *Physical properties of the fluid lipid-bilayer component of cell membranes: a perspective*, *Quart. Rev. Biophys.* **24**, 293–397 (1991).
38. NAGLE, J. F., *Theory of biomembrane phase transitions*, *J. Chem. Phys.* **58**, 252–264 (1973).
39. DONIACH, S., *Thermodynamic fluctuations in phospholipid bilayers*, *J. Chem. Phys.* **68**, 4912–4916 (1978).
40. GUIDI, H. S. & HENRIQUES, V. B., *Lattice solution model for order-disorder transitions in membranes and Langmuir monolayers*, *Phys. Rev. E* **90**, 052705 (2014).
41. ONSAGER, L., *Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition*, *Phys. Rev.* **65**, 117–149 (1944).
42. KAUFMAN, B. & ONSAGER, L., *Crystal statistics. III. Short-range order in a binary Ising lattice*, *Phys. Rev.* **76**, 1244–1252 (1949).
43. ONSAGER, L., *Discussion remark (Spontaneous magnetisation of the two-dimensional Ising model)*, *Nuovo Cim. (Suppl. 2)* **6**, 261–262 (1949).
44. YANG, C. N., *The spontaneous magnetization of a two-dimensional Ising model*, *Phys. Rev.* **85**, 808–816 (1952).
45. BAXTER, R. J., *Onsager and Kaufman’s calculation of the spontaneous magnetization of the Ising model*, *J. Stat. Phys.* **145**, 518–548 (2011).
46. BLUME, M., EMERY, V. J. & GRIFFITHS, R. B., *Ising model for the λ transition and phase separation in He^3 - He^4 mixtures*, *Phys. Rev. A* **4**, 1071–1077 (1971).
47. MUKAMEL, D. & BLUME, M., *Ising model for tricritical points in ternary mixtures*, *Phys. Rev. A* **10**, 610–617 (1974).

48. LAJZEROWICZ, J. & SIVARDIÈRE, J., *Spin-1 lattice-gas model. I. Condensation and solidification of a simple fluid*, *Phys. Rev. A* **11**, 2079–2089 (1975).
49. SIVARDIÈRE, J. & LAJZEROWICZ, J., *Spin-1 lattice-gas model. II. Condensation and phase separation in a binary fluid*, *Phys. Rev. A* **11**, 2090–2100 (1975).
50. SIVARDIÈRE, J. & LAJZEROWICZ, J., *Spin-1 lattice-gas model. III. Tricritical points in binary and ternary fluids*, *Phys. Rev. A* **11**, 2101–2110 (1975).
51. ERCULE, A. & TAMASHIRO, M. N., *Multicritical behavior of the ferromagnetic Blume–Emery–Griffiths model with repulsive biquadratic couplings*, *Phys. Rev. E* **97**, 062145 (2018).
52. SALINAS, S. R. A., *Introduction to statistical physics* (Springer-Verlag, New York, 2001), Sec. 13.2: Mean-field approximation for the Ising model, pp. 263–266.
53. GUIDI, H. S., *Modelos estatísticos para a transição ordem-desordem de camadas lipídicas*, Tese de Doutorado (Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2012).
54. DE OLIVEIRA, F. O. & TAMASHIRO, M. N., *Phase transitions in phospholipid monolayers: statistical model at the pair approximation*, *Phys. Rev. E* **99**, 012147 (2019).
55. OSÓRIO, R., DE OLIVEIRA, M. J. & SALINAS, S. R., *The Blume–Emery–Griffiths model on a Bethe lattice: Bicritical line and re-entrant behaviour*, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 6887–6892 (1989).
56. HOSTON, W. & BERKER, A. N., *Dimensionality effects on the multicritical phase diagrams of the Blume–Emery–Griffiths model with repulsive biquadratic coupling: mean-field and renormalization-group studies*, *J. Appl. Phys.* **70**, 6101–6103 (1991).
57. HOSTON, W. & BERKER, A. N., *Multicritical phase diagrams of the Blume–Emery–Griffiths model with repulsive biquadratic coupling*, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1027–1030 (1991).
58. TAMASHIRO, M. N. & SALINAS, S. R. A., *A spin- S model on a Bethe lattice*, *Physica A* **211**, 124–146 (1994).
59. BRANCO, N. S., *Blume–Emery–Griffiths model on the square lattice with repulsive biquadratic coupling*, *Physica A* **232**, 477–486 (1996).

60. ELLIS, R. S., OTTO, P. T. & TOUCHETTE, H., *Analysis of phase transitions in the mean-field Blume–Emery–Griffiths model*, *Ann. App. Probab.* **15**, 2203–2254 (2005).
61. EZ-ZAHRAOUI, H., BAHMAD, L. & BENYOUSSEF, A., *Phase diagrams of the Blume–Emery–Griffiths thin films*, *Braz. J. Phys.* **36**, 557–561 (2006).
62. ERDINÇ, A., CANKO, O. & KESKIN, M., *Multicritical behavior of the antiferromagnetic Blume–Emery–Griffiths model with the repulsive biquadratic coupling in an external magnetic field*, *J. Magn. Magn. Mater.* **301**, 6–12 (2006).
63. SUN, W. J., TRISTRAM-NAGLE, S., SUTER, R. M. & NAGLE, J. F., *Structure of the ripple phase in lecithin bilayers*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 7008–7012 (1996).
64. KAASGAARD, T., LEIDY, C., CROWE, J. H., MOURITSEN, O. G. & JØRGENSEN, K., *Temperature-controlled structure and kinetics of ripple phases in one- and two-component supported lipid bilayers*, *Biophys. J.* **85**, 350–360 (2003).
65. DE OLIVEIRA, F. O. & TAMASHIRO, M. N., *Phase transitions in phospholipid monolayers: theory versus experiments*, *Langmuir* **35**, 3848–3858 (2019).
66. CAILLÉ, A., PINK, D., DE VERTEUIL, F. & ZUCKERMANN, M. J., *Theoretical models for quasi-two-dimensional mesomorphic monolayers and membrane bilayers*, *Can. J. Phys.* **58**, 581–611 (1980).
67. BARTIS, J. T., *Thermodynamic equations for tri- or third order critical points*, *J. Chem. Phys.* **59**, 5423–5430 (1973).

Apêndice A

Análise dos modelos assintóticos

Neste apêndice reproduzimos a análise assintótica do modelo DLG efetuada no Apêndice da Ref. [40] e no Apêndice C da Ref. [54]. Esta análise baseia-se no mapeamento do modelo DLG em modelos de Ising equivalentes de spin 1/2 em três limites distintos, correspondentes às transições de primeira ordem G-LE, G-LC e LE-LC. Estes três modelos de Ising assintóticos apresentam apenas dois estados do modelo de spin 1, obtidos ao se desconsiderar um dos três estados do modelo completo. Assim, as funções assintóticas apresentadas para cada caso limite são:

- Transição LE-LC (sem estado $s_i = 0$), Eqs. (A2), (A3) e (A9) da Ref. [40]:

$$\tilde{j} = j, \quad \tilde{h} = \bar{h} + \frac{1}{2}z\bar{\ell} - \frac{t}{2}\ln\omega, \quad t_{(i)}^* = \frac{1}{\ln\omega}(z\bar{\ell} + 2\bar{h}) \equiv t_2. \quad (\text{A.1})$$

- Transição G-LC (sem estado $s_i = -1$), Eqs. (A4), (A5), (A10) e (A11) da Ref. [40]:

$$\tilde{j} = \frac{1}{4}j(1 + \bar{k} + \bar{\ell}), \quad \tilde{h} = \frac{1}{2}(\bar{\mu} + \bar{h}) + \frac{1}{4}z(1 + \bar{k} + \bar{\ell}), \quad (\text{A.2})$$

$$\bar{\mu}_{(ii)}^* = -\bar{h} - \frac{1}{2}z(1 + \bar{k} + \bar{\ell}) \equiv \bar{\mu}_2, \quad t_{c(ii)} = \frac{1}{4}(1 + \bar{k} + \bar{\ell})z\phi(z). \quad (\text{A.3})$$

- Transição G-LE (sem estado $s_i = -1$), caso ferromagnético, Eqs. (A6), (A7), (A12) e (A13) da Ref. [40]:

$$\tilde{j} = \frac{1}{4}j(1 + \bar{k} - \bar{\ell}), \quad \tilde{h} = \frac{1}{2}(\bar{\mu} - \bar{h}) + \frac{1}{4}z(1 + \bar{k} - \bar{\ell}) + \frac{t}{2}\ln\omega, \quad (\text{A.4})$$

$$\bar{\mu}_{(iii)}^*(t) = \bar{h} - \frac{1}{2}z(1 + \bar{k} - \bar{\ell}) - t\ln\omega, \quad t_{c(iii)} = \frac{1}{4}(1 + \bar{k} - \bar{\ell})z\phi(z) \equiv t_1, \quad (\text{A.5})$$

$$\bar{\mu}_{c(iii)} = \bar{\mu}_{(iii)}^* = \bar{h} - \frac{1}{2}z(1 + \bar{k} - \bar{\ell}) \left[1 + \frac{1}{2}\phi(z)\ln\omega \right] \equiv \bar{\mu}_1. \quad (\text{A.6})$$

Visando uma comparação com a aproximação de pares de Bethe–Peierls (BPA) [54] foram definidas as funções,

$$\phi(z) \equiv \frac{t_c^{\text{BPA}}}{t_c^{\text{MFA}}} = \frac{2}{z \ln \left(\frac{z}{z-2} \right)}, \quad t_c^{\text{MFA}} = z, \quad t_c^{\text{BPA}} = \frac{2}{\ln \left(\frac{z}{z-2} \right)}. \quad (\text{A.7})$$

No entanto, para o caso da aproximação de campo médio, basta considerar a função $\phi(z) = 1$.

No tratamento com a aproximação de pares [54] foi observado que para o caso em que $\bar{\ell} > 1 + \bar{k}$, a temperatura crítica da linha de transição das fases G-LE se torna negativa, $t_1 < 0$, o que implica em um tratamento no modelo de Ising de spin 1/2 antiferromagnético. Desta maneira, o raciocínio para estimar uma temperatura assintótica t_3 deve ser baseado em resultados do modelo de Ising de spin 1/2 antiferromagnético, com uma linha crítica no diagrama $H \times T$. Definindo agora um fator de correção para o caso antiferromagnético,

$$\phi^-(\tilde{h}, z) \equiv \frac{t_c^{\text{BPA}}(\tilde{h}, z)}{t_c^{\text{MFA}}(\tilde{h}, z)}, \quad (\text{A.8})$$

onde agora temos a dependência com o campo magnético efetivo $\tilde{h}$. Sob a condição $\bar{\ell} > 1 + \bar{k}$, as equações (A7), (A12) e (A13) da Ref. [40], que definem a linha de transição de primeira ordem terminada em um ponto crítico entre as fases G-LE, devem ser substituídas pelas equações que descrevem toda a linha crítica,

$$\frac{\tilde{h}}{z} = -\frac{1}{4}(\bar{\ell} - \bar{k} - 1) + \frac{1}{2z}(\bar{\mu} - \bar{h}) + \frac{t}{2z} \ln \omega, \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\bar{\mu}_{\text{crit}}}{z} = \frac{\bar{h}}{z} + \frac{2\tilde{h}_{\text{crit}}}{z} + \frac{1}{2}(\bar{\ell} - \bar{k} - 1) \left[1 - \frac{1}{2}\phi^-(\tilde{h}_{\text{crit}}, z) \ln \omega \right], \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{t_{\text{crit}}}{z} = \frac{1}{4}(\bar{\ell} - \bar{k} - 1)\phi^-(\tilde{h}_{\text{crit}}, z). \quad (\text{A.11})$$

Para o caso de redes bipartidas, tanto em campo médio quanto na aproximação de pares, a temperatura de Néel em $\tilde{h}_{\text{crit}} = 0$ coincide com a temperatura crítica associada para o caso do modelo de Ising de spin 1/2 ferromagnético,

$$\phi^-(\tilde{h}_{\text{crit}} = 0, z) = \phi(z), \quad (\text{A.12})$$

e assim podemos estimar as equações assintóticas do potencial químico $\bar{\mu}_3$ e temperatura t_3 como

$$\frac{\bar{\mu}_3}{z} \equiv \frac{\bar{\mu}_{\text{crit}}}{z}(\tilde{h}_{\text{crit}}) = \frac{\bar{h}}{z} + \frac{1}{2}(\bar{\ell} - \bar{k} - 1) \left[1 - \frac{1}{2}\phi(z) \ln \omega \right] = \frac{\bar{\mu}_1}{z} - \frac{1}{2}(\bar{\ell} - \bar{k} - 1)\phi(z) \ln \omega, \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{t_3}{z} \equiv \frac{t_{\text{crit}}}{z}(\tilde{h}_{\text{crit}} = 0) = \frac{1}{4}(\bar{\ell} - \bar{k} - 1)\phi(z) = -\frac{t_1}{z}. \quad (\text{A.14})$$

Como discutido no Apêndice da Ref. [40], as condições aproximadas para a ocorrência dos pontos críticos G-LE e LE-LC ao longo de suas respectivas linhas de transição de primeira ordem, podem ser escritas em termos de duas desigualdades envolvendo o parâmetro $\bar{\ell}$,

$$\exists \text{ ponto crítico G-LE se } t_1 > t_2 \rightarrow \bar{\ell} < \frac{1 + \bar{k}}{1 + \frac{4}{\phi(z) \ln \omega}} - \frac{2\bar{h}}{z} \left[1 + \frac{1}{4}\phi(z) \ln \omega \right]^{-1} \equiv \bar{\ell}_+(\bar{k}), \quad (\text{A.15})$$

$$\exists \text{ ponto crítico LE-LC se } t_2 > t_c \rightarrow \bar{\ell} > \phi(z) \ln \omega - \frac{2\bar{h}}{z} \equiv \bar{\ell}_0. \quad (\text{A.16})$$

Ainda, para a fase alternada, no Apêndice C da Ref. [54] em que esta foi analisada, é considerada a condição aproximada $t_3 = |t_1| > t_2$ tal que

$$\exists \text{ fase Stg se } t_3 = |t_1| > t_2 \rightarrow \bar{\ell} > \frac{1 + \bar{k}}{1 - \frac{4}{\phi(z) \ln \omega}} - \frac{2\bar{h}}{z} \left[1 - \frac{1}{4}\phi(z) \ln \omega \right]^{-1} \equiv \bar{\ell}_-(\bar{k}). \quad (\text{A.17})$$

Na Tabela A.1 são listadas as possíveis combinações das três condições apresentadas anteriormente, (A.15)–(A.17), assim como a sua relação com os diferentes tipos de diagramas de fases $\bar{\mu}/z \times t/z$ que podem ser obtidos para o modelo DLG na aproximação de campo médio, apresentados na Figura 3.4. Esses resultados assintóticos são apresentados no plano $(\bar{k}, \bar{\ell})$ na Figura A.1. Apesar de representado na Figura A.1, ainda não há uma condição explícita para o tipo de diagrama (b'), e por isso ele não se encontra na Tabela A.1.

Tabela A.1: Possíveis topologias dos diagramas de fases para $\bar{h} = 0$, referenciados na Figura A.1, e as diferentes condições necessárias para a ocorrência dos pontos críticos G-LE e LE-LC, e da fase alternada (Stg).

Tipo	Condições em $\bar{\ell}$	PC G-LE	PC LE-LC	fase Stg
a	$\bar{\ell} < \bar{\ell}_0 \wedge \bar{\ell} < \bar{\ell}_+(k)$	✓	×	×
b	$\bar{\ell} > \bar{\ell}_0 \wedge \bar{\ell} < \bar{\ell}_+(k)$	✓	✓	×
c	$\bar{\ell} < \bar{\ell}_0 \wedge \bar{\ell} < \bar{\ell}_-(k) \wedge \bar{\ell} > \bar{\ell}_+(k)$	×	×	×
d	$\bar{\ell} > \bar{\ell}_0 \wedge \bar{\ell} < \bar{\ell}_-(k) \wedge \bar{\ell} > \bar{\ell}_+(k)$	×	✓	×
e	$\bar{\ell} < \bar{\ell}_0 \wedge \bar{\ell} > \bar{\ell}_-(k)$	×	×	✓
f	$\bar{\ell} > \bar{\ell}_0 \wedge \bar{\ell} > \bar{\ell}_-(k)$	×	✓	✓

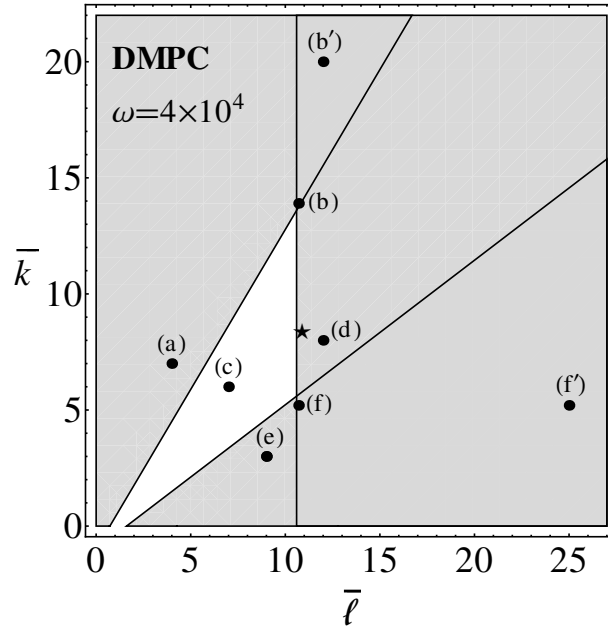


Figura A.1: Divisão do plano $(\bar{k}, \bar{\ell})$ definida pelas condições assintóticas, para $\bar{h} = 0$ e $\omega = 4 \times 10^4$. As diferentes regiões estão identificadas pelas letras (a)–(f), havendo para cada região pelo menos um valor escolhido (●), de acordo com a Tabela 3.3. Os diagramas de fases típicos associados a cada região são apresentados na Figura 3.4. O par $(\bar{k}, \bar{\ell})$ correspondente ao ajuste das isotermas experimentais do DMPC (★) está localizado na mesma região do diagrama (d). Os pontos (b') e (f') estão associados aos diagramas de fases inéditos apresentados nas Figuras 3.7 e 3.9, no qual há, na realidade, apenas uma única fase líquida, de forma distinta dos demais diagramas. Figura adaptada da Ref. [54].

Apêndice B

Pontos críticos e a linha crítica LE-Stg

Neste apêndice obtemos as condições analíticas satisfeitas pelos pontos críticos, *loci* associados ao término de linhas de transição de primeira ordem, bem como a condição crítica da transição LE-Stg, associada ao limite de estabilidade da fase Stg.

As condições críticas para transições entre fases uniformes podem ser dadas em termos das derivadas parciais de h em relação a m (mantendo μ constante), de forma que a definição para a n -ésima derivada parcial seja

$$h^{(n)} \equiv \left(\frac{\partial^n h}{\partial m^n} \right)_\mu = \left[\frac{\partial^n}{\partial m^n} \left(\frac{\partial f}{\partial m} \right)_q \right]_\mu = \frac{\partial(h^{(n-1)}, \mu)}{\partial(m, q)} \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_m^{-1}. \quad (\text{B.1})$$

Assim, as condições para um ponto crítico e para um ponto tricrítico são dadas, respectivamente, por^{††}

$$\text{ponto crítico: } h^{(1)} = h^{(2)} = 0, \quad h^{(3)} > 0, \quad (\text{B.2})$$

$$\text{ponto tricrítico: } h^{(1)} = h^{(2)} = h^{(3)} = h^{(4)} = 0, \quad h^{(5)} > 0. \quad (\text{B.3})$$

Utilizando-se uma notação condensada para as derivadas parciais,

$$f_m \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial m} \right)_q, f_q \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial q} \right)_m, f_{2m} \equiv \left(\frac{\partial f_m}{\partial m} \right)_q, f_{2q} \equiv \left(\frac{\partial f_q}{\partial q} \right)_m, f_{mq} \equiv \left(\frac{\partial f_m}{\partial q} \right)_m = f_{qm}, \dots \quad (\text{B.4})$$

^{††}Condições (19) e (20) da Ref. [47].

podemos obter explicitamente aquelas derivadas relevantes para as condições críticas,

$$h^{(1)} = \left(\frac{\partial h}{\partial m} \right)_\mu = \frac{\partial(h, \mu)}{\partial(m, q)} \frac{\partial(m, q)}{\partial(m, \mu)} = \frac{\partial(f_m, f_q)}{\partial(m, q)} \frac{\partial(m, q)}{\partial(m, f_q)} = \frac{f_{2m}f_{2q} - f_{mq}^2}{f_{2q}}, \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{aligned} h_m^{(1)} &= \left(\frac{\partial h^{(1)}}{\partial m} \right)_q = \frac{f_{3m}f_{2q} + f_{2m}f_{m2q} - 2f_{mq}f_{m2q}}{f_{2q}} - \left(\frac{f_{2m}f_{2q} - f_{mq}^2}{f_{2q}^2} \right) f_{m2q} \\ &= f_{3m} - \frac{2f_{mq}f_{m2q}}{f_{2q}} + \left(\frac{f_{mq}}{f_{2q}} \right)^2 f_{m2q}, \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

$$\begin{aligned} h_q^{(1)} &= \left(\frac{\partial h^{(1)}}{\partial q} \right)_m = \frac{f_{2mq}f_{2q} + f_{2m}f_{3q} - 2f_{mq}f_{m2q}}{f_{2q}} - \left(\frac{f_{2m}f_{2q} - f_{mq}^2}{f_{2q}^2} \right) f_{3q} \\ &= f_{2mq} - \frac{2f_{mq}f_{m2q}}{f_{2q}} + \left(\frac{f_{mq}}{f_{2q}} \right)^2 f_{3q}, \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

$$\begin{aligned} h^{(2)} &= \left(\frac{\partial h^{(1)}}{\partial m} \right)_\mu = \frac{\partial(h^{(1)}, f_q)}{\partial(m, q)} \frac{\partial(m, q)}{\partial(m, f_q)} = \frac{h_m^{(1)}f_{2q} - h_q^{(1)}f_{mq}}{f_{2q}} \\ &= f_{3m} - \frac{3f_{mq}f_{m2q}}{f_{2q}} + 3 \left(\frac{f_{mq}}{f_{2q}} \right)^2 f_{m2q} - \left(\frac{f_{mq}}{f_{2q}} \right)^3 f_{3q}, \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

em concordância com os resultados da Ref. [67].

Empregando programas de manipulação algébrica para se obter explicitamente as derivadas parciais necessárias até terceira ordem, as condições para o ponto crítico ficam

$$h^{(1)} = 0 \quad \rightarrow \quad k_{\text{crit}}^{(1)} = \frac{(1-q)\ell[q^2 - m^2] + 4m}{4(1-q)[j(q^2 - m^2) - q]}, \quad (\text{B.9})$$

$$h^{(2)} = 0 \quad \rightarrow \quad k_{\text{crit}}^{(2)} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2}, \quad (\text{B.10})$$

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= m^4 \left[8jq - 4j^2 (4q^2 - 2q + 1) - 3\ell^2(1-q)^2 \right] + 4j^2 m^6 \\ &\quad + 4\ell m^3 (1-q) \{ 3 - q[3j(1-q) + 2] \} \\ &\quad + q^2 \left\{ 4 + q \left[4j^2(1-2q)q + 8j(2q-1) + 3\ell^2(1-q)^2 q - 8 \right] \right\} \\ &\quad - 4\ell m(1-q)q^2 [1 - 3j(1-q)q] - 4m^2 \left\{ 3 - q \left[4 + j(3jq^3 - 8q + 4) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

$$\kappa_2 = 4m(1-q)^2 q (\ell m^2 - \ell q^2 - 2m). \quad (\text{B.12})$$

Outra forma de se obter os limites de estabilidade é através de uma matriz

jacobiana, utilizando as Eqs. (2.35–2.38),

$$\begin{aligned} \mathbb{J} &\equiv \left(\frac{\partial(\eta, \theta)}{\partial(m, q)} \right)_{h, \mu} \frac{\partial(m, q)}{\partial(\eta, \theta)} = \begin{pmatrix} j & \frac{1}{2}\ell \\ \frac{1}{2}\ell & k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q - m^2 & m(1 - q) \\ m(1 - q) & q(1 - q) \end{pmatrix} \\ &= (1 - q) \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\ell m + \frac{j(q - m^2)}{1 - q} & jm + \frac{1}{2}\ell q \\ km + \frac{\ell(q - m^2)}{2(1 - q)} & kq + \frac{1}{2}\ell m \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} J_{11} & J_{12} \\ J_{21} & J_{22} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Os limites de estabilidade das soluções uniformes de campo médio são associados aos autovalores desta matriz jacobiana $\mathbb{J}$,

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(J_{11} - J_{22})^2 + 4J_{12}J_{21}} = \pm 1 \rightarrow J_{12}J_{21} - J_{11}J_{22} \pm J_{11} \pm J_{22} = 1, \quad (\text{B.14})$$

que reproduzem, respectivamente, a condição espinodal (B.9) e a condição crítica LE-alternada,

$$k_{\text{crit}}^{(3)} = \frac{(1 - q)\ell[\ell(q^2 - m^2) - 4m] - 4 + 4j(m^2 - q)}{4(1 - q)[j(q^2 - m^2) + q]}. \quad (\text{B.15})$$

Apêndice C

Linhas espinodais dos casos (b') e (f')

Neste apêndice discutimos em maior detalhe o surgimento dos diagramas de fases inéditos dos tipos (b') e (f'). Estes novos casos, apresentados na seção 3.6 (outros resultados do modelo), são fruto da resolução numérica das equações de estado acopladas que descrevem a monocamada. Para cada ponto fixo do sistema de equações acopladas, ou seja, para cada solução numérica obtida, temos uma região de estabilidade numérica e uma fase termodinâmica associada. Como apresentado no Apêndice B, os limites de estabilidade das soluções uniformes podem ser obtidos a partir dos autovalores da matriz jacobiana (B.13). A sobreposição de regiões de estabilidade numérica (região de coestabilidade numérica) associadas a diferentes soluções e seus respectivos autovalores de módulo $|\lambda| < 1$ indicam a presença de uma transição de primeira ordem entre fases termodinâmicas coexistentes. Essa região de coestabilidade numérica é delimitada, nos diagramas de fases, pelas chamadas curvas (ou linhas) *espinodais*, que, para o caso de soluções uniformes, podem ser localizadas através da condição (B.9). Elas representam o limite de estabilidade (numérico) de uma particular solução uniforme das equações de estado.

Com o auxílio da evolução das linhas espinodais podemos compreender melhor como o caso (b') surge a partir do caso (b), e vice-versa. Relembrando o caso (b'), representado na Figura 3.7, tínhamos uma linha de transição de primeira ordem entre a fase gás (G) e a fase líquida (L), essa última, a princípio, sem distinção em duas fases líquidas distintas. Quando traçamos as linhas espinodais podemos observar a presença dos dois limites de estabilidade, sendo a espinodal verde (à direita) o limite de estabilidade da fase G (localizada à esquerda dessa espinodal) e a espinodal laranja (à esquerda) o limite de estabilidade dessa fase L indistinta (localizada à direita dessa espinodal), que denotamos no diagrama de fases como LC (líquido condensado) a baixas temperaturas e como LE (líquido expandido) a altas temperaturas, apesar de não haver aqui, de fato,

uma transição de fase LC-LE.

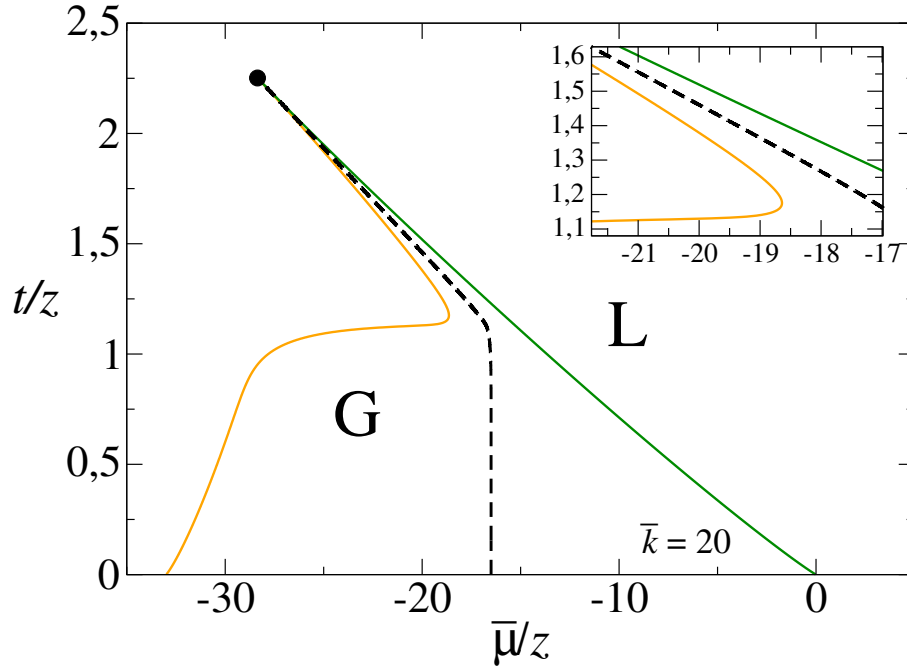


Figura C.1: Diagrama de fases $t/z \times \bar{\mu}/z$ obtido para o modelo DLG na aproximação de campo médio com os parâmetros $\bar{h} = 0$, $\omega = 4 \times 10^4$, $\bar{k} = 20$ e $\bar{\ell} = 12$, indicado como (b') na Figura A.1 e previamente apresentado na Figura 3.7 sem as linhas espinodais. As linhas espinodais (curvas contínuas coloridas) representam os limites de estabilidade numérica de cada solução das equações de estado. A linha verde (à direita) está associada ao limite de estabilidade da fase G, enquanto a linha laranja (à esquerda) está associada ao limite de estabilidade da fase L, denotada como LC a baixas temperaturas e LE a altas temperaturas. As duas linhas espinodais se encontram no ponto crítico (●), término da linha de transição G-L (tracejada) de primeira ordem.

À medida que diminuimos o valor do parâmetro $\bar{k}$, mas mantendo-se o valor de $\bar{\ell}$ fixo, podemos observar o surgimento de um ponto pseudocrítico LE-LC e uma curta estrutura na forma de laço que limita essa pseudolinha de primeira ordem LE-LC, associada a esse ponto (primeiro diagrama da Figura C.2). As espinodais associadas a essa pseudotransição de maior potencial termodinâmico, são as espinodais laranja, que representa o limite de estabilidade da fase LC (localizada à direita dessa espinodal), e a espinodal roxa que representa o limite de estabilidade da fase LE (localizada à esquerda dessa espinodal). A espinodal vermelha, também ausente no diagrama de fases anterior com maiores valores de $\bar{k}$, representa o limite de estabilidade da fase LE (localizada à

direita dessa espinodal).

Continuando o processo de diminuir o valor de $\bar{k}$, esse laço de espinodais se eleva ligeiramente (segundo diagrama da Figura C.2), de forma que o pseudoponto crítico LE-LC, que anteriormente se encontrava abaixo da linha de transição de primeira ordem G-LE, agora se encontra ligeiramente acima, tornando-se um ponto crítico genuíno. Esse ponto crítico representa o término de uma (curta, quase imperceptível) linha de transição de primeira ordem LE-LC, cuja outra extremidade se encontra com a linha de transição de primeira ordem G-LE em um ponto triplo.

Eventualmente, diminuindo ainda mais o valor de $\bar{k}$, encontramos uma situação onde temos algo mais similar ao caso (b), apresentado anteriormente na Figura 3.4, com os dois pontos críticos associados às linhas de transições de primeira ordem G-LE e LE-LC se encontrando em um ponto triplo. Observamos que a linha de transição LE-LC orientada para a direita no caso (b) típico, Figura 3.4, se apresenta aqui orientada para a esquerda (terceiro diagrama da Figura C.2). Nesse diagrama de fases fica mais evidente que a fase LE é numericamente estável na região compreendida entre as espinodais vermelha e roxa.

Por fim, para valores menores de $\bar{k}$, a linha de transição de primeira ordem G-LE se retrai acima da linha de transição de primeira ordem LE-LC e se torna metaestável, representando o seu término agora um ponto pseudocrítico, com um laço de espinodais (último diagrama da Figura C.2) similar ao que tínhamos para o caso LE-LC com $\bar{k}$ maiores. Note que esse tipo de diagrama é topologicamente idêntico ao do caso (d) apresentado anteriormente, sendo a diferença devido à inclinação da linha de transição de primeira ordem LE-LC. Aqui ela se encontra inclinada para a esquerda, diferentemente do caso (d) típico em que ela se encontra inclinada para a direita, conforme mostrado na Figura 3.4. É claro que, para valores de $\bar{k}$ menores ainda, é esperado que essa linha transição LE-LC se incline para a direita e recuperamos o caso (d) típico da Figura 3.4.

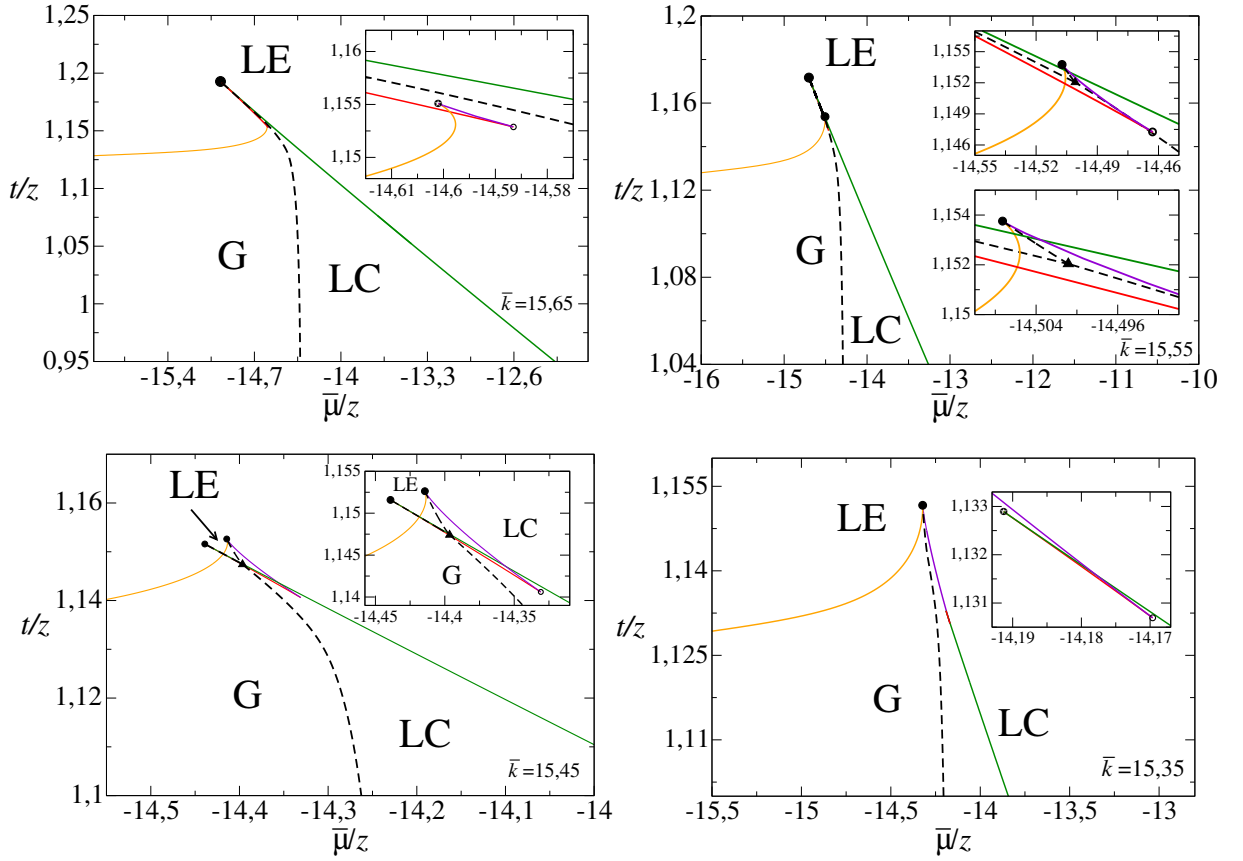


Figura C.2: Diagramas de fases $t/z \times \bar{\mu}/z$ obtidos para o modelo DLG na aproximação de campo médio. Os parâmetros mantidos fixos foram $\bar{h} = 0$, $\omega = 4 \times 10^4$ e $\bar{\ell} = 12$, sendo os valores de $\bar{k}$ indicados em cada um dos diagramas. Linhas tracejadas representam transições de fase de primeira ordem, linhas espinodais (coloridas) indicam os limites de estabilidade numérica de cada solução das equações de estado. Os símbolos representam pontos especiais dos diagramas de fases: ponto crítico (●), ponto triplo (▲), ponto pseudocrítico (★), encontro das linhas espinodais da fase LE (○).

Para o caso (f'), como também foi mencionado ao longo do texto principal na seção 3.6, este surge quando a linha de transição de primeira ordem LE-LC terminada em um ponto crítico deixa de existir. De fato, à medida que tomamos valores de $\bar{\ell}$ suficientemente elevados, a linha de transição de primeira ordem LE-LC, juntamente com o seu ponto crítico associado, deixam de ser termodinamicamente estáveis e passam a ser metáestáveis, ao se deslocarem para uma região onde a fase de menor energia é a fase alternada (Stg). Na Figura C.3 foram traçadas as linhas espinodais associadas aos limites de estabilidade numérica de cada uma das soluções das equações de estado. Começando em temperaturas abaixo do ponto crítico terminal (■), temos a linha de transição de pri-

meira ordem entre as fases G-LC. A espinodal laranja representa o limite de estabilidade da fase LC e a espinodal verde representa o limite de estabilidade da fase G. Aumentando a temperatura acima do ponto crítico terminal (■), temos a linha de transição de primeira ordem entre as fases Stg-LC, onde a linha espinodal laranja representa o limite de estabilidade da fase LC e a linha espinodal azul o limite de estabilidade da fase Stg. Podemos observar ainda que, à medida que a temperatura aumenta acima de $t/z \approx 2,4$, a linha de transição de primeira ordem muda de forma contínua da transição Stg-LC para a transição Stg-LE, uma vez que não temos mais uma transição de fase distinguindo as fases líquidas. Essa linha de transição de primeira ordem Stg-LE encontra tangencialmente a linha de transição de segunda ordem Stg-LE em um ponto tricrítico (◆) em torno de $t/z \approx 2,5$. O interessante desse caso é observado ao longo das ampliações da Figura C.3. Na ampliação superior podemos observar que, à esquerda da linha de transição de primeira ordem, temos um laço das espinodais laranja, vermelha e roxa em torno de $\bar{\mu}/z \approx -6,5$. Na ampliação inferior, temos um *zoom* desta região de laço, onde podemos observar melhor o encontro das linhas espinodais vermelha e roxa, que delimitam a região de estabilidade numérica da fase LE, localizada entre essas duas espinodais. Por outro lado, observamos no mesmo *zoom* o encontro das linhas espinodais laranja e roxa, que delimitam a região de estabilidade numérica da fase LC, localizada entre essas duas espinodais. Associado a este laço, temos a presença do ponto pseudocrítico LE-LC (★) e o encontro das linhas espinodais da fase LE (○), de forma análoga à observada na evolução dos diagramas do tipo (b'). O que deve ocorrer, ao se diminuir o valor de ℓ , é que este ponto pseudocrítico deve cruzar a linha de primeira ordem Stg-LE, passando a se localizar à sua direita e se tornando um ponto crítico genuíno, término da transição de primeira ordem LE-LC.

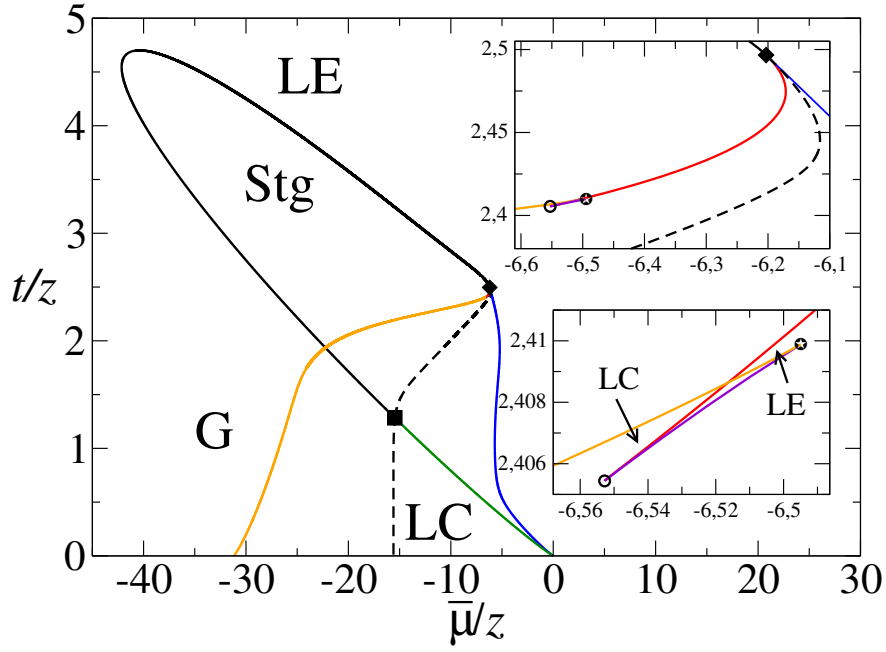


Figura C.3: Diagrama de fases $t/z \times \bar{\mu}/z$ obtido para o modelo DLG na aproximação de campo médio com os parâmetros $\bar{h} = 0$, $\omega = 4 \times 10^4$, $\bar{k} = 5,2$ e $\bar{\ell} = 25$, indicado como (f') na Figura A.1 e previamente apresentado na Figura 3.9 sem as linhas espinodais. Linhas pretas tracejadas representam transições de fase de primeira ordem, linhas pretas contínuas representam transições de fase de segunda ordem. As linhas espinodais (curvas contínuas coloridas) representam os limites de estabilidade numérica de cada solução das equações de estado. A linha verde está associada ao limite de estabilidade da fase G, a linha laranja está associada ao limite de estabilidade da fase LC, a linha azul está associada ao limite de estabilidade da fase Stg, e as linhas vermelha (a partir da direita) e roxa (a partir da esquerda) estão associadas ao limite de estabilidade da fase LE. Os símbolos representam pontos especiais dos diagramas de fases: ponto crítico terminal (■), ponto tricrítico (◆), ponto pseudocrítico (⊛), encontro das linhas espinodais da fase LE (○).