

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

DINÂMICA E ESTABILIDADE DE FILMES DE LIPÍDIOS

ANÁLISE LINEAR E ANÁLISE NÃO-LINEAR

Nice Maria Americano da Costa Costa Pinto

Tese de Doutorado

Rio de Janeiro, Novembro de 1989

A MÂRCIO, MILA E

BETINA

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Paulo Mascarello Bisch, do CBPF, por me ter acolhido como sua orientanda. Ao longo desses 5 anos a sua segura e cuidadosa orientação, bem como a atmosfera amigável que imprimiu na nossa convivência, são os grandes responsáveis pela elaboração deste trabalho. Para o Dr. Paulo Bisch vão os meus maiores e sinceros agradecimentos.

A Dra. Dominique Gallez, do Service de Chimie-Physique II de l'Université Libre de Bruxelles, pela colaboração e discussão da Análise Não-Linear.

Com o jovem companheiro de grupo e contemporâneo do CBPF, Gilberto Weissmüller, aprendi os segredos da manipulação computacional. Pela sua prestimosa ajuda neste particular, os meus sinceros agradecimentos.

Ao colega Prof. Nelson Pinheiro Andion, do Departamento de Física Geral do IFUFBA, cuja competência sempre me serviu de estímulo, agradeço pelas discussões que tivemos sobre alguns aspectos matemáticos.

Ao Dr. Aurino Ribeiro Filho, do Departamento de Física do Estado Sólido do IFUFBA, companheiro de sala, agradeço imensamente. Sua impressionante capacidade de trabalho, sua atualização de conhecimentos sempre constante, suas críticas lúcidas e a revisão do texto foram uma ajuda inestimável para mim.

A Profa. Judite Almeida Miranda, do Departamento de Física

Geral do IFUFBA, devo, em parte, a oportunidade de ter podido realizar este trabalho. Com uma administração cuidadosa a Profa. Judite propiciou uma melhoria da capacitação profissional do Departamento. Pela parte que me toca, a minha gratidão e respeito profundos.

Ao Prof. Dr. Roberto Andrade, do Departamento de Física Geral do IFUFBA, pelo auxílio prestado que possibilitou a ida do Dr. Bisch a Salvador na fase final da conclusão da tese.

A Universidade Federal da Bahia, especialmente na pessoa do ex-reitor Dr. Germano Tabacof que autorizou o meu afastamento do serviço. Aos demais colegas do Departamento que, nestas condições, arcaram com a responsabilidade da minha carga docente.

Ao Dr. Constantino Tsallis, do CBPF, que se manifestou favorável à minha admissão para o doutorado nesta Instituição.

Aos colegas do Grupo de Biofísica do CBPF, Léa, Darcy e Henrique. O ambiente saudável do Grupo me foi de grande valia.

Ao Dr. Gregoris Nicolis, Chefe do Service de Chimie-Physique II da ULB, que muito gentilmente me acolheu naquela Universidade.

A amiga Eneida Leal Cunha, do Instituto de Letras da UFBA, pela revisão da redação e ortográfica do texto.

Aos funcionários administrativos do CBPF, cujas atividades de alguma forma se transformaram numa ajuda para este trabalho. Quero destacar Wanda do DMF, Vera da biblioteca, Angela do DME, e especialmente Mirian Coutinho. Faço dos meus agradecimentos a esta última o meu testemunho da sua dedicação e carinho para com os cursos de pós-graduação desta Instituição.

Finalmente, agradeço ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro.

## RESUMO

O comportamento dinâmico e a estabilidade de filmes de lipídios submetidos a perturbações são investigados através de duas abordagens. Na primeira, a técnica da análise linear em termos de modos normais é usada para se resolver as equações que governam o movimento do sistema, na aproximação linear, onde se está considerando que as amplitudes são pequenas se comparadas com a espessura do filme. Na segunda abordagem, a restrição quanto ao tamanho da amplitude é abandonada, passando o problema a ser tratado na sua feição completa não-linear.

Em ambas as abordagens, o filme é modelizado como duas fases fluidas bidimensionais de reologia intrínseca separando três fases volumétricas, sendo o problema formulado sob o ponto de vista hidrodinâmico, no qual as interações de van der Waals, elétricas e estéricas são tomadas como forças volumétricas. Nas duas análises a solução do problema é buscada por um método perturbativo, pelo qual o sistema evolui a partir de um estado de referência.

Na análise linear o estado de referência é o planar com o filme no equilíbrio mecânico. A equação de dispersão do sistema é obtida e solucionada analiticamente para os dois modos normais de vibração, "squeezing" e "stretching", em dois casos distintos de condições elétricas: filme neutro submetido a uma diferença de potencial não-nula, e filme carregado sob uma diferença de

potencial nula, gerando os critérios de estabilidade. A estabilidade do modo "squeezing" é governada pela elasticidade do filme, e a do "stretching" pela tensão superficial do filme.

Na análise não-linear o estado de referência é um estado estacionário na configuração "squeezing". É discutido o caso de um filme neutro com interfaces tangencialmente imóveis na ausência de campo elétrico - são desconsideradas as interações elétricas - para o qual é encontrada e solucionada analiticamente a equação de dispersão. A análise linear e seus resultados são recuperados a partir dessa, na situação limite de pequenas amplitude comparadas à espessura do filme.

## ABSTRACT

The dynamical behavior and the stability of lipid films submitted to perturbations are investigated by means of two approaches. In the first approach the normal modes linear analysis is employed to solve the governing equations at the linear approximation, at which the amplitudes are considered negligible as compared to the film thickness. In the second approach finite amplitudes are considered, and the problem is treated in its non-linear fashion.

In both approaches the film is modelled as two two-dimensional fluid phases with an intrinsic rheology that separate three bulk phases. The problem is formulated under a hydrodynamical point of view, at which the van der Waals, electric and steric interactions are considered as body forces. In both analysis the solution is investigated by means of a perturbation method, under the consideration that the system evolves from a reference state.

At the linear analysis the reference state corresponds to the state of the mechanical equilibrium. The dispersion relation and its analytical solution are obtained for the two normal modes squeezing and stretching at two different electrical conditions; a neutral film under a non-vanishing potential drop and a charged film in a vanishing field. The stability criteria are obtained from the solution of the dispersion equation. The stability of the squeezing mode is governed by the film elasticity, while that from the stretching mode is governed by the film tension.

At the non-linear theory the reference state is a squeezing stationary one. It is discussed the case of a neutral film of tangentially immobile interfaces in a vanishing field - the electric interactions are not considered. The dispersion equation is obtained and analytically solved. The linear analysis and its results are recovered from the non-linear one in the situation of vanishing small amplitudes.

## ÍNDICE DE CONTEÚDO

AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	IV
ABSTRACT	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - FORMULAÇÃO DE UMA TEORIA ELETROHIDRODINÂMICA PARA OS FILMES DE LIPÍDIOS	5
1.1 - Estabilidade Dinâmica dos Filmes Líquidos: Revisão	5
1.2 - Modelização do Filme de Lipídios	14
1.3 - As Interfaces e as Interações Moleculares	15
1.3.1 - As Interfaces como Superfícies de Descontinuidade	15
1.3.2 - As Interações Moleculares	19
1.4 - Formulação Eletrohidrodinâmica	26
1.4.1 - Das Fases Volumétricas	26
1.4.2 - Das Interfaces	30
a - Balanço da Massa Interfacial Total	33
b - Balanço da Quantidade de Movimento	34
c - Condições Elétricas e Estéricas Interfaciais	35
d - Balanço da Massa dos Componentes Interfaciais	36
CAPÍTULO II - ANÁLISE LINEAR	38
2.1 - Estado de Referência	40

2.1.1 - Distribuição da Pressão no Equilíbrio	40
2.1.2 - Distribuição do Potencial Elétrico e do Parâmetro de Ordem no Interior do Filme	44
2.2 - As Equações no Estado Perturbado	48
2.2.1 - Campo de Velocidades	48
2.2.2 - Distribuição do Potencial Elétrico	51
2.2.3 - Perfil do Parâmetro de Ordem Interfacial	54
2.2.4 - Potencial de van der Waals	54
2.2.5 - Transporte de Massa Superficial	56
2.3 - Obtenção da Equação Secular	57
2.3.1 - Acoplamento do Movimento Interfacial através do Campo de Velocidades	57
2.3.2 - Cálculo do Potencial Elétrico e Densidade de Carga Superficiais	64
2.3.3 - Cálculo das Perturbações do Parâmetro de Ordem e da Tensão Superficial	69
2.3.4 - Contribuição ao Balanço das Forças devido às Interações de Dispersão (van der Waals), Elétricas e Estéricas	70
2.3.5 - Equação de Dispersão: Acoplamento dos Modos Simétricos e Anti-simétricos	75
CAPÍTULO III - SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DISPERSÃO	90
3.1 - Modo "Squeezing"	94
3.1.1 - Efeito das Interações sobre a Tensão, a Elasticidade e sobre os Termos de Acoplamento	99

3.1.2 - Solução Geral da Equação de Dispersão	103
a - Longos Comprimentos de Onda	106
b - Comprimentos de Onda Intermediários	108
c - Comprimentos de Onda Curtos	111
3.2 - Modo "Stretching"	112
3.2.1 - Efeito das Interações sobre a Tensão, a Elasticidade e sobre os Termos de acoplamento	114
3.2.2 - Solução Geral da Equação de Dispersão	116
a - Longos Comprimentos de Onda	118
b - Comprimentos de Onda Intermediários	121
c - Comprimentos de Onda Curtos	122
 CAPÍTULO IV - ANÁLISE DE ESTABILIDADE	 125
4.1 - Modo "Squeezing"	126
4.1.1 - Critérios Gerais	126
4.1.2 - Influência das Interações na Estabilidade do Sistema	129
4.1.2.1 - Filme Neutro	129
4.1.2.2 - Filme Carregado	165
4.2 - Modo "Stretching"	172
4.2.1 - Critérios Gerais	172
4.2.2 - Influência das Interações na Estabilidade do Sistema	174
4.2.2.1 - Filme Neutro	174
4.2.2.2 - Filme Carregado	181

<b>CAPÍTULO V - ANÁLISE NÃO-LINEAR</b>	<b>185</b>
5.1 - O Modelo	187
5.2 - A Hidrodinâmica e as Equações de Contorno	190
5.2.1 - As Equações Gerais	190
5.2.2 - As Equações Adimensionalizadas	192
5.3 - O Campo de Velocidades e a Equação Diferencial de Evolução	198
5.4 - Filmes com Interfaces Tangencialmente Imóveis: Solução e Equação de Dispersão	205
5.5 - A Análise Linear como Caso Particular	215
5.6 - O Tempo de Rutura	216
<b>CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>220</b>
<sup>^</sup> APÊNDICE A	226
<sup>^</sup> APÊNDICE B	237
<sup>^</sup> APÊNDICE C	254
<sup>^</sup> APÊNDICE D	259
BIBLIOGRAFIA	268

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Esquema do filme. As moléculas de lípidios se adsorvem nas interfaces com as caudas voltadas para a fase hidrocarbônica. Formação do filme preto (direita) 8

FIGURA 1.2 - Modelo Mosaico-Fluido da membrana biológica: moléculas de proteínas inseridas numa bicamada lipídica. 10

FIGURA 1.3 - Efeito atrativo da força de van der Waals numa zona de transição "estrito-larga". 20

FIGURA 2.1 - Esquema do modelo simulador do filme de lípidios. 41

FIGURA 3.1 - Modos de vibração do filme. a) no modo "squeezing" a componente normal da velocidade tem sentidos opostos nas duas interfaces, e a tangencial o mesmo sentido; b) no modo "stretching" a componente normal tem o mesmo sentido nas duas interfaces, e a tangencial sentidos opostos. 92

FIGURA 4.1 - Dependência de  $\epsilon_F + \epsilon_C$  com a espessura  $h$ , para dois valores de potencial elétrico: a) 0 mV e b) 100 mV.  $\epsilon_F^\eta$ ,  $\epsilon_F^E$  e  $\epsilon_F^W$  são as contribuições estérica, elétrica e de van der Waals à elasticidade do filme,  $\epsilon_C$  acoplamento de origem estérica, para constantes:  $A\beta^2\eta^2 = 2,58 \cdot 10^{15} \text{ erg cm}^{-2}$ ,  $\beta = 4,55 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A = 3,48 \cdot 10^{-14} \text{ erg}$ ,  $\epsilon_2 = 2.1$  e  $N = 1.35$ . 135

FIGURA 4.2 - Dependência da elasticidade do filme com a espessura, para dois valores de potencial elétrico:  $\Delta\psi = 0$  mV e  $\Delta\psi = 100$  mV, para as mesmas constantes, à exceção de  $N$ . 138

FIGURA 4.3 - Domínio de estabilidade do modo "squeezing" em função do potencial elétrico. 140

FIGURA 4.4 - Dependência da taxa de amortecimento da perturbação  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime rápido (modos estáveis, eq.4.17, a) raiz "+", b) raiz "-"), com o número de onda  $k$ , normalizado pela espessura  $h$ , mostrando também a curva  $w = k^2 \mathcal{D}_y$ , para  $\mathcal{D}_y = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . 142

FIGURA 4.5 - Dependência da taxa de crescimento da perturbação  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime rápido (modos instáveis, eq. 4.21), com o número de onda  $k$ , normalizado pela espessura  $h$ , mostrando

também a curva  $k^2 D_y$ , para dois valores de  $D_y = 10^{-8}$  e  $D_y = 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; a) 0 mV e b) 100 mV, para  $h = 66 \text{ \AA}$ ,  $68 \text{ \AA}$  e  $70 \text{ \AA}$ . 146

FIGURA 4.6 - Gráfico de  $w_{\text{max}} \times h$ , do modo "squeezing" para  $\Delta\psi = 0 \text{ mV}$ .

153

FIGURA 4.7 - Dependência da taxa de amortecimento  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime lento (modos estáveis) com o número de onda  $k$ , para dois valores de potencial elétrico a) 0 mV e b) 100 mV, para dois valores de espessura  $59 \text{ \AA}$  e  $62 \text{ \AA}$ , comparando com a curva  $w = k^2 D_y$ , para  $D_y = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . 155

FIGURA 4.8 - Dependência da taxa de crescimento  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime lento (modos instáveis) com o número de onda  $k$ , mostrando também a curva  $w = k^2 D_y$ , para  $D_y = 10^{-7}$  e  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; a)  $\Delta\psi = 0 \text{ mV}$  e b)  $\Delta\psi = 100 \text{ mV}$ , c) detalhes da curva para 0 mV,  $h = 68 \text{ \AA}$ .

162

FIGURA 4.9 - Dependência de  $\Sigma_{T_1} \bar{\Sigma}_S$  com a espessura, para dois valores de potencial elétrico 0 mV e 100 mV 176

FIGURA 4.10 - Domínio de estabilidade do modo "stretching" em função do potencial elétrico e da tensão de uma interface 178

FIGURA 4.11 - Domínio de estabilidade do modo "stretching" 180

FIGURA 5.1 - Amplitudes nas interfaces do filme no estado estacionário  $H_0(x)$ , antes de ser perturbado, e no instante que a perturbação se estabelece ( $t_0=0$ ) 189

FIGURA 5.2 - Relação entre os tempos de rutura computados pela análise linear e não-linear em função da amplitude inicial. 218

## INTRODUÇÃO

As membranas biológicas desempenham um papel crucial na maioria dos fenômenos celulares. Uma parcela significativa destes fenômenos está relacionada com o movimento e deformações das membranas, tendo alguns deles uma importância vital. As células epiteliais, por exemplo, constituem um excelente modelo ilustrativo de uma célula dinâmica, onde três desses fenômenos envolvendo a deformação, ruptura e fusão de membranas se manifestam: endocitose, fusão célula-vesícula e exocitose.

A principal estrutura da arquitetura das biomembranas é uma bicamada lipídica similar aos filmes de lipídios construídos artificialmente. É de se esperar que essa estrutura tenha um papel predominante nos fenômenos citados acima.

Assim, é na similaridade de tais estruturas, e na conveniência de se lidar mais facilmente com sistemas reconstituídos do que com sistemas *in vivo*, que se assenta o interesse inicial em estudar os filmes de lipídios.

A motivação que particulariza o objeto de estudo, neste trabalho, é, sem dúvida, o desejo de contribuir para o entendimento de fenômenos como os anteriormente mencionados.

O entendimento desses fenômenos, como indica a literatura revisada no Capítulo I, passa necessariamente pela compreensão da questão das instabilidades hidrodinâmicas que são experimentalmente observadas nas regiões interfaciais entre dois fluidos, quando

submetidos a vínculos termodinâmicos [1],[2],[3]. Gradientes de temperatura, gradientes de concentração e reações químicas interfaciais são algumas causas passíveis de promover instabilidades interfaciais [4],[5],[6].

Diversos modelos teóricos, orientados a partir do fator promotor, foram desenvolvidos para explicar tais instabilidades [7],[8]. Num contexto mais geral, elas servem como ilustração para a teoria de instabilidades em sistemas dissipativos de Prigogine - Glansdorf [9],[10],[11] e Nicolis [12][13].

O presente trabalho enfoca a questão de instabilidades hidrodinâmicas em face das forças atuando no sistema, no espírito da formulação proposta inicialmente por Felderhof [14] para os filmes de sabão, e desenvolvida para os filmes de lipídios por Bisch e colaboradores [15],[16],[17],[18].

São objetivos básicos desse estudo:

- 1) investigar o comportamento dinâmico do filme de lipídios através de uma análise eletrohidrodinâmica, com vistas a obter informações sobre flutuações periódicas de sua espessura,
- 2) estabelecer critérios e condições de estabilidade, e,
- 3) através de uma análise não-linear, examinar a evolução dinâmica do sistema após o limiar de uma instabilidade.

O Capítulo I é fundamentalmente dedicado à formulação matemática do problema, onde são apresentadas e discutidas as equações que governam o movimento do filme.

A seguir, no Capítulo II, tomando-se por base o modelo que simula o filme, a solução do problema é buscada pela técnica da

análise linear [14]. Nela, o estado de movimento é considerado como uma pequena perturbação do estado de equilíbrio mecânico, e as perturbações das grandezas são expressas em termos de modos normais [1]. A solução para o caso do filme assimétrico é obtida em termos de um sistema de equações envolvendo o campo de velocidades e sua derivada, o qual possibilita que se derive a equação de dispersão do sistema.

No Capítulo III, a equação de dispersão dos modos "squeezing" e "stretching", obtida a partir dos resultados do Capítulo II, é tratada analiticamente por um processo de expansão assintótica, conseguindo-se os conjuntos de raízes que descrevem a dinâmica de cada modo em função do comprimento de onda da perturbação, da espessura e dos efeitos provocados pelas interações elétricas, estéricas e de van der Waals. As soluções para o modo "squeezing" correspondem à generalização dos resultados de Bisch et alii [17], e as do modo "stretching" foram obtidas pela primeira vez. A análise da estabilidade destas soluções é discutida no Capítulo IV para dois casos de condições elétricas: filme neutro submetido a uma diferença de potencial e filme carregado num campo nulo.

No Capítulo V a influência das não-linearidades das equações hidrodinâmicas é examinada. O sistema considerado é o de um filme neutro de interfaces tangencialmente imóveis submetido a um campo nulo. São consideradas as forças de van der Waals e estéricas. É mostrado que o processo de rutura é acelerado em razão dos efeitos não-lineares

Finalmente, no Capítulo VI são sumariadas as principais

conclusões do trabalho, e indicadas algumas perspectivas de extensão.

## CAPÍTULO I

## FORMULAÇÃO DE UMA TEORIA ELETRO-HIDRODINÂMICA PARA OS FILMES DE LIPÍDIOS

## 1.1 - ESTABILIDADE DINÂMICA DOS FILMES LÍQUIDOS: REVISÃO

As espumas, as bolhas de sabão, as emulsões de óleo em água e as dispersões de partículas coloidais - tão comuns na vivência cotidiana do homem - são exemplos de filmes líquidos. Com estrutura e beleza intrigantes, os filmes líquidos constituem-se por um sistema formado por uma fase fluida fina estabilizada por duas monocamadas de moléculas surfactantes entre duas outras fases fluidas, e despertaram o interesse científico há quase três séculos ( Hook, 1616 [19]; Newton, 1704 [20]).

A partir de 1950, o filme de sabão, particularmente, tornou-se objeto de intensa pesquisa científica ao ser identificado com os filmes formados em sistemas coloidais [21] em função de ter sua espessura na mesma faixa de dimensões destes sistemas. Desde então, o filme de sabão passou a servir como um excelente modelo para se testar a teoria DLVO ( Derjaguin - Landau [22], Verwey-Overbeek [23]) sobre a estabilidade de colóides. De acordo com Overbeek [24], impunha-se explicar a grande estabilidade dessas estruturas ultra-finas, a formação espontânea de filmes pretos e sua permanência neste estágio por longos períodos e, finalmente, a

multiplicidade e os mecanismos de rutura.

Inicialmente, os estudos realizados se concentraram nos aspectos termodinâmicos destas questões [25], [26], [27]. A rutura dos filmes foi considerada como decorrente do fato de o sistema atingir um estado termodinâmico instável. A estabilidade era examinada a partir da variação da energia livre em função da espessura [14]. Contudo, o tratamento teórico termodinâmico apresentava limitações, porque não gerava informações sobre as propriedades dinâmicas do filme, nem sobre mecanismos de rutura [14]. Tentativas foram feitas no sentido de complementar os estudos termodinâmicos para obter tais informações [28], mas não lograram êxito, pois a espessura crítica calculada não concordava com dados experimentais. Até então, os estudos realizados não levavam em consideração a possibilidade das interfaces do filme apresentarem corrugações (ondas superficiais). Considerando que, devido a flutuações térmicas ou mecânicas, as superfícies do filme são naturalmente onduladas, Scheludko [29] sugeriu um novo mecanismo de rutura, no qual a variação da energia livre era devida a três fatores: tensão superficial, interações de van der Waals e elétricas. O mecanismo de rutura proposto por Scheludko, baseado na amplificação de ondas superficiais, foi utilizado por Vrij e Overbeek [30],[31] no cálculo teórico da espessura crítica de rutura. A concordância de seus cálculos com resultados experimentais incentivou e intensificou os estudos sobre a estabilidade dos filmes finos, agora sob a ótica da dinâmica de ondas superficiais, analisadas a partir da mecânica dos fluidos.

Segundo Maldarelli [32], no contexto da hidrodinâmica, duas diferentes abordagens foram desenvolvidas para dar conta da estabilidade interfacial dos filmes líquidos: o método conhecido como Pressão de Disjunção, utilizado, entre outros, por Lucassen et alii [33], Ivanov [34], e a teoria eletro-hidrodinâmica devida a Felderhof [14], que foi posteriormente estendida por Sche e Fijnaut para filmes viscosos [35],[36]. Estes resultados teóricos foram comparados a resultados experimentais obtidos por técnicas de espalhamento de luz [37],[38],[39].

O filme de lipídios, estruturalmente, constitui uma inversão do filme de sabão. Ele consiste de uma solução de hidrocarbônico estabilizada por duas camadas de lipídios adsorvidos nas interfaces que o separam do meio onde está imerso - solução eletrolítica. Esta configuração fica determinada pela estrutura diferenciada das moléculas surfactantes que lhes confere um caráter anfifílico: as longas caudas hidrofóbicas se estendem para dentro da fase hidrocarbônica contínua, e as cabeças hidrofílicas fazem as fases aquosas, como esquematizado na figura 1.1. Artificialmente, o filme de lipídios é obtido [40] colocando-se, num pequeno orifício de um suporte revestido de "teflon" e imerso numa solução aquosa, algumas gotas de uma solução de um ou mais tipos de lipídios dissolvidos num solvente não-polar. Após a sua formação, o mais interessante e imediato que se observa é o colorido, em forma de franjas, que se estabelece nas suas faces, resultado da interferência da luz causada pela reflexão dos raios nas duas interfaces. Com o tempo e sob condições apropriadas de estabilidade, as franjas coloridas se

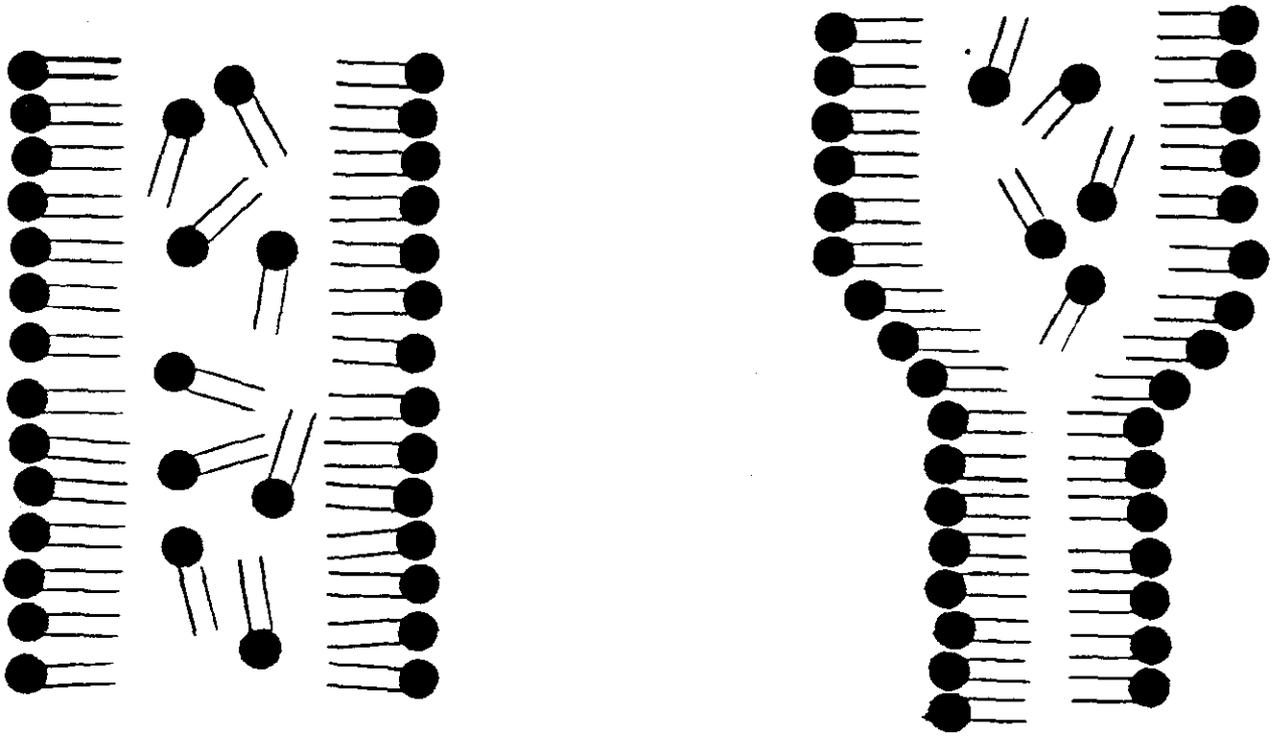


FIGURA 1.1 - Esquema do filme. As moléculas de lipídios se adsorvem nas interfaces com as caudas voltadas para a fase hidrocarbônica. Formação do filme preto (direita)

alargam sob o efeito de drenagem, e na parte superior começam a surgir pontos negros, os quais, em filmes de sabão, foram notificados por Hook como "buracos" [19]. Desta observação retira-se a primeira informação sobre o sistema: a espessura do filme é comparável ao comprimento de onda da luz visível, e variável, através do filme, conforme o estágio em que se encontra. Na etapa colorida ela se situa numa faixa de  $10^3$  a  $10^4$  Å e na preta é menor que  $10^2$  Å.

O filme de lipídios na sua forma preta é similar, topológica e dimensionalmente, a um dos principais sub-sistemas estruturais da membrana biológica. O modelo aceito atualmente para descrever a membrana biológica é o mosaico fluido [41], [42]. Por este modelo, a membrana biológica é constituída de uma bicamada lipídica com espessura entre 70 e 90 Å, onde se inserem as moléculas de proteínas, principais responsáveis pelas atividades fisiológicas da membrana (figura 1.2). Inúmeros processos biológicos a nível celular estão associados ao movimento/deformação da membrana. Deformação celular [43], fusão celular [44] fusão célula-vesícula [45], fagocitose [46] e pinocitose [47] são alguns dentre outros processos.

Não obstante tal similaridade, os estudos teóricos sobre filmes de lipídios são relativamente recentes e pouco numerosos, principalmente se comparados com os dos filmes de sabão - exaustivamente estudados nas duas últimas décadas (ver ref.[48]). No âmbito da hidrodinâmica, particularmente no que concerne à análise dinâmica e de estabilidade de tais sistemas, estudos

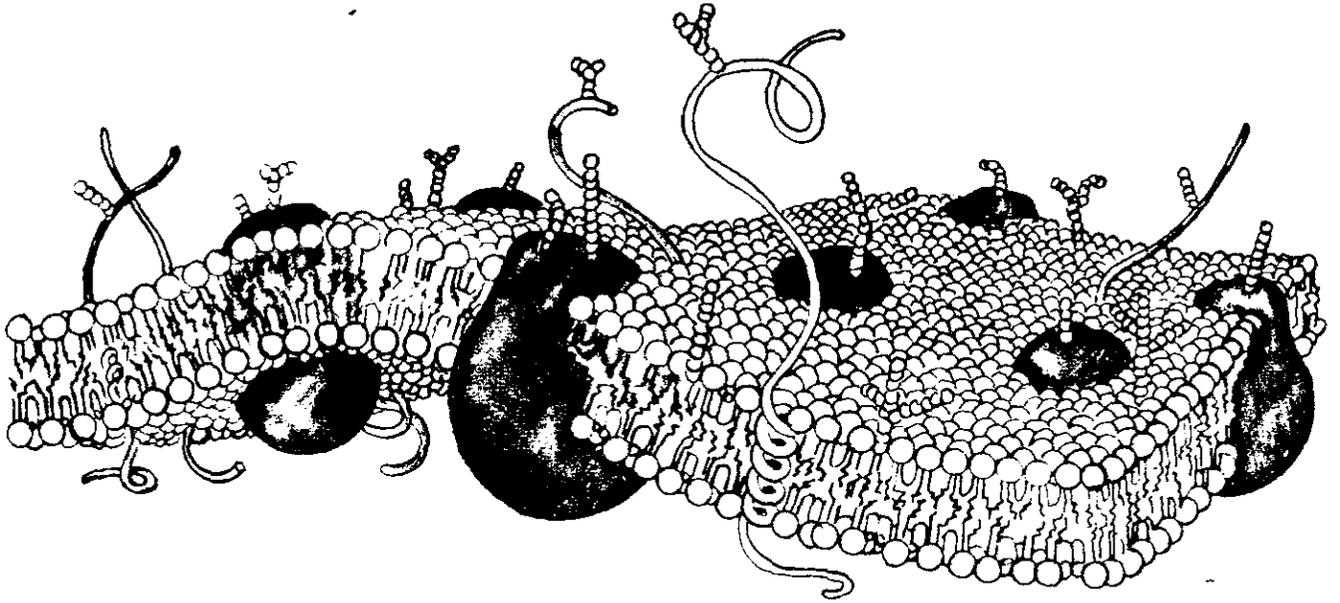


FIGURA 1.2 - Modelo Mosaico-Fluido da membrana biológica: moléculas de proteínas inseridas numa bicamada lipídica.

sistematizados e detalhados foram inaugurados praticamente no começo dos anos 80. Antes desta data, segundo Bisch e Wendel [49], as pesquisas sobre o comportamento macroscópico de filmes de lipídios se concentraram nos diagramas de fase e transições de fase correspondentes [50],[51].

Convém observar que esta defasagem no tempo e a desproporção na quantidade de trabalhos sobre os filmes de sabão, de um lado, e os de lipídios, por outro, não indicam uma ausência de preocupação, interesse ou mesmo de investigação de modelos teóricos aplicáveis às bio-membranas e seus processos envolvendo movimento/deformação, instabilidade, ruptura, etc. Uma leitura mais atenta da bibliografia concernente aos filmes de sabão denuncia que uma das motivações daquelas pesquisas era entender as causas destes processos. Miller e Scriven [52], por exemplo, citam o interesse de seu trabalho sobre instabilidade interfacial para sistemas biológicos, e Sche [35] refere-se aos filmes de lipídios, "uma inversão estrutural dos filmes de sabão", como uma estrutura básica das membranas biológicas, também governada pelo mesmo tipo de forças. Além disso, alguns trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo específico de explicar os fenômenos superficiais dinâmicos das membranas celulares, a partir de um tratamento teórico hidrodinâmico. Maldarelli [32] considera como decisivos, para aplicação da teoria da estabilidade de filmes finos a bio-membranas, os trabalhos de Sanfeld e seus colaboradores sobre estabilidade química e hidrodinâmica de interfaces [5],[53]-[56],, onde, no sistema

celular, a membrana era simulada por uma monocamada de macro-moléculas limitada por duas fases líquidas imiscíveis. O modelo de Sanfeld de espessura-zero foi substituído por Jain et alii [32],[57]- [59], que passaram a considerar a membrana como um filme simétrico de espessura finita. A estabilidade interfacial deste modelo foi estudada através da teoria linear da estabilidade de filmes finos, considerando-se a influência das forças intermoleculares, a tensão interfacial e o excesso do potencial de van der Waals [57]. Este modelo foi posteriormente melhorado para incorporar características próprias da membrana biológica, como assimetria dos meios extra e intra-celular [58] e visco-elasticidade anisotrópica [59].

Wendel et alii [15] e Bisch [16] foram os primeiros a introduzir, embora simplificado, o modelo de um fluido dielétrico para estudar a dinâmica e a estabilidade do filme de lipídios (preto), considerando explicitamente contribuições de origem elétrica. Em trabalhos anteriores, estas contribuições só foram consideradas através de uma renormalização estática da tensão superficial mecânica [57],[58], ou na forma de uma pressão de disjunção. Os resultados obtidos por Wendel et alii para as relações de dispersão dos casos estudados evidenciaram o efeito desestabilizante das contribuições elétricas. E, de forma relevante, indicaram a necessidade de se pesquisar outro possível mecanismo repulsivo capaz de dar conta da estabilidade experimentalmente observada para o filme de lipídios. Pesquisa mais generalizada e despida de restrições relativas a propriedades dos

meios e interfaces, como tensão superficial, densidades de massa, viscosidades, bem como restrições relativas aos comprimentos de onda das perturbações, presentes em estudos anteriores, foi desenvolvida, em seguida, pelo mesmo grupo [17]. Com o interesse principalmente centrado em adquirir um conhecimento mais detalhado da dinâmica envolvida no processo de estreitamento dos filmes líquidos, estes autores, ao tempo em que sistematizaram os resultados pré-existentes, firmaram uma teoria hidrodinâmica única, de onde são retirados critérios gerais de estabilidade aplicáveis simultaneamente a filmes coloridos de sabão e de lipídios, quando submetidos a deformações do tipo "squeezing", e válidas em toda a faixa de comprimento de ondas. O modelo desenvolvido foi aplicado a filmes de lipídios, usando-se parâmetros experimentais, e foi detetado um regime de instabilidade para longos comprimentos de onda comparados com a espessura do filme [18].

Através de uma formulação semi-fenomenológica Wendel et alii [49],[60],[61] propuseram um modelo de repulsão estérica, no qual um tensor de tensão, associado à orientação dos átomos nas cadeias hidrocarbônicas, descreve a interação entre elas. A consideração deste mecanismo no modelo hidrodinâmico desenvolvido anteriormente [17], [18] propiciou uma análise de estabilidade que demonstrou que, para longos comprimentos de onda e à medida que se estreita, o filme (no seu estágio preto) fica estável devido à superposição das cadeias dos lipídios adsorvidos na interface [62].

Um outro modelo de repulsão foi também formulado por Gallez

[63], no qual a força de repulsão é derivada de um potencial de decaimento exponencial. A origem microscópica desta força, contudo, não é explicada.

É então dentro desse modelo atual para as interações que será feita a formulação do problema nas demais secções deste capítulo.

## 1.2 - MODELIZAÇÃO DO FILME DE LIPÍDIOS

O filme de lipídios é simulado por um sistema de três fases fluidas newtonianas e incompressíveis, separadas entre si por duas superfícies  $S_1$  e  $S_2$ . As fases volumétricas externas 1 e 3 semi-infinitas são eletrólitos caracterizados por densidade  $\rho_i$ , viscosidade  $\mu_i$  e permissividade elétrica  $\epsilon_i$  ( $i = 1$  e  $3$ ). A fase interna é um dielétrico de densidade  $\rho_2$ , viscosidade  $\mu_2$  e permissividade elétrica  $\epsilon_2$ . As interfaces são consideradas fases infinitas bidimensionais, eletricamente carregadas com densidade superficial de carga  $\sigma_{S_1}$  e  $\sigma_{S_2}$  e separadas por uma distância  $h$  (espessura do filme), e são também caracterizadas por uma reologia própria: tensão, elasticidade e viscosidade superficiais.

O filme real é representado, no modelo, pela fase volumétrica 2 em conjunto com as interfaces  $S_1$  e  $S_2$ . Uma mesma macro-molécula lipídica pertence portanto, simultaneamente, a estes dois sub-sistemas; o grupo polar (ou cabeça) integrando a interface, e a cauda de resíduos hidrocarbônicos integrando o volume da fase 2. Se, por um lado e de certa forma, tal descrição dá conta do caráter anisotrópico da molécula de lipídio [63], por outro, ela considera

o núcleo do filme como isotrópico. Para os filmes coloridos esta hipótese não representa qualquer problema. Nele as cadeias hidrocarbônicas estão isotropicamente dissolvidas no solvente não-polar. De acordo com Andrews et alii [57], a estrutura de filmes contendo até mesmo cristais de hidrocarbono se assemelha mais a um líquido do que a uma fase cristalina. Já o filme preto tem uma largura total em torno de  $60 \text{ \AA}$ . Sua espessura, portanto, fica de cerca do dobro do comprimento das cadeias dos lipídios; praticamente, uma bicamada pura com as cadeias adjacentes já interagindo diretamente umas com as outras. Logo, para esta situação, a hipótese de isotropia do núcleo é questionável, o que impõe uma suposição adicional: a parte hidrofóbica das moléculas lipídicas está num estado de desordem tal, que deixa o núcleo mais líquido do que sólido [63].

### 1.3 - AS INTERFACES E AS INTERAÇÕES MOLECULARES

As interfaces de filmes líquidos, como toda interface entre líquidos distintos, são regiões altamente anisotrópicas e com propriedades físicas e químicas bem diferentes das equivalentes dentro das fases volumétricas.

#### 1.3.1 - AS INTERFACES COMO SUPERFÍCIES DE DESCONTINUIDADE

No modelo, a interface é assimilada a uma superfície de descontinuidade para as propriedades das fases adjacentes, as quais

são consideradas como isotrópicas e homogêneas em pontos bem distantes das interfaces. Esta descontinuidade atribuída às interfaces - na realidade uma camada de espessura muito menor que as das fases volumétricas - descreve e dá conta não apenas da distinção entre suas propriedades e as correspondentes nas partes homogêneas, mas também, e principalmente, das variações na densidade dos componentes presentes aí, na densidade de energia e de entropia que ocorrem nas suas vizinhanças. Apesar deste último fato, isto é, da anisotropia, é possível se caracterizar perfeitamente estas regiões, e individualizá-las como fases termodinâmicas integrantes do sistema como um todo. Como as demais, estas fases são passíveis de definição através de quantidades físicas como massa, energia, entropia, etc., determináveis parcialmente pelo estado do sistema. Estas quantidades superficiais são chamadas de quantidades em excesso [65], exatamente por designarem o excesso da quantidade em questão sobre valores uniformes que a fase volumétrica teria se fosse ela homogênea por todo seu volume até atingir uma interface.

A densidade de força atuando na interface de dois fluidos imiscíveis, ou tensão interfacial, representa o excesso de força surgindo nesta região. Dito de outra forma, a interface de dois fluidos imiscíveis é uma superfície de descontinuidade para a densidade de força atuando no sistema, quando se passa de um meio para outro. Fundamentalmente, a tensão interfacial tem suas origens nas interações moleculares assimétricas devidas a gradientes de concentração existentes nesta região [66]. Portanto, elas dependem

da composição química e também das propriedades eletroquímicas das camadas interfaciais, se se trata de meios submetidos a campos eletromagnéticos (campos externos ou cargas e/ou correntes presentes no meio).

Naturalmente as interfaces de filmes líquidos não são planas, mas apresentam enrugamentos (ondas superficiais) devido à agitação térmica dos átomos e moléculas do sistema.

Por um lado, o movimento dos fluidos nas imediações da interface altera as propriedades locais através de uma série de fenômenos, principalmente de fenômenos de transporte de carga e massa. Equivale a dizer que, durante as deformações da interface, a energia armazenada na formação molecular da fronteira se altera.

Por outro lado, o movimento do fluido próximo à interface é influenciado pelas forças nesta região. Consequentemente, tem-se como resultado o acoplamento entre as propriedades dinâmicas moleculares e o movimento hidrodinâmico. É, portanto, em função disso que o conhecimento de sua dinâmica é fundamental na descrição e avaliação do seu comportamento físico, com especial relevância para a questão da estabilidade do sistema, a ser analisada num segundo momento deste trabalho. (Capítulo IV )

Para se estudar a dinâmica de qualquer sistema, é necessário conhecer as forças que atuam sobre ele. Por esta razão, na próxima secção são apresentadas as interações que desempenham papel importante na dinâmica do filme de lipídios.

### 1.3.2 - AS INTERAÇÕES MOLECULARES

#### DE VAN DER WAALS

As forças de van der Waals descrevem as interações atrativas entre moléculas e partículas neutras.

A teoria desenvolvida por London [67] forneceu as bases para a caracterização da origem e para o cálculo da intensidade destas forças, tornando possível a compreensão de inúmeros fenômenos.

Nos sistemas coloidais tais forças desempenham um papel fundamental, e respondem pelas interações atrativas claramente presentes numa grande gama de fenômenos (coagulação, floculação, tixotropia, etc.). Por isso elas representam um dos pilares da teoria da estabilidade destes sistemas proposta por Verwey e Overbeek [23], incentivados, principalmente, pelos cálculos teóricos efetuados por Hamaker [68] e De Boer [69].

De Vries [70] atribuiu às forças atrativas de van der Waals a causa do estreitamento de filmes de sabão, arguindo a equivalência deste sistema com o sistema formado por duas placas planas paralelas no vácuo separadas de  $h$ . Para tal sistema o potencial associado a essa força é dado por  $V = -A/12\pi h$  ( $A$  é a constante de Hamaker). Cálculos baseados em fatos experimentais [24], [71] mostraram que as pressões envolvidas eram exatamente as mesmas em ambos os casos.

Conceitualmente explica-se o efeito destas forças no estreitamento do filme da seguinte forma [72]: uma molécula dentro

do filme, numa zona de transição entre uma parte estreita e outra mais larga, sofre ação de uma força resultante não-nula, na direção da região mais larga, decorrente da assimetria das interações causadas por moléculas na vizinhança do ponto. As moléculas que estão além da fronteira (interfaces), e dentro do mesmo raio de vizinhança, são distintas das demais moléculas dentro filme em igual circunstância (ver figura 1.3).

A força de van der Waals entre dois átomos ou moléculas vizinhos tem suas origens na interação recíproca entre o dipolo criado em um deles - dipolo indutor - pelo movimento de seus próprios eletrons de valência saturada, e o dipolo induzido no outro átomo pelo primeiro. A energia desta interação [67] é da forma

$$E = - \frac{\lambda}{r^6}$$

onde  $\lambda$  é uma constante relacionada com a polarizibilidade dos dipolos induzido e indutor.

Para o filme, o potencial da interação de van der Waals é determinado auto-consistentemente pela densidade do fluido por [14]

$$W(\vec{r}) = \int \omega(\vec{r} - \vec{r}') \rho(r') d\vec{r}' \quad (1.1)$$

onde  $\omega(\vec{r} - \vec{r}')$  representa a parte de longo alcance da atração, assintoticamente dada por

$$\omega(r) \approx - \lambda/r^6$$

sendo  $\lambda$  uma constante. A curtas distâncias é suposto a existência

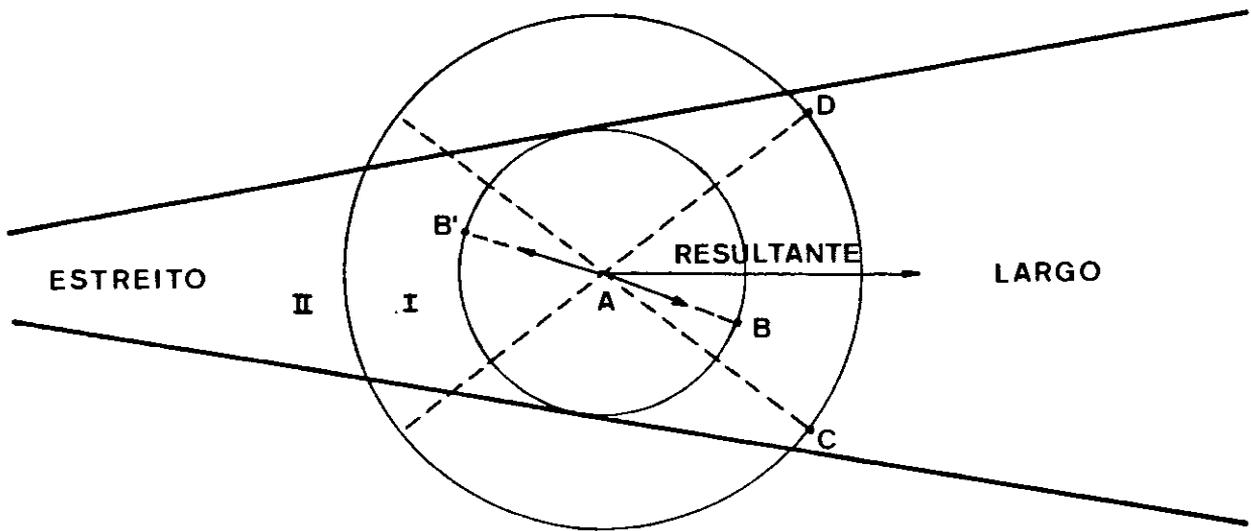


FIGURA 1.3 - Efeito atrativo da força de van der Waals numa zona de transição "estreito-larga".

de um corte tal que, aquém dele  $\omega(\vec{r} - \vec{r}')$  é suprimido e a pressão  $p$  contém a parte restante, de curto alcance, do potencial, de forma que a densidade total de força resultante é independente do corte.

Na expressão (1.1) a integral é calculada por todo o volume do sistema excluída uma pequena região em torno de  $\vec{r}$ , correspondente ao corte referido acima. A constante  $\lambda$ , que está relacionada com a polarizabilidade das moléculas, em cada fase, assume o valor que é característico da natureza das moléculas que intervêm na interação calculada naquele ponto  $\vec{r}$ .

Assim, para o modelo considerado, o potencial de van der Waals será determinado por (ver apêndice A)

$$W_Y^{(\alpha)} = - \sum_j v_j \int_{\delta_{j\alpha} v_\varepsilon^{(\alpha)}} \sum_B \frac{\lambda_{\gamma\beta} \rho_\beta(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} d\vec{r}' \quad (1.2)$$

onde  $W_Y^{(\alpha)}(\vec{r})$  é o potencial sobre uma partícula do tipo  $\gamma$  situada em  $\vec{r}$  dentro da fase  $\alpha$ ;  $v_j$  o volume total da fase,  $v_\varepsilon^{(\alpha)}$  um pequeno volume na fase  $\alpha$  em torno de  $\vec{r}$  e  $\delta_{j\alpha}$  o delta de Kroenecker.

## ELETRICAS

As cargas da "cabeça" das moléculas lipídicas adsorvidas nas interfaces do filme e em contato com as fases eletrolíticas adjacentes atraem os ions de sinal oposto, e repelem aqueles de mesmo sinal. Sob a influência da agitação térmica das partículas, a

ação das forças coulombianas sobre estes ions é em parte contrabalançada, provocando dentro desses meios uma distribuição espacial de carga líquida. Esta distribuição de carga no meio eletrolítico é denominada de bicamada elétrica difusa [73],[23], e a densidade de carga associada a ela decresce com o aumento da distância a partir da interface.

O sistema do filme envolve assim um conjunto de cargas (nas interfaces e nas camadas difusas), as quais participam do movimento hidrodinâmico, interagindo entre si e com campos elétricos aplicados. Nestas circunstâncias, quando a interface se deforma (no movimento) há uma contribuição adicional à alteração da energia armazenada (energia potencial), de origem elétrica, que modifica a resposta do sistema em relação a outro que não envolvesse cargas.

Comumente na literatura [14],[74], a parte do tensor de tensão que descreve as interações de origem elétrica é expresso pelo tensor de Maxwell [75] definido por

$$T = (1/4\pi) (\epsilon_i \vec{E} \vec{E} - E^2 I/2) \quad (1.3)$$

onde  $\vec{E}$  é o campo elétrico,  $\epsilon_i$  ( $i=1,2,3$ ) a permissividade elétrica da fase  $i$  e  $I$  o tensor unitário. A força elétrica é dada então pela divergência do tensor de Maxwell,  $\vec{\nabla} \cdot T$ .

## ESTÉRICAS

A existência de um mecanismo de repulsão agindo nos filmes de

lipídios se assenta em confirmação tanto experimental quanto teórica. Por um lado, Andrews e colaboradores [76] demonstraram experimentalmente que diferentes tipos de filme preto subsistem mesmo diante de grandes forças compressivas que lhes são aplicadas (campos elétricos), indicando que a força de van der Waals mais a força aplicada (elétrica) são equilibradas por algum tipo de força repulsiva. Os resultados de seus experimentos forneceram uma medida da intensidade desta força, e indicaram ainda a forma de sua dependência funcional com a espessura do filme. Estes autores atribuíram a força repulsiva medida experimentalmente à superposição das cadeias de lipídios adsorvidos nas interfaces, portanto a interações de origem estérica. Por outro lado, Wendel et alii [15] [18] demonstraram teoricamente que filmes de lipídios (coloridos) submetidos a deformações envolvendo variação de espessura ("squeezing") podem se tornar instáveis na ausência de um mecanismo de repulsão que faça frente ao efeito desestabilizante das forças de van der Waals e elétricas.

A partir desses fatos, Bisch et alii [49],[60],[61], formularam um modelo teórico semi-fenomenológico para a repulsão estérica, o qual incorpora o papel que a conformação da molécula de lipídio desempenha no meio. O modelo é baseado em resultados de experimentos de ressonância magnética nuclear [77], nos quais o deutério é usado como traçador quimicamente incorporado em várias posições ao longo da cadeia dos fosfolipídios. Esses experimentos mostram que um parâmetro de ordem, associado ao ângulo formado pela ligação CD e a direção normal à interface, em função do número do

carbono da cadeia envolvido na ligação, tem um comportamento caracterizado por um valor relativamente constante, em uma grande extensão no início da cadeia, decrescendo, em seguida, à medida que se aproxima da parte terminal. Cálculos teóricos, baseados na idéia de campo médio [78], fornecem resultados para o perfil desse parâmetro ao longo da cadeia que estão de acordo com os dados experimentais. A interpretação do comportamento deste parâmetro, obtido para bicamadas de lipídios contendo diferentes quantidades de solvente no interior do filme [79],[80], é feita nos termos que se seguem. Em filmes pretos que não contêm solvente, as cadeias lipídicas se arranjam empacotando-se densamente e preferencialmente orientadas ao longo da normal à interface, apresentando mesmo no centro do filme uma grande ordem orientaciona1. Na medida em que a bicamada passa a conter alguma quantidade de solvente, as cadeias destas moléculas, quimicamente similares às dos lipídios, interagem com estes últimos, em maior ou menor grau, conforme seja menor ou maior o volume do solvente presente relativamente ao volume dos lipídios. Assim, num filme contendo uma grande quantidade de solvente (filme colorido), e no qual somente uma pequena fração das cadeias de lipídios se encontram totalmente estendidas (orientadas), as cadeias do solvente encontrando-se no meio do filme sofreriam uma pressão lateral menor por parte das cadeias de lipídios, do que a sentida em pontos próximos à interface. De fato, na região próxima à interface os segmentos do solvente se alinham como aqueles dos lipídios, os quais, por sua vez, apresentam uma

ordem maior nesta região que aquela encontrada no meio do filme. As forças experimentadas pelas moléculas do solvente no centro do filme, nestas circunstâncias (filme colorido), são similares àquelas que prevalecem no reservatório do solvente com o qual o filme está em contato. Diferentes e menores, então, que as forças experimentadas no centro de um filme preto, no qual, devido à superposição das cadeias adjacentes e à menor quantidade relativa de solvente presente, a ordem é maior nesta posição do centro.

Bisch et Wendel [49] analisaram essa questão do ponto de vista da fisico-química de uma interface, zona de transição altamente inomogênea entre duas fases volumétricas homogêneas. Associando um alcance (ou comprimento de decaimento), à inomogeneidade interfacial que fica relacionada à ordem dos segmentos de hidrocarbono, os autores explicaram a repulsão como consequência da redução na entropia e do aumento da energia livre no sistema, quando o filme passa da configuração "colorido" para a configuração "preto", visto que, no primeiro caso não há superposição das inomogeneidades das interfaces adjacentes - a espessura do filme é maior que duas vezes tal alcance - e, no segundo, ela começa a surgir a partir de uma espessura igual a duas vezes o alcance.

A teoria desenvolvida para este modelo permitiu a determinação de um tensor de tensão associado a esta interação repulsiva, similar ao tensor de Maxwell, que é dado por

$$\mathbf{I} = A_{\beta} \left( \vec{\nabla}_{\eta} \vec{\nabla}_{\eta} - [\nabla_{\eta}]^2 \mathbf{I}/2 \right) \quad (1.4)$$

Na definição (1.4)  $\eta(\vec{r})$  é a densidade macroscópica do parâmetro de ordem associado aos manômeros orientados nas cadeias de hidrocarbono, que, pelo modelo de Wenddel et Bisch [49], é numericamente igual ao valor da densidade de parâmetro de ordem medido experimentalmente [77] e teoricamente computado por Gruen [78]-[80]. E  $A_\beta$  uma constante determinada pelo ajuste dos resultados teóricos [49] para a pressão de disjunção aos resultados experimentais de Haydon e colaboradores [76]

#### 1.4 - FORMULAÇÃO ELETRO-HIDRODINÂMICA

##### 1.4.1- DAS FASES VOLUMÉTRICAS

A dinâmica do sistema é investigada aqui a partir da teoria eletrohidrodinâmica, desenvolvida por Felderhof para filmes de sabão [14], e aplicada por Wendel et alii [15],[17],[18] e Bisch [16] a filmes de lipídios. Nesta formulação as forças de interação são incluídas de forma explícita, e individualizadas na equação do movimento como forças volumétricas atuando dentro do sistema. Não se considera a ação da força gravitacional, e o sistema é suposto estar no equilíbrio térmico.

Assim, para o modelo considerado, o movimento de um elemento de volume em cada uma das três fases é descrito pela equação de Navier-Stokes

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{\nabla} \cdot \mathbf{P} + \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{T} + \mathbf{H}) - \rho \vec{\nabla} W \quad (1.5)$$

juntamente com a condição de incompressibilidade

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0. \quad (1.6)$$

Na eq. (1.5)  $\rho$  é a densidade da fase considerada e  $\vec{v}$  o campo de velocidades.  $P$  é o tensor de pressão mecânica dado por

$$P = -p I + \mu \vec{\nabla} \vec{\nabla}, \quad (1.7)$$

onde  $p$  é a pressão hidrostática e  $\mu$  a viscosidade isotrópica.  $W$ ,  $T$  e  $\mathbb{N}$  são o potencial de van der Waals, o tensor de Maxwell e o tensor das interações estéricas, definidos anteriormente e dados, respectivamente, pelas equações (1.1), (1.3) e (1.4).

Considerando que o movimento dos ions nos eletrólitos é lento, o efeito do campo magnético é desprezível. O campo elétrico então satisfaz às equações de Maxwell na aproximação eletrostática

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0 \quad (1.8)$$

e

$$\vec{\nabla} \cdot \epsilon \vec{E} = 4\pi \tau. \quad (1.9)$$

Consequentemente,

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \psi \quad (1.10)$$

onde  $\psi$  é o potencial elétrico. Na eq. (1.9)  $\tau$  é a densidade

volumétrica de carga que aqui representa o excesso local de um tipo de ions dentro da camada difusa.

No equilíbrio termodinâmico, o potencial eletroquímico de cada componente  $\gamma$  - no caso, os dois tipos de ions presentes nas fases externas - é uniforme e constante na fase estudada. Não existe fluxo líquido através da interface. Tem-se, neste caso, que o gradiente do potencial químico é zero:

$$\vec{\nabla} \mu_{\gamma} = 0. \quad (1.11)$$

Para cada tipo de ion o potencial eletroquímico é dado por [16]

$$\mu_{\gamma} = \mu_{\gamma}^* + RT \ln C_{\gamma} + z_{\gamma} \psi, \quad (1.12)$$

onde  $C_{\gamma}$  e  $z_{\gamma}$  são respectivamente a concentração e a carga molar do componente  $\gamma$ ,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.

A integração da eq. (1.11), entre  $\vec{r}=(x,y,\infty)$  (ou  $\vec{r}=(x,y,-\infty)$ ) e uma posição  $\vec{r}(x,y,z)$ , na fases 1 (ou na 3), fornece então para  $\tau(\vec{r})$ , densidade volumétrica de carga em um ponto, a expressão

$$\tau(\vec{r}) = z_+ C_+(\vec{r}) + z_- C_-(\vec{r}) = -2 z_0 C_0 \sinh(z_0 \psi / RT) \quad (1.13)$$

onde  $z_0$  é a carga molar para os eletrólitos das fases 1 e 3, no caso considerados simétricos, isto é,  $z_+ = -z_- = z_0$ , e  $C_0$  a concentração molar dos ions em pontos bem distantes da interface,

aonde o potencial elétrico é constante ( $C_{\pm}[\pm\infty] = C_0$ ). A equação (1.13) é a mesma que se obtém a partir da aplicação do teorema da distribuição de equilíbrio de Boltzman no cálculo da concentração de ions da camada difusa elétrica [23].

De uma maneira geral, quando o sistema é tirado do equilíbrio por ação de um campo elétrico, ou por um desvio da partição de equilíbrio dos ions, um fluxo líquido de matéria se estabelecerá através da interface, e a distribuição de Boltzmann nas camadas difusas se modificará. No caso particular em que se tenha a difusão dos ions nas camadas difusas suficientemente rápida para se reestabelecer "instantaneamente" o equilíbrio eletroquímico em cada fase, a distribuição boltzmanniana de equilíbrio continua valendo [16]. Ou seja, no transporte de ions, se a etapa determinante é o processo de adsorção-desadsorção, isto é, se o coeficiente de difusão dos ions,  $D_y$ , é muito grande em relação ao fluxo deste processo,  $J_y$ , ( $J_y/D_y$  tende a 0), a distribuição de Boltzmann é válida mesmo que o sistema esteja fora do equilíbrio. A densidade volumétrica de carga  $\tau$  é dada pela eq.(1.13) mesmo durante o movimento (estado perturbado), pois  $\vec{\nabla} \mu_y = 0$ .

Substituindo-se  $\tau$  dada pela equação (1.13) na equação (1.9) e considerando-se a equação (1.10), tem-se que o potencial elétrico satisfaz a equação de Poisson-Boltzman

$$\nabla^2 \psi = \frac{8\pi z_0 C_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{z_0 \psi}{RT}\right). \quad (1.14)$$

No modelo de Bisch e Wendel [49],[60],[61] para a repulsão

estérica, supondo igualmente o equilíbrio instantâneo, o parâmetro de ordem  $\eta(\vec{r})$  associado à ordem orientacional dos segmentos de hidrocarbono dos lipídios e das moléculas do solvente não-polar satisfaz à equação

$$(\nabla^2 - \beta^2) \eta = 0 \quad (1.15)$$

onde  $\beta = \left. \frac{\partial \mu_o}{\partial \eta} \right|_{\eta_b} / A_\beta(\eta_b)$  [35], representa o inverso do alcance das interações entre as cadeias, sendo  $\mu_o(\eta)$  o potencial químico de um sistema homogêneo com densidade  $\eta$  do parâmetro de ordem, e  $A_\beta$  a intensidade relativa da correlação espacial das interações que permitem a orientação das cadeias.

#### 1.4.2 - DAS INTERFACES

As interfaces são fases a duas dimensões integrantes do sistema, e participam do movimento solidariamente com as fases volumétricas que lhes são adjacentes. As equações que governam este movimento ou seja, a formalização do movimento que ocorre aí, contudo, não decorre por uma imediata aplicação das equações que descrevem o movimento das fases volumétricas num espaço de dimensão reduzida, isto é, num espaço a duas dimensões. É preciso que se considere, além do aspecto de ser uma fase singular com propriedades intrínsecas, o fato de se tratar de um espaço bidimensional não-euclidiano que se move num espaço de dimensão mais alta.

A noção de equilíbrio local aplicada ao estudo de interfaces móveis conduz à obtenção de equações de balanço para suas quantidades. Pelo modelo dessa abordagem, uma quantidade superficial qualquer  $q^s$  está sujeita a um balanço [81],[82],[83],[84] dado pela seguinte equação

$$\frac{dq^s}{dt} = -q^s (\vec{\nu} \cdot \vec{n} + \frac{\dot{a}}{2a}) - \vec{\nu}_s \cdot \vec{J}^s(q^s) - \sigma^s \vec{n} \cdot \llbracket q^s (\vec{v} - v^s) \rrbracket - \vec{n} \cdot \llbracket J^v(q^v) \rrbracket \quad (1.16)$$

A equação (1.16) expressa o fato físico de que a variação temporal de uma grandeza superficial é composta por contribuições de várias origens, representadas por cada um de seus termos à direita. A saber:

(primeiro termo) *convecção superficial* - está ligada à velocidade superficial baricêntrica  $\vec{n}$ , e à variação temporal da métrica do espaço (bidimensional) da interface  $\frac{\dot{a}}{2a} = \frac{1}{2a} \frac{\partial a}{\partial t}$ , sendo  $a$  o determinante do tensor métrico deste espaço. As componentes da velocidade superficial baricêntrica são dadas por

$$\vec{n}^\alpha = \frac{du^\alpha}{dt} \quad (1.17)$$

onde  $u^\alpha$  são as coordenadas no referencial superficial. A métrica do espaço é definida pelo tensor métrico  $a_{\alpha\beta}$ , o qual satisfaz à condição

$$a^{\alpha\beta} a_{\beta\gamma} = \delta_\gamma^\alpha \quad (1.18)$$

onde  $a^{\alpha\beta}$  é o seu tensor conjugado e  $\delta_\gamma^\alpha$  é o delta de Kroenecker;

. (segundo termo) *difusão superficial* - expressa pela divergência do fluxo superficial de  $q^s$ , definido por

$$\vec{J}^s(q^s) = q^s(\vec{v}_q - \vec{v}); \quad (1.19)$$

onde  $v_q$  é a velocidade superficial intrínseca associada à quantidade  $q$ ;

. (terceiro termo) *fonte superficial intrínseca*  $\sigma^s$  ;

. (quarto termo) *fluxos convectivos das fases volumétricas* - estes fluxos respondem pela diferença de velocidades baricêntricas entre a superfície e a fase volumétrica adjacente, medidas estas velocidades no espaço tridimensional. A ponte de ligação entre o espaço da superfície (bidimensional) e o espaço tridimensional é feita através do tensor híbrido  $t_{\alpha}^i = \frac{\partial x^i}{\partial u^{\alpha}}$ . Assim sendo, a velocidade baricêntrica da superfície no  $R^3$  fica relacionada com a velocidade superficial intrínseca por

$$(\vec{v}^s)^i = \frac{\partial x^i}{\partial u^{\alpha}} \frac{du^{\alpha}}{dt} + \frac{\partial x^i}{\partial t} = t_{\alpha}^i v^{\alpha} + \dot{x}^i, \quad (1.20)$$

sendo  $x^i$  ( $i=1,2,3$ ) as coordenadas no sistema tridimensional;

. (último termo) *fluxos difusivos das fases volumétricas*, dados por

$$\vec{J}^v(q^v) = q^v(\vec{v}_q - \vec{v}), \quad (1.21)$$

onde  $v_q$  é a velocidade associada à quantidade  $q$  na fase volumétrica, medida no espaço tridimensional.



Na equação (1.16)  $[[A]]$  representa o salto da quantidade  $A$  quando se passa de um meio para outro através da interface, definido em relação à normal  $\vec{n}$ . Assim, se  $\vec{n}$  é definida da fase 1 para a fase 2,

$$[[A]] = A^{(2)} - A^{(1)}. \quad (1.22)$$

Se se considera que em cada ponto da interface os fluidos adjacentes estão sempre em contato com ela e ainda, que não existe deslizamento lateral sobre ela, o campo de velocidades satisfaz

$$[[\vec{v}]] = 0 \quad (1.23)$$

que expressa a continuidade da velocidade através das interfaces; tanto da componente normal quanto da tangencial. Em consequência disso, da condição (1.23), o termo convectivo da eq. (1.16) vai a zero.

#### a - BALANÇO DA MASSA INTERFACIAL TOTAL (EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE INTERFACIAL)

Se  $\Gamma_T$  representa a densidade total da massa superficial, e se não existem fontes superficiais, e ainda se levado em conta que os fluxos difusivos se cancelam, fazendo-se  $q^s = \Gamma_T$  na eq. (1.16), obtém-se que

$$\frac{d\Gamma_T}{dt} = -\Gamma_T(\vec{v}_s \cdot \vec{n} + \dot{a}/2a). \quad (1.24)$$

A equação (1.24) mostra que a variação da massa superficial total depende somente do movimento intrínseco superficial.

b - BALANÇO DA QUANTIDADE DE MOVIMENTO (CONSERVAÇÃO DO MOMENTUM INTERFACIAL)

Tomando-se  $q^S = \Gamma_T v^S$  na eq.(1.16) e combinando-a com as equações (1.21) e (1.24), obtém-se que o balanço do momentum interfacial é dado por

$$\Gamma_T \frac{dv^S}{dt} = \vec{\nabla} \cdot \sigma + [ [-P + T + \mathbb{M}] ] \cdot \vec{n} \quad (1.25)$$

onde levou-se em conta que a força volumétrica agindo sobre a interface está associada aos tensores de Maxwell T, estérico  $\mathbb{M}$  e de pressão P, definidos respectivamente por (1.3), (1.4) e (1.7). A  $\nabla \cdot \sigma$  é a força intrínseca atuando por unidade de comprimento na interface que está associada ao tensor

$$\sigma^{\alpha\beta} = (\Sigma + v^d a^{\lambda\mu} S_{\lambda\mu}) a^{\alpha\beta} + v^S (a^{\alpha\lambda} a^{\beta\mu} + a^{\alpha\mu} a^{\beta\lambda} - a^{\alpha\beta} a^{\lambda\mu}) S_{\lambda\mu}, \quad (1.26)$$

que define a relação constitutiva para um fluido bidimensional newtoniano [84]. Em (1.26) o tensor

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \dot{a}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} (\ast_{\alpha,\beta} + \ast_{\beta,\alpha}) \quad (1.27)$$

é o tensor da taxa de deformação superficial do fluido,  $\Sigma$  é a tensão superficial,  $v^d$  e  $v^S$ , respectivamente, os coeficientes de

viscosidade superficial de dilatação e cisalhamento.

No espaço tridimensional os tensores  $\sigma^{\alpha\beta}$  e  $S_{\alpha\beta}$  são obtidos via o tensor híbrido  $t_{\alpha}^i$  considerando-se a continuidade da velocidade nas interfaces, eq. (1.22.). Então

$$(\nabla \cdot \sigma)^i = (t_{\alpha}^i \sigma^{\alpha\beta})_{,\beta} \quad (1.28)$$

e

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} [t_{\alpha}^i v_{i,\beta}^s + v_{i,\alpha}^s t_{\beta}^i] \quad (1.29)$$

### c - CONDIÇÕES ELÉTRICAS E ESTÉRICAS INTERFACIAIS

De acordo com a lei de Gauss, o deslocamento elétrico  $\epsilon \vec{E}$ , na passagem por uma interface entre dois meios distintos, sofre uma descontinuidade expressa pela carga superficial. Logo, pode-se escrever que

$$[[\epsilon \vec{E}]] \cdot \vec{n} = 4\pi \sigma_s. \quad (1.30)$$

Se não existem momentos de dipolos nas interfaces, o potencial elétrico é contínuo através das interfaces:

$$[[\psi]] = 0 \quad (1.31)$$

E, finalmente, através das interfaces, a densidade de parâmetro de ordem  $\eta(\vec{r})$  satisfaz a

$$[[\eta]] = \eta_s \quad (1.32)$$

onde  $\eta_s$  é o seu valor nas superfícies do filme.

O acoplamento entre as propriedades das interfaces e o movimento hidrodinâmico, falado no início desta secção, se expressa pelas equações (1.23, 1.25, 1.30-1.32), que são portanto as condições de contorno (móveis) às quais as equações de campo (1.5, 1.6, 1.14 e 1.15) devem atender.

#### d - BALANÇO DA MASSA DOS COMPONENTES INTERFACIAIS

As quantidades intrínsecas  $\Sigma_s, \sigma_s$  e  $\eta_s$  estão relacionadas com as concentrações  $\Gamma_y$  dos componentes ou espécies  $y$  adsorvidas nas interfaces. A concentração de cada espécie na região interfacial, contudo, não é uma constante durante o movimento. Em cada instante, ela representa o saldo da espécie  $y$  presente naquela região, resultado de todos os processos ocorrendo ali, nos quais tal espécie está envolvida: difusão e convecção ao longo da interface, reações químicas e fluxos difusivos e convectivos das fases volumétricas adjacentes. A massa interfacial de cada componente  $y$  deve também satisfazer uma equação de balanço.

Fazendo-se  $q^s = \Gamma_y$  na eq. (1.16), como não existem fluxos convectivos das fases volumétricas nem fontes químicas superficiais, obtém-se que

$$\frac{d\Gamma_y}{dt} = \Gamma_y \left( \vec{\nabla}_s \cdot \vec{a} + \frac{\dot{a}}{2a} \right) - \vec{\nabla}_s \cdot \vec{J}_y^s - \vec{n} \cdot \llbracket \vec{J}_y^v \rrbracket, \quad (1.33)$$

Considerando que o potencial químico de cada espécie  $y$  sobre

as interfaces é dado por

$$\mu_y^s = \mu_y^{*s} + RT \ln \Gamma_y + z_y \psi^s, \quad (1.34)$$

obtem-se para o fluxo difusivo superficial  $\vec{J}_y^s$

$$\vec{J}_y^s = D_y^s [\vec{\nabla}_s \Gamma_y + z_y \Gamma_y \vec{\nabla}_s \psi]. \quad (1.35)$$

Em (1.33), o termo  $\vec{J}_y^v \cdot \vec{n}$  representa o intercâmbio do componente  $y$  entre a fase volumétrica  $v$  e a interface. Ele descreve portanto o processo de adsorção-desadsorção de  $y$  nas interfaces, e está relacionado à diferença de potencial eletroquímico existente entre a fase  $v$  e a interface adjacente, e é dado por

$$\vec{J}_y^i \cdot \vec{n} = P_{yi} [\mu_y^s - \mu_y^i] \quad (1.36)$$

onde  $P_{yi}$  são os coeficientes de permeabilidade [16]

A equação (1.33) permite calcular as alterações produzidas pela variação das concentrações  $\Gamma_y$  nas quantidades intrínsecas  $\varepsilon_s, \sigma_s$  e  $\eta_s$  durante o movimento.

**CAPÍTULO II****ANÁLISE LINEAR**

A partir da formulação proposta no capítulo anterior, analisar a dinâmica e a estabilidade dos filmes de lipídios pressupõe a resolução do conjunto de equações de campo (eqs. 1.5, 1.6, 1.14, 1.15) atendidas as condições de contorno ( eqs. 1.23, 1.25, 1.30-1.32).

Em princípio, resolver analiticamente tal problema eletro-hidrodinâmico de forma a obter uma solução que descreva completamente a evolução do sistema não é uma tarefa simples ou fácil. A primeira e principal dificuldade para se atingir este objetivo reside no fato de que as equações diferenciais que governam o movimento das fases e interfaces são não-lineares e acopladas.

A análise linear, a ser desenvolvida neste capítulo, introduzida por Felderhof [14] e largamente utilizada no estudo de filmes de sabão e de lipídios, é uma técnica de solução do problema aproximado, que proporciona uma primeira informação sobre a tendência de evolução do sistema diante de uma perturbação que lhe é imposta. Ela tem validade limitada a situações onde as perturbações são pequenas, e sua estratégia consiste em linearizar

as equações em torno de um estado estacionário de referência.

A principal hipótese considerada aqui é que, durante o movimento, as amplitudes atingidas nas interfaces são pequenas quando comparadas com a espessura do filme e com o comprimento de onda característico dele.

O estado de referência considerado será aquele do sistema em equilíbrio mecânico, onde as interfaces são planas, infinitas e homogêneas nas direções  $x$  e  $y$ , e situadas nas posições  $z = \pm h/2$ .

O estado perturbado é então caracterizado como aquele em que qualquer quantidade  $q(\vec{r}, t)$  é descrita pelo seu valor no estado de referência  $q^0(\vec{r})$  alterado por um termo de desvio  $q^1(\vec{r}, t)$ , ou incremento; ou seja

$$q(\vec{r}, t) = q^0(\vec{r}) + q^1(\vec{r}, t). \quad (2.1)$$

As perturbações  $q^1(\vec{r}, t)$  são expressas em termos de modos normais, via integrais de Fourier [1]

$$q^1(\vec{r}, t) = \int q_k^1(\vec{r}, t) dk \quad (2.2)$$

com

$$q_k^1(\vec{r}, t) = q_k^1(z) e^{(\vec{k}_s \cdot \vec{r} + wt)} \quad (2.2a)$$

sendo  $\vec{k}$  o vetor de onda, e  $w$ , o fator temporal, que contém a frequência angular e a taxa de crescimento da perturbação, na forma  $w = w_R + iw_I$ , do modo  $k$ , e  $\vec{k}_s = k_x \vec{i} + k_y \vec{j}$ .

A solução do problema formulado no Capítulo I consiste então em, resolvido o estado de referência, gerar as equações de campo e condições de contorno respectivas ao estado perturbado assim entendido, e resolvê-las. Tratando-se de uma análise linear de perturbações infinitesimais, estas equações conterão apenas termos envolvendo até a primeira ordem dos incrementos [14]

## 2.1 ESTADO DE REFERÊNCIA (ER)

Na figura (2.1), está esquematizado o modelo que simula o sistema do filme que já foi descrito no Capítulo I.

### 2.1.1 DISTRIBUIÇÃO DA PRESSÃO NO EQUILÍBRIO

No ER o filme é plano, e a velocidade dos fluidos e interfaces é zero

Se as fases e interfaces são infinitas e homogêneas nas direções  $x$  e  $y$ , todas as quantidades dependem apenas da variável  $z$ . O campo elétrico  $\vec{E}$  é da forma  $\vec{E} = E(z) \vec{n} = E^0(z) \vec{k}$ , sendo  $\vec{k}$  a normal às interfaces, e o tensor de pressão mecânica  $P(z) = -p^0(z)I$ . A equação que descreve o equilíbrio mecânico se escreve

$$\theta = - \frac{dp^0}{dz} + \frac{(2\varepsilon - 1)}{8n} \frac{d(E^0)^2}{dz} + \frac{1}{2} A_\beta \frac{d}{dz} \left[ \left[ \frac{d\eta^0}{dz} \right]^2 \right] - \rho \frac{dW^0}{dz} \quad (2.3)$$

Como as cadeias de hidrocarbono se encontram apenas no interior do filme, fase 2, nas fases 1 e 3  $\eta(z)=0$ .

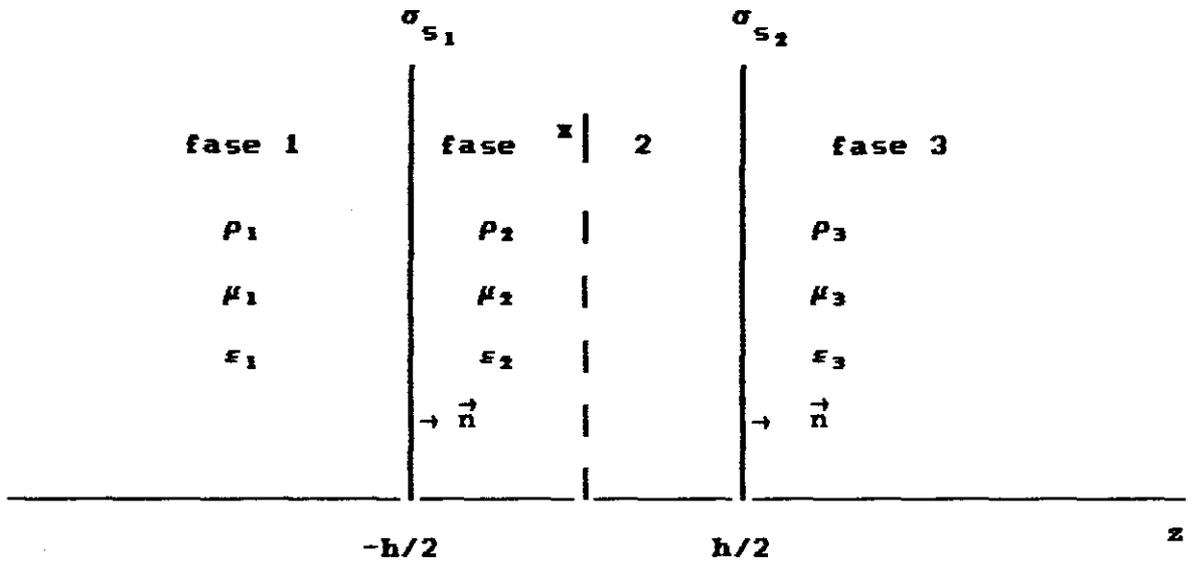


FIGURA 2.1 - Esquema do modelo simulador do filme de lipídio

Tambem o tensor de tensão superficial é nulo por que as interfaces são planas na ausência de movimento. Logo a eq.(2.3), nas interfaces, em  $z=\pm h/2$ , deve atender a condição de contorno na forma

$$\vec{n}^0 \cdot \llbracket P^0 + \mathcal{N}^0 + T^0 \rrbracket \cdot \vec{n}^0 = 0 \quad (2.4)$$

onde  $\vec{n}^0$  é a normal externa tomada do meio 1 para o meio 2 na interface S1, e de 2 para 3 na interface S2, como mostrado na figura (2.1).

A integração da eq.(2.3) fornece a componente normal do tensor total, que é constante em cada ponto no interior das fases do sistema. Nas fases 1 e 3 tem-se respectivamente para  $z < -h/2$  e  $z > h/2$

$$P_N^{0(i)} = \text{cte} = -p^{0(i)}(z) + \frac{(2\varepsilon_i - 1)}{8\pi} E^{0(i)}(z) - \rho_i W^{0(i)}(z) \quad (2.5)$$

e no interior do filme,  $-h/2 < z < h/2$ ,

$$P_N^{0(2)} = \text{cte} = -p^{0(2)}(z) + \frac{(2\varepsilon_2 - 1)}{8\pi} E^{0(2)}(z) + \frac{A\beta}{2} \left[ \frac{d\eta^0(z)}{dz} \right]^2 - \rho_2 W^{0(2)}(z) \quad (2.6)$$

Fisicamente, as eqs. (2.5) e (2.6), expressam o fato que, dentro de cada fase e no equilíbrio, a pressão hidrostática,  $p^0(z)$ , o campo elétrico,  $E^0(z)$ , e o potencial de van der Waals,  $W^0(z)$ , (e ainda o

parâmetro de ordem  $\eta(z)$ , na fase dois), em cada ponto, se ajustam de forma a manter constante a soma de suas contribuições à componente normal do tensor total.

Considerando-se que, para pontos bem distantes das interfaces, isto é, para  $z \rightarrow \pm \infty$ , as contribuições do campo elétrico e do potencial de van der Waals vão a zero, e, conseqüentemente, a componente normal do tensor total é igual à pressão hidrostática, designando esta por  $p_{\pm\infty}^0$ , e levando-se em conta (2.5) (2.6), da eq.(2.4) obtém-se que

$$p_{-\infty}^{0(1)} - p_N^{0(2)} = \rho_2 W_{-h}^{0(2)} - \rho_1 W_{-h}^{0(1)} \quad (2.7)$$

$$p_{+\infty}^{0(3)} - p_N^{0(2)} = \rho_2 W_h^{0(2)} - \rho_3 W_h^{0(3)} \quad (2.8)$$

onde  $W_{\pm h}^{0(i)} = W^0(\pm h/2)$ . As eqs. (2.7) e (2.8) indicam que o filme sofre um aumento de pressão em relação à pressão fora do filme devido às interações de van der Waals. É importante ressaltar que estes resultados, eqs. (2.7) e (2.8), diferem daqueles obtidos por Wendel e Bisch [62], que, arguindo a continuidade do potencial através das interfaces, calculam este salto na pressão como  $(\rho_1 - \rho_2)W^S$ , sendo  $W^S$  o valor do potencial nas interfaces. Conforme demonstrado no apêndice A, por (1.2) tem-se:

$$W_1^{(1)}(-h/2) \neq W_2^{(2)}(-h/2)$$

$$W_2^{(2)}(h/2) \neq W_3^{(3)}(h/2)$$

Logo, o potencial de van der Waals não é contínuo através das interfaces. A força que deriva dele, contudo, é contínua, o que justifica a sua ausência na eq.(2.4). (ver apêndice A)

### 2.1.2 DISTRIBUIÇÃO DO POTENCIAL ELÉTRICO E DO PARÂMETRO DE ORDEM NO INTERIOR DO FILME

O potencial elétrico através do sistema é descrito pela solução da equação de Poisson-Boltzman nas fases 1 e 3, e pela solução da equação de Poisson na fase 2, já que no interior do filme não existem cargas livres. Ou seja, pelas soluções das equações

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{8Nz_0C_0}{\epsilon} \sinh\left[\frac{z_0\psi(z)}{RT}\right] \quad (\text{fases 1 e 3}) \quad (2.9a)$$

e

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = 0 \quad (\text{fase 2}) \quad (2.9b)$$

Nas interfaces, o potencial elétrico é contínuo. Logo, suas condições de contorno se expressam por

$$\psi^{(1)}(-h/2) = \psi^{(2)}(-h/2) = \psi_{s_1} \quad (2.10a)$$

$$\psi^{(3)}(h/2) = \psi^{(2)}(h/2) = \psi_{s_2} \quad (2.10b)$$

Além disso, supõe-se que, em pontos bem distantes das interfaces, ele assume um valor constante, expresso por

$$\psi(\pm\infty) = \psi_{\pm\infty} \quad (2.10c)$$

O campo elétrico  $\vec{E}$ , por sua vez, satisfaz, em S1 e S2, às condições

$$\left[ \vec{n}^0 \cdot \vec{\epsilon} E^0 \right] = 4\pi(\sigma_{S_1}^0, \sigma_{S_2}^0) \quad (2.11)$$

onde  $\sigma_{S_1}^0$  e  $\sigma_{S_2}^0$  são as duas densidades de carga nas duas interfaces.

A solução das eqs. (2.9), atendidas as condições (2.10) fornece a distribuição do potencial elétrico no sistema

$$\psi^{(1)}(z) = \psi_{-\infty} - \frac{2RT}{z_0} \ln \left[ \frac{1 + \theta_1 e^{\chi_1(z+h/2)}}{1 - \theta_1 e^{\chi_1(z+h/2)}} \right] \quad (2.12a)$$

para  $-\infty \leq z \leq -h/2$ ,

$$\psi^{(3)}(z) = \psi_{+\infty} + \frac{2RT}{z_0} \ln \left[ \frac{1 + \theta_3 e^{-\chi_3(z-h/2)}}{1 - \theta_3 e^{-\chi_3(z-h/2)}} \right] \quad (2.12b)$$

para  $h/2 \leq z \leq \infty$ ,

e no interior do filme

$$\psi^{(2)}(z) = \left[ -\frac{\Delta\psi^{(1-3)}}{h} + \frac{2RT}{z_0 h} \ln \left[ \frac{1+\theta_1}{1-\theta_1} \frac{1+\theta_3}{1-\theta_3} \right] \right] z + \frac{\psi_{-\infty} + \psi_{\infty}}{2} + \frac{RT}{z_0} \ln \left[ \frac{1+\theta_3}{1-\theta_3} \frac{1-\theta_1}{1+\theta_1} \right] \quad (2.12c)$$

Nas equações (2.12)  $\chi_i$  é o inverso do comprimento de Debye na fase  $i$ , dado por

$$\chi_i^2 = \frac{8n(z_0)^2 C_0}{\epsilon_i RT} \quad (2.13)$$

$$\theta_i = \operatorname{tgh} \left[ \frac{z_0 \Delta\psi^{(i)}}{4 RT} \right] \quad (i=1,3) \quad (2.14)$$

sendo  $\Delta\psi^{(1)} = \psi_{-\infty} - \psi_{s_1}$  e  $\Delta\psi^{(3)} = \psi_{s_2} - \psi_{\infty}$  a queda do potencial elétrico dentro das fases 1 e 3;  $\Delta\psi^{(1-3)}$  a queda do potencial através de todo o sistema, que, em face a continuidade do potencial (eq. 1.28), satisfaz a

$$\Delta\psi^{(1-3)} = \psi_{-\infty} - \psi_{\infty} = \Delta\psi^{(1)} + \Delta\psi^{(2)} + \Delta\psi^{(3)} \quad (2.15)$$

O campo elétrico em cada fase,  $E^0^{(i)}(z)$ , é obtido das equações (2.12), tendo em vista a eq. (1.10):

$$E^0^{(1)}(z) = -\frac{4\chi_1 RT \theta_1}{z_0 \left[ -\theta_1^2 e^{2\chi(z+h/2)} \right]} e^{\chi_1(z+h/2)} \quad (-\infty \leq z \leq -h/2) \quad (2.16a)$$

$$E^0^{(3)}(z) = \frac{4\chi_3 RT \theta_3}{z_0 \left[ (1-\theta_3^2) e^{2\chi(z-h/2)} \right]} e^{-\chi_3(z-h/2)} \quad (h/2 \leq z \leq \infty) \quad (2.16b)$$

e no interior do filme ele é constante:

$$E^0^{(2)} = \frac{\psi_{s_1} - \psi_{s_2}}{h} \quad (2.16c)$$

As condições de contorno para o campo elétrico, eq. (2.11) impõem que:

$$\frac{2\varepsilon_1\chi_1RT}{z_0} \sinh \left[ \frac{z_0\Delta\psi^{(1)}}{2RT} \right] = \varepsilon_2\Delta\psi^{(2)}/h - 4\pi\sigma_{s_1}^0 \quad (2.17a)$$

$$\frac{2\varepsilon_3\chi_3RT}{z_0} \sinh \left[ \frac{z_0\Delta\psi^{(3)}}{2RT} \right] = \varepsilon_2\Delta\psi^{(2)}/h + 4\pi\sigma_{s_2}^0. \quad (2.17b)$$

Usando-se as equações (2.17) e tendo em vista (2.15), obtém-se que a queda do potencial no interior do filme pode ser determinada numericamente a partir dos parâmetros do sistema através de

$$\sinh \left[ \frac{z_0(\Delta\psi^{(1-3)} - \Delta\psi^{(2)})}{2RT} \right] = \frac{z_0}{2RT} \left\{ \frac{1}{\varepsilon_1\chi_1} [\varepsilon_2\Delta\psi^{(2)}/h - 4\pi\sigma_{s_1}^0] [1 + (z_0/2RT\varepsilon_3\chi_3)^2 (\varepsilon_2\Delta\psi^{(2)}/h + 4\pi\sigma_{s_2}^0)^2]^{1/2} + \frac{1}{\varepsilon_3\chi_3} [\varepsilon_2\Delta\psi^{(2)}/h + 4\pi\sigma_{s_2}^0] [1 + (z_0/2RT\varepsilon_1\chi_1)^2 (\varepsilon_2\Delta\psi^{(2)}/h - 4\pi\sigma_{s_1}^0)^2]^{1/2} \right\} \quad (2.18)$$

O perfil da densidade de parâmetro de ordem na fase 2 é descrito pela solução da equação

$$\frac{d^2\eta^0}{dz^2} = \beta^2\eta^0 \quad (2.19)$$

satisfazendo as condições

$$\eta(-h/2) = \eta_{s_1}^0 \quad (2.20a)$$

$$\eta(h/2) = \eta_{s_2}^0. \quad (2.20b)$$

Ou seja, ela é dada por

$$\eta^0(z) = [2\sinh(\beta h)]^{-1} \left\{ \left[ \eta_{s_2}^0 e^{\beta h/2} - \eta_{s_1}^0 e^{-\beta h/2} \right] e^{\beta z} + \left[ \eta_{s_1}^0 e^{\beta h/2} - \eta_{s_2}^0 e^{-\beta h/2} \right] e^{-\beta z} \right\} \quad (2.21)$$

## 2.2 AS EQUAÇÕES NO ESTADO PERTURBADO

### 2.2.1 CAMPO DE VELOCIDADES

De acordo com a hipótes (2.1), no estado perturbado, todas as grandezas são expressas pelo seu valor no estado de referência alterado por um termo de desvio. Pode-se então escrever que

$$P = P^0 + P^1 \quad (2.22)$$

é o tensor de pressão mecânica,

$$T = T^0 + T^1 \quad (2.23)$$

é o tensor de Maxwell e

$$N = N^0 + N^1 \quad (2.24)$$

é o tensor de interação estérica.

Introduzindo-se estas relações na equação de Navier-Stokes,

eq.(1.5), verifica-se que a equação do movimento linearizada do sistema torna-se, no estado perturbado:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \nabla \cdot (\mathbf{P}^1 + \mathbf{T}^1 + \mathbf{M}^1) - \rho \vec{\nabla} W^1 \quad (2.25)$$

onde  $W^1$  é a perturbação no potencial de van der Waals calculada mais adiante, e as perturbações nos tensores de pressão, de Maxwell e de interações estéricas se expressam, respectivamente, por:

$$\mathbf{P}^1 = -p^1 \mathbf{I} + \mu \vec{\nabla} \vec{\nabla}, \quad (2.26)$$

$$\mathbf{T}^1 = \frac{\varepsilon}{4\pi} (\vec{E}^0 \vec{E}^1 + \vec{E}^1 \vec{E}^0) - \frac{1}{4\pi} \vec{E}^1 \cdot \vec{E}^0 \mathbf{I}, \quad (2.27)$$

$$\mathbf{M} = A_{\beta} (\vec{\nabla} \eta^0 \vec{\nabla} \eta^1 + \vec{\nabla} \eta^1 \vec{\nabla} \eta^0 - \vec{\nabla} \eta^0 \cdot \vec{\nabla} \eta^1 \mathbf{I}). \quad (2.28)$$

Nas eqs.(2.26-2.28) tem-se similarmente que  $p^1$  é a perturbação na pressão hidrostática,  $E^1$  a do campo elétrico e  $\eta^1$  a da densidade de parâmetro de ordem.

Em componentes, levando-se em conta a eq.(2.2), a equação (2.25) se escreve:

$$ik_x p^1 = -\rho \omega v_x + \mu(D^2 - k^2)v_x + F_x^1 \quad (2.29)$$

$$ik_y p^1 = -\rho \omega v_y + \mu(D^2 - k^2)v_y + F_y^1 \quad (2.30)$$

$$Dp^1 = -\rho \omega v_z + \mu(D^2 - k^2)v_z + F_z^1 \quad (2.31)$$

onde  $D = \frac{\partial}{\partial z}$  e  $F_x^1$ ,  $F_y^1$  e  $F_z^1$  são as perturbações nas componentes das forças volumétricas atuando em cada uma das fases. Usando-se as expressões (2.27) e (2.28), elas são dadas por:

$$F_x^1 = \frac{\epsilon}{4\pi} D(E_z^0 E_x^1) - ik_x \left[ \frac{E_z^0 E_z^1}{4\pi} - A_\beta \tilde{\eta}^1 + D^2 \eta^0 + \rho W^1 \right] \quad (2.32)$$

$$F_y^1 = \frac{\epsilon}{4\pi} D(E_z^0 E_y^1) - ik_y \left[ \frac{E_z^0 E_z^1}{4\pi} - A_\beta \tilde{\eta}^1 + D^2 \eta^0 + \rho W^1 \right] \quad (2.33)$$

$$F_z^1 = \frac{\epsilon E_z^0}{4\pi} \left[ ik_x E_x^1 + ik_y E_y^1 \right] + D \left[ \left( \frac{2\epsilon - 1}{4\pi} \right) E_z^0 E_z^1 + A_\beta D \eta^0 D \tilde{\eta}^1 - \rho W^1 \right] - k^2 A_\beta \tilde{\eta}^1 D \eta^0 \quad (2.34)$$

Eliminando-se  $p^1$  através das eqs. (2.29)-(2.31), com o auxílio da condição de incompressibilidade, eq.(1.6), obtém-se que o campo de velocidades satisfaz à equação diferencial

$$\rho \omega (D^2 - k^2) v_z - \mu (D^2 - k^2) (D^2 - k^2) v_z + D [ik_x F_x^1 + ik_y F_y^1] + k^2 F_z^1 = 0 \quad (2.35)$$

Tendo em vista que as forças volumétricas são irrotacionais, a eq. (2.35) reduz-se a

$$(D^2 - k^2) [D^2 - k^2 - \omega/\nu] v_z = 0 \quad (2.36)$$

onde  $\nu = \mu/\rho$  é o coeficiente de viscosidade cinemática.

Atendendo à condição de que em pontos bem distantes das interfaces  $S_1$  e  $S_2$ , nas fases 1 e 3, as perturbações se anulam, isto é, para  $z = \pm\infty$ , as soluções de (2.36) são da forma:

$$v_z^{(1)}(z) = A_1 e^{k(z+h/2)} + B_1 e^{q_1(z+h/2)} \quad (z \leq -h/2) \quad (2.37)$$

$$v_z^{(2)}(z) = A_2 \operatorname{cosnh}(kz) + A_2' \operatorname{cosh}(q_2 z) + B_2 \operatorname{senh}(kz) + B_2' \operatorname{senh}(q_2 z) \quad (-h/2 \leq z \leq h/2) \quad (2.38)$$

$$v_z^{(3)}(z) = A_3 e^{-k(z-h/2)} + B_3 e^{-q_3(z-h/2)} \quad (z \geq h/2) \quad (2.39)$$

onde  $(q_i)^2 = k^2 + \omega \rho_i / \mu_i$ , com  $i=1, 2$  e  $3$ , e  $A_i, B_i, A_2'$  e  $B_2'$  são constantes a determinar a partir das condições de contorno para a velocidade nas interfaces  $S_1$  e  $S_2$ .

### 2.2.2 - DISTRIBUIÇÃO DO POTENCIAL ELÉTRICO

De acordo com a hipótese (2.1), nas fases 1 e 3, num ponto  $\vec{r}$ , o potencial elétrico é descrito pela função  $\psi(\vec{r})$  dada por

$$\psi(\vec{r}) = \psi^0(z) + \psi^1(\vec{r}, t). \quad (2.40)$$

A densidade volumétrica de carga neste ponto, eq. (1.13), se expressa como

$$\tau(\vec{r}) = -2z_0 C_0 \operatorname{senh} \left[ \frac{z_0 [\psi^0(z) - \psi_{\pm\infty} + \psi^1(\vec{r})]}{RT} \right] \quad (2.41)$$

onde  $\psi^0(z)$  é a solução do estado de referência determinada anteriormente, eq. (2.12).

Logo, pelas equações do campo elétrico, eqs. (1.8) e (1.9), nas fases 1 e 3, a perturbação do potencial elétrico satisfaz à equação

$$\nabla^2 \psi^1(\vec{r}) = \frac{8\pi z_0^2 C_0}{\epsilon RT} \cosh\left[\frac{z_0(\psi^0(z) - \psi_{\pm\infty})}{RT}\right] \psi^1(\vec{r}) \quad (2.42)$$

Ou, de acordo com (2.2),

$$\frac{d^2 \psi^{1(i)}}{dz^2} - \left[ k^2 + \chi_i^2 \cosh\left[\frac{z_0(\psi^{0(i)}(z) - \psi_{\pm\infty})}{RT}\right] \right] \psi^{1(i)}(z) = 0 \quad (2.43)$$

onde o índice  $i=1,3$  refere-se à fase considerada.

Definindo-se uma nova variável  $\zeta$  dada por

$$\zeta_i = \theta_i e^{-\chi_i(\bar{z} - h/2)} \quad (2.44)$$

e pesquisando a solução de (2.43) por uma série de Frobenius [52], obtém-se

$$\psi^{1(i)}(\zeta) = a_0^{(i)} \zeta_i^{m_i} \left[ 1 + \frac{2 \zeta_i^2}{(m_i+1)(1-\zeta_i^2)} \right] \quad (2.45)$$

onde  $m_i = \frac{(k^2 + \chi_i^2)^{1/2}}{\chi_i}$  e  $a_0^{(i)}$  são constantes a determinar a partir das condições de contorno em S1 e S2. Em termos da variável  $z$ , as eqs. (2.45) se escrevem:

$$\psi^{1(i)}(z) = a_0^{(i)} \theta_1^{m_i} e^{\chi_1 m_i (z + h/2)} \left[ 1 + \frac{2 \theta_1^2 e^{2\chi_1 (z+h/2)}}{(m_i+1)(1-\theta_1^2 e^{2\chi_1 (z+h/2)})} \right] \quad (2.46)$$

para  $-\infty \leq z \leq -h/2$

e

$$\psi^{(3)}(z) = a_0^{(3)} \theta_1^{m_3} e^{-\chi_3 m_3 (z-h/2)} \left[ 1 + \frac{2\theta_3^2 e^{-2\chi_3 (z-h/2)}}{(m_3 + 1) (1 - \theta_3^2 e^{-2\chi_3 (z-h/2)})} \right]$$

para  $h/2 \leq z \leq \infty$ .

(2.47)

No interior do filme, a perturbação no potencial satisfaz a

$$\frac{d^2 \psi^{(2)}}{dz^2} - k^2 \psi^{(2)}(z) = 0 \quad (2.48)$$

cuja solução é da forma

$$\psi^{(2)}(z) = A_2^* \cosh(kz) + B_2^* \sinh(kz) \quad (2.49)$$

sendo  $A_2^*$  e  $B_2^*$  constantes a atender às condições em S1 e S2.

Das eqs. (2.40), (2.47) e (2.49) obtém-se diretamente a perturbação no campo elétrico em cada uma das fases:

$$E_z^{(1)}(z) = -a_0^{(1)} \theta_1^{m_1} \chi_1 e^{\chi_1 m_1 (z+h/2)} \left[ m_1 \left[ 1 + \frac{2\theta_1^2 e^{2\chi_1 (z+h/2)}}{(m_1+1) (1 - \theta_1^2 e^{2\chi_1 (z+h/2)})} \right] + \frac{4\theta_1^2 e^{2\chi_1 (z+h/2)}}{(m_1+1) (1 - \theta_1^2 e^{2\chi_1 (z+h/2)})} \left[ 1 + \frac{\theta_1^2 e^{2\chi_1 (z+h/2)}}{1 - \theta_1^2 e^{2\chi_1 (z+h/2)}} \right] \right] \quad (2.50)$$

para  $-\infty \leq z \leq -h/2$ ;

$$E_z^{(3)}(z) = a_0^{(3)} \theta_3^{m_3} \chi_3 e^{-\chi_3 m_3 (z-h/2)} \left[ m_3 \left[ 1 + \frac{2\theta_3^2 e^{-2\chi_3 (z-h/2)}}{(m_3+1) (1 - \theta_3^2 e^{-2\chi_3 (z-h/2)})} \right] + \frac{4\theta_3^2 e^{-2\chi_3 (z-h/2)}}{(m_3+1) (1 - \theta_3^2 e^{-2\chi_3 (z-h/2)})} \left[ 1 + \frac{\theta_3^2 e^{-2\chi_3 (z-h/2)}}{1 - \theta_3^2 e^{-2\chi_3 (z-h/2)}} \right] \right] \quad (2.51)$$

para  $h/2 \leq z \leq \infty$

e

$$E_z^{1(2)}(z) = -k [A_2^* \sinh(kz) + B_2^* \cosh(kz)] \quad (2.52)$$

no interior do filme.

### 2.2.3 PERFIL DO PARÂMETRO DE ORDEM INTERFACIAL

Similarmente, fazendo-se uso das hipóteses (2.1) e (2.2), obtém-se que a perturbação na densidade de parâmetro de ordem satisfaz à equação

$$\left[ \frac{d^2}{dz^2} - l^2 \right] \tilde{\eta}^1(z) = 0 \quad (2.53)$$

onde  $l^2 = k^2 + \beta^2$ .

A solução da eq. (2.53) é

$$\tilde{\eta}^1(z) = [2 \sinh(lh)]^{-1} \left\{ \left[ \tilde{\eta}^1(+h/2) e^{lh/2} - \tilde{\eta}^1(-h/2) e^{-lh/2} \right] e^{lz} + \left[ \tilde{\eta}^1(-h/2) e^{lh/2} - \tilde{\eta}^1(h/2) e^{-lh/2} \right] e^{-lz} \right\} \quad (2.54)$$

### 2.2.4 POTENCIAL DE VAN DER WAALS

A perturbação em primeira ordem do potencial de van der Waals,  $W^1$ , deve ser calculada considerando-se as alterações dos volumes impostos sobre as fases do sistema quando em movimento e em relação à configuração planar do estado de referência, o equilíbrio. No

filme, fase 2, portanto, esta alteração se configura a partir das posições a que são levadas as interfaces S1 e S2. Sobre uma interface contudo, levando-se em conta que as amplitudes são infinitesimais e que no potencial W só se está considerando a parte de longo alcance, deve-se realizar esse cálculo consistentemente considerando as alterações devidas só à face oposta, pois a consideração da alteração simultânea das duas interfaces leva a termos de segunda ordem.

Assim, pode-se escrever para as interfaces

$$W^1(y) (\pm h/2) = \tilde{W}^1(y) (\pm h/2) - W^0(y) (\pm h/2) \quad (2.55)$$

onde  $W^0(y)$  é o potencial no estado de referência, e  $\tilde{W}^1(y) (\pm h/2)$  representa o potencial sobre uma interface quando a oposta teve sua posição alterada em relação à posição de equilíbrio, calculado com o auxílio da equação (1.2). Assim, na interface S1, a perturbação do potencial é dada por

$$W^1(y) (-h/2) = -\lambda_{y_2} \rho_2 \int dx' \int dy' \int_{h/2}^{h/2+\xi_{z_2}} \frac{dz'}{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (-h/2-z')^2]^{3/2}} + \lambda_{y_3} \rho_3 \int dx' \int dy' \int_{h/2}^{h/2+\xi_{z_2}} \frac{dz'}{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (-h/2-z')^2]^{3/2}} \quad (2.56)$$

onde  $\xi_{z_2}$  é a componente z do deslocamento da interface S2 quando suposto que, durante o movimento, um elemento de volume do sistema

sofreu um deslocamento  $\vec{\xi} = \xi_x \vec{i} + \xi_y \vec{j} + \xi_z \vec{k}$ . Analogamente, na interface S2, o potencial é calculado por

$$W^1(\nu)(h/2) = -\lambda_{\nu_1} \rho_1 \int dx' \int dy' \int_{-h/2}^{-h/2+\xi_{z_1}} \frac{dz'}{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (h/2-z')^2]^3} +$$

$$\lambda_{\nu_2} \rho_2 \int dx' \int dy' \int_{-h/2}^{-h/2+\xi_{z_1}} \frac{dz'}{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (h/2-z')^2]^3} \quad (2.57)$$

onde  $\xi_{z_1}$  representa o deslocamento da interface S1 em relação à posição de equilíbrio,  $\vec{r}_0 = (x, y, -h/2)$ .

As integrais das expressões (2.56) e (2.57) são calculadas desenvolvendo-se os integrandos numa série de Taylor, respectivamente, em torno de  $-h/2$  e  $h/2$ . Considerando-se ainda que, por (2.2),  $\xi_z(x, y, z) = \tilde{\xi}_z(z) \exp(ik_x x + ik_y y)$ , obtêm-se esses potenciais como:

$$W^1(\nu)(-h/2) = (-\lambda_{\nu_2} \rho_2 + \lambda_{\nu_3} \rho_3) \tilde{\xi}_{z_2} \iint \frac{e^{ik_x x + ik_y y} dx'' dy''}{[x''^2 + y''^2 + h^2]^3} \quad (2.58)$$

e

$$W^1(\nu)(h/2) = (-\lambda_{\nu_1} \rho_1 + \lambda_{\nu_2} \rho_2) \tilde{\xi}_{z_1} \iint \frac{e^{ik_x x + ik_y y} dx'' dy''}{[x''^2 + y''^2 + h^2]^3} \quad (2.59)$$

### 2.2.5 TRANSPORTE DE MASSA SUPERFICIAL

Para cada componente  $\nu$  presente nas interfaces, a densidade de massa obedece, em primeira ordem, a equação de balanço (eq.1.33):

$$\omega r_{\gamma}^1 = r^0 D v_z^s - \mathfrak{D}_{\gamma} k^2 \left[ r_{\gamma}^1 + \frac{z_{\gamma} r_{\gamma}^0}{RT} \psi_s^1 \right] - C_{\gamma} \left[ r_{\gamma}^1 + \frac{z_{\gamma} r_{\gamma}^0}{RT} \psi_s^1 \right] \quad (2.60)$$

Em (2.60)  $\mathfrak{D}_{\gamma}$  e  $C_{\gamma}$  são, respectivamente, os coeficientes de difusão e de adsorção-desadsorção de cada componente  $\gamma$ , e  $\psi_s^1$  o potencial elétrico em primeira ordem sobre a interface perturbada. Se, em relação à posição de equilíbrio  $\vec{r}_0$ , o deslocamento é descrito por  $\vec{\xi}$ , então

$$\psi_s^1 = \psi^1(\vec{r}_0 + \vec{\xi}) = \psi^1(\vec{r}_0) + [\vec{\xi} \cdot \vec{\nabla}] \psi^0 \quad (2.61)$$

onde  $\psi^1(\vec{r}_0)$  é a perturbação calculada em  $z = \pm h/2$  (respectivamente em cada interface).

## 2.3 OBTENÇÃO DA EQUAÇÃO SECULAR

### 2.3.1 - ACOPLAMENTO DO MOVIMENTO INTERFACIAL ATRAVÉS DO CAMPO DE VELOCIDADES

Na região interfacial a dinâmica é descrita pela equação de balanço do momentum (eqs. 1.25). Para uma perturbação correspondendo a um deslocamento  $\vec{\xi}$ , em primeira ordem, este balanço é dado por:

$$r_T \frac{d\vec{v}^s}{dt} = \vec{\nabla} \cdot \sigma + \left[ [P^0 + T^0 + N^0] \cdot \vec{n}^1 + [P^1 + T^1 + N^1] \cdot \vec{n}^0 \right] \\ (\vec{\xi} \cdot \vec{\nabla}) \left[ [P^0 + T^0 + N^0] \cdot \vec{n}^0 \right] \quad (2.62)$$

onde  $\vec{n}^0$  é a normal externa na configuração planar (equilíbrio) e  $\vec{n}^1$

a mesma normal perturbada, dada por

$$\vec{n}^1 = \left( -\frac{\partial}{\partial x} \vec{i} - \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} \right) \xi_z \quad (2.63)$$

Com o auxílio das equações (2.26) - (2.28), a equação (2.62) se expressa em componentes como

$$\begin{aligned} \omega \Gamma_T v_x^s &= (\vec{\nabla} \cdot \sigma)_x + \left[ p^0 + \frac{(E_z^0)^2}{8\pi} + A_\beta/2 [D\eta^0]^2 \right] ik_x \xi_z \\ &+ \left[ \mu(Dv_x + ik_x v_z) + \frac{\epsilon}{4\pi} E_z^0 E_x^1 + ik_x A_\beta \tilde{\eta}^1 D\eta^0 \right], \end{aligned} \quad (2.64)$$

$$\begin{aligned} \omega \Gamma_T v_y^s &= (\vec{\nabla} \cdot \sigma)_y + \left[ p^0 + \frac{(E_z^0)^2}{8\pi} + A_\beta/2 [D\eta^0]^2 \right] ik_y \xi_z + \\ &\left[ \mu(Dv_y + ik_y v_z) + (\epsilon/4\pi) E_z^0 E_y^1 + ik_y A_\beta \tilde{\eta}^1 D\eta^0 \right] \end{aligned} \quad (2.65)$$

$$\begin{aligned} \omega \Gamma_T v_z^s &= (\vec{\nabla} \cdot \sigma)_z + \left[ -p^1 + 2\mu Dv_z + \frac{(2\epsilon - 1)}{4\pi} E_z^0 E_z^1 + A_\beta D\eta^1 D\eta^0 \right] + \\ &\xi_z \left[ D \left[ -p^0 + \frac{(2\epsilon - 1)}{8\pi} (E_z^0)^2 + A_\beta/2 (D\eta^0)^2 \right] \right]. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Utilizando-se a eq.(1.26), as variações do tensor de tensão superficial são calculadas como

$$(\vec{\nabla} \cdot \sigma)_x = ik_x \mathcal{L}_s^1 + n^d [-k_x^2 v_x^s - k_y k_x v_x^s] - n^s k^2 v_x^s \quad (2.67)$$

$$(\vec{\nabla} \cdot \sigma)_y = ik_y \mathcal{L}_s^1 + n^d [-k_x k_y v_x^s - k_y^2 v_y^s] - n^s k^2 v_y^s \quad (2.68)$$

$$(\vec{\tau} \cdot \sigma)_y = -k^2 \Sigma_s^0 \xi_z. \quad (2.69)$$

Nas equações (2.67) e (2.68)  $\Sigma_s^1$  é a perturbação sobre a tensão superficial de uma interface no equilíbrio,  $\Sigma_s^0$ .

O campo de velocidades nas interfaces (referidas nas eqs.(2.64)-(2.66)), e aquele nas fases volumétricas (referidas nas eqs.(2.29)-(2.31)), atendendo às condições de continuidade e de incompressibilidade, satisfazem então às relações:

$$v_z^{(1)}(-h/2) = v_z^{(2)}(-h/2) = v_z^{s1} \quad (2.70)$$

$$v_z^{(2)}(h/2) = v_z^{(3)}(h/2) = v_z^{s2} \quad (2.71)$$

$$Dv_z^{(1)} \Big|_{-h/2} = Dv_z^{(2)} \Big|_{-h/2} = Dv_z^{s1} \quad (2.72)$$

$$Dv_z^{(2)} \Big|_{h/2} = Dv_z^{(3)} \Big|_{h/2} = Dv_z^{s2}. \quad (2.73)$$

Assim, usando-se estas relações e o balanço do momentum no estado de referência, eq.(2.4), das equações (2.64) e (2.65) obtém-se a componente tangencial da tensão sobre as interfaces:

$$\omega \Gamma_T Dv_z^s = k^2 \Sigma_s^1 - k^2 n_s Dv_z^s + [\mu(D^2 - k^2)v_z^s] + F_{ts}^e + F_{ts}^\eta \quad (2.74)$$

onde  $n_s$  é o coeficiente de viscosidade superficial, compreendendo uma parte dilatacional e outra de cisalhamento, isto é,  $n_s = v^s + v^d$ , e  $F_{ts}^e, \eta$  representam as contribuições ao movimento tangencial devido

às forças de origem elétricas (e) e estéricas ( $\eta$ ), dadas por:

$$F_{ts}^e = \left[ \left[ k^2 \xi_z \varepsilon / 4\pi (E_z^0)^2 - \frac{\varepsilon E_z^0}{4\pi} [ik_x E_x^1 + ik_y E_y^1] \right] \right] \quad (2.75)$$

$$F_{ts}^\eta = \left[ \left[ k^2 \xi_z A_\beta (D\eta^0)^2 + k^2 A_\beta \tilde{\eta}^1 D\eta^0 \right] \right]. \quad (2.76)$$

A componente normal da tensão interfacial é obtida de (2.64) onde  $p^1$  é substituído com o auxílio das eqs. (2.29) e (2.30), e o conteúdo do segundo parêntese com o auxílio da eq. (2.3):

$$\omega \Gamma_T v_z^s = -k^2 \xi_z^0 \xi_z + \left[ \left[ (\omega\rho/k^2 + 2\mu) Dv_z^s - \mu/k^2 (D^2 - k^2) Dv_z^s \right] + F_{ns}^e + F_{ns}^\eta + F_{ns}^w \right] \quad (2.77)$$

onde  $F_{ns}^{e,w,\eta}$  representam as contribuições ao movimento transversal devido às forças de origem elétrica (e), van der Waals (w) e estérica ( $\eta$ ), dadas respectivamente por:

$$F_{ns}^e = \left[ \left[ -\frac{\varepsilon}{4\pi k^2} D [E_z^0 (ik_x E_x^1 + ik_y E_y^1)] + \frac{2\varepsilon}{4\pi} E_z^0 E_z^1 \right] \right] \quad (2.78)$$

$$F_{ns}^w = \left[ \left[ \rho W^1 + \xi_z \rho D W^0 \right] \right] \quad (2.79)$$

$$F_{ns}^\eta = \left[ \left[ A_\beta [D\tilde{\eta}^1 D\eta^0 - \tilde{\eta}^1 D^2 \eta] \right] \right] \quad (2.80)$$

As equações (2.74) e (2.77), em S1 e S2, isto é, em  $z=th/2$ , constituem o conjunto de quatro equações descrevendo a dinâmica do filme em função da resposta mecânica do sistema e das alterações produzidas nas forças externas agindo nas interfaces durante o

movimento.

Como se pode observar pelas definições (2.75) e (2.78), as alterações nas forças elétricas estão associadas às perturbações do campo elétrico,  $E^1 = (E_x^1, E_y^1, E_z^1)$ , e, conseqüentemente, do potencial elétrico - já que  $E^1 = -\nabla\psi^1$ . Da mesma forma, das definições (2.76) e (2.80), vê-se que aquelas alterações nas forças estéricas estão associadas à perturbação no parâmetro de ordem,  $\tilde{\eta}^1$ . Tais grandezas, por sua vez, estão amarradas por "novas" condições de contorno que se estabelecem quando as interfaces são perturbadas, ou seja, durante o movimento.

A condição de contorno para o potencial elétrico, eq.(1.31), nessas circunstâncias, se expressa por

$$\left[ \psi^1(\vec{r}_0) + (\vec{\xi} \cdot \vec{\nabla}) \psi^0 \Big|_{\vec{r}_0} \right] = 0 \quad (2.81)$$

Para o campo elétrico, eq.(1.30), tem-se a condição:

$$\vec{n}^0 \cdot \left[ \epsilon E^1(\vec{r}_0) + (\vec{\xi} \cdot \vec{\nabla}) \epsilon E^0 \Big|_{\vec{r}_0} \right] = 4\pi \sigma_s^1 \quad (2.82)$$

onde  $\vec{n}^0$  é a normal externa no estado de referência, e  $\sigma_s^1$  a perturbação na carga superficial na interface considerada.

E, finalmente, supondo-se que com a perturbação  $\vec{\xi}$  numa interface a densidade de parâmetro de ordem tenha se alterado para  $\eta_s^1$ , a condição de contorno se expressa por:

$$\left[ \tilde{\eta}^1(r_0) + (\vec{\xi} \cdot \vec{\nabla}) \eta^0 \right] = \eta_s^1 \quad (2.83)$$

A densidade superficial de carga e a densidade de parâmetro de ordem nas interfaces são funções da quantidade de matéria presente ali em cada instante. Para cada componente  $\gamma$  esta quantidade de matéria é governada pela equação de balanço de massa, eq.(2.60). As equações (2.81)-(2.83), portanto, evidenciam que as forças atuando nas interfaces dependem do transporte de massa e carga que se verifica durante o movimento, bem como das alterações no potencial elétrico. Além disso, também a tensão superficial  $\Sigma_s$  depende da concentração dos componentes  $\gamma$  adsorvidos nas interfaces em cada momento.

Logo, a efetiva descrição da dinâmica do filme pelo conjunto das equações (2.74) e (2.77) só será viabilizada na medida em que se possa avaliar as quantidades  $\sigma_s^1$ ,  $\eta_s^1$  e  $\Sigma_s^1$  a partir dos processos que interferem na movimentação da matéria nas interfaces.

Se estas quantidades, carga, parâmetro de ordem e tensão superficiais são funções das concentrações das  $\gamma$  espécies presentes nas interfaces, podem-se expressar as suas perturbações como:

$$\sigma_s^1 = \Sigma_\gamma z_\gamma \Gamma_\gamma^1 \quad (2.84)$$

$$\eta_s^1 = \Sigma_\gamma a_\gamma \Gamma_\gamma^1 \quad (2.85)$$

$$\Sigma_s^1 = \Sigma_\gamma \alpha_\gamma \Gamma_\gamma^1 \quad (2.86)$$

$$\text{com } z_\gamma = \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma_\gamma} , \quad a_\gamma = \frac{\partial \eta}{\partial \Gamma_\gamma} \quad \text{e} \quad \alpha_\gamma = \frac{\partial \Sigma}{\partial \Gamma_\gamma} .$$

Usando-se a equação (2.60), pelas eqs. (2.84)-(2.86), obtém-se então que:

$$\sigma_s^1 = Q(\omega) \frac{Dv_z^s}{\omega} - Z(\omega)\psi_s^1 \quad (2.87)$$

$$\eta_s^1 = N(\omega) \frac{Dv_z^s}{\omega} - G(\omega)\psi_s^1 \quad (2.88)$$

$$\Sigma_s^1 = -H(\omega) \frac{Dv_z^s}{\omega} + T(\omega)\psi_s^1 \quad (2.89)$$

sendo

$$Q(\omega) = \sum_y z_y I_y \quad (2.90a)$$

$$Z(\omega) = \sum_y z_y J_y \quad (2.90b)$$

$$N(\omega) = \sum_y a_y I_y \quad (2.90c)$$

$$G(\omega) = \sum_y a_y J_y \quad (2.90d)$$

$$H(\omega) = \sum_y \alpha_y I_y \quad (2.90e)$$

$$T(\omega) = -\sum_y \alpha_y J_y \quad (2.90f)$$

com

$$I_y(\omega) = \frac{w\Gamma_y^0}{\omega + k^2 D_y + C_y} \quad (2.91a)$$

$$J(\omega) = \frac{z_y \Gamma_y^0}{RT} \cdot \frac{\mathfrak{D}_y k^2 + C_y}{\omega + k^2 \mathfrak{D}_y + C_y} \quad (2.91b)$$

As equações (2.87)-(2.89) permitem portanto a determinação da perturbação destas grandezas em função das origens da variação: variação da área da interface, associada ao primeiro termo, e os processos de difusão e adsorção-desadsorção dos ions provocados pela variação do potencial superficial, associado ao segundo termo.

### 2.3.2 CÁLCULO DO POTENCIAL ELÉTRICO E DENSIDADE DE CARGA SUPERFICIAIS

A condição de continuidade para o potencial elétrico, eq.(2.81), calculada nas interfaces S1 e S2, isto é, em  $z=\pm h/2$ , usando-se as soluções (2.46), (2.47), fornece as relações:

$$a_0^{(1)} \theta_1^{m_1} = \left[ 1 + \frac{2\theta_1^2}{(m_1+1)(1-\theta_1^2)} \right]^{-1} \left[ A_2^* \cosh(kh/2) - B_2^* \sinh(kh/2) + \mathfrak{E}_{z_1} \left[ E_{-h}^{(1)} - E_{-h}^{(2)} \right] \right] \quad (2.92)$$

onde  $E_{-h}^{(i)} = E_z^{(i)}(-h/2)$  com  $i=1,2$  e

$$a_0^{(3)} \theta_3^{m_3} = \left[ 1 + \frac{2\theta_3^2}{(m_3+1)(1-\theta_3^2)} \right]^{-1} \left[ A_2^* \cosh(kh/2) + B_2^* \sinh(kh/2) + \mathfrak{E}_{z_2} \left[ E_h^{(3)} - E_h^{(2)} \right] \right] \quad (2.93)$$

onde  $E_h^{0(i)} = E_z^0(h/2)$  com  $i=2,3$ , sendo  $E^{0(i)}$  o campo elétrico no estado de referência na fase  $i$ .

Usando-se estes resultados, eqs.(2.92) e (2.93), nas expressões do campo elétrico perturbado, eqs. (2.50),(2.51) e (2.52), e calculando-se a condição de contorno para o campo, eq.(2.82), nas mesmas situações, em  $z=th/2$ , obtém-se o sistema de equações

$$A_2^* [\varepsilon_1 \chi_1 m_1' \cosh(kh/2) + \varepsilon_2 k \sinh(kh/2)] - B^* [\varepsilon_1 \chi_1 m_1' \sinh(kh/2) + \varepsilon_2 k \cosh(kh/2)] = 4\pi\sigma_{S_1}^1 + \varepsilon_1 \chi_1 [m_1' E_2^0 - [m_1' - b_1] E_{S_1}^0] \S_{Z_1} \quad (2.94)$$

$$A_2^* [\varepsilon_3 \chi_3 m_3' \cosh(kh/2) + \varepsilon_2 k \sinh(kh/2)] + B^* [\varepsilon_3 \chi_3 m_3' \sinh(kh/2) + \varepsilon_2 k \cosh(kh/2)] = 4\pi\sigma_{S_2}^1 + \varepsilon_3 \chi_3 [m_3' E_2^0 - [m_3' - b_3] E_{S_2}^0] \S_{Z_2} \quad (2.95)$$

onde

$$m_i' = m_i + \frac{4\theta_i^2}{(m_i + 1) (1 - \theta_i^2)^2 + 2\theta_i^2 (1 - \theta_i^2)}$$

$$b_i = \frac{1 + \theta_i^2}{1 - \theta_i^2} \quad (i = 1, 3) \quad (2.96)$$

e  $E_2^0$  é o campo elétrico no interior do filme,  $E_{S_1}^0$  e  $E_{S_2}^0$  o valor do campo nas fases 1 e 3, respectivamente sobre as interfaces  $S_1$  e  $S_2$ , que têm agora densidades superficiais de carga  $\sigma_{S_1}^1$  e  $\sigma_{S_2}^1$ :

De acordo com a eq.(2.87), estas densidades de carga são dadas

por:

$$\sigma_{s_1}^1 = Q_1(\omega) \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} Z_1(\omega) [A_2^* \cosh(kh/2) - B_2^* \sinh(kh/2) - \xi_{z_1} E_2^0] \quad (2.97)$$

$$\sigma_{s_2}^1 = Q_2(\omega) \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} Z_2(\omega) [A_2^* \cosh(kh/2) + B_2^* \sinh(kh/2) - \xi_{z_2} E_2^0] \quad (2.98)$$

para o que foi usada a eq.(2.61) no cálculo do potencial superficial, ou seja,

$$\psi_{s_1}^1 = A_2^* \cosh(kh/2) - B_2^* \sinh(kh/2) - \xi_{z_1} E_2^0 \quad (2.99)$$

$$\psi_{s_2}^1 = A_2^* \cosh(kh/2) + B_2^* \sinh(kh/2) - \xi_{z_2} E_2^0 \quad (2.100)$$

Determinando-se as constantes  $A_2^*$  e  $B_2^*$  através do sistema de equações (2.94), (2.95), (2.97) e (2.98) e substituindo-as nas equações (2.99) e (2.100), obtém-se que a perturbação do potencial elétrico nas interfaces perturbadas é dada respectivamente por

$$\begin{aligned} \psi_{s_1}^1 = & \frac{4\pi Q_1(\omega)}{\varepsilon_1 K_1(\omega)} \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} + \left[ \frac{4\pi Z_1(\omega) E_2^0 + \varepsilon_1 \chi_1 M_1^0 E_{s_1}^0}{\varepsilon_1 K_1(\omega)} - E_2^0 \right] \xi_{z_1} \\ & + \frac{4\pi Q_2(\omega)}{\varepsilon_2 K_2(\omega)} \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} + \left[ \frac{4\pi Z_2(\omega) E_2^0 + \varepsilon_3 \chi_3 M_3^0 E_{s_3}^0}{\varepsilon_2 K_2(\omega)} \right] \xi_{z_2} \quad (2.101) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_{S_2}^1 = & \frac{4\pi Q_2(\omega)}{\varepsilon_3 K_3(\omega)} \frac{Dv_Z^{S_2}}{\omega} + \left[ \frac{4\pi Z_2(\omega) E_2^0 + \varepsilon_3 \chi_3 M_3^0 E_{S_2}^0}{\varepsilon_3 K_3(\omega)} - E_2^0 \right] \mathcal{S}_{Z_2} \\ & + \frac{4\pi Q_1(\omega)}{\varepsilon_2 K_2(\omega)} \frac{Dv_Z^{S_2}}{\omega} + \left[ \frac{4\pi Z_1(\omega) E_2^0 + \varepsilon_1 \chi_1 M_1^0 E_{S_1}^0}{\varepsilon_2 K_2(\omega)} \right] \mathcal{S}_{Z_1} \quad (2.102) \end{aligned}$$

onde

$$M_{1,3}^0 = m_{1,3}^i E_2^0 / E_{S_{1,2}}^0 - (m_{1,3}^i - b_{1,3}) \quad (2.103)$$

$$K_1(\omega, k) = \chi_1 M_1^i + \frac{\varepsilon_2 k [\varepsilon_3 \chi_3 M_3^i \coth(kh) + \varepsilon_2 k]}{\varepsilon_1 [\varepsilon_3 \chi_3 M_3^i + \varepsilon_2 k \coth(kh)]} \quad (2.104)$$

$$\begin{aligned} K_2(\omega, k) = k \sinh(kh) \left[ 1 + \coth(kh) \frac{[\varepsilon_1 \chi_1 M_1^i + \varepsilon_3 \chi_3 M_3^i]}{\varepsilon_2 k} + \right. \\ \left. \frac{\varepsilon_1 \chi_1 M_1^i \varepsilon_3 \chi_3 M_3^i}{(\varepsilon_2 k)^2} \right] \quad (2.105) \end{aligned}$$

$$K_3(\omega, k) = \chi_3 M_3^i + \frac{\varepsilon_2 k [\varepsilon_1 \chi_1 M_1^i \coth(kh) + \varepsilon_2 k]}{\varepsilon_3 [\varepsilon_1 \chi_1 M_1^i + \varepsilon_2 k \coth(kh)]} \quad (2.106)$$

sendo

$$M_{1,3}^i = m_{1,3}^i + 4\pi Z_{1,2}(\omega) / \varepsilon_{1,3} \chi_{1,3} \quad (2.107)$$

As variações de densidades de carga se expressam então por

$$\begin{aligned} \sigma_{S_1}^1 = \left[ Q_1(\omega) - \frac{4\pi Q_1(\omega) Z_1(\omega)}{\varepsilon_1 K_1(\omega)} \right] \frac{Dv_Z^{S_1}}{\omega} - Z_1(\omega) \left[ \frac{4\pi Z_1(\omega) E_2^0 + \varepsilon_1 \chi_1 M_1^0 E_{S_1}^0}{\varepsilon_1 K_1(\omega)} - E_2^0 \right] \mathcal{S}_{Z_1} - \\ Z_1(\omega) \left[ \frac{4\pi Q_2(\omega)}{\varepsilon_2 K_2(\omega)} \right] \frac{Dv_Z^{S_2}}{\omega} - Z_1(\omega) \left[ \frac{4\pi Z_2(\omega) E_2^0 + \varepsilon_3 \chi_3 M_3^0 E_{S_2}^0}{\varepsilon_2 K_2(\omega)} \right] \mathcal{S}_{Z_2} \quad (2.108) \end{aligned}$$

$$\sigma_{s_2}^1 = \left[ Q_2(\omega) - \frac{4\pi Q_2(\omega) Z_2(\omega)}{\varepsilon_3 K_3(\omega)} \right] \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} - Z_2(\omega) \left[ \frac{4\pi Z_2(\omega) E_2^0 + \varepsilon_3 \chi_3 M_3 E_{s_2}^0}{\varepsilon_3 K_3(\omega)} - E_2^0 \right] \delta_{z_2} -$$

$$Z_2(\omega) \left[ \frac{4\pi Q_1(\omega)}{\varepsilon_2 K_2(\omega)} \right] \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} - Z_2(\omega) \left[ \frac{4\pi Z_1(\omega) E_2^0 + \varepsilon_1 \chi_1 M_1 E_{s_1}^0}{\varepsilon_2 K_2(\omega)} \right] \delta_{z_1} \quad (2.109)$$

Definindo-se as quantidades efetivas:

$$\psi_{11}^{ef} = \frac{4\pi Q_1(\omega)}{\varepsilon_1 K_1(\omega)}, \quad \psi_{12}^{ef} = \frac{4\pi Q_2(\omega)}{\varepsilon_2 K_2(\omega)}$$

$$\psi_{22}^{ef} = \frac{4\pi Q_2(\omega)}{\varepsilon_3 K_3(\omega)}, \quad \psi_{21}^{ef} = \frac{4\pi Q_1(\omega)}{\varepsilon_2 K_2(\omega)} \quad (2.110a)$$

$$E_{11}^{ef} = \frac{4\pi Z_1(\omega) E_2^0 + \varepsilon_1 \chi_1 M_1 E_{s_1}^0}{\varepsilon_1 K_1(\omega)} - E_2^0, \quad E_{12}^{ef} = \frac{4\pi Z_2(\omega) E_2^0 + \varepsilon_3 \chi_3 M_3 E_{s_2}^0}{\varepsilon_2 K_2(\omega)}$$

$$E_{22}^{ef} = \frac{4\pi Z_2(\omega) E_2^0 + \varepsilon_3 \chi_3 M_3 E_{s_2}^0}{\varepsilon_3 K_3(\omega)} - E_2^0, \quad E_{21}^{ef} = \frac{4\pi Z_1(\omega) E_2^0 + \varepsilon_1 \chi_1 M_1 E_{s_1}^0}{\varepsilon_2 K_2(\omega)} \quad (2.110b)$$

podem-se ainda expressar os potenciais como:

$$\psi_{s_1}^1 = \psi_{11}^{ef} \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} + E_{11}^{ef} \delta_{z_1} + \psi_{12}^{ef} \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} + E_{12}^{ef} \delta_{z_2} \quad (2.111)$$

$$\psi_{s_2}^1 = \psi_{22}^{ef} \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} + E_{22}^{ef} \delta_{z_2} + \psi_{21}^{ef} \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} + E_{21}^{ef} \delta_{z_1} \quad (2.112)$$

e as densidades de carga como:

$$\sigma_{S_1}^1 = \left[ Q_1(\omega) - Z_1(\omega)\psi_{11}^{ef} \right] \frac{Dv_z^{S_1}}{\omega} - Z_1(\omega)E_{11}^{ef}\xi_{z_1} - Z_1(\omega)\psi_{12}^{ef} \frac{Dv_z^{S_2}}{\omega} - Z_1(\omega)E_{12}^{ef}\xi_{z_2} \quad (2.113)$$

$$\sigma_{S_2}^1 = \left[ Q_2(\omega) - Z_2(\omega)\psi_{22}^{ef} \right] \frac{Dv_z^{S_2}}{\omega} - Z_2(\omega)E_{22}^{ef}\xi_{z_2} - Z_2(\omega)\psi_{21}^{ef} \frac{Dv_z^{S_1}}{\omega} - Z_2(\omega)E_{21}^{ef}\xi_{z_1} \quad (2.114)$$

### 2.3.3 - CÁLCULO DAS PERTURBAÇÕES DO PARÂMETRO DE ORDEM E DA TENSÃO SUPERFICIAL

Nas interfaces S1 e S2 a equação (2.88) relativa à perturbação do parâmetro de ordem se expressa:

$$\eta_{S_1}^1 = N_1(\omega) \frac{Dv_z^{S_1}}{\omega} - G_1(\omega)\psi_{S_1}^1 \quad (2.115)$$

$$\eta_{S_2}^1 = N_2(\omega) \frac{Dv_z^{S_2}}{\omega} - G_2(\omega)\psi_{S_1}^1 \quad (2.116)$$

Usando-se as expressões (2.111) e (2.112) tem-se que

$$\eta_{S_1}^1 = \left[ N_1(\omega) - G_1(\omega)\psi_{11}^{ef} \right] \frac{Dv_z^{S_1}}{\omega} - G_1(\omega)E_{11}^{ef}\xi_{z_1} - G_1(\omega)\psi_{12}^{ef} \frac{Dv_z^{S_2}}{\omega} - G_1(\omega)E_{12}^{ef}\xi_{z_2} \quad (2.117)$$

$$\eta_{S_2}^1 = \left[ N_2(\omega) - G_2(\omega)\psi_{22}^{ef} \right] \frac{Dv_z^{S_2}}{\omega} - G_2(\omega)E_{22}^{ef}\xi_{z_2} - G_2(\omega)\psi_{21}^{ef} \frac{Dv_z^{S_1}}{\omega} - G_2(\omega)E_{21}^{ef}\xi_{z_1} \quad (2.118)$$

Similarmente, pela eq.(2.89), tem-se para a tensão superficial

$$\Sigma_{S_1}^1 = - \left[ N_1^{ef}(\omega) - T_1(\omega) \psi_{11}^{ef} \right] \frac{Dv_z^{S_1}}{\omega} + T_1(\omega) E_{11}^{ef} \xi_{z_1} + T_1(\omega) \psi_{12}^{ef} \frac{Dv_z^{S_2}}{\omega} + T_1(\omega) E_{12}^{ef} \xi_{z_2} \quad (2.119)$$

$$\Sigma_{S_2}^1 = - \left[ N_2^{ef}(\omega) - T_2(\omega) \psi_{22}^{ef} \right] \frac{Dv_z^{S_2}}{\omega} + T_2(\omega) E_{22}^{ef} \xi_{z_2} + T_2(\omega) \psi_{21}^{ef} \frac{Dv_z^{S_1}}{\omega} + T_2(\omega) E_{21}^{ef} \xi_{z_1} \quad (2.120)$$

### 2.3.4 - CONTRIBUIÇÕES AO BALANÇO DE FORÇAS DEVIDAS AS INTERAÇÕES DE DISPERSÃO (VAN DER WAALS), ELÉTRICAS E ESTÉRICAS

#### Forças de van der Waals

As forças de van der Waals influenciam apenas a componente normal do movimento, e sua contribuição está definida pela eq. (2.79).

Usando-se os cálculos do apêndice A e as eqs. (2.58) e (2.59), calculada nas interfaces S1 e S2, a equação (2.79) fornece

$$F_{ns_1}^W = - A ( a \xi_{z_1} + b \xi_{z_2} ) \quad (2.121)$$

$$F_{ns_2}^W = - A ( a \xi_{z_2} + b \xi_{z_1} ) \quad (2.122)$$

onde

$$a = -1/(2\pi h^4) \quad (2.123)$$

$$b = (1/\pi) (k/2h)^2 \tilde{K}_2(kh) \quad (2.124)$$

$$A = \pi^2 \left[ \rho_2 (\lambda_{22} \rho_2 - \lambda_{12} \rho_1) + \rho_3 (\lambda_{31} \rho_1 - \lambda_{32} \rho_2) \right] \quad (2.125)$$

Em (2.125)  $A$  é a constante de Hamaker [66], e  $\tilde{K}_2(kh)$  em (2.124) a função de Bessel modificada de segunda ordem [83] (ver apêndice A).

### Forças Elétricas

A contribuição elétrica à componente tangencial do balanço de momentum está definida pela eq. (2.75), a qual, tendo em vista eq. (2.2), também se expressa como

$$F_{ts}^e = (1/4\pi) \left[ k^2 (\xi_z^e (E_z^0)^2 - \varepsilon E_z^0 \psi^1) \right] \quad (2.126)$$

Calculada nas interfaces, e fazendo uso das eqs. (2.111) e (2.112), esta equação fornece respectivamente

$$F_{ts_1}^e = -\frac{k^2}{4\pi} \left[ \varepsilon_2 E_2^0 - \varepsilon_1 E_{s_1}^0 \right] \left[ E_{11}^{ef} \xi_{z_1} + E_{12}^{ef} \xi_{z_2} + \psi_{11}^{ef} \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} + \psi_{12}^{ef} \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} \right] \quad (2.127)$$

$$F_{ts_2}^e = -\frac{k^2}{4\pi} \left[ \varepsilon_3 E_{s_2}^0 - \varepsilon_2 E_2^0 \right] \left[ E_{21}^{ef} \xi_{z_1} + E_{22}^{ef} \xi_{z_2} + \psi_{21}^{ef} \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} + \psi_{22}^{ef} \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} \right] \quad (2.128)$$

Para a componente normal, a contribuição elétrica está definida pela eq. (2.78). Nas interfaces ela se expressa por:

$$F_{ns_1}^e = \frac{1}{4\pi} \left[ -\varepsilon_2 E_2^0 D\psi_{-h}^{1(2)} - \varepsilon_1 \left[ \psi_{-h}^{1(1)} DE_z^{0(1)} - E_{s_1}^0 D\psi_{-h}^{1(1)} \right] \right] \quad (2.129)$$

$$F_{ns_2}^e = \frac{1}{4\pi} \left[ \varepsilon_3 \left[ \psi_h^{1(3)} DE_z^{0(3)} - E_{s_2}^0 D\psi_h^{1(3)} \right] + \varepsilon_2 E_2^0 D\psi_h^{1(2)} \right] \quad (2.130)$$

onde os subíndices  $th$  indicam que as grandezas são calculadas em  $z=th/2$ .

Usando-se as soluções (2.46), (2.47) e (2.49) com suas constantes determinadas com o auxílio das relações (2.92) e (2.93) e ainda do sistema constituído de (2.94), (2.95), (2.97) e (2.98), obtém-se finalmente para essas contribuições

$$F_{ns_1}^e = \frac{1}{4\pi} \left\{ \varepsilon_1 \chi_1 (m_1' - b_1) E_{s_1}^0 \left[ (E_{11}^{ef} + E_{s_1}^0) \S_{z_1} + E_{12}^{ef} \S_{z_2} + \psi_{11}^{ef} \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} + \psi_{12}^{ef} \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} \right] \right. \\ \left. - \frac{\varepsilon_2 k E_2^0}{\sinh(kh)} \left[ (E_{21}^{ef} - \cosh(kh) (E_{11}^{ef} + E_2^0)) \S_{z_1} + (E_{22}^{ef} + E_2^0 - \cosh(kh) E_{12}^{ef}) \S_{z_2} \right. \right. \\ \left. \left. + (\psi_{21}^{ef} - \cosh(kh) \psi_{11}^{ef}) \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} + (\psi_{22}^{ef} - \cosh(kh) \psi_{12}^{ef}) \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} \right] \right\} \quad (2.131)$$

$$F_{ns_2}^e = \frac{1}{4\pi} \left\{ \varepsilon_3 \chi_3 (m_3' - b_3) E_{s_2}^0 \left[ E_{21}^{ef} \S_{z_1} + (E_{22}^{ef} + E_{s_2}^0) \S_{z_2} + \psi_{21}^{ef} \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} + \psi_{22}^{ef} \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} \right] + \right. \\ \left. \frac{\varepsilon_2 k E_2^0}{\sinh(kh)} \left[ [\cosh(kh) E_{21}^{ef} - (E_2^0 + E_{11}^{ef})] \S_{z_1} + [\cosh(kh) (E_{22}^{ef} + E_2^0) - E_{12}^{ef}] \S_{z_2} + \right. \right. \\ \left. \left. [\cosh(kh) \psi_{21}^{ef} - \psi_{11}^{ef}] \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} + [\cosh(kh) \psi_{22}^{ef} - \psi_{12}^{ef}] \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} \right] \right\} \quad (2.132)$$

Forças Estéricas

As contribuições de origem estérica ao balanço das forças tangenciais estão definidas pela eq.(2.76). Calculada nas interfaces, obtêm-se

$$F_{ts_1}^\eta = k^2 A_\beta \left[ \xi_{z_1} (D\eta^0)^2_{-h} + (\tilde{\eta}^1 D\eta^0)_{-h} \right] \quad (2.133)$$

$$F_{ts_2}^\eta = -k^2 A_\beta \left[ \xi_{z_2} (D\eta^0)^2_h + (\tilde{\eta}^1 D\eta^0)_h \right] \quad (2.134)$$

onde os subíndices th indicam que as grandezas são calculadas em  $z=th/2$  e  $\tilde{\eta}^1$  são as soluções encontradas com a eq. (2.54). De acordo com a condição (2.83), estas soluções estão relacionadas com a perturbação no parâmetro de ordem nas interfaces perturbadas através de

$$\tilde{\eta}_{-h}^1 = \eta_{s_1}^1 - \xi_{z_1} D\eta^0_{-h} \quad (2.135)$$

$$\tilde{\eta}_h^1 = \eta_{s_2}^1 - \xi_{z_2} D\eta^0_h \quad (2.136)$$

Logo, fazendo-se uso destas relações e considerando-se que  $\eta_{s_1}^1$  e  $\eta_{s_2}^1$  são descritas pelas eqs. (2.117) e (2.118), obtêm-se finalmente que

$$F_{ts_1}^\eta = k^2 \beta A_\beta \eta_s^0 * \left[ -G_1(\omega) [E_{11}^{ef} \xi_{z_1} + E_{12}^{ef} \xi_{z_2}] + [N_1(\omega) - G_1(\omega) \psi_{11}^{ef}] \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} - G_1(\omega) \psi_{12}^{ef} \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} \right] \quad (2.137)$$

$$F_{ts_2}^\eta = -k^2 \beta A_\beta \tilde{\eta}_s^0 \left[ -G_2(\omega) [E_{22}^{ef} \xi_{z_2} + E_{21}^{ef} \xi_{z_1}] + [N_2(\omega) - G_2(\omega) \psi_{22}^{ef}] \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} - G_2(\omega) \psi_{21}^{ef} \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} \right] \quad (2.138)$$

Para as contribuições normais, definidas por (2.80), nas interfaces S1 e S2, fazendo-se uso de (2.54), (2.135), (2.136), (2.117) e (2.118), obtém-se analogamente

$$\begin{aligned}
 F_{ns_1}^{\eta} = & A_{\beta} \left[ [\beta l \eta_s^0 * \coth lh + \beta^2 \eta_{s_1}^0] [(\beta \eta_s^0 * + G_1(\omega) E_{11}^{ef}) \xi_{z_1} + G_1(\omega) E_{12}^{ef} \xi_{z_2} - \right. \\
 & (N_1(\omega) - G_1(\omega) \psi_{11}^{ef}) \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} + G_1(\omega) \psi_{12}^{ef} \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} \left. \right] + \\
 & \beta l \operatorname{cosech} lh \eta_s^0 * [-G_2(\omega) E_{21}^{ef} \xi_{z_1} - (\beta \eta_s^0 + C_2(\omega) E_{22}^{ef}) \xi_{z_2} - G_2(\omega) \psi_{21}^{ef} \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} + \\
 & (N_2(\omega) - G_2(\omega) \psi_{22}^{ef}) \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} \left. \right] \quad (2.139)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{ns_2}^{\eta} = & -A_{\beta} \left[ [\beta l \bar{\eta}_s^0 \coth lh - \beta^2 \eta_{s_2}^0] [-G_2(\omega) E_{21}^{ef} \xi_{z_1} - (\beta \bar{\eta}_s^0 + G_2(\omega) E_{22}^{ef}) \xi_{z_2} - \right. \\
 & G_2(\omega) \psi_{21}^{ef} \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} + (N_2(\omega) - G_2(\omega) \psi_{22}^{ef}) \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} \left. \right] + \\
 & \beta l \bar{\eta}_s^0 \operatorname{cosech} lh [(\beta \eta_s^0 * + G_1(\omega) E_{11}^{ef}) \xi_{z_1} + G_1(\omega) E_{12}^{ef} \xi_{z_2} - (N_1(\omega) - G_1(\omega) \psi_{11}^{ef}) \frac{Dv_z^{s_1}}{\omega} \\
 & + G_1(\omega) \psi_{12}^{ef} \frac{Dv_z^{s_2}}{\omega} \left. \right] \quad (2.140)
 \end{aligned}$$

sendo

$$\eta_s^{0*} = \eta_{s_2}^0 \operatorname{cosech} \beta h - \eta_{s_1}^0 \coth \beta h \quad (2.141)$$

$$\bar{\eta}_s^0 = \eta_{s_2}^0 \coth \beta h - \eta_{s_1}^0 \operatorname{cosech} \beta h \quad (2.142)$$

### 2.3.5 EQUAÇÃO DE DISPERSÃO: ACOPLAMENTO ENTRE OS MODOS SIMÉTRICOS E ANTISSIMÉTRICOS

Os resultados obtidos na secção anterior mostram a dependência das forças em função da componente transversal do deslocamento e da derivada da componente transversal da velocidade nas interfaces; respectivamente  $\xi_{z_1}$  e  $\xi_{z_2}$ , e  $Dv_z^{s_1}$  e  $Dv_z^{s_2}$ .

Para a linearização adotada, o deslocamento  $\xi$  está relacionado com a velocidade através de

$$v_i^s = \frac{d(\xi_i)}{dt} = \frac{\partial(\xi_i)}{\partial t} = \omega \xi_i \quad (i=x, y, z) \quad (2.143)$$

que é a condição cinemática. Logo, para o deslocamento transversal nas interfaces tem-se

$$\xi_{z_i} = \frac{v_z^{s_i}}{\omega} \quad (i=1, 2) \quad (2.144)$$

A dependência citada anteriormente é então, na verdade, uma dependência nas velocidades transversais e longitudinais  $v_z^{s_1}$ ,  $v_z^{s_2}$ ,  $Dv_z^{s_1}$  e  $Dv_z^{s_2}$ .

Pela equação (2.38), tem-se que a velocidade no filme é composta de funções simétricas e antissimétricas em  $z$ . Definindo-se duas novas variáveis  $V_A(z)$  e  $V_B(z)$  tais que

$$V_A(z) = A_2 \cosh(kz) + A_2' \cosh(q_2 z) \quad (2.145)$$

$$V_B(z) = B_2 \sinh(kz) + B_2' \sinh(q_2 z) \quad (2.146)$$

a componente  $z$  da velocidade e sua derivada passam a se expressar pela composição dos campos de velocidade  $V_A(z), V_B(z), DV_A(z)$  e  $DV_B(z)$  que guardam entre si uma relação de simetria/antissimetria:  $V_A(-z) = V_A(z) / V_B(-z) = -V_B(z)$  e  $DV_B(-z) = DV_B(z) / DV_A(-z) = -DV_A(z)$ .  
Tem-se

$$v_z(z) = V_A(z) + V_B(z) \quad (2.147)$$

$$Dv_z(z) = DV_A(z) + DV_B(z) \quad (2.148)$$

Nas interfaces, portanto, valem as relações:

$$v_z^{s1} = V_A^s - V_B^s \quad (2.149)$$

$$v_z^{s2} = V_A^s + V_B^s \quad (2.150)$$

$$Dv_z^{s1} = -DV_A^s + DV_B^s \quad (2.151)$$

$$Dv_z^{s2} = DV_A^s + DV_B^s \quad (2.152)$$

O que equivale dizer que em ambas as interfaces as componentes  $V_A^s$  e  $DV_B^s$  são as mesmas na intensidade e sentido e as  $V_B^s$  e  $DV_A^s$  têm sentidos opostos.

Levando-se em conta estes resultados, a equação (2.74), calculada em  $z=-h/2$  fornece

$$\begin{aligned} \Theta = & kV_A^5 \left[ C_1 + C_{1E}^\dagger + C_{1Z}^\dagger + C_{1\eta}^\dagger + 2\mu_2 \omega k - \omega^2 \rho_2 P/k \right] - kV_B^5 \left[ C_1 + C_{1E}^* + C_{1Z}^* + C_{1\eta}^* + \right. \\ & \left. 2\mu_2 \omega k - \omega^2 \rho_2 Q/k \right] + DV_A^5 \left[ L_1 + L_{1E}^\dagger + L_{1Z}^\dagger + L_{1\eta}^\dagger + \omega^2 \rho_2 \coth(kh/2) P/k \right] \\ & - DV_B^5 \left[ L_1 + L_{1E}^* + L_{1Z}^* + L_{1\eta}^* + \omega^2 \rho_2 \tanh(kh/2) Q \right], \end{aligned} \quad (2.153)$$

com

$$C_1 = \mu_1 \omega (q_1 - k) \quad (2.154)$$

$$L_1 = \omega^2 \nu_T + k^2 n_{s_1} \omega + \mu_1 \omega (q_1 + k) \quad (2.155)$$

$$C_{1Z,E,\eta}^\dagger = k \left[ E_{11}^{ef} + E_{12}^{ef} \right] \left\{ T_1(\omega), -\frac{1}{4n} [\varepsilon_2 E_2^0 - \varepsilon_1 E_{s_1}^0], -A_\beta \beta \eta_s^{0*} G_1(\omega) \right\} \quad (2.156)$$

$$C_{1Z,E,\eta}^* = k \left[ E_{11}^{ef} - E_{12}^{ef} \right] \left\{ T_1(\omega), -\frac{1}{4n} [\varepsilon_2 E_2^0 - \varepsilon_1 E_{s_1}^0], -A_\beta \beta \eta_s^{0*} G_1(\omega) \right\} \quad (2.157)$$

$$\begin{aligned} L_{1Z,E,\eta}^\dagger = & k^2 (\psi_{12}^{ef} - \psi_{11}^{ef}) \left\{ \left[ T_1(\omega) + \frac{N_1^{ef}(\omega)}{\psi_{12}^{ef} - \psi_{11}^{ef}} \right], -\frac{1}{4n} [\varepsilon_2 E_2^0 - \varepsilon_1 E_{s_1}^0], \right. \\ & \left. - A_\beta \beta \eta_s^{0*} \left[ G_1(\omega) + \frac{N_1(\omega)}{\psi_{12}^{ef} - \psi_{11}^{ef}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.158)$$

$$\begin{aligned} L_{1Z,E,\eta}^* = & k^2 (\psi_{12}^{ef} + \psi_{11}^{ef}) \left\{ \left[ \frac{N_1^{ef}(\omega)}{\psi_{12}^{ef} + \psi_{11}^{ef}} - T_1(\omega) \right], \frac{1}{4n} [\varepsilon_2 E_2^0 - \varepsilon_1 E_{s_1}^0], \right. \\ & \left. - A_\beta \beta \eta_s^{0*} \left[ \frac{N_1(\omega)}{\psi_{12}^{ef} + \psi_{11}^{ef}} - G_1(\omega) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.159)$$

E, calculada em  $z=h/2$ , ela fornece

$$\begin{aligned} \Theta = & kV_A^5 \left[ -C_3 + C_{3E}^\dagger + C_{3L}^\dagger + C_{3\eta}^\dagger - 2\mu_2 \omega k + \omega^2 \rho_2 P/k \right] - kV_B^5 \left[ C_3 + C_{3E}^* + C_{3L}^* + C_{3\eta}^* + \right. \\ & \left. 2\mu_2 \omega k - \omega^2 \rho_2 Q/k \right] + DV_A^5 \left[ -L_3 - L_{3E}^\dagger - L_{3L}^\dagger - L_{3\eta}^\dagger - \omega^2 \rho_2 \coth(kh/2) P/k \right] \\ & - DV_B^5 \left[ L_3 + L_{3E}^* + L_{3L}^* + L_{3\eta}^* + \omega^2 \rho_2 \tanh(kh/2) Q/k \right] \end{aligned} \quad (2.160)$$

com

$$C_3 = \mu_3 \omega (q_3 - k) \quad (2.161)$$

$$L_3 = \omega^2 \Gamma_T + k^2 n_{s_2} \omega + \mu_3 \omega (q_3 + k) \quad (2.162)$$

$$C_{3L,E,\eta}^\dagger = k \left[ E_{22}^{ef} + E_{21}^{ef} \right] \left[ T_2(\omega), -\frac{1}{4\pi} [\varepsilon_3 E_{s_2}^0 - \varepsilon_2 E_2^0], A_\beta \beta \bar{\eta}_s^0 G_2(\omega) \right] \quad (2.163)$$

$$C_{3L,E,\eta}^* = k \left[ E_{21}^{ef} - E_{22}^{ef} \right] \left[ T_2(\omega), -\frac{1}{4\pi} [\varepsilon_3 E_{s_2}^0 - \varepsilon_2 E_2^0], -A_\beta \beta \bar{\eta}_s^0 G_2(\omega) \right] \quad (2.164)$$

$$L_{3L,E,\eta}^\dagger = k^2 (\psi_{21}^{ef} - \psi_{22}^{ef}) \left[ \left[ T_2(\omega) + \frac{\eta_2^{ef}(\omega)}{\psi_{21}^{ef} - \psi_{22}^{ef}} \right], -\frac{1}{4\pi} [\varepsilon_3 E_{s_2}^0 - \varepsilon_2 E_2^0], \right.$$

$$\left. A_\beta \beta \bar{\eta}_s^0 \left[ G_2(\omega) + \frac{N_2(\omega)}{\psi_{21}^{ef} - \psi_{22}^{ef}} \right] \right] \quad (2.165)$$

$$L_{\Sigma, E, \eta}^* = k^2 (\psi_{22}^{ef} + \psi_{21}^{ef}) \left\{ \left[ \frac{N_2(\omega)}{\psi_{12}^{ef} + \psi_{11}^{ef}} - T_2(\omega) \right], \frac{1}{4\pi} [\varepsilon_3 E_{S_2}^0 - \varepsilon_2 E_2^0], \right. \\ \left. A \beta \bar{\eta}_s^0 \left[ \frac{N_2(\omega)}{\psi_{22}^{ef} + \psi_{21}^{ef}} - G_2(\omega) \right] \right\} \quad (2.166)$$

Analogamente, a eq. (2.77) calculada em  $z=-h/2$  fornece

$$\begin{aligned} 0 = kV_A^S \left[ -T_1 + T_{1E}^\dagger + T_{1\eta}^\dagger - A(a+b) - \omega^2 \rho_2 q_2 \operatorname{tgh}(q_2 h/2) P/k^2 \right] + kV_B^S \left[ T_1 + T_{1E}^* \right. \\ \left. + T_{1\eta}^* + A(a-b) + \omega^2 \rho_2 q_2 \operatorname{coth}(q_2 h/2) Q/k^2 \right] + DV_A^S \left[ -C_1 + \bar{C}_{1E}^\dagger + \bar{C}_{1\eta}^\dagger + \omega^2 \rho_2 P/k \right. \\ \left. - 2k\mu_2 \omega \right] + DV_B^S \left[ C_1 + \bar{C}_{1E}^* + \bar{C}_{1\eta}^* - \omega^2 \rho_2 Q/k + 2\mu_2 \omega k \right] \quad (2.167) \end{aligned}$$

com

$$T_1 = \omega^2 \Gamma_T + k^2 \Sigma_{S_1}^0 + \mu_1 (q_1 + k) + \omega \rho_1 / k \quad (2.168)$$

$$\begin{aligned} T_{1E}^\dagger = \frac{1}{4\pi} \left[ \varepsilon_1 \chi_1 (m_1' - b_1) E_{S_1}^0 (E_{11}^{ef} + E_{12}^{ef} + E_{S_1}^0) - (\varepsilon_2 k E_2^0) / \operatorname{senh}(kh) \times \right. \\ \left. [E_{22}^{ef} + E_{21}^{ef} + E_2^0 - \operatorname{cosh}(kh) (E_{12}^{ef} + E_{11}^{ef} + E_2^0)] \right] \quad (2.169) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{1\eta}^\dagger = A \beta \left[ [\beta \eta_s^{0*} \operatorname{coth}(lh) + \beta^2 \eta_{S_1}^0] [\beta \eta_s^{0*} + G_1(\omega) (E_{11}^{ef} + E_{12}^{ef})] - \right. \\ \left. \beta \eta_s^{0*} \operatorname{cosech} lh [\beta \bar{\eta}_s^0 + G_2(\omega) (E_{21}^{ef} + E_{22}^{ef})] \right] \quad (2.170) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{1E}^* = \frac{1}{4\pi} \left[ \varepsilon_1 \chi_1 (m_1' - b_1) E_{S_1}^0 (E_{12}^{ef} - E_{11}^{ef} - E_{S_1}^0) - (\varepsilon_2 k E_2^0) / \operatorname{senh}(kh) \times \right. \\ \left. [E_{22}^{ef} - E_{21}^{ef} + E_2^0 + \operatorname{cosh}(kh) (E_{11}^{ef} - E_{12}^{ef} + E_2^0)] \right] \quad (2.171) \end{aligned}$$

$$T_{1\eta}^* = A_{\beta} \left\{ [\beta 1 \eta_s^{0*} \coth(lh) + \beta^2 \eta_{s_1}^0] [G_1(\omega) (E_{12}^{ef} - E_{11}^{ef}) - \beta \eta_s^{0*}] \right. \\ \left. + \beta 1 \eta_s^{0*} \operatorname{cosech} lh [G_2(\omega) (E_{21}^{ef} - E_{22}^{ef}) - \beta \eta_s^0] \right\} \quad (2.172)$$

$$\bar{C}_{1E}^{\dagger} = \frac{k}{4\pi} \left\{ \varepsilon_1 \chi_1 (m_1', -b_1) E_{s_1}^0 (\psi_{12}^{ef} - \psi_{11}^{ef}) - (\varepsilon_2 k E_2^0 / \sinh kh) X \right. \\ \left. [\psi_{22}^{ef} - \psi_{21}^{ef} + \cosh(kh) (\psi_{11}^{ef} - \psi_{12}^{ef})] \right\} \quad (2.173)$$

$$\bar{C}_{1\eta}^{\dagger} = A_{\beta} k \left\{ [\beta 1 \eta_s^{0*} \coth lh + \beta^2 \eta_{s_1}^0] [G_1(\omega) (\psi_{12}^{ef} - \psi_{11}^{ef}) + N_1(\omega)] + \beta 1 \eta_s^{0*} \operatorname{cosech} h(lh) X \right. \\ \left. [G_2(\omega) (\psi_{21}^{ef} - \psi_{22}^{ef}) + N_2(\omega)] \right\} \quad (2.174)$$

$$\bar{C}_{1E}^* = \frac{k}{4\pi} \left\{ \varepsilon_1 \chi_1 (m_1', -b_1) E_{s_1}^0 (\psi_{11}^{ef} + \psi_{12}^{ef}) - [\varepsilon_2 k E_2^0 / \sinh(kh)] X \right. \\ \left. [\psi_{21}^{ef} + \psi_{22}^{ef} - \cosh(kh) (\psi_{11}^{ef} + \psi_{12}^{ef})] \right\} \quad (2.175)$$

$$\bar{C}_{1\eta}^* = A_{\beta} k \left\{ [\beta 1 \eta_s^{0*} \coth lh + \beta^2 \eta_{s_1}^0] [G_1(\omega) (\psi_{11}^{ef} + \psi_{12}^{ef}) - N_1(\omega)] + \beta 1 \eta_s^{0*} \operatorname{cosech} lh X \right. \\ \left. [N_2(\omega) - G_2(\omega) (\psi_{21}^{ef} + \psi_{22}^{ef})] \right\} \quad (2.176)$$

e, em  $z = h/2$  ela fornece

$$\begin{aligned}
\Theta = & kV_A^5 \left[ -T_3 + T_{3E}^\dagger + T_{3\eta}^\dagger - A(a+b) - \omega^2 \rho_2 q_2 \operatorname{tgh}(q_2 h/2) P/k^2 \right] + kV_B^5 \left[ -T_3 + T_{3E}^* \right. \\
& \left. + T_{3\eta}^* - A(a-b) + \omega^2 \rho_2 q_2 \operatorname{coth}(q_2 h/2) Q/k^2 \right] + DV_A^5 \left[ -C_3 + \bar{C}_{3E}^\dagger + \bar{C}_{3\eta}^\dagger + \right. \\
& \left. \omega^2 \rho_2 P/k - 2k\mu_2 \omega \right] + DV_B^5 \left[ -C_3 + \bar{C}_{3E}^* + \bar{C}_{3\eta}^* + \omega^2 \rho_2 Q/k + 2\mu_2 \omega k \right] \quad (2.177)
\end{aligned}$$

com

$$T_3 = \omega^2 \Gamma_T + k^2 \Sigma_{S_2}^0 + \mu_3 \omega (q_3 + k) + \omega \rho_3 / k \quad (2.178)$$

$$\begin{aligned}
T_{3E}^\dagger = & \frac{1}{4\pi} \left\{ \varepsilon_3 \chi_3 (m_3' - b_3) E_{S_2}^0 (E_{21}^{ef} + E_{22}^{ef} + E_2^0) + [\varepsilon_2 k E_2^0 / \operatorname{senh}(kh)] \times \right. \\
& \left. [\cosh(kh) (E_{21}^{ef} + E_{22}^{ef} + E_2^0) - (E_{11}^{ef} + E_{12}^{ef} + E_2^0)] \right\} \quad (2.179)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_{3\eta}^\dagger = & A \beta \left[ [\beta l \bar{\eta}_S^0 \operatorname{coth}(lh) - \beta^2 \eta_{S_2}^0] [\beta \bar{\eta}_S^0 + G_2(\omega) (E_{21}^{ef} + E_{22}^{ef})] \right. \\
& \left. - \beta l \bar{\eta}_S^0 \operatorname{cosech} lh [G_1(\omega) (E_{11}^{ef} + E_{12}^{ef}) + \beta \eta_S^{0*}] \right] \quad (2.180)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_{3E}^* = & \frac{1}{4\pi} \left\{ \varepsilon_3 \chi_3 (m_3' - b_3) E_{S_2}^0 (E_{22}^{ef} - E_{21}^{ef} + E_{S_2}^0) + [\varepsilon_2 k E_2^0 / \operatorname{senh}(kh)] \times \right. \\
& \left. [E_{11}^{ef} - E_{12}^{ef} + E_2^0 + \cosh(kh) (E_{22}^{ef} - E_{21}^{ef} + E_2^0)] \right\} \quad (2.181)
\end{aligned}$$

$$T_{3\eta}^* = A_{\beta} \left[ [\beta l \bar{\eta}_5^0 \coth(lh) - \beta^2 \eta_{s_2}^0] [G_2(\omega)(E_{22}^{ef} - E_{21}^{ef}) + \beta \bar{\eta}_5^0] \right. \\ \left. - \beta l \bar{\eta}_5^0 \operatorname{cosech} lh [G_1(\omega)(E_{12}^{ef} - E_{11}^{ef}) - \beta^2 \eta_s^{0*}] \right] \quad (2.182)$$

$$\bar{C}_{3E}^{\dagger} = \frac{k}{4\pi} \left\{ \varepsilon_3 \chi_3 (m_3' - b_3) E_{s_2}^0 (\psi_{22}^{ef} - \psi_{21}^{ef}) + [\varepsilon_2 k E_2^0 / \operatorname{senh} kh] \right\} \times \\ \left[ \psi_{11}^{ef} - \psi_{12}^{ef} + \cosh(kh) (\psi_{22}^{ef} - \psi_{21}^{ef}) \right] \quad (2.183)$$

$$\bar{C}_{3\eta}^{\dagger} = A_{\beta} k \left\{ [\beta l \bar{\eta}_5^0 \coth lh - \beta^2 \eta_{s_2}^0] [G_2(\omega)(\psi_{22}^{ef} - \psi_{21}^{ef}) - N_2(\omega)] - \beta l \bar{\eta}_5^0 \operatorname{cosech} lh \right\} \times \\ \left[ G_1(\omega)(\psi_{12}^{ef} - \psi_{11}^{ef}) + N_1(\omega) \right] \quad (2.184)$$

$$\bar{C}_{3E}^* = \frac{k}{4\pi} \left\{ \varepsilon_3 \chi_3 (m_3' - b_3) E_{s_2}^0 (\psi_{21}^{ef} + \psi_{22}^{ef}) + [\varepsilon_2 k E_2^0 / \operatorname{senh}(kh)] \right\} \times \\ \left[ -\psi_{11}^{ef} - \psi_{12}^{ef} + \cosh(kh) (\psi_{22}^{ef} - \psi_{21}^{ef}) \right] \quad (2.185)$$

$$\bar{C}_{3\eta}^* = A_{\beta} k \left\{ [\beta l \bar{\eta}_5^0 \coth lh - \beta^2 \eta_{s_2}^0] [G_2(\omega)(\psi_{21}^{ef} + \psi_{22}^{ef}) - N_2(\omega)] - \beta l \bar{\eta}_5^0 \operatorname{cosech} lh \right\} \times \\ \left[ G_1(\omega)(\psi_{11}^{ef} + \psi_{12}^{ef}) - N_1(\omega) \right] \quad (2.186)$$

Somando-se e subtraindo-se as equações (2.153) e (2.160),

assim como as equações (2.167) e (2.177), obtém-se o sistema de equações em termos da velocidade normal e sua derivada:

$$T_a kV_A^s + C_a DV_A^s + T_a^* kV_B^s + C_a^* DV_B^s = 0$$

$$\bar{C}_a kV_A^s + L_a DV_A^s + \bar{C}_a^* kV_B^s + L_a^* DV_B^s = 0 \quad (2.187)$$

$$T_s^* kV_A^s + C_s^* DV_A^s + T_s kV_B^s + C_s DV_B^s = 0$$

$$\bar{C}_s^* kV_A^s + L_s^* DV_A^s + \bar{C}_s kV_B^s + L_s DV_B^s = 0$$

onde:

$$T_a = T_1 + T_3 - (T_{1E}^\dagger + T_{3E}^\dagger) - (T_{1\eta}^\dagger + T_{3\eta}^\dagger) + 2A(a+b) + 2\omega^2 \rho_2 q_2 \operatorname{tgh}(q_2 h/2) P \quad (2.189a)$$

$$C_a = C_1 + C_3 + 4\mu_2 k\omega - (\bar{C}_{1E}^\dagger + \bar{C}_{3E}^\dagger) - 2\omega^2 \rho_2 P/k - (\bar{C}_{1\eta}^\dagger + \bar{C}_{3\eta}^\dagger) \quad (2.189b)$$

$$T_a^* = -(T_1 - T_3) - (T_{1E}^* + T_{3E}^*) - (T_{1\eta}^* + T_{3\eta}^*) \quad (2.189c)$$

$$C_a^* = -(C_1 - C_3) - (\bar{C}_{1E}^* + \bar{C}_{3E}^*) - (\bar{C}_{1\eta}^* + \bar{C}_{3\eta}^*) \quad (2.189d)$$

$$\bar{C}_a = C_1 + C_3 + 4\mu_2 \omega k - 2\omega^2 \rho_2 P/k + (C_{1E}^\dagger - C_{3E}^\dagger) + (C_{1\eta}^\dagger - C_{3\eta}^\dagger) + (C_{1E}^\dagger - C_{3E}^\dagger) \quad (2.189e)$$

$$L_a = L_1 + L_3 + 2\omega^2 \rho_2 \operatorname{tgh}(kh/2) Q/k^2 + (L_{1E}^\dagger + L_{3E}^\dagger) + (L_{1E}^\dagger + L_{3E}^\dagger) + (L_{1\eta}^\dagger + L_{3\eta}^\dagger) \quad (2.189f)$$

$$\bar{C}_a^* = -(C_1 - C_3) - (C_{1E}^* - C_{3E}^*) - (C_{1E}^* - C_{3E}^*) - (C_{1\eta}^* - C_{3\eta}^*) \quad (2.189g)$$

$$L_a^* = -(L_1 - L_3) - (L_{1E}^* - L_{3E}^*) - (L_{1E}^* - L_{3E}^*) - (L_{1\eta}^* - L_{3\eta}^*) \quad (2.189h)$$

$$T_s^* = - (T_1 - T_3) + (T_{1E}^\dagger - T_{3E}^\dagger) + (T_{1\eta}^\dagger - T_{3\eta}^\dagger) \quad (2.189i)$$

$$C_s^* = - (C_1 - C_3) + (\bar{C}_{1E}^\dagger - \bar{C}_{3E}^\dagger) + (\bar{C}_{1\eta}^\dagger - \bar{C}_{3\eta}^\dagger) \quad (2.189j)$$

$$T_s = T_1 + T_3 + (T_{1E}^* - T_{3E}^*) + (T_{1\eta}^* - T_{3\eta}^*) + 2A(a-b) + 2\omega^2 \rho_2 q_2 \coth(q_2 h/2) Q/k^2 \quad (2.189k)$$

$$C_s = C_1 + C_3 + 4\mu_2 \omega k - 2\omega^2 \rho_2 Q/k + (\bar{C}_{1E}^* - \bar{C}_{3E}^*) + (\bar{C}_{1\eta}^* - \bar{C}_{3\eta}^*) \quad (2.189l)$$

$$\bar{C}_s = C_1 + C_3 + 4\mu_2 \omega k - 2\omega^2 \rho_2 Q/k + (C_{1E}^* + C_{3E}^*) + (C_{1\eta}^* - C_{3\eta}^*) + (C_{1L}^* + C_{3L}^*) \quad (2.189m)$$

$$\bar{C}_s^* = -(C_1 - C_3) - (C_{1E}^\dagger + C_{3E}^\dagger) - (C_{1L}^\dagger + C_{3L}^\dagger) - (C_{1\eta}^\dagger + C_{3\eta}^\dagger) \quad (2.189n)$$

$$L_s^* = -(L_1 - L_3) - (L_{1E}^\dagger - L_{3E}^\dagger) - (L_{1L}^\dagger - L_{3L}^\dagger) - (L_{1\eta}^\dagger - L_{3\eta}^\dagger) \quad (2.189n)$$

$$L_s = L_1 + L_3 + 2\omega^2 \rho_2 \operatorname{tgh}(kh/2) Q/k + L_{1E}^* + L_{3E}^* + L_{1L}^* + L_{3L}^* + L_{1\eta}^* + L_{3\eta}^* \quad (2.189o)$$

A solução do sistema (2.187) existe se o determinante da matriz dos coeficientes for zero, ou seja, se

$$\begin{vmatrix} kV_A^s & DV_A^s & kV_B^s & DV_B^s \\ T_a & C_a & T_a^* & C_a^* \\ \bar{C}_a & L_a & \bar{C}_a^* & L_a^* \\ T_s^* & C_s^* & T_c & C_s \\ \bar{C}_s^* & L_s^* & \bar{C}_s & L_s \end{vmatrix} = 0 \quad (2.190)$$

A condição (2.190) gera uma equação do 8<sup>o</sup> grau em  $\omega$  cujos coeficientes, envolvendo os parâmetros do sistema, são funções de  $k$  e de  $h$ .

A equação obtida é portanto a relação de dispersão  $\omega(k)$  do sistema analisado: um filme de lipídios assimétrico.

Este resultado representa uma das contribuições deste trabalho ao acervo da análise linear da estabilidade de filmes de lipídios, no sentido de que ele é a generalização mais completa e abrangente de todos os resultados disponíveis na literatura atual.

A maior parte dos estudos teóricos sobre dinâmica e estabilidade de filmes líquidos ( filmes de sabão [14],[59],[58] e filmes de lipídios [15],[16],[17]) foi feita diretamente para sistemas simétricos. Isto é, para filmes com fases volumétricas adjacentes iguais e interfaces igualmente carregadas e de mesma reologia.

Em função dessa simetria assumida a priori, esses trabalhos obtêm o determinante equivalente ao (2.190) na forma

$$\begin{array}{cccc}
 kV_A & DV_A & kV_B & DV_B \\
 \left| \begin{array}{cc|cc}
 T_a & C_a & & \\
 \bar{C}_a & L_a & & 0 \\
 & & T_s & C_s \\
 & 0 & \bar{C}_s & L_s
 \end{array} \right| = 0 & (2.191)
 \end{array}$$

evidenciando a existência de dois modos normais e desacoplados de vibração: o modo "stretching" e o modo "squeezing", segundo a

nomenclatura adotada por Felderhof [14] que também será mantida aqui.

Estes mesmos modos são igualmente obtidos por Bisch [16], Lucassen et alli [33] e Maldarelli et al. [59] em pesquisas em sistemas mais gerais ( filmes assimétricos ) quando particularizam seus resultados para  $\rho_1 = \rho_3$ ,  $\mu_1 = \mu_3$ ,  $\sigma_{s_1} = \sigma_{s_2}$ ,  $\epsilon_{s_1} = \epsilon_{s_2}$ ,  $v^{s_1} = v^{s_2}$  e  $v^{d_1} = v^{d_2}$ . Contudo, a esta particularização sobrepõem outros condicionamentos ou restrições. Bisch [16] investiga especialmente os efeitos das forças elétricas no filme de lipídios diretamente em duas situações específicas caracterizadas por diferentes potenciais elétricos através do filme:

- a) um filme de carga superficial nula submetido a uma d.d.p ;
- b) um filme de mesma carga sobre as interfaces sob potencial nulo.

Tomando por base esses resultados, e identificando-se a parte superior de (2.190) com o determinante do modo "stretching", e a inferior com aquele do "squeezing", o determinante completo de (2.190) pode ser entendido como a expressão da vibração correspondente ao número de onda  $k$  que resulta do acoplamento entre estes dois modos. Este acoplamento é gerado em parte pela assimetria do sistema, e em parte pelas condições elétricas prevalecendo sobre ele, e está representado via os elementos  $T_{a,s}^*$ ,  $L_{a,s}^*$ ,  $C_{a,s}^*$ , e  $\bar{C}_{a,s}^*$ . Este fato pode ser constatado analisando-se o resultado que se obtém para um filme simétrico.

A simetria considerada aqui corresponde a se ter fases externas constituídas do mesmo eletrólito, portanto para  $\rho_1 = \rho_3$ ,

$\mu_1 = \mu_3$ ,  $\varepsilon_1 = \varepsilon_3$  e interfaces com a mesma reologia, isto é,  $\Sigma_{s_1}^0 = \Sigma_{s_2}^0$ ,  $\eta_{s_1}^0 = \eta_{s_2}^0$ ,  $\sigma_{s_1}^0 = \sigma_{s_2}^0$ ,  $n_{s_1} = n_{s_2}$ .

Nas condições citadas acima o determinante (2.190) reduz-se a

$$\begin{vmatrix} kV_A & DV_A & kV_B & DV_B \\ T_a & C_a & T_\eta^* & C_E^* \\ \bar{C}_a & L_a & C_\eta^* & \emptyset \\ T_\eta^\dagger & C_E^\dagger & T_s & C_s \\ C_\eta^\dagger & \emptyset & \bar{C}_s & L_s \end{vmatrix} = 0 \quad (2.192)$$

onde, de acordo com as eqs. (2.189c,d,g,i,j,n):

$$T_a^* = T_\eta^* = -(T_{1\eta}^* - T_{3\eta}^*) = -A_\beta \beta l \eta_{s_1} [\operatorname{tgh}(\beta h/2) \operatorname{coth}(lh/2) - \beta/l] [E_2^0 \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2)]$$

$$-\varepsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) (E_{s_1}^0 + E_{s_2}^0) [\varepsilon_1 \chi_1 m_1 + 4nZ(w) + \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2)]^{-1} \quad (2.193a)$$

$$C_a^* = C_E^* = -(C_{1E}^* + C_{3E}^*) = -Q(w) [\varepsilon_1 \chi_1 m_1 + \varepsilon_2 k \operatorname{tgh}(kh/2)]^{-1} [\varepsilon_1 \chi_1 (m_1 - b_1) (E_{s_1}^0 + E_{s_2}^0) +$$

$$2\varepsilon_2 k E_2^0 \operatorname{tgh}(kh/2)] \frac{\varepsilon_1 \chi_1 m_1 + \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2)}{\varepsilon_1 \chi_1 m_1 + 4nZ + \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2)} \quad (2.193b)$$

$$\bar{C}_a^* = C_\eta^* = -(C_{1\eta}^* - C_{3\eta}^*) = (A_\beta \beta k \eta_{s_1} \operatorname{tgh}(\beta h/2) G(w) + kT(w)) [E_2^0 \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2) -$$

$$\varepsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) (E_{s_1}^0 + E_{s_2}^0) [\varepsilon_1 \chi_1 m_1 + 4nZ(w) + \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2)]^{-1} \quad (2.193c)$$

$$T_s^* = T_\eta^\dagger = T_{1\eta}^\dagger - T_{3\eta}^\dagger = -A_\beta \beta l \eta_{s_1} [\operatorname{tgh}(\beta h/2) \operatorname{th}(lh/2) - \beta/l] [E_2^0 \varepsilon_2 k \operatorname{th}(kh/2) -$$

$$\varepsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) (E_{s_1}^0 + E_{s_2}^0) [\varepsilon_1 \chi_1 m_1 + 4nZ(w) + \varepsilon_2 k \operatorname{th}(kh/2)]^{-1} \quad (2.193d)$$

$$C_S^* = C_E^\dagger = \bar{C}_1^\dagger E - \bar{C}_3^\dagger E = -N(w) \left[ [\varepsilon_1 \chi_1 m] + \varepsilon_2 k \operatorname{tgh}(kh/2) \right]^{-1} \left[ \varepsilon_1 \chi_1 m + \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2) \right]^{-1}$$

$$\times \varepsilon_1 \chi_1 (m - b_1) (E_{S_1}^0 + E_{S_2}^0) \left[ \varepsilon_1 \chi_1 m + 4\pi Z(w) + \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2) \right] +$$

$$+ 2\varepsilon_2 k E_2^0 \left[ \operatorname{tgh}(kh/2) \left[ \varepsilon_1 \chi_1 m + \varepsilon_2 k \operatorname{tgh}(kh/2) \right]^{-1} + \frac{2\pi Z \operatorname{coth}(kh/2)}{\left[ \varepsilon_1 \chi_1 m + \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2) \right]^2} \right] \times$$

$$\left[ \varepsilon_1 \chi_1 m \operatorname{senh}(kh/2) + \varepsilon_2 k \operatorname{cosh}(kh/2) \right]^{-1} \frac{\varepsilon_1 \chi_1 m + \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2)}{\varepsilon_1 \chi_1 m + 4\pi Z + \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2)}$$

(2.193e)

$$\bar{C}_S^* = C_\eta^\dagger = -(C_{1\eta}^\dagger + C_{3\eta}^\dagger) = (A_\beta \beta k \eta_{S_1} \operatorname{tgh}(\beta h/2) G(w) + k T(w)) \left[ E_2^0 \varepsilon_2 k \operatorname{th}(kh/2) - \right.$$

$$\left. \varepsilon_1 \chi_1 (m' - b_1) (E_{S_1}^0 + E_{S_2}^0) \right] \left[ \varepsilon_1 \chi_1 m + 4\pi Z(w) + \varepsilon_2 k \operatorname{th}(kh/2) \right]^{-1}. \quad (2.193f)$$

A anulação de parte dos termos de cada elemento devido a simetria e a permanência daqueles indicados nas eqs. (2.193) indicam que para um potencial elétrico genérico os modos "stretching" e "squeezing" não desacoplam. A análise da dependência desses elementos com os parâmetros do sistema mostra que todos eles têm duas características comuns. Em primeiro lugar, eles dependem do fator temporal do movimento  $w$  através dos fatores  $Q(w)$ ,  $Z(w)$ ,  $T(w)$  e  $G(w)$ , que são definidos pelas eqs (2.90b,c,d,e,f) juntamente com (2.91a,b). Em segundo lugar, todos eles dependem de uma combinação do valor do campo elétrico nas interfaces  $S_1$  e  $S_2$  ( $E_{S_1}^0$  e  $E_{S_2}^0$ ) com aquele no interior do filme ( $E_2^0$ ). A origem destes termos é claramente elétrica, como se pode ver pelas eqs (2.90). Todos estão relacionados com a carga dos componentes  $\nu$  (lipídios e/ou

contra-ions das camadas difusas), que participam do balanço de massa sobre as interfaces, resultado da cinética dos ions nestas regiões, quer por meio de difusão superficial, quer pela adsorção-desadsorção com as fases volumétricas adjacentes. Além disso, esses termos são também relacionados com a alteração do potencial elétrico sobre as interfaces. É interessante observar que estes dois aspectos vêm acoplados na forma de um produto de um fator diretamente relacionado com a carga por outro associado a uma combinação dos campos nas interfaces e no interior do filme.

Pelas eqs. (2.193), pode-se verificar que todos esses termos se anulam simultaneamente em dois casos específicos:

i) se todos os componentes  $\nu$  tiverem carga nula no estado de referência. Nesta situação,  $Q(w)$ ,  $Z(w)$ ,  $G(w)$  e  $T(w) = 0$ ;

ii) se  $E_{s_1}^0$  e  $E_{s_2}^0$  forem tais que  $E_{s_1}^0 = -E_{s_2}^0$ , e  $E_2^0$  seja nulo.

Se todos os componentes  $\nu$  têm carga nula,  $\sigma_{s_1}^0 = \sigma_{s_2}^0 = 0$  e, pelas condições de contorno do campo elétrico,  $E_{s_1}^0 = E_{s_2}^0 = \epsilon_2 E_2^0 / \epsilon_1 = -\epsilon_2 \Delta \psi / \epsilon_1 h$ . Vê-se então que a situação (a) estudada por Bisch [18] corresponde ao caso (i) acima descrito. A situação (b) é justamente o caso (ii). Compreende-se assim porque, até agora, o acoplamento elétrico entre os modos "squeezing" e "stretching" ( $C_E^*$  e  $\bar{C}_E$ ), detetado aqui, não foi relatado na literatura.

## CAPÍTULO III

## SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DISPERSÃO

O objetivo deste capítulo é fornecer uma descrição da dinâmica de um filme simétrico em função dos efeitos produzidos pelas forças atuando no sistema. Serão investigadas duas situações particulares de filmes:

- i) filme neutro submetido a uma diferença de potencial elétrico
- ii) filme igualmente carregado nas interfaces e submetido a uma d.d.p. nula.

De acordo com os resultados indicados no final do capítulo anterior, nas duas situações citadas acima o determinante geral que garante a solução do problema reduz-se a

$$\begin{array}{cccc}
 kV_A & DV_A & kV_B & DV_B \\
 \\
 \left| \begin{array}{cc} T_a & C_a \\ \bar{C}_a & L_a \end{array} \right| & & \left| \begin{array}{cc} T_s & C_s \\ \bar{C}_s & L_s \end{array} \right| & \\
 & 0 & & 0
 \end{array} = 0 \quad (3.1)$$

Pode-se mostrar que este determinante é então dado pelo produto de dois outros determinantes (2X2):  $\det(ST) \times \det(SQ)$ , com

$$\begin{array}{cc}
 kV_A & DV_A \\
 \det(ST) = \begin{vmatrix} T_a & C_a \\ \bar{C}_a & L_a \end{vmatrix} & \\
 \end{array} \quad (3.2)$$

$$\begin{array}{cc}
 kV_B & DV_B \\
 \det(SQ) = \begin{vmatrix} T_s & C_s \\ \bar{C}_s & L_s \end{vmatrix} & \\
 \end{array} \quad (3.3)$$

Assim, tem-se a condição de solução dada por

$$\det(ST) = 0 \quad (3.4)$$

$$\det(SQ) = 0. \quad (3.5)$$

E cada um desses determinantes fica associado a um modo de vibração do sistema independente e desacoplado do outro. O primeiro corresponde ao modo "stretching" e o segundo ao "squeezing", citados anteriormente. Estes modos estão esquematizados na figura (3.1).

No que concerne à natureza dos termos, as equações de dispersão que derivam de (3.4) e (3.5) têm a mesma estrutura. Para ambos os modos, ela envolve elementos do determinante que estão relacionados aos deslocamentos transversais ( $T_{a,s}$ ) e longitudinais

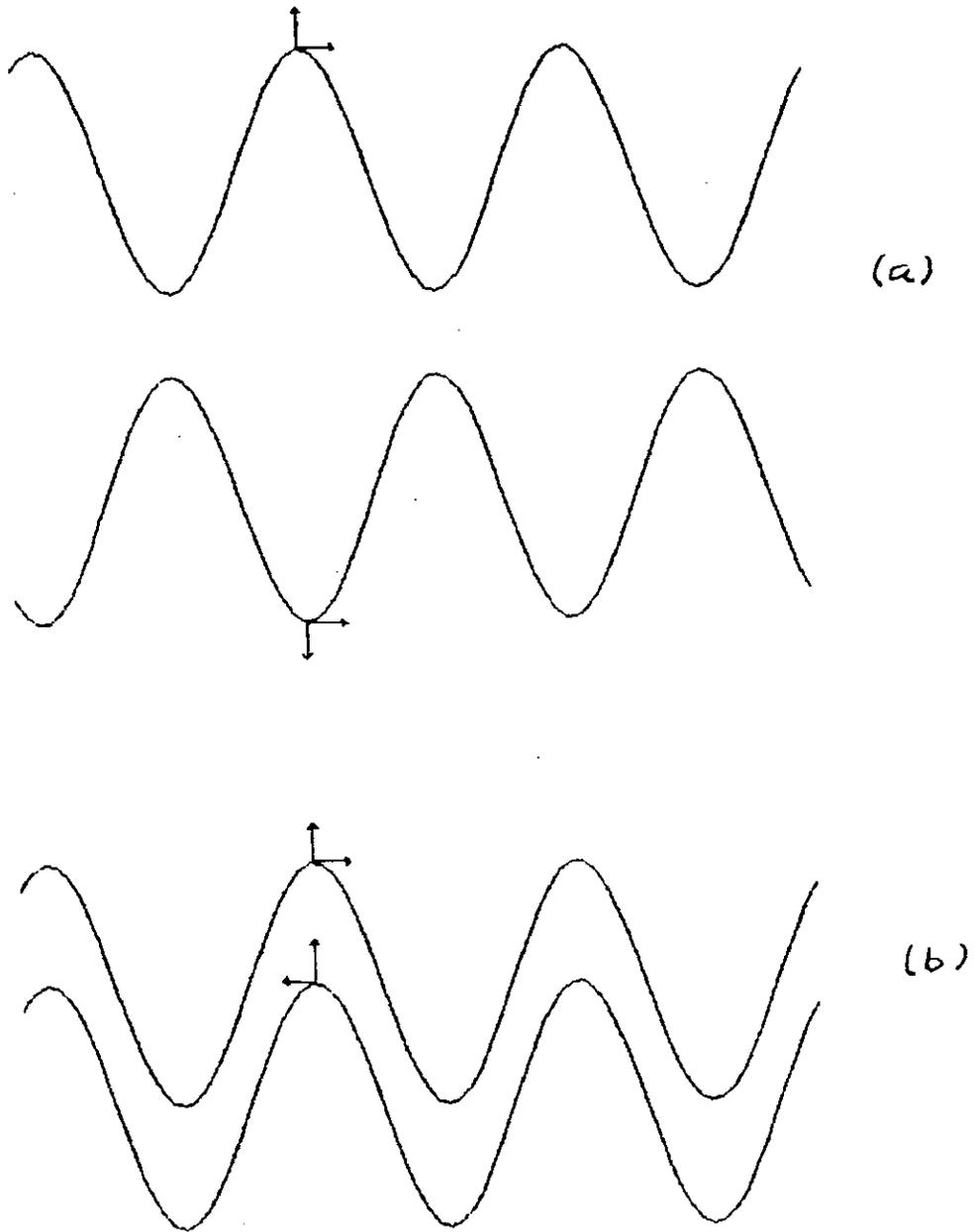


FIGURA 3.1 - Modos de vibração do filme. a) no modo "squeezing" a componente normal da velocidade tem sentidos opostos nas duas interfaces, e a tangencial o mesmo sentido; b) no modo "stretching" a componente normal tem o mesmo sentido nas duas interfaces, e a tangencial sentidos opostos.

$(L_{a,s})$  das interfaces e um termo de acoplamento  $(C_{a,s}, \bar{C}_{a,s})$  entre estes, associados da mesma maneira

$$TXL - C\bar{C} = 0 \quad (3.6)$$

Antes de passar à análise desses modos independentes, à luz de suas expressões indicadas no capítulo II (eqs(2.189)), convém introduzir uma discussão genérica à cerca da constituição e do significado de T, L e C.

O termo designado por T está associado ao deslocamento transversal do filme. A partir da equação (2.189a) (ou (2.189k)), tal termo pode ser encarado como basicamente contituido de duas partes. Uma parte sendo de origem mecânica, e a outra determinada pela superposição dos efeitos produzidos pelas interações de van der Waals, elétrica e estérica nessa componente do movimento. A parte mecânica engloba o primeiro e o último termos de (2.189a) (ou (2.189k)), sendo  $T_1$  dado pela eq. (2.168). Nela estão contidos a aceleração das interfaces e das fases volumétricas, termos de amortecimento devido à viscosidade das fases adjacentes, e a tensão superficial. A outra parte corresponde à contribuição de cada uma das citadas interações à tensão interfacial do filme.

O termo L está relacionado com o deslocamento longitudinal das interfaces. E, similarmente, de (2.189f) (ou de (2.189o)), ele pode ser visto como composto de duas partes: uma mecânica, e outra relativa aos efeitos das interações elétrica e estérica sobre à quantidade física das interfaces que é determinante nesta

componente do movimento, a elasticidade superficial. A parte mecânica, representada pelos dois primeiros termos de (2.189f) (ou (2.189o)), sendo  $L_1$  dado pela eq. (2.155), contém a aceleração das interfaces, termos envolvendo a viscosidade intrínseca das interfaces e a elasticidade.

Finalmente, o termo  $C$  ( $\bar{C}$ ) representa o acoplamento entre os deslocamentos transversal e longitudinal. Além do acoplamento de origem mecânica via a viscosidade das fases adjacentes e do próprio filme, eq. (2.154), ele exhibe as partes do acoplamento de origem elétrica e de origem estérica.

Em vista da especificidade das funções que descrevem os efeitos das contribuições de cada interação em cada modo e em cada caso estudado (i) e (ii), uma apresentação e uma maior discussão deles serão feitas oportunamente.

### 3.1 MODO "SQUEEZING"

A equação de dispersão do modo "squeezing" é obtida de

$$T_S L_S - C_S \bar{C}_S = 0 \quad (3.7)$$

onde

$$T_S = (T_1 - k^2 \Sigma_{S_1}^0) + \left[ \frac{\omega^2 \rho_2}{k^2} \right] q_2 \coth(q_2 kh/2) Q + k^2 \Sigma_T \quad (3.8)$$

$$L_S = L_1 + \left[ \frac{\omega^2 \rho_2}{k} \right] \tanh(kh/2) Q + k^2 \epsilon_T \quad (3.9)$$

$$C_S = C_1 + 2\mu_2 \omega k - \left[ \frac{\omega^2 \rho_2}{k} \right] Q + k^2 C_T \quad (3.10)$$

$$\bar{C}_s = C_1 + 2\mu_2\omega k - \left[\frac{\omega^2 \rho_2}{k}\right]Q + k^2\bar{C}_T \quad (3.11)$$

Nas equações (3.8)-(3.11), os últimos termos subindexados por T (=total) representam grandezas globais constituídas das contribuições de diversas origens.

Assim,  $\Sigma_T$  é a tensão interfacial total, dada por

$$\Sigma_T = \Sigma_{s_1}^0 + \Sigma_E + \Sigma_\eta + \Sigma_w \quad (3.12)$$

sendo  $\Sigma_{s_1}^0$  a tensão superficial de uma interface,  $\Sigma_E$  a contribuição de origem elétrica,  $\Sigma_\eta$  a de origem estérica, e  $\Sigma_w = \frac{A(a-b)}{k^2}$  a devido a van der Waals, com A, a e b definidas respectivamente por (2.123)-(2.125).E

$$\epsilon_T = \epsilon_s^0 + \epsilon_E + \epsilon_\eta \quad (3.13)$$

sendo  $\epsilon_s^0$  a elasticidade da interface [65], e os subíndices "E" e " $\eta$ " tendo o mesmo significado dado acima para a tensão.

Os termos de acoplamento  $C_T$  e  $\bar{C}_T$  envolvem só as contribuições elétricas e estéricas, sob a forma geral de, respectivamente

$$C_T = C_E + C_\eta \quad (3.14).$$

e

$$\bar{C}_T = \bar{C}_E + \bar{C}_\eta \quad (3.15)$$

Todas estas contribuições são calculadas com o auxílio das

equações (2.156)-(2.159), (2.163)-(2.166), (2.169)-(2.176) e (2.179)-(2.186). Elas são funções de  $k$  e  $h$  e dependem de  $w$  via os fatores  $Q(w), Z(w), N(w), G(w), R(w)$  e  $T(w)$  definidos pelas equações (2.92).

Pelo modelo adotado, estes fatores estão associados com a cinética dos ions nas interfaces através dos processos de difusão/adsorção-desadsorção.

Assim, para situações onde o tempo característico do movimento ( $t=1/w$ ) seja da ordem dos tempos de relaxação envolvidos nestes processos ( $k^2 D_y$  na difusão e  $C_y$  na adsorção-desadsorção), os termos que dependem dessas quantidades desempenharão um papel importante a ser considerado na equação de dispersão. É fácil ver que a sua presença na equação de dispersão aumenta o grau do polinômio em  $w$ . Logo, é de se esperar que as raízes que seriam obtidas nesta circunstância contenham informações novas capazes de gerar critérios de estabilidade diferentes daqueles que serão obtidos aqui para dois casos limites, onde essa dependência em  $w$  nos fatores citados desaparece. Só a título de exemplificação, supondo que apenas dois componentes distintos ( $\nu=2$ ) participassem dos processos envolvendo as interfaces, o grau do polinômio aumentaria de 2, tornando a equação intratável analiticamente.

Por isso, serão consideradas duas situações limites para a condição de contorno elétrica nas interfaces perturbadas. Uma situação caracteriza um regime de movimento chamado lento, e a outra o rápido. O regime lento é descrito pela condição  $w \ll (k^2 D_y + C_y)$ , e corresponde à situação na qual o fator temporal  $w$  nas

interfaces é muito menor que o inverso do tempo de relaxação da difusão e adsorção-desadsorção dos ions nas interfaces. Neste regime existe tempo suficiente para que haja uma redistribuição dos ions na interface e entre esta e as fases adjacentes, de forma que o equilíbrio se reestabeleça. Nesta aproximação,  $Q(w)$  tende a zero, e  $Z(w)$  tende a  $\Sigma_y \frac{z_y^2 \Gamma_y^0}{k \beta T}$ . A variação da carga superficial então depende apenas da variação do potencial eletrostático

$$\sigma_s^1 = \Sigma_y \frac{z_y^2 \Gamma_y^0}{k \beta T} \psi_s^1 \quad (3.16)$$

Igualmente,  $\Pi(w)$  e  $N(w)$  tendem a zero, e as variações da tensão superficial e do parâmetro de ordem serão dadas, respectivamente, por

$$\Sigma_s^1 = \Sigma_y \frac{\alpha_y z_y^2 \Gamma_y^0}{k \beta T} \psi_s^1 \quad (3.17)$$

e

$$\eta_s^1 = \Sigma_y \frac{a_y z_y^2 \Gamma_y^0}{k \beta T} \psi_s^1 \quad (3.18)$$

O regime rápido é descrito por  $w \gg k^2 D_y + C_y$ , e responde pela situação na qual o fator temporal do movimento é muito maior que o inverso do tempo de relaxação dos processos citados. O que equivale a dizer que não há tempo para uma troca de ions entre as interfaces e as fases volumétricas, nem para sua difusão ao longo das interfaces. Durante o movimento destas, neste regime, os ions

adsorvidos a elas permanencem ai adsorvidos e no mesmo elemento superficial do filme perturbado. Neste limite,  $Z(w)$  tende a zero e  $Q(w)$  tende a  $\Sigma_Y z_Y \Gamma_Y^0$ . Assim, a variaçãõ da carga é dada pela variaçãõ da área e tem a forma

$$\sigma_S^1 = \Sigma_Y z_Y \Gamma_Y^0 \frac{DV^S}{Z} \frac{1}{w} \quad (3.19)$$

ou

$$\sigma_S^1 = \sigma_S^0 \frac{DV^S}{Z} \frac{1}{w} \quad (3.20)$$

Analogamente,  $T(w)$  e  $G(w)$  tendem a zero,  $H(w)$  tende a  $\Sigma_Y \alpha_Y \Gamma_Y^0 = \epsilon_S^0$  que é a elasticidade da interface não perturbada;  $N(w)$  tende a  $\Sigma_Y a_Y \Gamma_Y^0 = N$ , com  $N$  agora assumindo um valor constante. A variaçãõ da tensão e do parâmetro de ordem são dados então por

$$\Sigma_S^1 = -\epsilon_S^0 \frac{DV^S}{Z} \frac{1}{w} \quad (3.21)$$

$$\eta_S^1 = N \frac{DV^S}{Z} \frac{1}{w} \quad (3.22)$$

e elas decorrem apenas da variaçãõ da área. Em (3.21)  $\epsilon_S^0$  é a elasticidade definida por Gibbs [65]

Em cada um desses regimes, as quantidades globais  $\epsilon_T, \Sigma_T, C_T$  e  $\bar{C}_T$  independem de  $w$ . A equaçãõ (3.7) pode então ser tratada genericamente e irrespectiva ao regime de movimento e ao caso de potencial elétrico considerado, (i) e (ii), até que se precise analisar a influência de cada contribuição nas soluções encontradas.

Porém, antes de proceder o tratamento de (3.7), na secção seguinte serão especificadas as expressões para cada uma das contribuições destas quantidades nos casos e regimes considerados.

### 3.1.1 - EFEITO DAS INTERAÇÕES SOBRE A TENSÃO $\tilde{\epsilon}_T$ , A ELASTICIDADE $\epsilon_T$ e SOBRE OS TERMOS DE ACOPLAMENTO $C_T$ e $\bar{C}_T$

#### - FILME NEUTRO SUBMETIDO A UMA DIFERENÇA DE POTENCIAL

Neste caso tem-se que a densidade superficial de carga em S1 e S2 no estado de referência é zero ( $\sigma_{S1}^0 = \sigma_{S2}^0 = 0$ ). Tendo em vista as condições de contorno, eq. (1.30), o campo elétrico sobre as interfaces nos meios 1 e 3 é o mesmo; isto é,  $E_{S1}^0 = E_{S2}^0 = \epsilon_2 E_2^0 / \epsilon_1$ , onde  $E_2^0$  é o campo no interior do filme.

Em consequência da ausência de cargas nas interfaces, as contribuições elétricas à elasticidade,  $\epsilon_E$ , e aos termos de acoplamento,  $C_E$  e  $\bar{C}_E$ , são nulas. Além disso, a contribuição estérica ao termo de acoplamento  $\bar{C}_T$ ,  $\bar{C}_\eta$ , também é nula no regime rápido ( $w \ll (k^2 D_y + \zeta)$ ). Logo, neste regime, tem-se que  $\epsilon_T = \epsilon_{S1}^0 + \epsilon_\eta$ ,  $\bar{C}_T = 0$  e  $C_T = C_\eta$ . Calculadas, respectivamente com o auxílio das eqs. (2.159)/(2.166) e (2.176)/(2.186), obtém-se para estas contribuições neste regime:

$$\epsilon_\eta = A_\beta \beta (\eta_{S1}^0) N \operatorname{tgh}(\beta h/2) \quad (3.23)$$

$$C_{\eta} = \frac{1}{k} A_{\beta} \beta (\eta_{s_1}^0) N [\operatorname{tgh}(\beta h/2) \operatorname{tgh}(lh/2) - \beta]. \quad (3.24)$$

E para as contribuições elétricas e estéricas a  $\Sigma_T$ , indicadas em (3.12), com o auxílio de (2.171)/(2.181) e (2.172)/(2.182) obtém-se

$$\Sigma_E = - \frac{1}{4\pi k^2} \left\{ \varepsilon_1 \chi_1 (m_1' - b_1) E_{s_1}^0 (E_{s_1}^0 - E_2^0) - \frac{[\varepsilon_1 \chi_1 (m_1' - b_1) E_{s_1}^0 - \varepsilon_1 \chi_1 m_1' E_2^0]}{\varepsilon_1 \chi_1 m_1' + \varepsilon_2 k \coth(kh/2)} [\varepsilon_1 \chi_1 (m_1' - b_1) E_{s_1}^0 - \varepsilon_2 k \coth(kh/2) E_2^0] \right\} \quad (3.25)$$

$$\Sigma_{\eta} = - \frac{1}{k^2} A_{\beta} \beta^2 (\eta_{s_1}^0)^2 \operatorname{tgh}(\beta h/2) [\operatorname{tgh}(\beta h/2) \operatorname{tgh}(lh/2) - \beta] \quad (3.26)$$

No regime lento, ( $w \ll k^2 \mathfrak{D}_y$ ), como se está considerando que todos os componentes  $\gamma$  têm carga nula ( $z_{\gamma} = 0$ ), verifica-se que  $\epsilon_T = C_T = \bar{C}_T = 0$ , e  $\Sigma_T$  é dada como anteriormente, eq. (3.12), inclusive com as mesmas contribuições  $\Sigma_E$  e  $\Sigma_{\eta}$  calculadas para o regime rápido, (3.25) e (3.26)

#### ii- FILME CARREGADO SOB UMA D.D.P. NULA

O que distingue este caso do anterior é a presença de cargas nas interfaces ( $\sigma_{s_1}^0 = \sigma_{s_2}^0 \neq 0$ ), e, conseqüentemente, as condições do campo elétrico:  $E_2^0 = 0$ ,  $E_{s_1}^0 = -E_{s_2}^0$ . Portanto, são esperadas alterações nas respostas do sistema que estejam relacionadas com a ação das forças elétricas.

E efetivamente, o que se verifica já no regime rápido é que as

contribuições estéricas  $\mathcal{L}_\eta$ ,  $\epsilon_\eta$  e  $C_\eta$  são as mesmas calculadas para o filme neutro, eqs. (3.26), (3.23) e (3.24), e as elétricas são todas elas diferentes de zero. Tem-se neste regime que  $\mathcal{L}_T$  é dada por (3.12), com  $\mathcal{L}_E$  distinta daquela calculada para o filme neutro, e  $\epsilon_T = \epsilon_{s_1}^0 + \epsilon_E + \epsilon_\eta$ ,  $\bar{C}_T = \bar{C}_E$  e  $C_T = C_E + C_\eta$ . O surgimento das contribuições à elasticidade e aos termos de acoplamento explica-se pela ação lateral da força elétrica sobre as cargas interfaciais.

Calculadas com o auxílio das eqs. (2.157)/(2.164), (2.159)/(2.166), (2.171)/(2.181) e (2.175)/(2.185), essas contribuições elétricas são dadas por

$$\mathcal{L}_E = \frac{1}{4\pi k^2} \left\{ \frac{[\epsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) E_{s_1}^0]^2}{\epsilon_1 \chi_1 m'_1 + \epsilon_2 k t g h (kh/2)} - \epsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) (E_{s_1}^0)^2 \right\} \quad (3.27)$$

$$\epsilon_E = \frac{1}{4\pi} \frac{[\epsilon_1 E_{s_1}^0]^2}{\epsilon_1 \chi_1 m'_1 + \epsilon_2 k t g h (kh/2)} \quad (3.28)$$

$$\bar{C}_E = C_E = - \frac{1}{4\pi k} \frac{\chi_1 (m'_1 - b) [\epsilon_1 E_{s_1}^0]^2}{\epsilon_1 \chi_1 m'_1 + \epsilon_2 k t g h (kh/2)} \quad (3.29)$$

Por outro lado, com  $z_y$  diferente de zero, no regime lento, tem-se

$$R = \mathcal{L}_y \frac{z_y^2 \Gamma_{s_1}^0}{RT}, \quad (3.30)$$

$$T = \mathcal{L}_y \frac{\alpha_y z_y^2 \Gamma_{s_1}^0}{RT} \quad (3.31)$$

e

$$G = \sum_v \frac{a_{vz} \gamma_{s_1}^0}{k \beta T} \quad (3.32)$$

constantes. Além disso, neste regime,  $\epsilon_T$ ,  $C_T$  e  $\bar{C}_\eta$  são nulos. Logo, os efeitos das interações limitam-se apenas à tensão  $\Sigma_T$  e ao outro termo de acoplamento,  $\bar{C}_T = \bar{C}_E$ . Suas contribuições, calculadas pelas eqs. (2.171)/(2.181), (2.172)/(2.182) e (2.157)/(2.164), são dadas por

$$\Sigma_E = \frac{1}{4\pi k^2} \left[ \frac{[\epsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) E_{s_1}^0]^2}{\epsilon_1 \chi_1 m'_1 + 4\pi R + \epsilon_2 k \operatorname{tgh}(kh/2)} - \epsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) (E_s^0)^2 \right] \quad (3.34)$$

$$\Sigma_\eta = - \frac{1}{k^2} A_\beta \beta^2 (\eta_{s_1}^0)^2 \operatorname{tgh}(\beta h/2) [1 \operatorname{tgh}(\beta h/2) \operatorname{tgh}(lh/2) - \beta] -$$

$$\frac{1}{k^2} \frac{A_\beta B \eta_{s_1}^0 G (1 \operatorname{tgh}(\beta h/2) \operatorname{tgh}(lh/2) - \beta)}{\epsilon_1 \chi_1 m'_1 + 4\pi R + \epsilon_2 k \operatorname{tgh}(kh/2)} \epsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) E_{s_1}^0 \quad (3.35)$$

$$\bar{C}_E = - \frac{1}{4\pi k} \frac{\chi_1 (m'_1 - b_1) [\epsilon_1 E_{s_1}^0]^2 + T \epsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) E_{s_1}^0}{\epsilon_1 \chi_1 m'_1 + 4\pi R + \epsilon_2 k \operatorname{tgh}(kh/2)} \quad (3.36)$$

Ao contrário do que acontece no caso anterior do filme neutro, as equações (3.34)-(3.36) comparadas às equações (3.27)-(3.29) mostram que o efeito das cargas no comportamento do filme no regime lento é diferente daquele no regime rápido. Esta diferença é marcada pela presença dos fatores R, G e T nas expressões obtidas para o regime lento. Neste regime, a tensão interfacial apresenta

um termo de natureza híbrida, combinando uma parte elétrica com outra estérica. Este termo evidencia o efeito que o movimento de cargas na interface provoca na organização dos lipídios adsorvidos a ela, o que leva a uma alteração da resposta estérica que o filme oferece à perturbação.

### 3.1.2 - SOLUÇÃO GERAL DA EQUAÇÃO DE DISPERSÃO

A equação geral de dispersão deste modo, eq.(3.7), sob a mudança de variável

$$\xi = \frac{\rho_2 w}{k^2 \mu_2}, \quad (3.37)$$

sendo

$$r_2 = (\xi + 1)^{1/2} \quad (3.38)$$

e

$$r_1 = \left[ \frac{\rho_1 \mu_2}{\rho_2 \mu_1} \xi + 1 \right]^{1/2}, \quad (3.39)$$

assume a forma

$$\begin{aligned} & \left[ \tilde{T}_1 + R_2 \coth(r_2 kh/2) \tilde{Q} \xi^2 + \frac{\rho_2 \epsilon_T}{k \mu_2^2} \right] \left[ \tilde{L}_1 + \tanh(kh/2) \tilde{Q} \xi^2 + \frac{\rho_2 \epsilon_T}{k \mu_2^2} \right] \\ & - \left[ \tilde{C}_1 + 2\xi - \tilde{Q} + \frac{\rho_2 C_T}{k \mu_2^2} \right] \left[ \tilde{C}_1 + 2\xi - \tilde{Q} + \frac{\rho_2 \bar{C}_T}{k \mu_2^2} \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.40)$$

onde

$$\tilde{T}_1 = \left[ \frac{\Gamma_{s_1}^0}{\rho_2 h} (kh) + \rho_1 / \rho_2 \right] \xi^2 + \frac{\mu_1}{\mu_2} \xi [r_1 + 1] \quad (3.41)$$

$$\tilde{L}_1 = \frac{\Gamma_{s_1}}{\rho_2 h} (kh) \xi^2 + \frac{n_{s_1}}{\mu_2 h} (kh) \xi + \frac{\mu_1}{\mu_2} \xi [r_1 + 1] \quad (3.42)$$

$$\tilde{C}_1 = \frac{\mu_1}{\mu_2} \xi [r_1 - 1] \quad (3.43)$$

$$\tilde{Q} = \frac{\coth(kh/2)}{r_2 \coth(r_2 kh/2) - \coth(kh/2)} \quad (3.44)$$

A equação (3.40) é uma equação não-linear em  $\xi$  do 4º grau. As raízes desta equação serão pesquisadas através de uma série assintótica da forma [17]

$$\xi = \sum_{-\infty}^{\infty} \xi_n \Delta^n \quad (3.45)$$

onde  $\Delta$  é um pequeno parâmetro construído a partir das variáveis independentes, e tal que se tenha  $\Delta \ll 1$ .

Supondo-se que  $\xi$  seja uma função limitada, existe um  $n_1$  tal que, para  $n < n_1$  se tem  $\xi_n = 0$  e  $\xi_{n_1} \neq 0$ . Equivale a dizer que a série (3.45) converge para a função  $\xi$ , tendo  $\xi_{n_1} \Delta^{n_1}$  como termo dominante sobre os subsequentes  $\xi_{n_1+1} \Delta^{n_1+1}$ , que representam as correções da raiz  $\xi = \xi_{n_1} \Delta^{n_1}$ .

As grandezas  $k$  e  $h$  são as variáveis independentes do sistema. Por sua vez, alguns coeficientes de (3.40) são funções destas variáveis. Então, se estes coeficientes são expandidos em potências de  $\Delta$  e substituídos em (3.40) juntamente com  $\xi$  dado por (3.45), o que se obtém, após uma comparação de termos em função das ordens de grandeza de  $\Delta$  envolvidas, é uma relação na forma de

$$\Delta^{n_1} \cdot D(\xi_{n_1}) = 0 \quad (3.46)$$

onde  $D(\xi_{n_1})$  é uma equação de quarta ordem em  $\xi_{n_1}$ , resultado do agrupamento de todos os coeficientes da potência  $\Delta^{n_1}$ .

Determinada a primeira raiz, isto é, o termo dominante da solução não trivial, prossegue-se pesquisando as raízes restantes ( $[\xi_{n_j} \Delta^{n_j}]$  para  $n_j > n_1$ ) [17], até se obter o conjunto completo das 4 raízes.

Introduzindo-se um comprimento característico  $l_c$  relacionado com o termo independente de  $\xi$  que envolve as quantidades globais (que também são funções de  $k$  e  $h$ ) da equação (3.40), através da definição

$$l_c^{-1} = \max_k \frac{\rho_2}{\mu_2^2} \left[ (\epsilon_{s_1}^0 + \epsilon_E + \epsilon_\eta), \left[ \frac{A(a-b)\mu_2^4}{\rho_2} \right]^{1/3}, (\epsilon_{s_1}^0 + \epsilon_E + \epsilon_\eta), C_T, \bar{C}_T \right] \quad (3.47)$$

e que satisfaz a condição  $l_c > h$ , a técnica adotada permite determinar as raízes de (3.40) para toda uma faixa de comprimentos de onda da perturbação, abrangendo longos, intermediários e curtos comprimentos de onda. Para longos comprimentos de onda, isto é, para perturbações de comprimento de onda muito maior que a espessura do filme, tem-se  $kh \ll 1$ . Logo,  $\Delta$  pode ser construído como  $\Delta = kh$ . Intermediários e curtos comprimentos se têm quando, respectivamente,  $kh \approx 1$  e  $kh \gg 1$ . Assim, se  $l_c > h$ , tem-se que  $kl_c > 1$  mesmo para  $kh$  da ordem de 1, e  $\Delta$  pode ser construído como  $\Delta = (l_c k)^{-1}$ . A hipótese  $l_c > h$  se justifica por estimativas feitas por Gallez et alii. [17] para parâmetros do filme de lipídios medidos experimentalmente.

A seguir será apresentada a solução para essas faixas de comprimentos de onda

a - LONGOS COMPRIMENTOS DE ONDA ( $kh \ll 1$ )

A equação (3.40) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} & \left[ \tilde{T}_1 + \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \varepsilon_T \right] \left[ \tilde{L}_1 + \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \epsilon_T \right] + \xi^2 \tilde{Q} \left[ r_2 \coth(r_2 kh/2) \left[ \tilde{L}_1 + \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \epsilon_T \right] \right. \\ & \left. + \operatorname{tgh}(kh/2) \left[ \tilde{T}_1 + \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \varepsilon_T \right] \right] + \xi^4 \tilde{Q} - [\tilde{C}_1 + 2\xi]^2 + 2\xi^2 \tilde{Q} [\tilde{C}_1 + 2\xi] \\ & - \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} (C_T + \bar{C}_T) [\tilde{C}_1 + 2\xi - \tilde{Q}\xi^2] - \left[ \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \right]^2 C_T \bar{C}_T = 0 \end{aligned} \quad (3.48)$$

onde foi usado o fato que  $\tilde{Q}^2 r_2 \coth(r_2 kh/2) \operatorname{tgh}(kh/2) = \tilde{Q}^2 + \tilde{Q}$ .

Para longos comprimentos de onda

$$\Delta = kh. \quad (3.49)$$

Para melhor investigar as raízes de (3.48), é conveniente expressar o termo independente de  $\xi$ , no polinômio, em ordens de grandeza de  $(kh)$ , na forma

$$\frac{\rho_2 (kh)}{k\mu_2^2} \varepsilon_T = \frac{(kh)^2}{kl_C} = \sigma(kh)^\alpha \quad (3.50)$$

$$\frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \epsilon_T = \frac{1}{kl_C} = \sigma(kh)^\beta \quad (3.51)$$

$$\frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \bar{C}_T = \frac{1}{kl_C} = \sigma(kh)^\delta \quad (3.52)$$

$$\frac{\rho_2 kh}{k\mu_2^2} C_T = \frac{kh}{kI_C} = O(kh)^\gamma \quad (3.53)$$

Então, usando-se a série (3.45), com  $\Delta$  dado por (3.49), para se determinar a primeira raiz de (3.48), começando-se com  $n$  negativo e tal que  $|n|$  seja grande, por exemplo  $|n| \geq 3$ , tem-se que  $\xi \gg 1$ ,  $r_2 \approx \xi^{1/2}$ ,  $\coth(r_2 kh/2) \rightarrow 1$  e  $\tilde{Q} \approx \frac{1}{kh} \xi^{-1/2}$ . Examinando-se a eq. (3.48), observa-se que as maiores potências de  $\xi$  são  $\xi^{7/2}$  e  $\xi^4$ , e que as demais potências são desprezíveis frente a estas. Logo, para que se tivessem soluções não-triviais, seria necessário que os expoentes das potências de  $(kh)$  que representam os elementos constituintes do termo independente de  $\xi$ , definidos acima satisfizessem as condições mínimas  $\alpha \leq -5$ ,  $\beta \leq -6$ ,  $\delta \leq -5$  e  $\gamma \leq -5$ .

Como a hipótese  $l_c \gg h$  implica em que se tenha  $\alpha > 1$ ,  $\beta > -1$ ,  $\delta > -1$  e  $\gamma > 0$ , conclui-se que de  $-\infty$  até  $-3$  todas as soluções de (3.48) são soluções triviais. Prosseguindo-se com  $n$  ( $n > -2$  em diante) - os procedimentos estão mostrados em detalhes no apêndice B - obtêm-se os seguintes resultados:

- para  $n = -2$ , ou seja,  $\xi \approx \frac{1}{(kh)^2}$ , ou

$$w = -\frac{4\mu_2 (mn)^2}{\rho_2 h^2} \quad (m \text{ inteiro } \neq 0) \quad (3.54)$$

- para  $-2 < n < \{\max [(\alpha+1), (\beta+1)], \min [(\delta+2), (\gamma+2)]\}$

$$w^2 T_{ef} + k^2 n_{ef} w + 2k\mu_1 (r_1 + 1)w + k^2 \epsilon_{ef} = 0 \quad (3.55)$$

- para  $n \geq (\alpha+1), (\beta+1), (\delta+1), (\gamma+2)$

$$w = - \frac{k^4 h^3}{12 \mu_2 \epsilon_{ef}} [\epsilon_T \epsilon_T - C_T \bar{C}_T] \quad (3.56)$$

onde

$$\Gamma_{ef} = \rho_2 h + 2\Gamma_{s_1}^0 \quad (3.57)$$

$$n_{ef} = 4\mu_2 h + 2n_{s_1} \quad (3.58)$$

$$\epsilon_{ef} = 2\epsilon_T + \frac{\epsilon_T (kh)^2}{2} + (kh)(C_T + \bar{C}_T). \quad (3.59)$$

A equação (3.55) tem a forma da equação de dispersão correspondente ao modo de vibração longitudinal de uma interface separando dois meios iguais cuja reologia seria dada pelas quantidades efetivas definidas em termos dos parâmetros do filme através das relações (3.57)-(3.59).

#### b- COMPRIMENTOS DE ONDA INTERMEDIÁRIOS

Esta faixa de comprimentos de onda implica em  $kh \approx 1$ . Pela hipótese  $l_c \gg h$ ,  $l_c k \gg kh \approx 1$ , ou,  $l_c k \gg 1$ .

Como já foi mencionado, o pequeno parâmetro  $\Delta$  da série (3.45) pode ser considerado como  $\Delta = (l_c k)^{-1}$ .

Tomando-se ali  $n \ll 1$ ,  $\epsilon_T \approx \epsilon_T^0 + \epsilon_T^1 \Delta^n$ . Pelo comprimento  $l_c$  definido por (3.47), tem-se que  $\frac{\rho_2}{k\mu_2} (C_T, \bar{C}_T, \epsilon_T \text{ e } \epsilon_T) \ll (1/l_c k) \ll 1$ . Logo, a equação (3.48), em termos de  $w$ , se reduz a  $w^2 = 0$  e

$$\left[ w \left[ r_{s_1}^0 k + \rho_1 + \rho_2 \frac{r_2 \coth(r_2 kh/2) \coth(kh/2)}{r_2 \coth(r_2 kh/2) - \coth(kh/2)} \right] + k^2 \mu_1 (r_1 + 1) \right] \times$$

$$\left[ w \left[ r_{s_1}^0 k + \frac{\rho_2}{r_2 \coth(r_2 kh/2) - \coth(kh/2)} \right] + k^2 \mu_1 (r_1 + 1) \right] -$$

$$\left[ \mu_1 k^2 (r_1 - 1) - \frac{w \rho_2 \coth(kh/2)}{r_2 \coth(r_2 kh/2) - \coth(kh/2)} \right]^2 = 0 \quad (3.60)$$

A raiz dupla  $w=0$  indica a existência de raízes em outra ordem de grandeza de  $\Delta$ . Assim, fazendo  $n \gg 0$ ,  $\xi \approx (1k)^{-n} \ll 1$ . Na condição de que o número de onda se restrinja a  $h/4 \leq 1/k$ , a relação de dispersão que se obtém é

$$w^2 + \frac{2(\mu \{ \epsilon_T + n \} \mathcal{E}_T + \mu \frac{1}{2} (C_T + \bar{C}_T))}{4(\mu \{ n' - \mu \frac{1}{2} \}^2)} kw + k^2 \frac{(\mathcal{E}_T \epsilon_T - C_T \bar{C}_T)}{4(\mu \{ n' - \mu \frac{1}{2} \}^2)} = 0 \quad (3.61)$$

cujas raízes são

$$w = - \frac{k}{4(\mu \{ n' - \mu \frac{1}{2} \}^2)} \left[ [\mu \{ \epsilon_T + n \} \mathcal{E}_T + \mu \frac{1}{2} (C_T + \bar{C}_T)] \right.$$

$$\left. + \left[ [\mu \{ \epsilon_T + n \} \mathcal{E}_T + \mu \frac{1}{2} (C_T + \bar{C}_T)]^2 - 4(\mu \{ n' - \mu \frac{1}{2} \} (\epsilon_T \mathcal{E}_T + C_T \bar{C}_T)) \right]^{1/2} \right] \quad (3.62)$$

Em (3.61) e (3.62) definiu-se

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 \frac{\cosh(kh/2) + 1}{\sinh(kh/2) - kh} \quad (3.63)$$

$$n' = n_{s_1} k/2 + \mu_1 + \mu_2 \frac{\cosh(kh/2) - 1}{\sinh(kh/2) - kh} \quad (3.64)$$

$$\mu' = \mu_2 \frac{kh}{\sinh(kh/2) - kh} \quad (3.65)$$

A equação (3.60) é uma equação não-linear em  $w$  de difícil tratamento analítico, já tendo sido obtida por Bisch et alii para filmes coloridos. A sua estrutura é notadamente marcada pela ausência de coeficientes de  $w$  envolvendo efeitos das interações. Seus coeficientes são relacionados apenas com a massa das interfaces e dos meios adjacentes e com a viscosidade destes últimos. É portanto de se esperar que suas raízes descrevam apenas a dinâmica de modos que se mostrarão estáveis face a perturbações de número de onda  $k$ .

As raízes (3.62), por outro lado, dependem da viscosidade do filme (interfaces e interior) e das fases externas, assim como dos efeitos produzidos pelas interações. Elas são análogas às obtidas por Bisch et alii [17] para filmes coloridos, distinguindo-se basicamente destas últimas pela composição do termo independente da equação em  $w$  no que tange à participação ali dos termos de acoplamento.

Pelo critério de Ruth-Hurewitz a estabilidade destas soluções é garantida por

$$\mu_1' \epsilon_T + n' \Sigma_T + \mu_2' (C_T + \bar{C}_T) > 0 \quad (3.66)$$

e

$$\Sigma_T \epsilon_T - C_T \bar{C}_T > 0 \quad (3.67)$$

## c- COMPRIMENTOS DE ONDA CURTOS

A situação definida por comprimentos de onda curtos corresponde a se ter  $kh \gg 1$ . Na hipótese considerada  $l_c \gg h$ , observa-se que  $l_c k \gg kh$ ; portanto  $l_c k \gg 1$ . Pode-se então utilizar  $\Delta$  da série (3.45) como  $\Delta = (l_c k)^{-1}$ . A partir da eq. (3.47) que define  $l_c$ , verifica-se que, para  $l_c k \gg 1$ ,

$$\frac{\rho_2}{k\mu_2^2} [\epsilon_T, \epsilon_T, C_T, \bar{C}_T] < 1.$$

Então, usando-se (3.45) para resolver a equação de dispersão (3.40), para  $n < 0$ , ou seja  $\xi \gg 1$ , obtém-se, considerando que para  $kh \gg 1$   $\coth(kh/2) \approx 1$ ,  $\coth(r_2 kh/2) \approx 1$ ,  $\tanh(kh/2) \approx 1$ , que

$$\left[ w(\Gamma_{s_1}^0 k + \rho_1 + \rho_2) + k^2 [\mu_1(r_1+1) + \mu_2(r_2+1)] \right] \left[ w\Gamma_{s_1}^0 k + k^2 [\mu_1(r_1+1) + \mu_2(r_2+1)] + n_{s_1} k \right] - k^4 [\mu_1(r_1-1) - \mu_2(r_2-1)]^2 = 0 \quad (3.68)$$

Para  $n > 0$ , isto é, para  $\xi < 1$ , obtém-se,

$$4\mu_1 n' w^2 + 2wk(\mu_1 \epsilon_T + n' \epsilon_T) + k^2(\epsilon_T \epsilon_T - C_T \bar{C}_T) = 0 \quad (3.69)$$

onde definiu-se

$$\mu_1 = \mu_1 + \mu_2 \quad (3.70)$$

$$n' = \mu_1 + \mu_2 + n_{s_1} k/2 \quad (3.71)$$

As soluções de (3.69) são portanto

$$w = -\frac{k}{4\mu_1 n_1} \left[ [\mu_1 \epsilon_T + n_1 \Sigma_T] \pm \left[ (\mu_1 \epsilon_T + n_1 \Sigma_T)^2 - 4\mu_1 n_1 (\epsilon_T \Sigma_T - C_T \bar{C}_T) \right]^{1/2} \right] \quad (3.72)$$

A equação (3.68) é a mesma obtida para filmes coloridos por Bisch et ali. [17] que a resolveram para uma escolha especial de parâmetros. Como para o caso anterior, comprimentos de onda intermediários, nela só estão envolvidos termos de aceleração e termos viscosos. Conforme mostrado por aqueles autores, as soluções obtidas descrevem modos estáveis.

As demais soluções, eqs.(3.72), no entanto, dependem da resposta do sistema face às interações presentes.

A estabilidade destas soluções é assegurada por

$$\mu_1 \epsilon_T + n_1 \Sigma_T > 0 \quad (3.72)$$

e

$$\epsilon_T \Sigma_T - C_T \bar{C}_T > 0 \quad (3.73)$$

### 3.2- MODO "STRETCHING"

A relação de dispersão do modo "stretching" decorre da equação

$$T_a L_a - C_a \bar{C}_a = 0 \quad (3.74)$$

onde

$$T_a = (T_1 - \Sigma_{s_1}^0) + \left[ \frac{\omega^2 \rho_2}{k^2} \right] q_2 \operatorname{tgh}(q_2 kh/2) P + k^2 \Sigma_T \quad (3.75)$$

$$L_a + L_1 + \left[ \frac{\omega^2 \rho_2}{k} \right] \coth(kh/2) P + k^2 \epsilon_T \quad (3.76)$$

$$C_a = C_1 + 2\mu_2 \omega k - \left[ \frac{\omega^2 \rho_2}{k} \right] P + k^2 C_T \quad (3.77)$$

$$\bar{C}_a = C_1 + 2\mu_2 \omega k - \left[ \frac{\omega^2 \rho_2}{k} \right] P + k^2 \bar{C}_T. \quad (3.78)$$

Da mesma forma como para o modo "squeezing", nas equações (3.75)-(3.78), os últimos termos subindexados por "T" (=total) representam quantidades totais onde estão incluídas, explicita e individualizadamente, as contribuições das diversas origens. Tem-se então que

$$\Sigma_T = \Sigma_{s_1}^0 + \Sigma_E + \Sigma_\eta + \Sigma_w \quad (3.79)$$

$$\epsilon_T = \epsilon_s^0 + \epsilon_E + \epsilon_\eta \quad (3.80)$$

$$C_T = C_E + C_\eta \quad (3.81).$$

e

$$\bar{C}_T = \bar{C}_E + \bar{C}_\eta. \quad (3.82)$$

Contudo, convém ressaltar que neste modo tais contribuições são definidas por outras funções envolvendo as variáveis independentes e os parâmetros do sistema. Como os modos estão sendo discutidos separadamente, e não há portanto possibilidade de confusão, será mantida aqui a mesma notação empregada para designar as diversas contribuições.

A contribuição devido às interações de van der Waals é dada

por

$$\varepsilon_w = \frac{A(a+b)}{k^2} \quad (3.83)$$

com A, a e b definidas pelas eqs. (2.123)(2.125)

As demais contribuições indicadas nas eqs. (3.79)-(3.82) serão especificadas na próxima secção de acordo com o caso estudado.

As considerações tecidas para o modo "squeezing" com relação aos regimes de movimento, lento e rápido, aplicam-se igualmente aqui.

### 3.2.1 - EFEITOS DAS INTERAÇÕES SOBRE A TENSÃO $\varepsilon_T$ , A ELASTICIDADE $\epsilon_T$ E SOBRE OS TERMOS DE ACOPLAMENTO $C_T$ E $\bar{C}_T$

#### i - FILME NEUTRO SUBMETIDO A UMA DIFERENÇA DE POTENCIAL

Em razão de se ter as mesmas condições de contorno para o campo elétrico, a composição das quantidades globais neste modo e caso é a mesma citada para o modo "squeezing".

Assim, para o regime rápido, tem-se que  $\epsilon_T = \epsilon_{s_1}^0 + \epsilon_\eta$ ,  $\bar{C}_T = 0$ ,  $C_T = C_\eta$  e  $\varepsilon_T = \varepsilon_{s_1}^0 + \varepsilon_E + \varepsilon_\eta + \varepsilon_w$ . Pelas eqs. (2.158)/(2.165), (2.174)/(2.186), (2.169)/(2.179) e (2.170)/(2.180), obtém-se para estas contribuições as seguintes expressões

$$\epsilon_\eta = A_\beta \beta (\eta_{s_1}^0) \operatorname{tgh}(\beta h/2) \quad (3.84)$$

$$C_\eta = \frac{1}{k} A_\beta \beta (\eta_{s_1}^0)^2 [\operatorname{ltgh}(\beta h/2) \operatorname{coth}(h/2) - \beta] \quad (3.85)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_E = & -\frac{1}{4\pi k^2} \left\{ \varepsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) E_{s_1}^0 (E_{s_1}^0 - E_2^0) - \right. \\ & \left. \frac{\varepsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) E_{s_1}^0 - \varepsilon_1 \chi_1 m'_1 E^0}{\varepsilon_1 \chi_1 m'_1 + \varepsilon_2 k \operatorname{tgh}(kh/2)} \left[ \varepsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) E_{s_1}^0 - \varepsilon_2 k \operatorname{tgh}(kh/2) E_2^0 \right] \right\} \quad (3.86) \end{aligned}$$

$$\mathcal{L}_\eta = -\frac{1}{k^2} A \beta^2 (\eta_{s_1}^0)^2 \operatorname{tgh}(\beta h/2) [\operatorname{tgh}(\beta h/2) \operatorname{coth}(lh/2) - \beta] \quad (3.87)$$

Para o regime lento,  $\epsilon_T = C_T = \bar{C}_T = \emptyset$ . E as contribuições a  $\mathcal{L}_T$  são as mesmas indicadas pelas eqs. (3.86) e (3.87).

## ii - FILME CARREGADO SUBMETIDO A UMA DDP NULA

Similarmente neste caso tem-se que  $\mathcal{L}_T = \mathcal{L}_{s_1}^0 + \mathcal{L}_E + \mathcal{L}_\eta + \mathcal{L}_w$ ,  $\epsilon_T = \epsilon_{s_1}^0 + \epsilon_E + \epsilon_\eta$ ,  $\bar{C}_T = \bar{C}_E$  e  $C_T = C_E + C_\eta$  no regime rápido, sendo que as contribuições estéricas são dadas pelas mesmas eqs. (3.84), (3.85) e (3.87), e as elétricas, dadas por

$$\epsilon_E = -\frac{1}{4\pi} \frac{[\varepsilon_1 E_{s_1}^0]^2}{\varepsilon_1 \chi_1 m'_1 + \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2)} \quad (3.88)$$

$$C_E = -\frac{1}{4\pi k} \frac{\chi_1 (m'_1 - b) [\varepsilon_1 E_{s_1}^0]^2}{\varepsilon_1 \chi_1 m'_1 + \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2)} \quad (3.89)$$

$$\mathcal{L}_E = \frac{1}{4\pi k^2} \left[ \frac{[\varepsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) E_{s_1}^0]^2}{\varepsilon_1 \chi_1 m'_1 + \varepsilon_2 k \operatorname{coth}(kh/2)} - \varepsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) (E_s^0)^2 \right] \quad (3.90)$$

No regime lento, obtém-se  $\epsilon_T = C_T = C_\eta = \emptyset$ . Logo, como no "squeezing", tem-se apenas  $\mathcal{L}_T = \mathcal{L}_s + \mathcal{L}_E + \mathcal{L}_\eta + \mathcal{L}_w$  e  $\bar{C}_T = \bar{C}_E$ , para cujas contribuições tem-se

$$\Sigma_E = \frac{1}{4\pi k^2} \left[ \frac{[\varepsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) E_{S_1}^0]^2}{\varepsilon_1 \chi_1 m'_1 + 4\pi R + \varepsilon_2 k \coth(kh/2)} - \varepsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) (E_{S_1}^0)^2 \right] \quad (3.91)$$

$$\Sigma_\eta = - \frac{1}{k^2} A_\beta \beta^2 (\eta_{S_1}^0)^2 \operatorname{tgh}(\beta h/2) [\operatorname{ltgh}(\beta h/2) \coth(lh/2) - \beta] -$$

$$\frac{1}{k^2} \frac{A_\beta B \eta_{S_1}^0 G(\operatorname{ltgh}(\beta h/2) \coth(lh/2) - \beta)}{\varepsilon_1 \chi_1 m'_1 + 4\pi R + \varepsilon_2 k \coth(kh/2)} - \varepsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) E_{S_1}^0 \quad (3.92)$$

$$\bar{C}_E = - \frac{1}{4\pi k} \frac{\chi_1 (m'_1 - b_1) [\varepsilon_1 E_{S_1}^0]^2 + T \varepsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) E_{S_1}^0}{\varepsilon_1 \chi_1 m'_1 + 4\pi R + \varepsilon_2 k \coth(kh/2)} \quad (3.93)$$

### 3.2.2. - SOLUÇÃO GERAL DA EQUAÇÃO DE DISPERSÃO

Fazendo uso das mudanças de variável definida por (3.37)-(3.39), a equação (3.74) toma a forma

$$\begin{aligned} & \left[ \tilde{T}_1 + r_2 \operatorname{tgh}(r_2 kh/2) \tilde{P} \right] \tilde{\xi}^2 + \frac{\rho_2 \tilde{\Sigma}_T}{k \mu_2^2} \left[ \tilde{L}_1 + \coth(kh/2) \tilde{P} \right] \tilde{\xi}^2 + \frac{\rho_2 \tilde{\epsilon}_T}{k \mu_2^2} \\ & - \left[ \tilde{C}_1 + 2\tilde{\xi} - \tilde{P} + \frac{\rho_2 \tilde{C}_T}{k \mu_2^2} \right] \left[ \tilde{C}_1 + 2\tilde{\xi} - \tilde{P} + \frac{\rho_2 \tilde{C}_T}{k \mu_2^2} \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.94)$$

onde  $\tilde{T}_1$ ,  $\tilde{L}_1$  e  $\tilde{C}_1$  são dados por (3.41)-(3.43), e

$$\tilde{P} = \frac{\operatorname{tgh}(kh/2)}{r_2 \operatorname{tgh}(r_2 kh/2) - \operatorname{tgh}(kh/2)} \quad (3.95)$$

A equação (3.94) é também não-linear em  $\xi$ , do quarto grau, e se assemelha à equação (3.40) do modo "squeezing". As diferenças ficam por conta das funções de  $k$  e  $h$  que descrevem os coeficientes das potências de  $\xi$ , que se originam exatamente da diferença da velocidade (componente normal e tangencial) nas interfaces num modo e noutro. As suas raízes serão determinadas empregando-se a mesma técnica de um desenvolvimento assintótico usado naquele modo (eq.(3.45)).

Mantida a condição  $l_c \gg h$ ,  $l_c$  agora é definido por

$$l_c^{-1} = \max_k \frac{\rho_2}{\mu_2^2} \left[ (\Sigma_{s_1}^0 + \Sigma_E + \Sigma_\eta), Ad, (\epsilon_{s_1}^0 + \epsilon_E + \epsilon_\eta), C_T^*, \bar{C}_T^* \right] \quad (3.96)$$

sendo

$$d = \frac{a+b}{k^2} \quad (3.97)$$

$$C_T^* = C_T / (kh) \quad (3.98)$$

$$\bar{C}_T^* = \bar{C}_T / (kh). \quad (3.99)$$

A definição de  $l_c$  via eq.(3.96) é uma exigência que decorre da estrutura da eq.(3.74) no que diz respeito ao termo independente de  $\xi$  e à ordem de grandeza, em termos de  $(kh)$ , de seus coeficientes. O termo independente é necessariamente definido pelas contribuições  $\Sigma_{E,\eta}$ ,  $\epsilon_{E,\eta}$ ,  $C_{E,\eta}$ ,  $\bar{C}_{E,\eta}$  e a devida às interações de van der Waals que envolvem uma dependencia em  $k$  e  $h$  diferente daquela encontrada para o modo "squeezing".

## a - LONGOS COMPRIMENTOS DE ONDA

A equação (3.94) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} & \left[ \tilde{T}_1 + \frac{P_2}{k\mu_2^2} \Sigma_T \right] \left[ \tilde{L}_1 + \frac{P_2}{k\mu_2^2} \epsilon_T \right] + \tilde{\rho}^2 \tilde{P} \left[ r_2 \operatorname{tgh}(r_2 kh/2) \left[ \tilde{L}_1 + \frac{P_2}{k\mu_2^2} \epsilon_T \right] \right. \\ & \left. + \operatorname{coth}(kh/2) \left[ \tilde{T}_1 + \frac{P_2}{k\mu_2^2} \Sigma_T \right] \right] + \tilde{\rho}^4 \tilde{P} - [\tilde{C}_1 + 2\tilde{\rho}]^2 + 2\tilde{\rho}^2 \tilde{P} [\tilde{C}_1 + 2\tilde{\rho}] \\ & - \frac{P_2}{k\mu_2^2} (C_T + \bar{C}_T) [\tilde{C}_1 + 2\tilde{\rho} - \tilde{P}\tilde{\rho}^2] - \left[ \frac{P_2}{k\mu_2^2} \right]^2 C_T \bar{C}_T = 0 \end{aligned} \quad (3.100)$$

onde se usou o fato que  $\tilde{\rho}^2 r_2 \operatorname{tgh}(r_2 kh/2) \operatorname{coth}(kh/2) = \tilde{\rho}^2 + \tilde{P}$ .

Como já foi visto antes, a situação que define longos comprimentos de onda é descrita por  $kh \ll 1$ . No desenvolvimento (3.45),  $\Delta = kh$ . Assim, para melhor investigar as raízes de (3.100), convém expressar o termo independente do polinômio em  $\tilde{\rho}$  em ordens de grandeza de  $(kh)$ . Sejam pois  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  e  $\gamma$  os expoentes de  $(kh)$  que expressam esta ordem de grandeza, definidos por

$$\frac{2P_2}{k\mu_2^2} \Sigma_T = \mathcal{O}(kh)^{\alpha+1} \quad (3.111)$$

$$\frac{P_2}{k\mu_2^2} \epsilon_T = \mathcal{O}(kh)^{\beta-1} \quad (3.112)$$

$$\frac{P_2}{k\mu_2^2} \bar{C}_T^* = \mathcal{O}(kh)^{\delta-1} \quad (3.113)$$

$$\frac{P_2}{k\mu_2^2} C_T^* = \mathcal{O}(kh)^{\gamma-1} \quad (3.114)$$

Na equação (3.111)  $\Sigma_T = \Sigma_{s_1}^0 + \Sigma_E + \Sigma_\eta + \text{Ad}$ .

A hipótese  $l_c > h$  implica portanto em se ter  $\alpha > -2$ ,  $\beta, \delta$  e  $\gamma > 0$ .

Para  $n < 0$  na expansão (3.45),  $\xi > 1$ ,  $r_2 \approx \xi^{-1/2}$ ,  $\text{tgh}(r_2 kh/2) \rightarrow 1$ ,  $\text{coth}(kh/2) \approx 2/(kh)$  e  $\tilde{P} \approx \xi^{-1/2} kh/2$ . A maior potência de  $\xi$  em (3.100) será  $\xi^{7/2}$ . Se, por exemplo,  $n = -3$ , verifica-se que, a menos que se tenha  $\alpha < -5$ ,  $\beta < -3$ ,  $\delta < -3$  e  $\gamma < -3$ , todas as soluções que se obtêm são soluções triviais  $\xi = 0$ . Isto indica que a primeira solução deve ser procurada para valores de  $n$  acima de  $-3$ , tendo em vista que  $\alpha > -2$ ,  $\beta, \delta$  e  $\gamma > 0$ .

Para  $n = -2$  obtém-se a primeira solução (os detalhes estão mostrados no apêndice B)

$$w = -\frac{(m\pi)\mu_2}{4\rho_2 h^2} \quad (\text{com } m \neq 0 \text{ inteiro}) \quad (3.115)$$

Fazendo-se  $n > -2$ ,  $r_2 \text{tgh}(r_2 kh/2) \approx r_2 kh/2$ ,  $\tilde{P} \approx \xi^{-1}$  e  $\xi^2 \tilde{P} r_2 \text{tgh}(r_2 kh/2) \approx \xi(\xi+1)kh/2$ . Usando-se as condições  $\rho_1/\rho_2$ ,  $\mu_1/\mu_2$ ,  $\Gamma_{s_1}^0/\rho_2 h$ ,  $n_{s_1}/\mu_2 h \leq 1$ , a eq. (3.100) reduz-se a

$$[\xi + (kh)^\beta] \left[ \xi \left[ \frac{2\rho_1}{\rho_2 kh} \xi + \frac{2\mu_1}{\mu_2 kh} (r_1 + 1) \right] + (kh)^\alpha \right] - \xi (1 - \mu_1/\mu_2) [(kh)^\delta + (kh)^\gamma] \\ [(kh)^\delta + (kh)^\gamma] \xi r_1 \mu_1/\mu_2 - (kh)^{\delta+\gamma} = 0 \quad (3.116)$$

onde foram usadas as expressões (3.111)-(3.114) para facilitar a análise das raízes nesta faixa ( $n > -2$ ).

Uma análise da eq. (3.116) (mostrada no apêndice B) indica que ela possui dois conjuntos (de 3 raízes) distintos, conforme seja a relação entre os expoentes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  e  $\gamma$ : principalmente entre  $\alpha$  e  $\beta$ .

Fisicamente este fato significa que a relação de dispersão para o modo "stretching" depende, em determinada medida, da relação entre a tensão e a elasticidade superficial do sistema - os expoentes  $\alpha$  e  $\beta$  estão associados a estas duas grandezas pelas relações (3.111) e (3.112).

As relações entre  $\alpha$  e  $\beta$  que são significativas são:

$$1) \alpha + 1 < \beta$$

$$2) \beta \leq \alpha + 1.$$

Conforme se vê a partir de (3.111) e (3.112), a necessidade de se considerar estas relações implica em restrições sobre o comprimento de onda da perturbação.

No caso (1),  $\alpha + 1 < \beta$ , as soluções encontradas a seguir aplicam-se a valores de  $k$  que satisfaçam

$$k < \frac{2\mathcal{E}_T}{h\epsilon_T} \quad (3.117)$$

As raízes encontradas são, para  $-2 < n < \beta$

$$\rho_1 w^2/k + \mu_1(r_1+1)w + k^2\mathcal{E}_T = 0 \quad (3.118)$$

e, para  $\beta \leq n$ ,

$$w = -\frac{k^2 h}{2\mu_2 \mathcal{E}_t} \left[ \epsilon_T \mathcal{E}_T - (kh)^2 \bar{C}_T^* C_T^* \right] \quad (3.119)$$

No caso (2),  $\beta \leq \alpha + 1$ , as soluções a seguir se aplicam desde que se tenha

$$k \geq \frac{2\mathcal{E}_T}{h\epsilon_T} \quad (3.120)$$

São elas:

para  $-2 < n < \alpha+1$

$$w = -\frac{k^2 h \epsilon_T}{\mu_2} \quad (3.121)$$

e

$$w = -\frac{\mu_1 k^2}{\rho_1}, \quad (3.122)$$

para  $\alpha+1 \leq n$

$$w = -\frac{k}{4\mu_1 \epsilon_T} [\epsilon_T \Sigma_T - (kh)^2 C_T^* \bar{C}_T^*] \quad (3.123)$$

#### b - COMPRIMENTOS DE ONDA INTERMEDIÁRIOS

Empregando o mesmo procedimento empregado no modo "squeezing", com  $1_0 k > kh \geq 1$ , usando-se a expansão (3.45), para  $n \leq 0$ , ou  $\xi \geq 1$ , obtém-se a seguinte equação de dispersão

$$\begin{aligned} & \left[ w \left[ r_{s_1}^0 k + \rho_1 + \rho_2 \frac{r_2 \operatorname{tgh}(r_2 kh/2)}{r_2 \operatorname{tgh}(r_2 kh/2) - \operatorname{tgh}(kh/2)} \right] + k^2 \mu_1 (r_1 + 1) \right] \times \\ & \left[ w \left[ r_{s_1}^0 k + \frac{\rho_2}{r_2 \operatorname{tgh}(r_2 kh/2) - \operatorname{tgh}(kh/2)} \right] + k^2 \mu_1 (r_1 + 1) \right] - \\ & \left[ \mu_1 k^2 (r_1 - 1) - \frac{w \rho_2 \operatorname{tgh}(kh/2)}{r_2 \operatorname{tgh}(r_2 kh/2) - \operatorname{tgh}(kh/2)} \right]^2 = 0 \end{aligned} \quad (3.124)$$

E para  $n > 0$ , ou seja  $\xi < 1$ , definindo-se agora

$$\mu_1 = \mu_1 + \mu_2 \frac{\cosh(kh/2) - 1}{\sinh(kh/2) + kh} \quad (3.125)$$

$$n' = n_{s_1} k/2 + \mu_1 + \mu_2 \frac{\cosh(kh/2) + 1}{\sinh(kh/2) + kh} \quad (3.126)$$

$$\mu' = \mu \frac{kh}{\sinh(kh/2) + kh} \quad (3.127)$$

a equação de dispersão que se obtém é

$$w^2 + \frac{2(\mu\{\epsilon_T + n\}\epsilon_T + \mu \frac{1}{2}(kh)(C_T^* + \bar{C}_T^*)}{4(\mu\{n' - \mu \frac{1}{2}\}^2)} kw + k^2 \frac{(\epsilon_T \epsilon_T - (kh)^2 C_T^* \bar{C}_T^*)}{4(\mu\{n' - \mu \frac{1}{2}\}^2)} = 0 \quad (3.128)$$

cujas raízes são

$$w = - \frac{k}{4(\mu\{n' - \mu \frac{1}{2}\}^2)} \left[ [\mu\{\epsilon_T + n\}\epsilon_T + \mu \frac{1}{2}(kh)(C_T^* + \bar{C}_T^*) \right]$$

$$\pm \left[ [\mu\{\epsilon_T + n\}\epsilon_T + \mu \frac{1}{2}(kh)(C_T^* + \bar{C}_T^*)]^2 - 4(\mu\{n' - \mu \frac{1}{2}\}(\epsilon_T \epsilon_T - (kh)^2 C_T^* \bar{C}_T^*)) \right]^{1/2} \quad (3.129)$$

observando-se que estes resultados foram obtidos para  $kh \ll 4$ .

### c - COMPRIMENTOS DE ONDA CURTOS

Relembrando que pequenos comprimentos de onda correspondem ao limite  $kh \gg 1$ , tem-se  $\tanh(kh/2) \approx 1$ ,  $\coth(kh/2) \approx 1$ ,  $\tanh(r_2 kh/2) \approx 1$ , e  $\tilde{P} \approx \frac{1}{r_2 - 1}$ . A equação de dispersão pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
& \left[ \mathcal{G}^2 \left[ \frac{\Gamma_{S_1} k}{\rho_2} + \rho_1/\rho_2 + 1 \right] + \mathcal{G} \left[ \mu_1(r_1+1)/\mu_2 + (r_2+1) \right] + \frac{\rho_2 \mathcal{L}_T}{k\mu_2^2} \right] \times \\
& \left[ \mathcal{G}^2 \frac{\Gamma_{S_1} k}{\rho_2} + \mathcal{G} \left[ \frac{n_{S_1}}{\mu_2} + \mu_1(r_1+1)/\mu_2 + (r_2+1) \right] + \frac{\rho_2 \epsilon_T}{k\mu_2^2} \right] - \\
& \left[ \mathcal{G} \left[ \mu_1(r_1-1)/\mu_2 - (r_2-1) \right] \right]^2 - \frac{\rho_2 (C_T + \bar{C}_T)}{k\mu_2^2} \left[ \mu_1(r_1-1)/\mu_2 - (r_2-1) \right] - \\
& \left[ \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \right]^2 C_T \bar{C}_T = 0 \tag{3.130}
\end{aligned}$$

Usando a série (3.45), com  $\Delta = (1_{C,k})^{-1}$ , para  $n \leq 0$  e na hipótese  $l_C > h$ , esta equação se reduz a

$$\begin{aligned}
& \left[ w \left[ \Gamma_{S_1}^0 k + \rho_1 + \rho_2 \right] + k^2 \left[ \mu_1(r_1+1)_2 + \mu_2(r_2+1) \right] \right] \times \\
& \left[ w \Gamma_{S_1}^0 k + k^2 \left[ n_{S_1} k + \mu_1(r_1+1) + \mu_2(r_2+1) \right] \right] - k^4 \left[ \mu_1(r_1-1) - \mu_2(r_2-1) \right] \right]^2 = 0 \tag{3.131}
\end{aligned}$$

Definindo

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 \tag{3.132}$$

$$n' = \mu_1 + \mu_2 + n_{S_1} k/2 \tag{3.133}$$

para  $n > 0$ , encontra-se a relação de dispersão dada por

$$w^2 + 2kw \frac{n' \mathcal{L}_T + \mu \epsilon_T}{4 \mu |n'} + k^2 \left[ \epsilon_T \mathcal{L}_T - (kh)^2 C_T^* \bar{C}_T^* \right] = 0 \tag{3.134}$$

cuja raízes são

$$w = - \frac{k}{4\mu\{n\}} \left[ \mu\{\epsilon_T + n\} \Sigma_T \pm \left[ (\mu\{\epsilon_T + n\} \Sigma_T)^2 - 4\mu\{n\} (\epsilon_T \Sigma_T - (kh)^2 C_T^* \bar{C}_T^*) \right]^{1/2} \right] \quad (3.135)$$

É interessante observar que a eq.(3.134) é a mesma que se obtém quando se aplica o limite para  $(kh) \gg 1$  na equação (3.128) para comprimentos de onda intermediários.

## CAPÍTULO IV

## ANÁLISE DE ESTABILIDADE

A análise eletro-hidrodinâmica realizada no Capítulo II permitiu encontrar a equação de dispersão do sistema do filme para um modo  $k$  qualquer.

Para tanto, foi considerado que as perturbações tinham uma dependência temporal na forma  $\exp(wt)$ , eq.(2.3). A evolução das perturbações fica então condicionada ao comportamento de  $w$ . Se se considera que  $w$  é um número complexo,  $w = w_R + iw_I$ , o comportamento evolutivo é determinado pela parte real  $w_R$ . Se  $w_R < 0$ , a perturbação decrescerá no tempo, será amortecida. Se, ao contrário,  $w_R > 0$ , haverá uma amplificação. Logo, a condição de estabilidade é fornecida por  $w_R < 0$ . A estabilidade marginal do modo é definida por  $w_R = 0$ .

De acordo com Chandrashekar [1], a existência de um só modo instável implica na instabilidade do sistema como um todo. Isto é, a estabilidade deve implicar em que não se tenha um modo instável, único que seja.

No Capítulo III, para um filme simétrico, foram determinadas explicitamente as raízes  $w$  das equações de dispersão dos modos de vibração "squeezing" e "stretching" em função de  $k$  e  $h$  e dos parâmetros do sistema

Usando a condição de estabilidade citada anteriormente, este

capítulo será dedicado à análise das raízes encontradas a fim de estabelecer os critérios que regem a estabilidade do sistema. Esta análise será basicamente feita para a faixa de longos comprimentos de onda, tendo em vista ser ela a faixa onde são detetados modos instáveis [18].

A faixa de longos comprimentos de onda é definida para  $kh \ll 1$ . A análise pode então ser procedida considerando-se o comprimento de onda,  $2\pi/k$ , comparativamente aos demais comprimentos característicos do sistema que estão envolvidos nos efeitos das interações. Tais comprimentos são claramente a espessura  $h$  da qual todas as interações dependem, o comprimento de Debye  $1/\chi$  que mede o alcance das interações elétricas e o alcance das interações estéricas entre as cadeias de hidrocarbono dos lípidios  $1/\beta$  [62].

A espessura do filme preto é da ordem de 50-100 Å. Para uma concentração eletrolítica  $n_0 = 0,001M$ ,  $1/\chi < 100$  Å. Portanto  $h\chi \geq 1$ . E ainda, considerando que a espessura é muito maior que o alcance das interações estéricas, isto é,  $h \gg 1/\beta$ , tem-se que a circunstância de longos comprimentos de onda corresponde à aproximação

$$1/k \gg h, 1/\chi, 1/\beta.$$

#### 4.1- MODO "SQUEEZING"

##### 4.1.1- CRITÉRIOS GERAIS

A dispersão do modo é regida pelo conjunto de equações

(3.54)-(3.56) que caracterizam três faixas distintas de  $w$ .

A equação (3.54),

$$w = - \frac{4\mu_2 (m\pi)^2}{\rho_2 h},$$

descreve soluções correspondendo a altos valores de  $w$ . Por serem reais ( $w_I=0$ ) e negativas elas correspondem a modos estáveis e aperiódicos.

A equação (3.55),

$$w^2 \Gamma_{ef} + k^2 n_{ef} w + 2 k \mu_1 (r_1 + 1) \omega + k^2 \epsilon_{ef} = 0,$$

define duas soluções para uma faixa de  $w$  que dependerá da relação existente entre o comprimento de onda da perturbação e as características dinâmicas do sistema que estão envolvidas no comprimento característico  $l_c$ , definido através da eq. (3.47), e que compõe o termo independente da equação de dispersão adimensionalizada, eq.(3.48). A equação anterior foi obtida para a situação definida por

$$-2(n < \max \{(\alpha+1), (\beta+1)\}, \min \{(\delta+2), (\gamma+2)\})$$

onde  $n$  é o expoente de  $(kh)$  da expansão assintótica que define a raiz  $\xi = \rho_1 \omega / k^2 \mu_1$ , e  $\alpha, \beta, \delta$  e  $\gamma$  são os expoentes da potência de  $(kh)$  que representa os elementos do termo independente da eq.(3.48). Assim, para  $k \leq l_c^{-1}$ , as soluções encontradas correspondem a valores muito baixos de  $\xi$  ( $\xi \ll 1$ ), ver apêndice B). E para  $k > l_c^{-1}$  tem-se

duas possibilidades: a)  $\xi \geq 1$ , se o termo independente for desprezível, e b)  $\xi < 1$ , se o termo independente for conservado na equação (3.48).

Embora essa equação seja ainda não linear em decorrência do efeito viscoso das fases externas, no limite quando  $\mu_1 \rightarrow 0$ , suas soluções são dadas por

$$\omega = - \frac{k^2 n_{ef}}{2\Gamma_{ef}} \pm k \left[ \frac{k^2 n_{ef}^2}{4\Gamma_{ef}^2} - \frac{\epsilon_{ef}}{\Gamma_{ef}} \right]^{1/2}. \quad (4.1)$$

A natureza dessas soluções fica então definida por  $\epsilon_{ef}$ .

Uma inspeção utilizando os critérios de Ruth-Hurwitz permite verificar que estas soluções são estáveis se  $n_{ef} > 0$  e  $\epsilon_{ef} > 0$ . Já que  $n_{ef} = \mu_2 h + 2n_{s_1} > 0$ , usando-se (3.59), tem-se que a estabilidade é dada para

$$\epsilon_{ef} = 2\epsilon_T + (kh)^2 \Sigma_T / 2 + (kh)(C_T + \bar{C}_T) > 0. \quad (4.2)$$

Neste caso obtêm-se soluções oscilatórias ou não, conforme se tenha, respectivamente,  $k^2 < 4\epsilon_{ef} \Gamma_{ef} / n_{ef}^2$  ou  $k^2 \geq 4\epsilon_{ef} \Gamma_{ef} / n_{ef}^2$ .

A situação caracterizada por  $\epsilon_{ef} < 0$  leva a uma instabilidade. E  $\epsilon_{ef} = 0$  define o estado de estabilidade marginal.

Convém observar que a consideração  $\mu_1 \rightarrow 0$  não implica em restrição para essa análise, visto que a viscosidade responde por efeitos dissipativos que não poderiam, por exemplo, concorrer para a amplificação das perturbações.

Finalmente, para a quarta e última raiz,

$$w = \frac{k^2 h^3}{12 \mu_1 \epsilon_{ef}} [\epsilon_T \epsilon_T - C_T \bar{C}_T],$$

correspondendo a soluções com valores de  $\xi$  muito baixos ( $\xi \ll 1$ ),  $w_R$  será negativo se simultaneamente forem observadas as condições  $\epsilon_{ef} > 0$ , ineq.(4.2), e

$$\epsilon_T \epsilon_T - C_T \bar{C}_T > 0 \quad (4.3)$$

Logo a inequação (4.3) define um outro critério de estabilidade que pode ser observado, ou não, mesmo que o primeiro seja obedecido.

Enquanto formulação de critérios gerais, os resultados (4.2) e (4.3) são os mesmos obtidos por Bisch et alii [17] para filmes coloridos. A diferença reside no fato de que nos presentes critérios têm-se agora os efeitos provocados pelas interações estéricas sobre a resposta dinâmica do sistema: deslocamentos transversal e longitudinal das interfaces e o acoplamento entre estes, traduzidos, respectivamente, pelas grandezas  $\epsilon_T$ ,  $\epsilon_T$ ,  $C_T$  e  $\bar{C}_T$ .

#### 4.1.2 - INFLUÊNCIA DAS INTERAÇÕES NA ESTABILIDADE DO SISTEMA

##### 4.1.2.1 - FILME NEUTRO

As diversas contribuições às quantidades  $\epsilon_T$ ,  $\epsilon_T$ ,  $C_T$  e  $\bar{C}_T$  calculadas para este perfil de potencial elétrico estão indicadas pelas eqs (3.23)-(3.26).

## REGIME RÁPIDO

Para este regime ( $w \gg k^2 D_y + \nu_y$ ) estas equações, calculadas dentro da aproximação de longos comprimentos de onda, fornecem para as contribuições:

$$\epsilon_{\eta} = A_{\beta} \beta \eta_{s_1}^0 N \quad (4.4a)$$

$$C_{\eta} = -4A_{\beta} \beta^2 \eta_{s_1}^0 N e^{-\beta h/k} \quad (4.4b)$$

$$\Sigma_E = - \frac{\epsilon_2 \Delta \psi^2}{2\pi h^3 k^2} \quad (4.4c)$$

$$\Sigma_{\eta} = -A_{\beta} \beta (\eta_{s_1}^0)^2 / 2 + 4A_{\beta} \beta^3 (\eta_{s_1}^0)^2 e^{-\beta h/k^2} \quad (4.4d)$$

$$\Sigma_w = - \frac{A}{\pi h^4 k^2} \quad (4.4d)$$

Substituindo-as em (4.2) obtém-se para  $\epsilon_{ef}$ :

$$\begin{aligned} \epsilon_{ef} = & 2(\epsilon_{s_1}^0 + A_{\beta} \beta \eta_{s_1}^0 N) + (kh)^2 [\Sigma_{s_1}^0 - A_{\beta} \beta (\eta_{s_1}^0)^2 / 2] / 2 - \epsilon_2 (\Delta \psi)^2 / (4\pi h) \\ & + 2A_{\beta} \beta (\beta h)^2 (\eta_{s_1}^0)^2 e^{-\beta h} - A / 2\pi h^2 - 4A_{\beta} \beta^2 h \eta_{s_1}^0 N e^{-\beta h}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

A relação (4.5) mostra a dependência da quantidade  $\epsilon_{ef}$  em função da espessura do filme a partir da contribuição individual de

cada interação, com o conhecimento da situação onde seu efeito é sensível. Distinguindo-se das interações elétricas e de van der Waals, que só interferem nos deslocamentos transversais ( $\epsilon_E = C_E = 0$  nesse regime), particularmente, as interações estéricas tanto provocam efeitos sensíveis nos deslocamentos transversal e longitudinal das interfaces, como geram acoplamento entre eles. Com relação ao primeiro aspecto, os efeitos estéricos se manifestam com uma contribuição constante e independente de  $h$  à elasticidade  $\epsilon_{s_1}^0$  e à tensão superficial  $\Sigma_{s_1}^0$ , e ainda com outra contribuição dependente de  $h$  renormalizando a tensão (identificados respectivamente 1º, 2º e 4º termos de (4.5)). O último termo de (4.5) representa o acoplamento que também depende da espessura e da variação do parâmetro de ordem com a densidade de massa dos componentes  $\gamma$  adsorvidos na interface, isto é, com  $\frac{\partial \eta}{\partial \Gamma}$ .

Experiencialmente, quando se mede a tensão e a elasticidade de uma interface, o que se obtém são valores que já compreendem os efeitos de todas as interações interfaciais. Então pode-se definir

$$\bar{\Sigma}_s = \Sigma_{s_1}^0 - A_{\beta\beta}(\eta_{s_1}^0)^2/2 \quad (4.6)$$

como sendo a tensão superficial de uma interface entre uma fase aquosa e outra lipídica, onde  $\Sigma_{s_1}^0$  representa a tensão da interface pura e  $A_{\beta\beta}(\eta_{s_1}^0)^2/2$  a alteração produzida pelos lipídios através das forças estéricas. E, similarmente,

$$\bar{\epsilon}_s = \epsilon_{s_1}^0 + A_{\beta\beta}\eta_{s_1}^0 N \quad (4.7)$$

como sendo a sua elasticidade superficial, consistindo da elasticidade da interface pura alterada pelas interações estéricas.

As definições (4.6) e (4.7) são consistentes com os conceitos físicos de tensão e elasticidade superficiais e com o modelo proposto para as perturbações da carga, parâmetro de ordem e tensão interfaciais (eqs. 2.86-88), conforme se verifica a seguir.

Suponha-se que a tensão superficial de uma interface lipídica é composta de duas partes: uma dependendo da quantidade de matéria adsorvida, e outra dependendo das interações estéricas, na forma

$$\bar{\Sigma}_s = \Sigma_a + \Sigma'_\eta. \quad (4.8)$$

A variação  $d\bar{\Sigma}_s$  é dada então por

$$d\bar{\Sigma}_s = \Sigma_y \left[ \frac{\partial \Sigma_a}{\partial \Gamma_y} \Gamma_y + \frac{\partial \Sigma'_\eta}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial \Gamma_y} \Gamma_y \right] \frac{\partial \Gamma_y}{\Gamma_y} \quad (4.9)$$

Se o número de moléculas de cada componente  $y$ ,  $N_y$ , é mantido constante num elemento de área considerado,  $\Gamma_y = N_y/A$  [16] e a eq. (4.9) torna-se

$$d\bar{\Sigma}_s = - \Sigma_y \left[ \frac{\partial \Sigma_a}{\partial \Gamma_y} \Gamma_y \right] \frac{dA}{A} - \Sigma_y \left[ \frac{\partial \Sigma'_\eta}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial \Gamma_y} \Gamma_y \right] \frac{dA}{A} \quad (4.10)$$

Mas  $\Sigma_y \frac{\partial \Sigma_a}{\partial \Gamma_y} \Gamma_y = \epsilon_{s_1}^0$ . Logo o segundo termo de (4.10) pode ser identificado como  $\epsilon_\eta \frac{dA}{A}$ , com

$$\epsilon_{\eta} = - \left[ \Sigma_{\gamma} \frac{\partial \eta}{\partial \Gamma_{\gamma}} \Gamma_{\gamma} \right] \frac{\partial \Sigma'_{\eta}}{\partial \eta} \quad (4.11)$$

mas  $\Sigma_{\gamma} \frac{\partial \eta}{\partial \Gamma_{\gamma}} \Gamma_{\gamma} = N$ , por (2.90c), e se  $\Sigma'_{\eta} = -A_{\beta} \beta (\eta_{s_1}^0)^2 / 2$ ,

$$\frac{\partial \Sigma'_{\eta}}{\partial \eta} = -A_{\beta} \beta \eta_{s_1}^0$$

e tem-se que

$$\epsilon_{\eta} = A_{\beta} \beta \eta_{s_1}^0 N$$

que é o resultado encontrado em (4.5).

Sejam

$$\epsilon_F = \epsilon_F^E + \epsilon_F^W + \epsilon_F^{\eta} \quad (4.12)$$

com

$$\epsilon_F^E = -\frac{\epsilon_2 \Delta \psi^2}{4\pi h} \quad (4.13a)$$

$$\epsilon_F^W = -\frac{A}{2\pi h^2} \quad (4.13b)$$

$$\epsilon_F^{\eta} = 2A_{\beta} \beta (\beta h)^2 (\eta_{s_1}^0)^2 e^{-\beta h}, \quad (4.13c)$$

e

$$\epsilon_C = -4A_{\beta} \beta^2 h \eta_{s_1}^0 N e^{-\beta h}. \quad (4.14)$$

A quantidade  $\epsilon_F$  é usualmente definida como a elasticidade do filme [60],[62], e está relacionada com a variação da pressão de disjunção em função da espessura. E  $\epsilon_C$  está ligado ao acoplamento.

O primeiro critério, ineq.(4.2), portanto é dado por

$$\epsilon_{ef} = 2\bar{\epsilon}_s + (kh)^2 \bar{\epsilon}_s / 2 + \epsilon_F + \epsilon_C > 0. \quad (4.15)$$

A figura 4.1 mostra a dependência de  $\epsilon_F + \epsilon_C$  em função da espessura do filme, com a indicação da origem de cada uma das contribuições. Foram usados os valores:  $A\beta^2(\eta_{s_1}^0)^2 = 2,58 \times 10^{15}$  erg.cm<sup>-2</sup>,  $\beta = 4,55 \times 10^7$  cm<sup>-1</sup> [60],  $A = 3,48 \times 10^{-14}$  erg,  $\epsilon_2 = 2.1$  e  $N = 1.35$ , sendo estimado a partir dos resultados de Gruen e Haydon [80] referentes à variação do parâmetro de ordem com a densidade de lipídios adsorvidos. Vê-se, por esses gráficos, que para sistemas com elasticidade relativamente baixa, da ordem de  $0,05 \cdot 10^{-2}$  dy.cm<sup>-1</sup> para  $\Delta\psi = 0$ , e da ordem de  $3,2 \cdot 10^{-2}$  dy.cm<sup>-1</sup> para  $\Delta\psi = 100$  mV,  $\epsilon_{ef} > 0$ . Como para os filmes de lipídios  $\bar{\epsilon}_s \cong 10^2$  dy.cm<sup>-1</sup>, o critério (4.1) é sempre obedecido.

Por outro lado, o outro critério geral, ineq.(4.3), nessa situação de  $\epsilon_{ef} > 0$ , reduz-se a  $\epsilon_T > 0$  por que  $\bar{C}_T = 0$  e  $\epsilon_T = \bar{\epsilon}_s > 0$ . Isto equivale a se ter

$$k^2 \bar{\epsilon}_s + \frac{2}{h^2} \epsilon_F > 0. \quad (4.15)$$

A dependência da elasticidade do filme com a espessura  $h$  corresponde ao gráfico da figura 4.2. Verifica-se por ela que, para cada potencial elétrico, existe um valor de  $h = h_z$ , o zero da função, definindo uma faixa de espessura de filme ( $h < h_z$ ) para a qual a expressão referida acima é sempre positiva porque

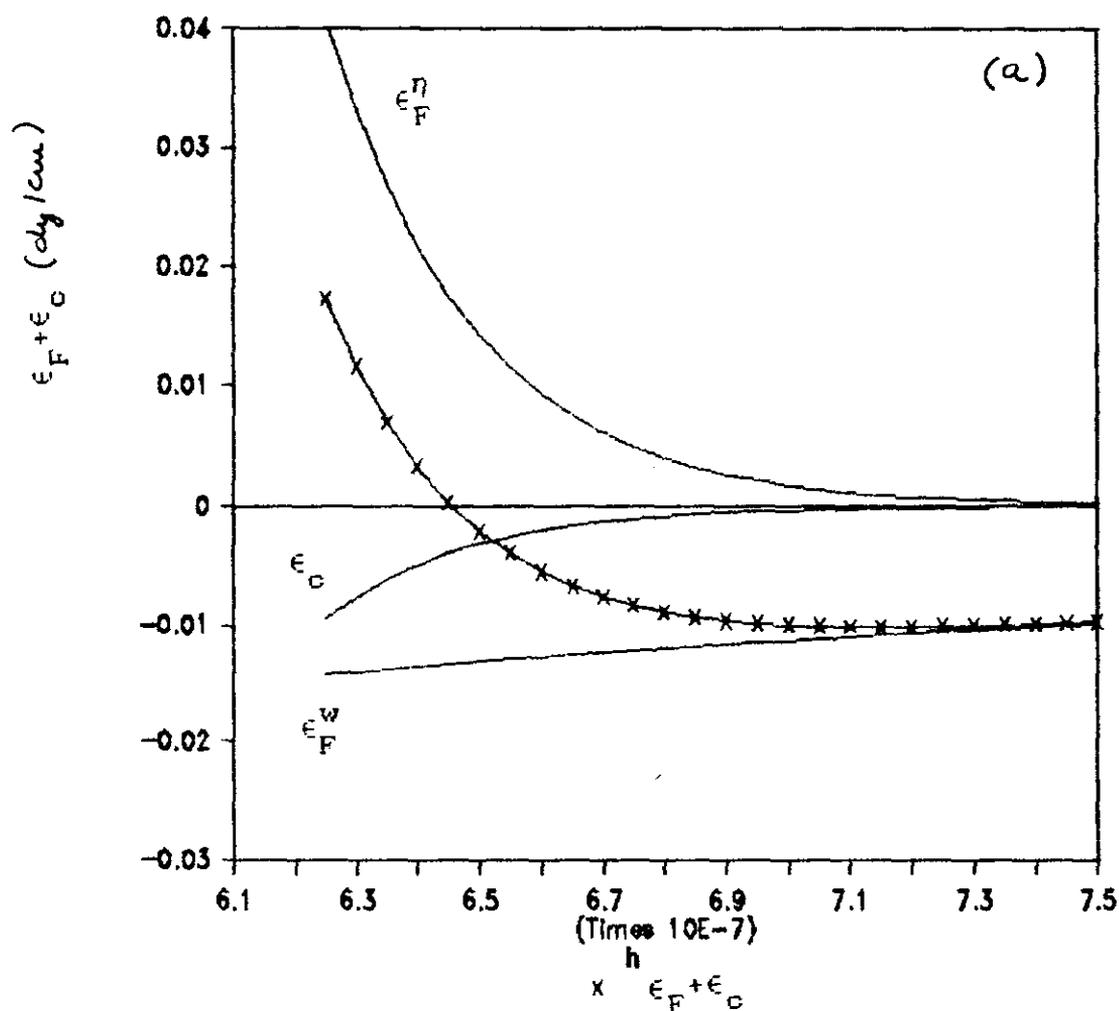


FIGURA 4.1 - Dependência de  $\epsilon_F + \epsilon_C$  com a espessura  $h$ , para dois valores de potencial elétrico: a) 0 mV e b) 100 mV.  $\epsilon_F^\eta$ ,  $\epsilon_F^E$  e  $\epsilon_F^W$  são as contribuições estérica, elétrica e de van der Waals à elasticidade do filme,  $\epsilon_C$  acoplamento de origem estérica, para constantes:  $A\beta^2\eta^2 = 2,58 \cdot 10^{15}$  erg  $\text{cm}^{-2}$ ,  $\beta = 4,55 \cdot 10^7$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $A = 3,48 \cdot 10^{-14}$  erg,  $\epsilon_2 = 2.1$  e  $N = 1.35$ .

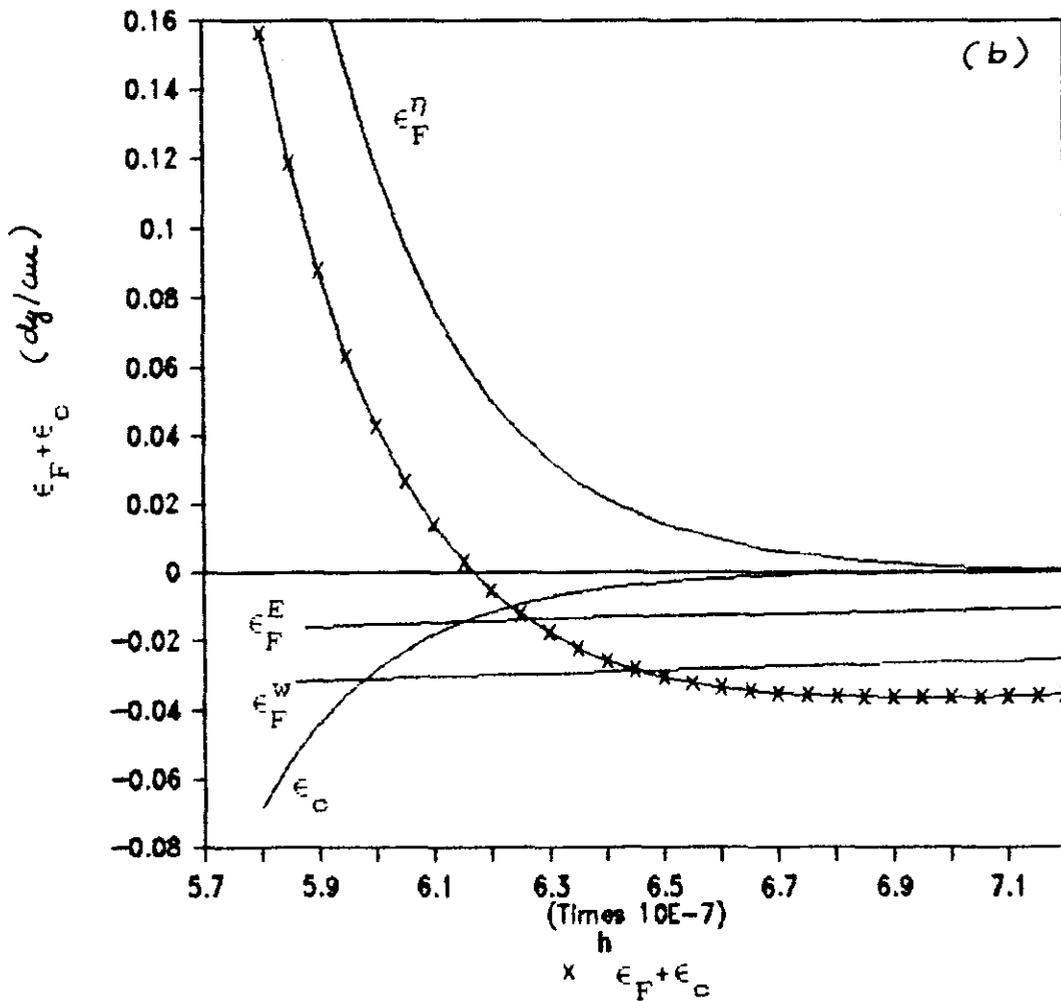


FIGURA 4.1 - Dependência de  $\epsilon_F + \epsilon_C$  com a espessura  $h$ , para dois valores de potencial elétrico: a) 0 mV e b) 100 mV.  $\epsilon_F^\eta$ ,  $\epsilon_F^E$  e  $\epsilon_F^W$  são as contribuições estérica, elétrica e de van der Waals à elasticidade do filme,  $\epsilon_C$  acoplamento de origem estérica, para constantes:  $A\beta^2\eta^2 = 2,58 \cdot 10^{15}$  erg  $cm^{-2}$ ,  $\beta = 4,55 \cdot 10^7$   $cm^{-1}$ ,  $A = 3,48 \cdot 10^{-14}$  erg,  $\epsilon_2 = 2.1$  e  $N = 1.35$ .

$$\epsilon_F = -\frac{\epsilon_2 \Delta\psi^2}{4\pi h} - \frac{A}{2\pi h^2} + 2A\beta(\beta h)^2 (\eta_{s_1}^0)^2 e^{-\beta h} > 0 \quad (4.16)$$

para  $h < h_z$ . Para  $\Delta\psi=0$ ,  $h \leq 65,2 \text{ \AA}$  e para  $\Delta\psi=100\text{mV}$   $h \leq 62,3 \text{ \AA}$ .

Logo, o resultado (4.16) revela que filmes com espessura  $h \leq h_z$  apresentam modos "squeezing" sempre estáveis, independentemente do comprimento de onda. A força repulsiva estérica, contrabalançando o efeito desestabilizante das forças de van der Waals e elétricas, é a responsável por esta estabilidade.

Do exposto até aqui, pode-se concluir que, para  $w$  dado por

$$\omega = -\frac{k^2 n_{ef}^2}{2r_{ef}} \pm k \left[ \frac{k^2 n_{ef}^2}{4r_{ef}^2} - \frac{2\bar{\epsilon}_s}{r_{ef}} \right]^{1/2} \quad (\mu_1 \rightarrow 0) \quad (4.17)$$

e

$$\omega = -\frac{k^2 h^3}{6\mu_2} \left( \bar{\epsilon}_s / 2 + \frac{\epsilon_F}{h^2} \right) \quad (h < h_z), \quad (4.18)$$

filmes neutros submetidos a um dado potencial elétrico são sempre estáveis frente a perturbações tipo "squeezing" de longos comprimentos de onda, no regime rápido.

A figura 4.3 mostra a região de estabilidade para este modo em função do potencial elétrico.

Outro resultado a se extrair da análise do gráfico (4.2) é que filmes com espessura maior que  $h_z$  podem se tornar instáveis para determinados comprimentos de onda. Convém, portanto, analisar os

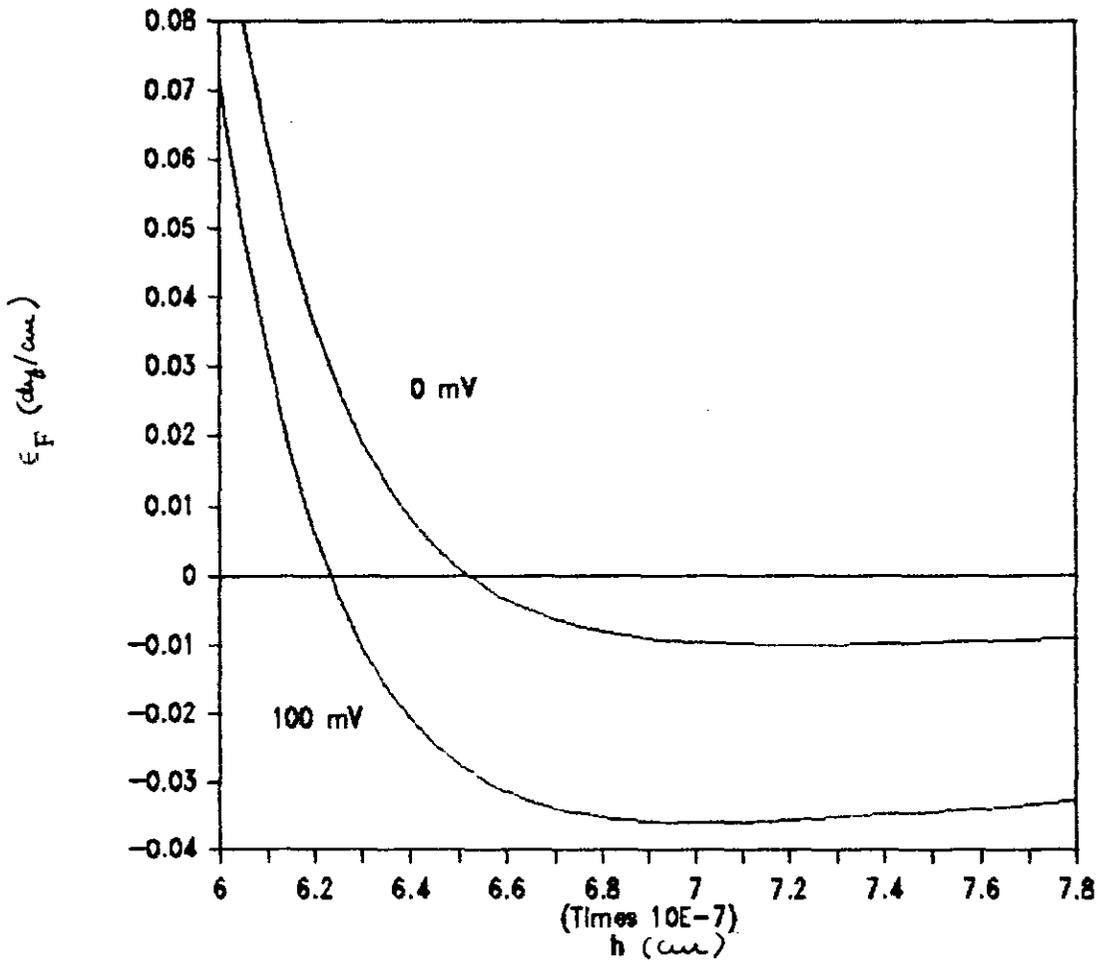


FIGURA 4.2 - Dependência da elasticidade do filme com a espessura para dois valores de potencial elétrico:  $\Delta\psi=0 \text{ mV}$  e  $\Delta\psi=100 \text{ mV}$ , para as mesmas constantes, à exceção de  $N$ .

modos instáveis desses filmes.

A partir do critério (4.15), a instabilidade de tais filmes (espessura  $> h_2$ ) é encontrada para comprimentos de onda tais

$$k^{-1} > k_0^{-1} = \frac{2h}{\sqrt{2}} \left[ \bar{\Sigma}_s / \left[ \frac{\varepsilon_2 \Delta \psi^2}{4\pi h} + \frac{A}{2\pi h^2} - 2A_\beta \beta (\beta h)^2 (\eta_{s_1}^0)^2 e^{-\beta h} \right] \right]^{1/2}. \quad (4.19)$$

O modo instável é então regido pela equação de dispersão

$$\omega = - \frac{k^4 h^3 \bar{\epsilon}_s}{12\mu_2 \epsilon_{ef}} \left[ \bar{\Sigma}_s - \frac{\varepsilon_2 \Delta \psi^2}{2\pi h^3 k^2} - \frac{A}{\pi h^4 k^2} + 4A_\beta \beta^3 (\eta_{s_1}^0)^2 e^{-\beta h/k^2} \right] \quad (4.20)$$

a qual, para filmes com elasticidade interfacial  $\epsilon_s$  da ordem de  $10^2$  dy.cm<sup>-1</sup> se reduz a

$$\omega = - \frac{k^2 h^3}{6\mu_2} \left[ k^2 \bar{\Sigma}_s / 4 - \frac{\varepsilon_2 \Delta \psi^2}{8\pi h^3} - \frac{A}{4\pi h^4} + A_\beta \beta^3 (\eta_{s_1}^0)^2 e^{-\beta h} \right]. \quad (4.21)$$

$w(kh)$  dado por (4.17) e (4.18) representa de fato a taxa de decaimento da perturbação para os modos estáveis, assim como  $w(kh)$  dada por (4.20) (ou 4.21) representa a taxa de crescimento para os modos instáveis. Neste último caso então, um tempo  $t = \omega^{-1}$  corresponde ao tempo em que a perturbação amplifica seu valor inicial de  $e$ . O valor máximo de  $\omega$ ,  $\omega_m$ , obtido a partir de  $\frac{d\omega}{dk} = 0$ ,

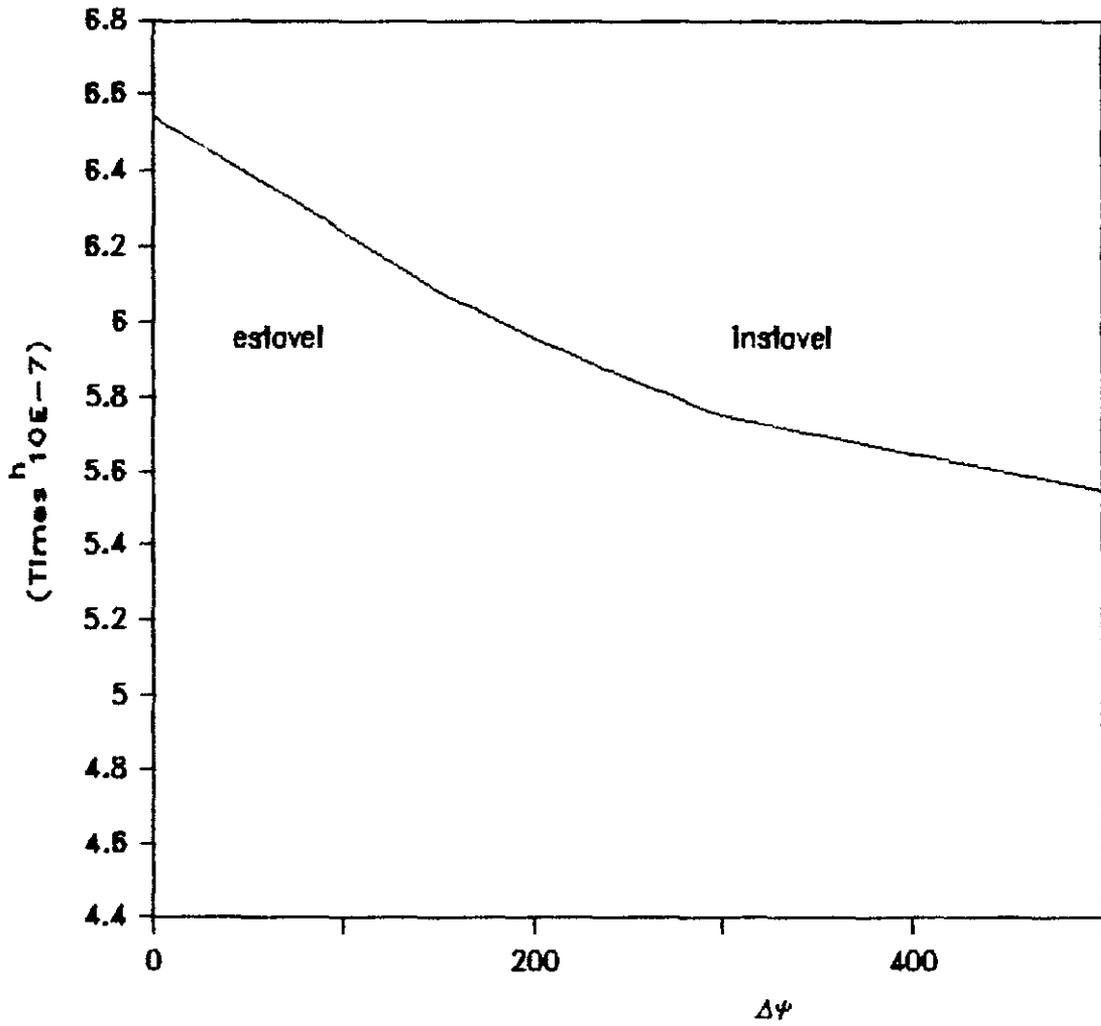


FIGURA 4.3 - Domínio de estabilidade do modo "squeezing" em função do potencial elétrico.

é a taxa mais rápida de crescimento, e está associada à perturbação cujo comprimento de onda mais provavelmente levará o filme à rutura, pois o tempo correspondente é o mais curto. Na análise linear, cuja validade - as não-linearidades das equações hidrodinâmicas permanecem desprezíveis - restringe os valores de  $\omega$  para tempos  $t$  tais que  $(\exp[\omega t] - 1) \ll 1$  [86],  $t_m = \omega_m^{-1}$  é tomado como o tempo de rutura do filme, contado a partir do instante em que a perturbação de comprimento de onda dominante se estabelece. Este comprimento de onda vale

$$\lambda_m = 2\pi k^{-1} = \frac{2\pi h}{2} \sqrt{2} \left[ \bar{\epsilon}_s / \left( \frac{\epsilon_2 \Delta\psi^2}{8\pi h} + \frac{A}{4\pi h^2} - A\beta^3 \eta^2 h^2 e^{-\beta h} \right) \right]^{1/2} \quad (4.22)$$

O comprimento de onda dominante é independente da viscosidade do filme, mas depende de sua espessura, do potencial elétrico e das interações de van der Waals e estéricas.

A taxa mais rápida de crescimento então é dada por

$$\omega_m = \left[ \frac{\epsilon_2 \Delta\psi^2}{8\pi h} + \frac{A}{4\pi h^2} - A\beta^3 \eta^2 h^2 \eta_{s1}^0 e^{-\beta h} \right]^{1/2} / 6\mu_2 h \bar{\epsilon}_s \quad (4.23)$$

Obtidas essas taxas convém analisar a sua validade e aplicabilidade ao sistema em questão, à luz de dados experimentais disponíveis e tendo em vista as hipóteses que lastreiam tais resultados teóricos. Em outras palavras, impõe-se investigar se as

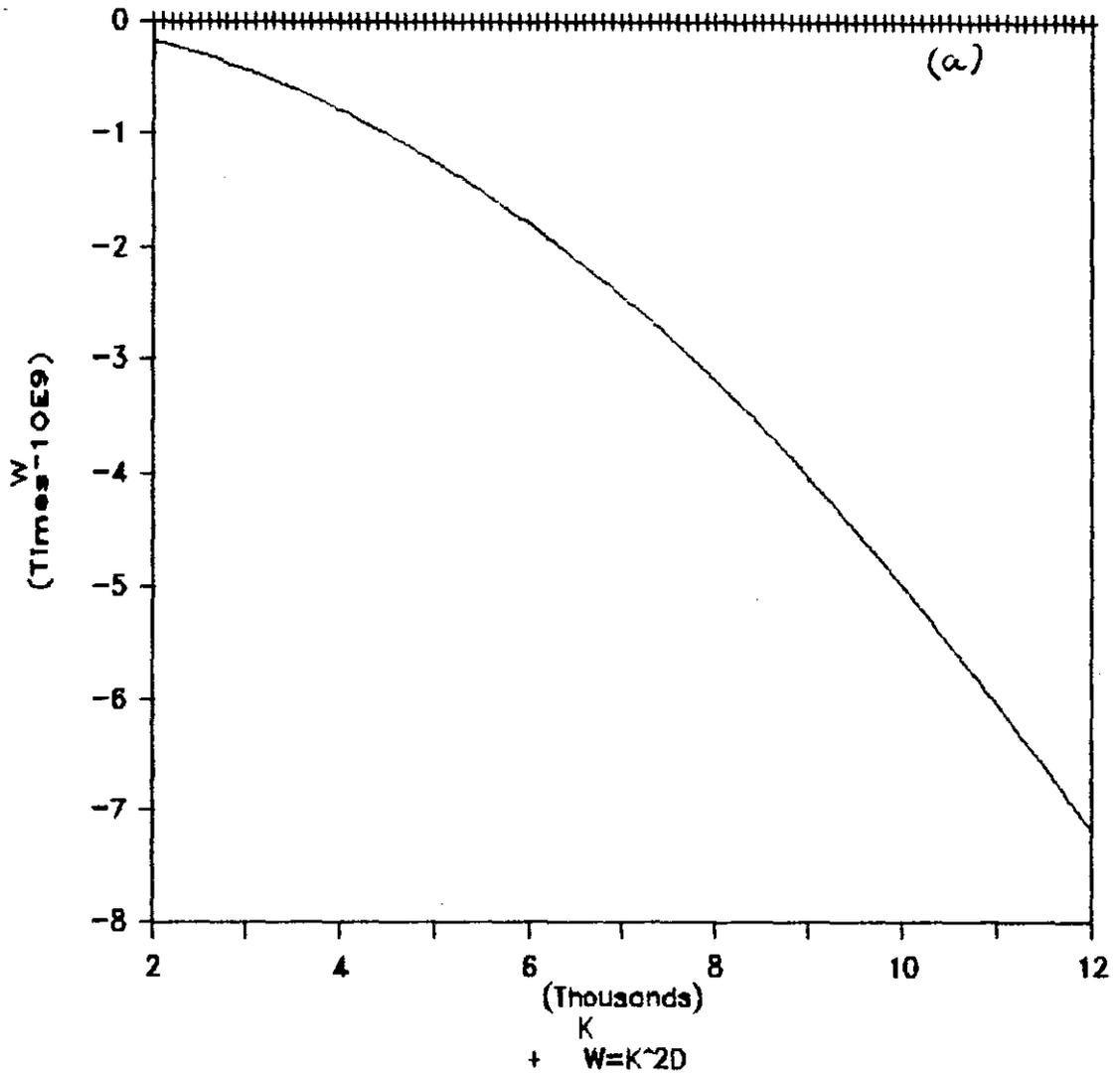


FIGURA 4.4 - Dependência da taxa de amortecimento da perturbação  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime rápido (modos estáveis, eq.4.17, a) raiz "+", b) raiz "-"), com o número de onda  $k$ , normalizado pela espessura  $h$ , mostrando também a curva  $w=k^2D_\gamma$ , para  $D_\gamma=10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

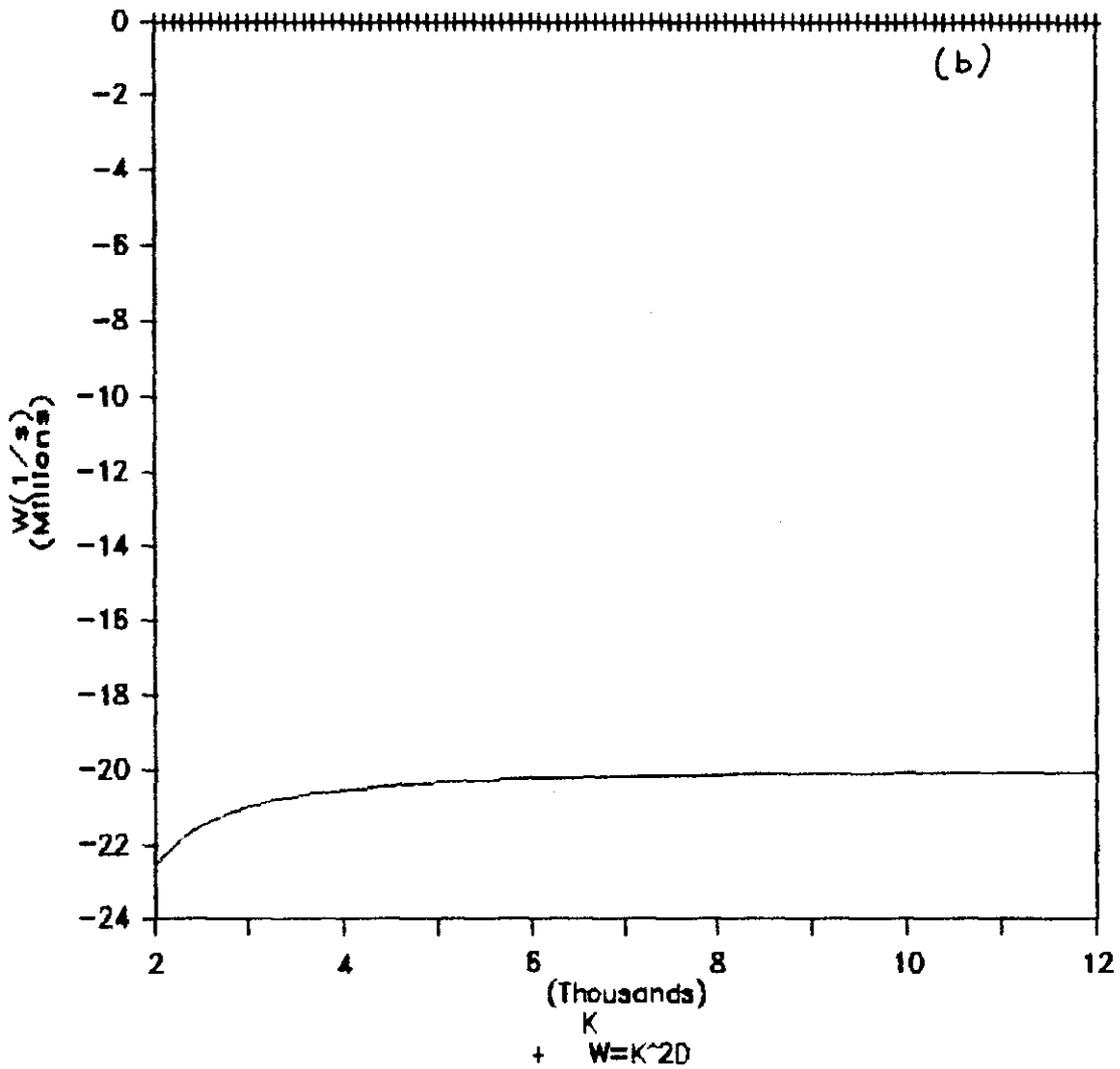


FIGURA 4.4 - Dependência da taxa de amortecimento da perturbação  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime rápido (modos estáveis, eq.4.17, a) raiz "+", b) raiz "-"), com o número de onda  $k$ , normalizado pela espessura  $h$ , mostrando também a curva  $w = k^2 \mathfrak{D}_\gamma$ , para  $\mathfrak{D}_\gamma = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

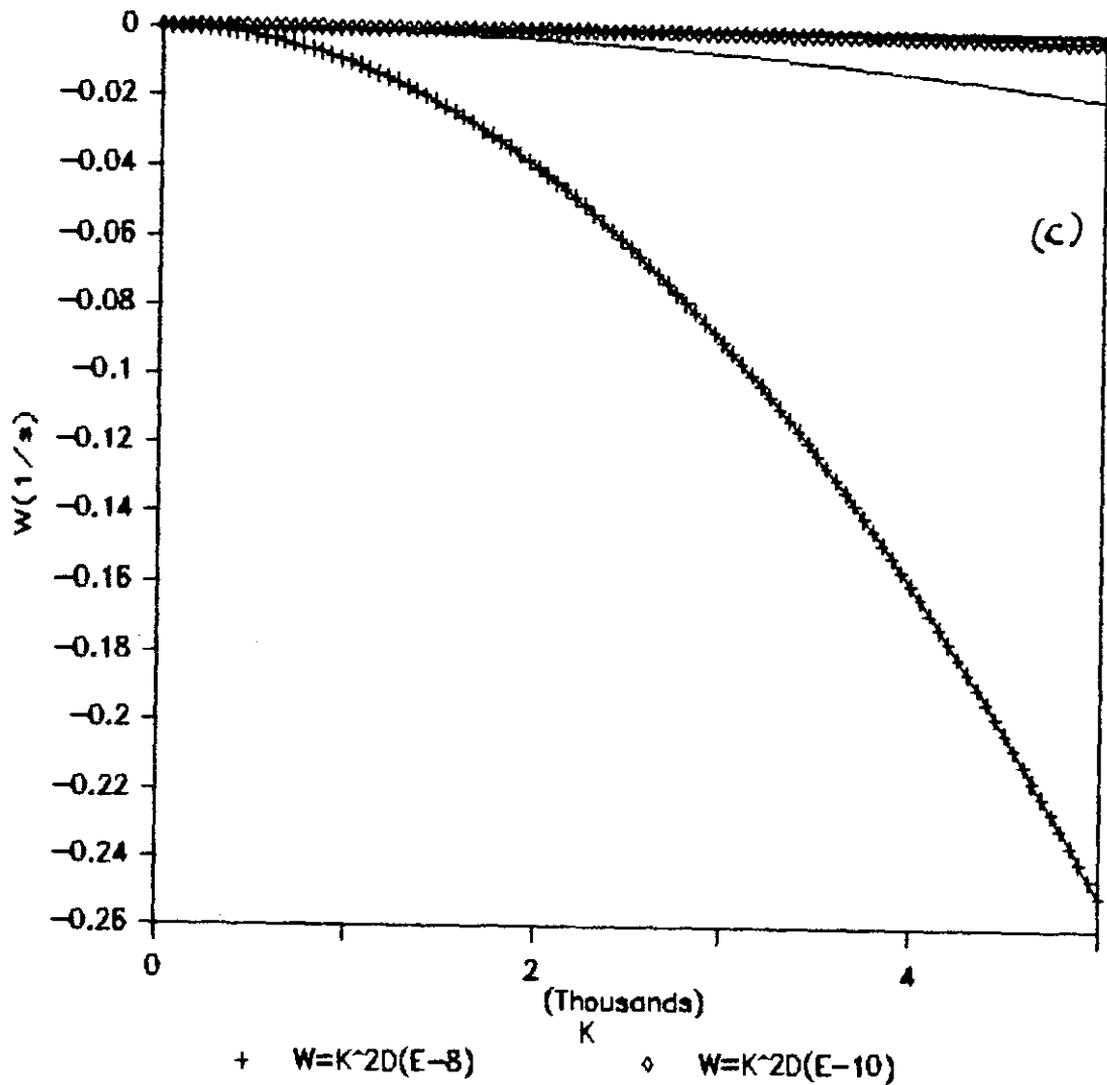


FIGURA 4.4 - Dependência da taxa de amortecimento da perturbação  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime rápido (modos estáveis, eq.4.18) , com o número de onda  $k$ , normalizado pela espessura  $h$ , mostrando também a curva  $w=k^2D_\gamma$ , para  $D_\gamma=10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

taxas de decaimento/crescimento obtidas observam efetivamente a condição estabelecida para a caracterização do regime rápido; isto é, se  $w(kh) \gg k^2 D_y$ , onde  $D_y$  é o coeficiente de difusão dos lipídios medido experimentalmente para o filme.

Medidas obtidas por diversas técnicas experimentais [87],[88] dão conta de que  $D_y$  em filmes artificiais (liposomas) é da ordem de  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s acima da temperatura de transição, podendo atingir valores mais baixos, da ordem de  $10^{-10}$  ou  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s à temperaturas abaixo da temperatura de transição. Tais valores são igualmente considerados como sendo o coeficiente de difusão lateral dos lipídios em membranas biológicas.

Nas figuras 4.4 e 4.5 está mostrado o comportamento de  $w$  em função do inverso do comprimento de onda da perturbação comparado ao da curva  $k^2 D_y$  para dois valores de  $D_y$ . Para os modos estáveis (figura 4.4), verifica-se que as duas raízes definidas por (4.17) satisfazem a hipótese  $w \gg k^2 D_y$  para  $D_y = 10^{-8}, 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s, enquanto que a última, (4.18), só satisfaz para  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s.

Através da sequência de gráficos da figura 4.5 é feito um estudo de  $w(kh)$  dada por (4.21) correspondente aos modos instáveis, onde são consideradas variações na espessura e no potencial elétrico aplicado. Mantida constante a diferença de potencial, espessuras maiores correspondem a taxas maiores. Similarmente, para uma mesma espessura, o aumento na diferença de potencial provoca o aumento da taxa de crescimento, implicando num tempo mais curto.

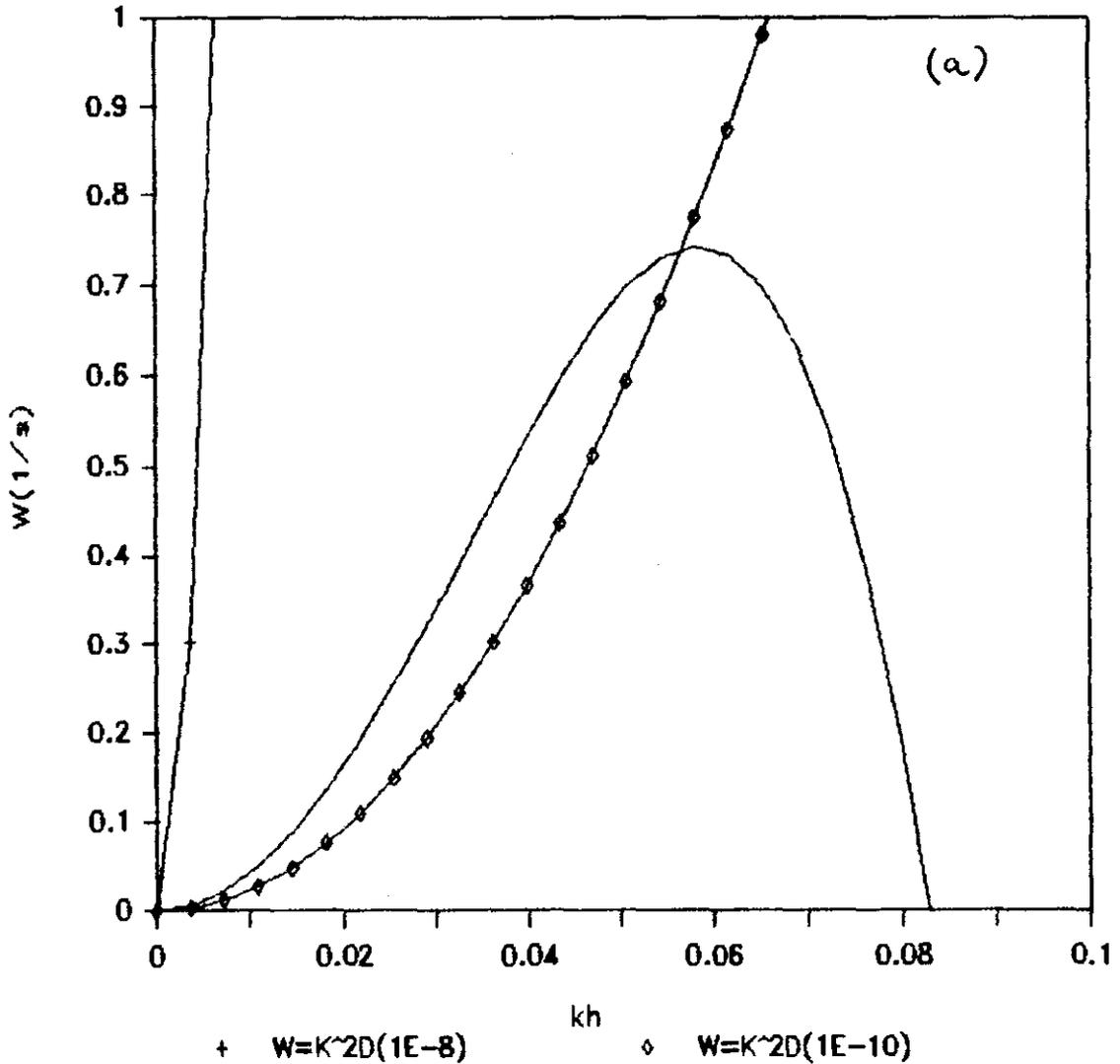


FIGURA 4.5 - Dependência da taxa de crescimento da perturbação  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime rápido (modos instáveis, eq. 4.21), com o número de onda  $k$ , normalizado pela espessura  $h$ , mostrando também a curva  $k^2 D_y$ , para dois valores de  $D_y = 10^{-8}$  e  $D_y = 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; a) 0 mV e b) 100 mV, para  $h = 66 \text{ \AA}$ ,  $68 \text{ \AA}$  e  $70 \text{ \AA}$ .

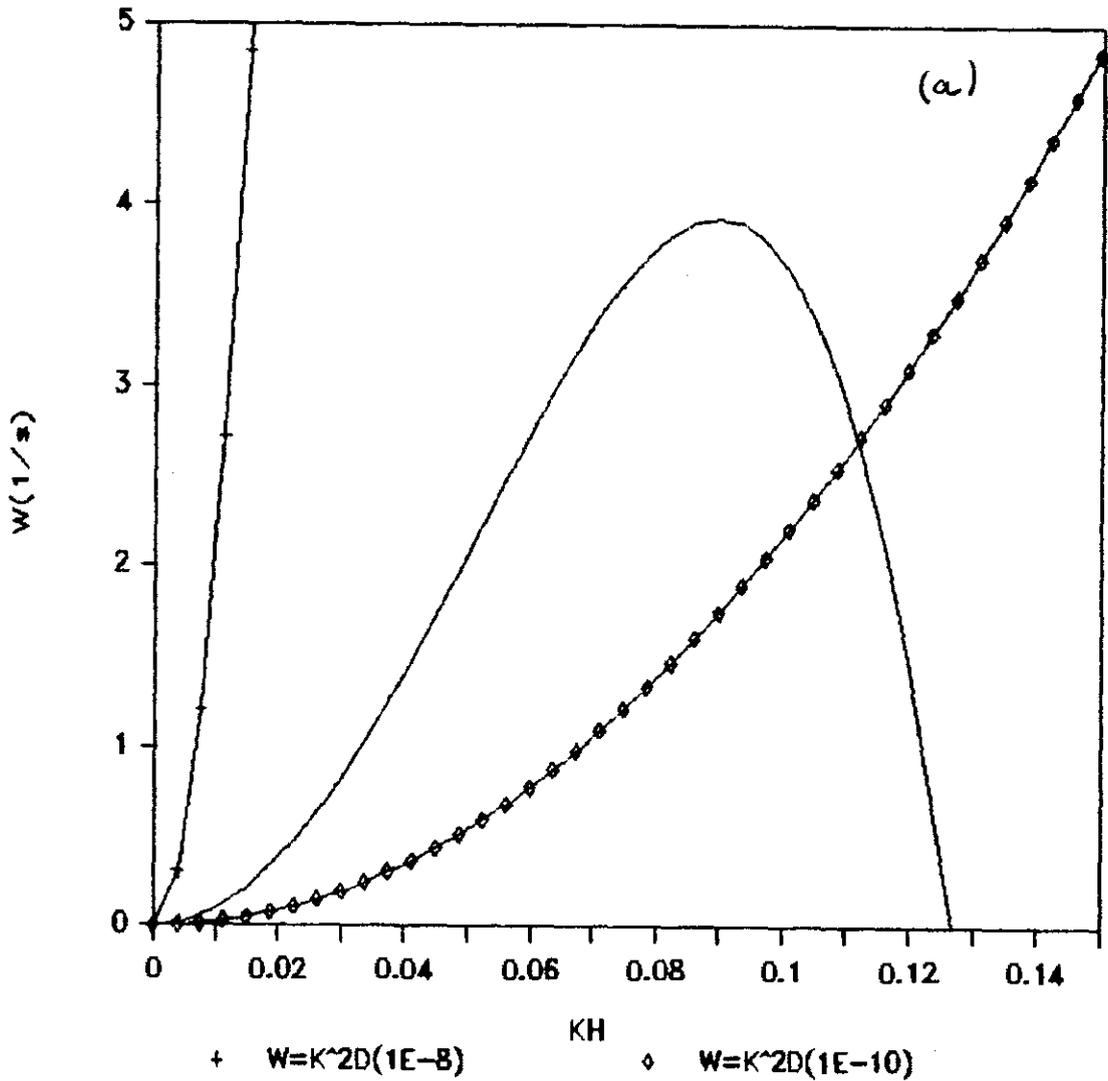


FIGURA 4.5 - Dependência da taxa de crescimento da perturbação  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime rápido (modos instáveis, eq. 4.21), com o número de onda  $k$ , normalizado pela espessura  $h$ , mostrando também a curva  $k^2D_y$ , para dois valores de  $D_y=10^{-8}$  e  $D_y=10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , a) 0 mV e b) 100 mV, para  $h=66 \text{ \AA}$ ,  $68 \text{ \AA}$  e  $70 \text{ \AA}$ .

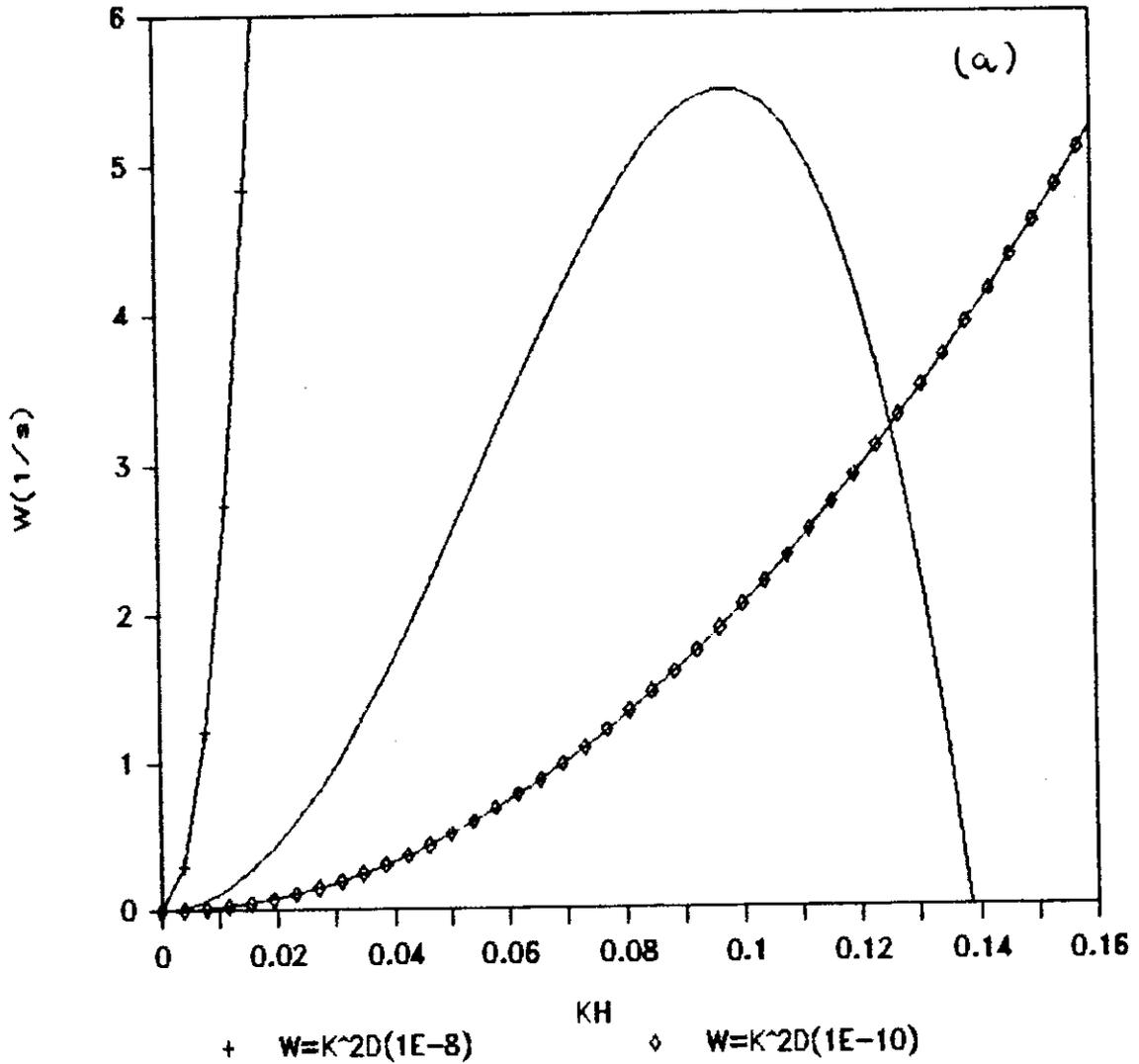


FIGURA 4.5 - Dependência da taxa de crescimento da perturbação  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime rápido (modos instáveis, eq. 4.21), com o número de onda  $k$ , normalizado pela espessura  $h$ , mostrando também a curva  $k^2D_y$ , para dois valores de  $D_y=10^{-8}$  e  $D_y=10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; a) 0 mV e b) 100 mV, para  $h=66 \text{ \AA}$ ,  $68 \text{ \AA}$  e  $70 \text{ \AA}$ .

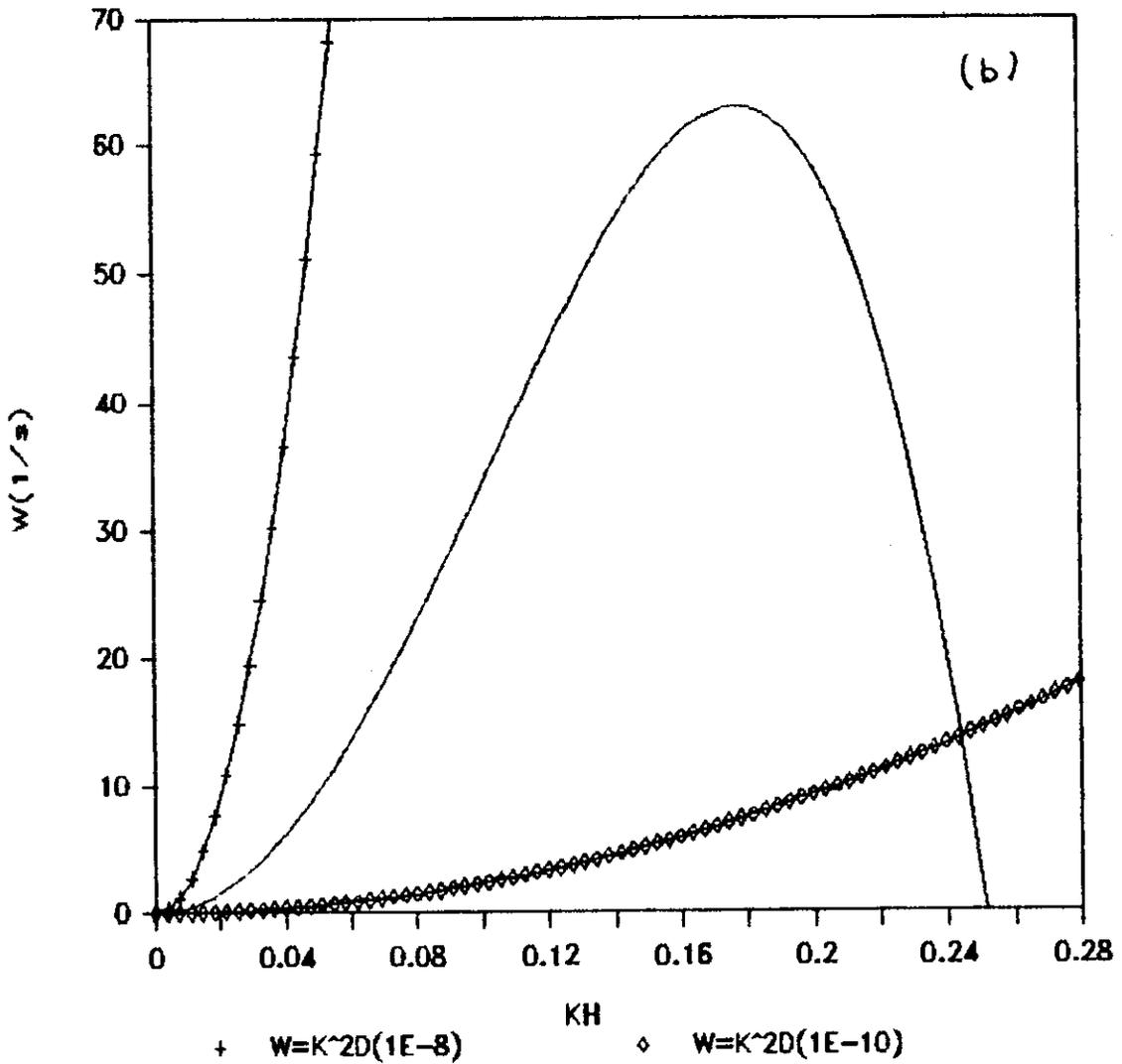


FIGURA 4.5 - Dependência da taxa de crescimento da perturbação  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime rápido (modos instáveis, eq. 4.21), com o número de onda  $k$ , normalizado pela espessura  $h$ , mostrando também a curva  $k^2 D_\gamma$ , para dois valores de  $D_\gamma = 10^{-8}$  e  $D_\gamma = 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; a) 0 mV e b) 100 mV, para  $h = 66 \text{ \AA}$ ,  $68 \text{ \AA}$  e  $70 \text{ \AA}$ .

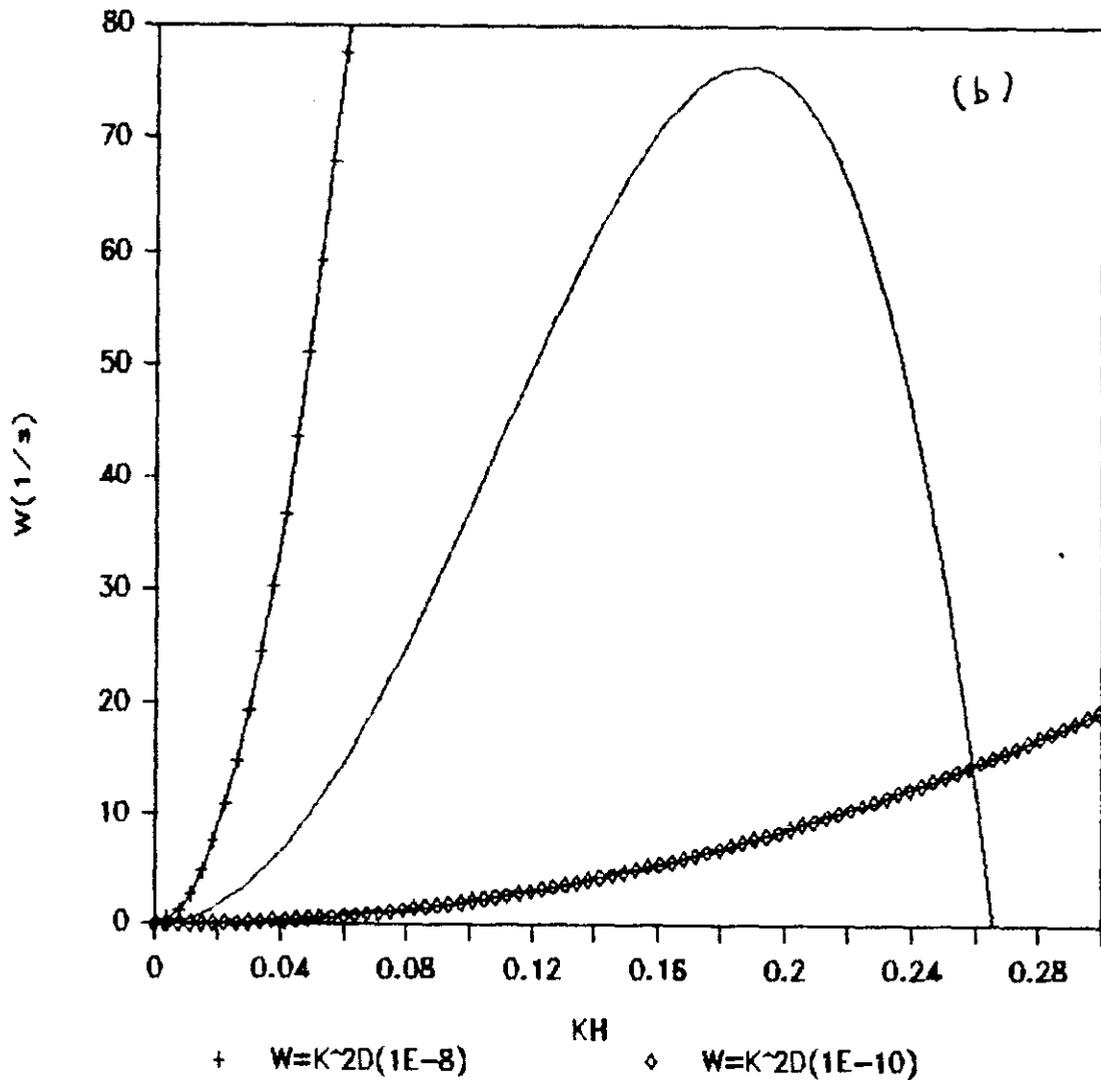


FIGURA 4.5 - Dependência da taxa de crescimento da perturbação  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime rápido (modos instáveis, eq. 4.21), com o número de onda  $k$ , normalizado pela espessura  $h$ , mostrando também a curva  $k^2 D_y$ , para dois valores de  $D_y = 10^{-8}$  e  $D_y = 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; a) 0 mV e b) 100 mV, para  $h = 66 \text{ \AA}$ ,  $68 \text{ \AA}$  e  $70 \text{ \AA}$ .

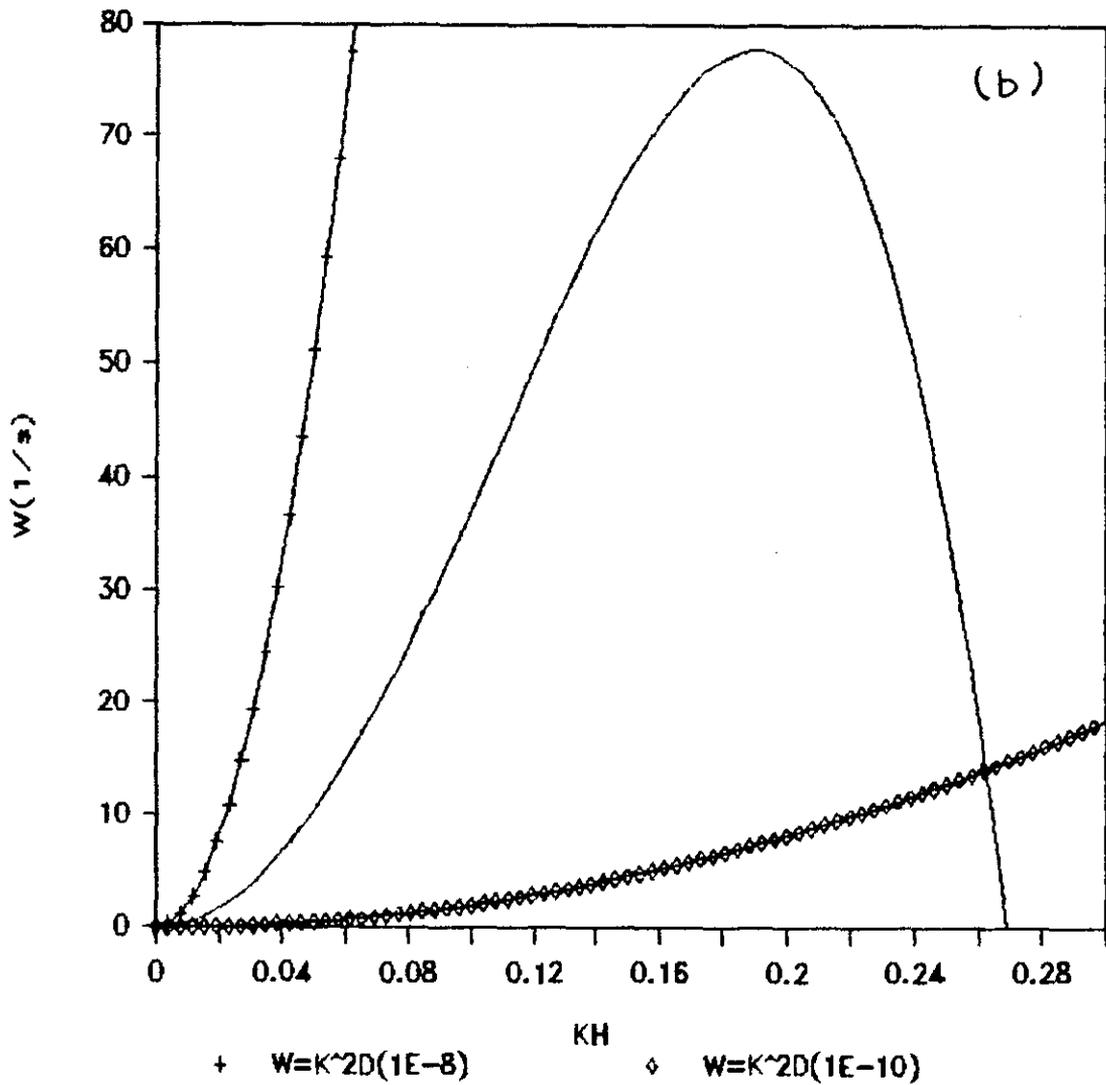


FIGURA 4.5 - Dependência da taxa de crescimento da perturbação  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime rápido (modos instáveis, eq. 4.21), com o número de onda  $k$ , normalizado pela espessura  $h$ , mostrando também a curva  $k^2D_y$ , para dois valores de  $D_y=10^{-8}$  e  $D_y=10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; a) 0 mV e b) 100 mV, para  $h=66 \text{ \AA}$ ,  $68 \text{ \AA}$  e  $70 \text{ \AA}$ .

por exemplo, a um potencial nulo, obtém-se a taxa máxima de  $0,7 \text{ s}^{-1}$  para um filme de espessura de  $66 \text{ \AA}$ , contra  $5,5 \text{ s}^{-1}$  para uma espessura de  $70 \text{ \AA}$ . A um potencial de  $100 \text{ mV}$  obtém-se para os mesmos valores de  $h$ , respectivamente,  $w_m = 65 \text{ s}^{-1}$  e  $w_m = 78 \text{ s}^{-1}$ . Os aumentos do potencial assim como os da espessura provocam também um deslocamento do comprimento de onda para valores menores. Quanto às variações respectivas ao aumento da espessura, convém destacar que o crescimento de  $w$  só se verifica dentro de uma faixa de valores na qual a força estérica opera sobre o sistema de forma significativa diante das forças de van der Waals e elétricas que dependem inversamente de  $h$ . A figura 4.6 ilustra este fato mostrando um gráfico de  $w_m \times h$ . Finalmente, verifica-se ainda que as taxas obtidas para os modos instáveis, tanto a  $0 \text{ mV}$  como a  $100 \text{ mV}$ , são menores que o inverso do tempo de difusão correspondente a um coeficiente de  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  para todo  $k$ , mas elas são maiores que aquele correspondente a  $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  a menos de uma pequena faixa de valores de  $k$  muito grandes. Face ao mesmo resultado obtido para os modos estáveis, é possível concluir que o regime rápido determinado é adequado à descrição completa da dinâmica de filmes (modos estáveis e instáveis) cujos coeficientes de difusão sejam iguais ou menores que  $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Para filmes com coeficientes de  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  o regime rápido é apenas parcialmente adequado, pois ele dá conta da descrição dos modos estáveis cujas taxas são dadas por (4.17).

Para filmes com espessura da ordem de  $1000 \text{ \AA}$  o termo devido à

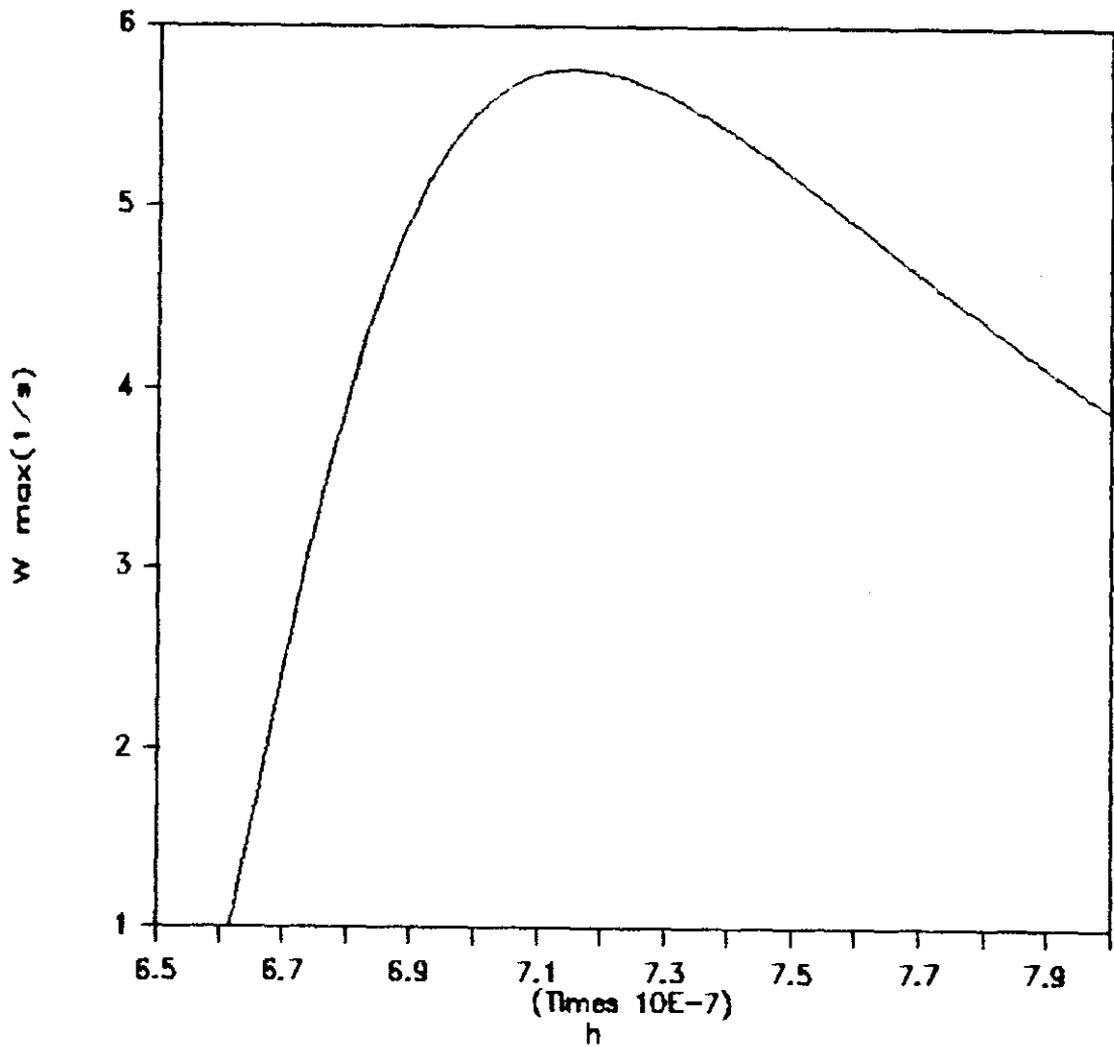


FIGURA 4.6 - Gráfico de  $w_{\max} \times h$ , do modo "squeezing" para  $\Delta\psi = 0$  mV.

repulsão estérica é desprezível face a aquele devido à atração de van der Waals. Neste caso então a eq. (4.21) se reduz àquela obtida por Gallez et alii [18] para filmes coloridos. Contudo, torna-se necessário ressaltar que as taxas de crescimento, ou os tempos de rutura, estimados ali não foram comparados aos tempos de difusão esperados a partir dos valores experimentais do coeficiente de difusão dos lipídios. Esta comparação feita a posteriori mostra que os valores determinados não verificam a condição  $w \gg k^2 D_y$  para  $D_y = 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s, mas apenas para  $D_y < 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s. Logo seus resultados quantitativos não podem ser associados a filmes a temperaturas acima da temperatura de transição.

Os resultados (4.19)-(4.23) correspondem, portanto, a uma generalização para os filmes de lipídios (coloridos e pretos).

#### REGIME LENTO

No regime lento tem-se que  $C_T = \bar{C}_T = \epsilon_T = 0$ . Logo,

$$\epsilon_{ef} = (kh)^2 \bar{\epsilon}_s / 2 - \frac{\epsilon_2 \Delta \psi^2}{4\pi h} - \frac{A}{\pi h^2} + 2A \beta^3 h^2 (\eta_{s1}^0)^2 e^{-\beta h}. \quad (4.24)$$

O critério (4.2) fornece a condição de estabilidade

$$k^2 \bar{\epsilon}_s + \left( \frac{2}{h^2} \right) \left[ \frac{\epsilon_2 \Delta \psi^2}{4\pi h} + \frac{A}{2\pi h^2} - 2A \beta^3 h^2 (\eta_{s1}^0)^2 e^{-\beta h} \right] > 0$$

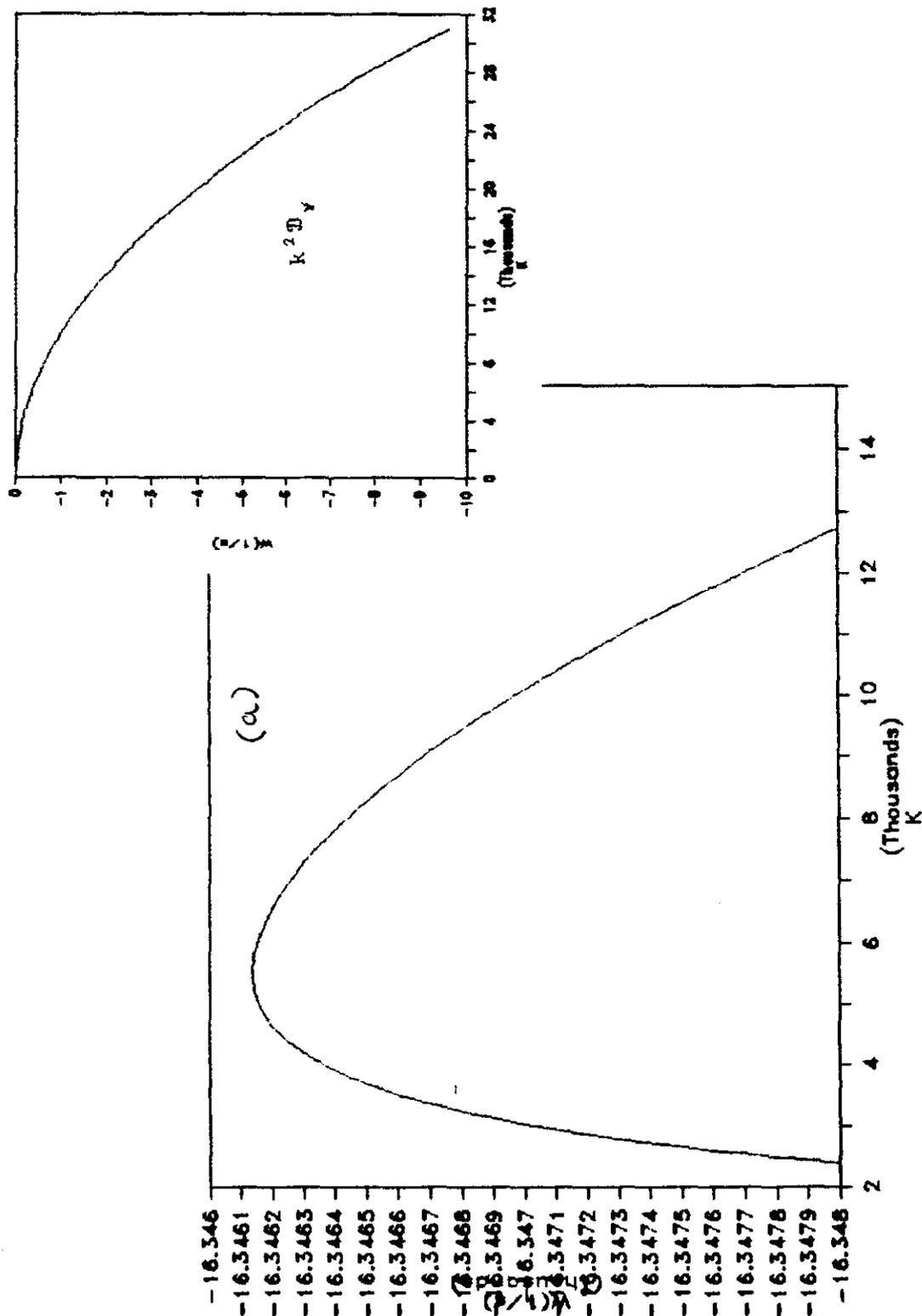


FIGURA 4.7 - Dependência da taxa de amortecimento  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime lento (modos estáveis) com o número de onda  $k$ , para dois valores de potencial elétrico a) 0 mV e b) 100 mV, para dois valores de espessura 59 Å e 262 Å, comparando com a curva  $w=k^2 D_y$ , para  $D_y = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

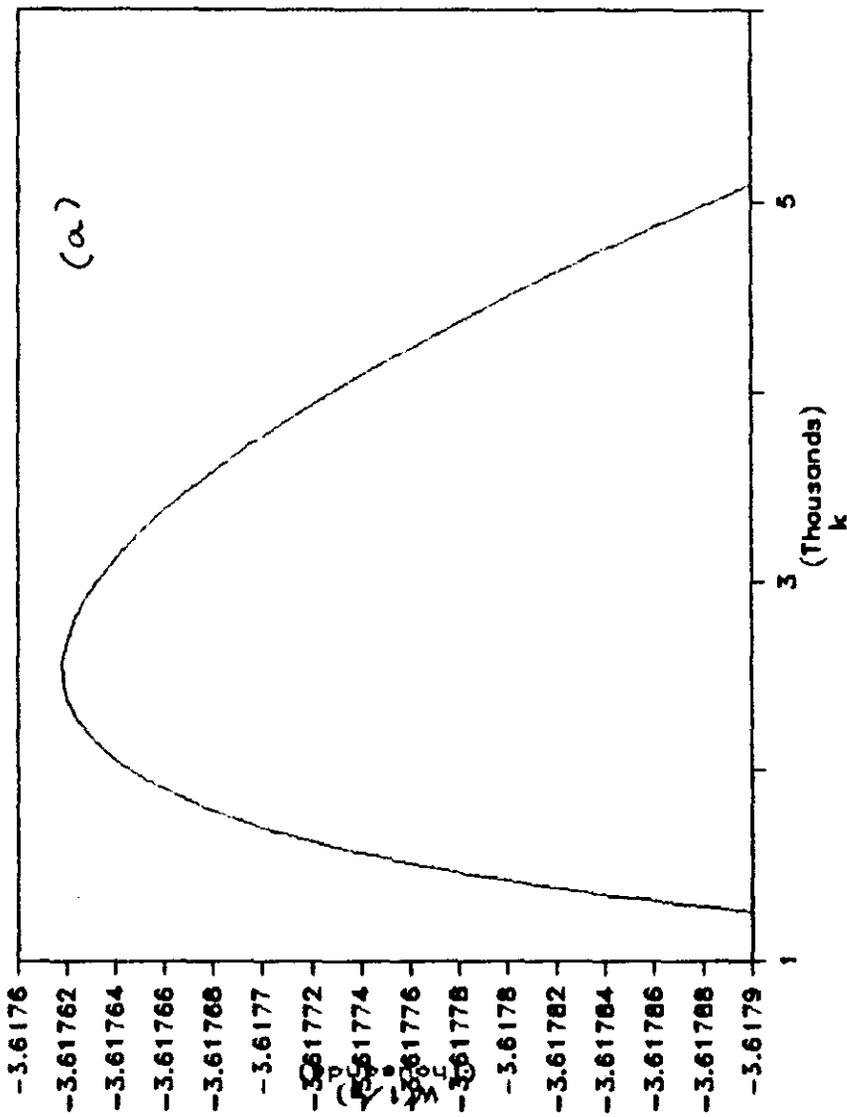


FIGURA 4.7 - Dependência da taxa de amortecimento  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime lento (modos estáveis) com o número de onda  $k$ , para dois valores de potencial elétrico a) 0 mV e b) 100 mV, para dois valores de espessura 59 Å e 262 Å, comparando com a curva  $w = k^2 D_y$ , para  $D_y = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

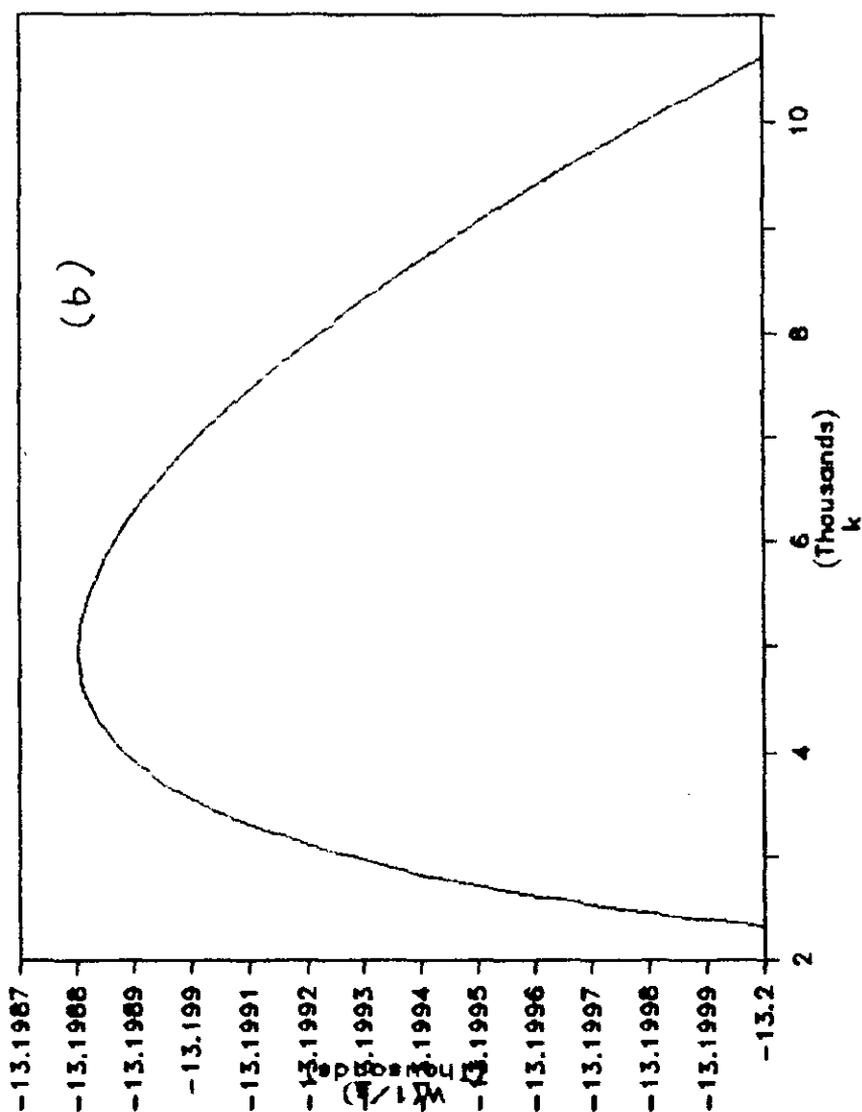


FIGURA 4.7 - Dependência da taxa de amortecimento  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime lento (modos estáveis) com o número de onda  $k$ , para dois valores de potencial elétrico a) 0 mV e b) 100 mV, para dois valores de espessura 59 Å e 62 Å, comparando com a curva  $w = k^2 D_y$ , para  $D_y = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

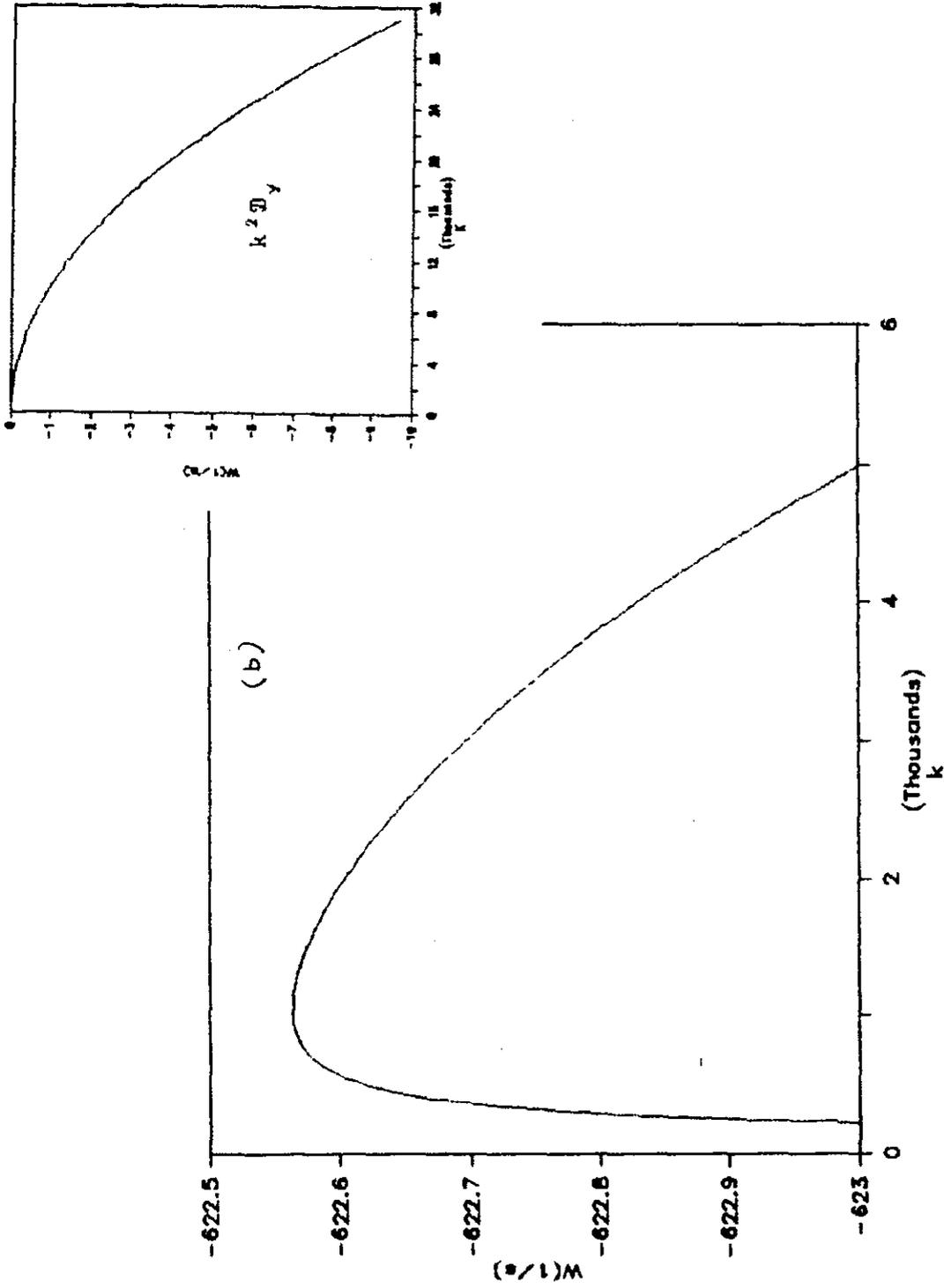


FIGURA 4.7 - Dependência da taxa de amortecimento  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime lento (modos estáveis) com o número de onda  $k$ , para dois valores de potencial elétrico a) 0 mV e b) 100 mV, para dois valores de espessura  $59 \text{ \AA}$  e  $2.62 \text{ \AA}$ , comparando com a curva  $w = k^2 D_y$ , para  $D_y = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

que nada mais é que a condição (4.15) obtida para o regime rápido. O critério (4.3) não se aplica a este regime pois a raiz que o gera é nula, o que já se pode ver diretamente da equação de dispersão completa, tomando-se ali  $C_T$ ,  $\bar{C}_T$  e  $\epsilon_T$  iguais a zero. Consequentemente, as conclusões tiradas da análise anterior são igualmente válidas aqui. Em função do potencial elétrico, a região de estabilidade é a mesma mostrada na figura 4.3.

Diante deste resultado e dos resultados obtidos para o regime rápido, verifica-se que a condição de estabilidade do modo "squeezing" independe do regime considerado. A estabilidade é governada pela elasticidade do filme  $\epsilon_F$  que, de fato, é a grandeza que mede a resposta do sistema a uma variação de espessura. A elasticidade positiva significa que o filme oferece resistência a uma alteração da espessura, enquanto que sendo negativa ela favorece a variação. A definição (4.11) evidencia que a elasticidade do filme é o que resulta da competição entre as três forças atuando no sistema: a de van der Waals e a elétrica, por um lado, contribuindo para uma atração entre as interfaces, e a estérica, por outro, resistindo a ela.

Contudo, no que diz respeito à equação de dispersão, ou seja, às taxas deste regime, estas são fornecidas pelas raízes:

$$\omega = - \frac{k^2 n_{ef}}{2\Gamma_{ef}} \pm k \left[ \frac{k^2 n_{ef}^2}{4\Gamma_{ef}^2} - \frac{1}{\Gamma_{ef}} \left( \frac{(hk)^2 \epsilon_s}{2} - \frac{\epsilon_2 \Delta \psi^2}{4nh} - \frac{A}{2\pi h^2} \right) \right]^{1/2} \quad (h(h_z, \mu_1 \rightarrow 0)) \quad (4.25)$$

para os modos sempre estáveis, e

$$\omega = - \frac{k^2 n_{ef}}{2\Gamma_{ef}} + k \left[ \frac{k^2 n_{ef}^2}{4\Gamma_{ef}^2} - \frac{1}{\Gamma_{ef}} \left( \frac{(hk)^2 \Sigma_s}{2} - \frac{\epsilon_2 \Delta \Psi^2}{4\pi h} - \frac{A}{2\pi h^2} + \right. \right. \\ \left. \left. 2A_\beta \beta^3 h^2 \eta_{s_1}^0 \right)^2 e^{-\beta h} \right]^{1/2} \quad (h > h_z) \quad (4.26)$$

para os modos instáveis de filmes com espessura  $h > h_z$ .

É importante atentar para o fato de que as taxas obtidas para este regime são distintas daquelas encontradas no regime rápido, tanto para os filmes estáveis quanto para os potencialmente instáveis.

A obtenção dos dois resultados a partir de uma mesma solução é consequência da adoção de um modelo geral descrevendo as alterações de carga e matéria nas interfaces que leva em conta os processos ocorrendo nestas regiões. Os dois regimes correspondem a casos limites e definem situações físicas diferentes. Sendo o filme neutro, a diferença está associada apenas aos processos envolvendo as alterações de matéria. No regime rápido, a convecção é rápida comparada com a difusão e a adsorção-desadsorção das moléculas nas interfaces. Considerando um elemento da interface, durante o movimento, o número de moléculas permanece o mesmo no mesmo elemento agora deformado (alteração da área). No lento, ao contrário, a convecção é lenta comparada com esses processos. Há neste caso tempo suficiente para difusão das moléculas de fosfolípidios, de modo que o equilíbrio se reestabelece, sendo nula

a resposta elástica. Tal importância fica particularmente acentuada quando se analisa a taxa dos modos instáveis comparativamente com o regime rápido. Neste último verifica-se por (4.21) que ela independe das grandezas que caracterizam as interfaces, enquanto no lento, eq.(4.26), elas estão presentes através das quantidades  $\Gamma_{ef}$  e  $n_{ef}$  definidas por (3.57) e (3.58) onde intervêm, respectivamente, a massa superficial  $\Gamma_s$  e a viscosidade superficial  $n_s$ .

Gráficos da taxa de decaimento de modos estáveis não oscilatórios, correspondentes à raiz (+) de (4.25), em função do número de onda  $k$ , estão mostrados na figura 4.7 para dois valores de espessura e potencial elétrico. Para efeito de comparação, na mesma figura está mostrado também o gráfico equivalente a  $w = -k^2 D_y$ , para  $D_y = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Em primeiro lugar, verifica-se que, para um mesmo potencial, o aumento da espessura leva a uma diminuição da taxa, da mesma forma que, para uma mesma espessura, o aumento do potencial leva à diminuição de  $w$ . Em segundo lugar, observa-se que  $w \gg k^2 D_y$ , para  $D_y \geq 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Logo, o regime lento determinado é inadequado à descrição de modos estáveis de filmes com valores do coeficiente de difusão desta ordem.

Na figura 4.8 está mostrado o comportamento de  $w$  para os modos instáveis também comparado a  $k^2 D_y$ , para dois valores deste coeficiente e dois valores de potencial elétrico. Observa-se que  $w(kh)$  é menor que  $k^2 D_y$  a partir de determinado valor de  $k$  para estes dois coeficientes. Para 0 mV este valor é da ordem de  $1.5 \times$

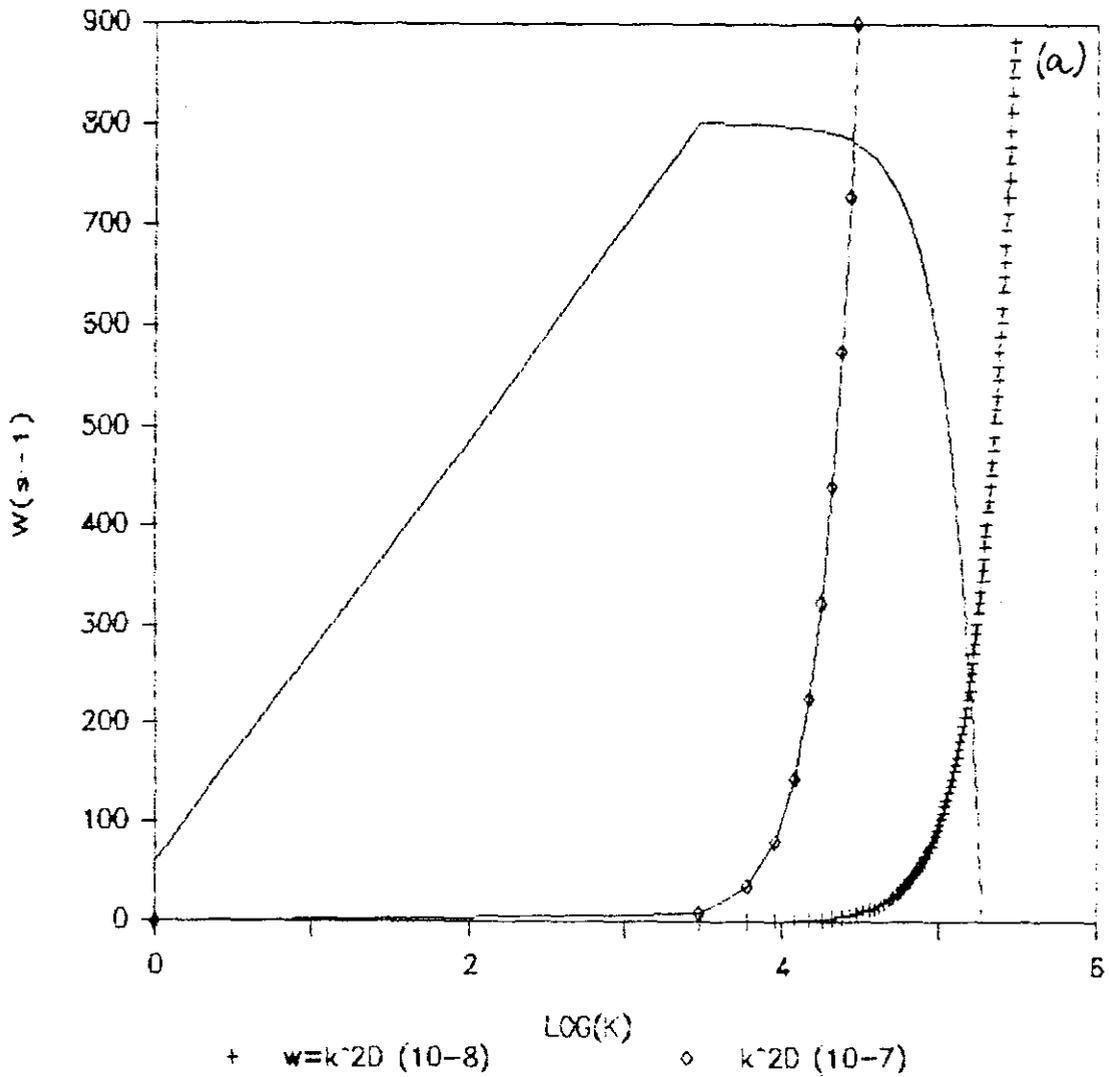


FIGURA 4.8: - Dependência da taxa de crescimento  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime lento (modos instáveis) com o número de onda  $k$ , mostrando também a curva  $w = k^2 D_y$ , para  $D_y = 10^{-7}$  e  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; a)  $\Delta\psi = 0 \text{ mV}$  e b)  $\Delta\psi = 100 \text{ mV}$ , c) detalhes da curva para  $0 \text{ mV}$ ,  $h = 68 \text{ A}$ .

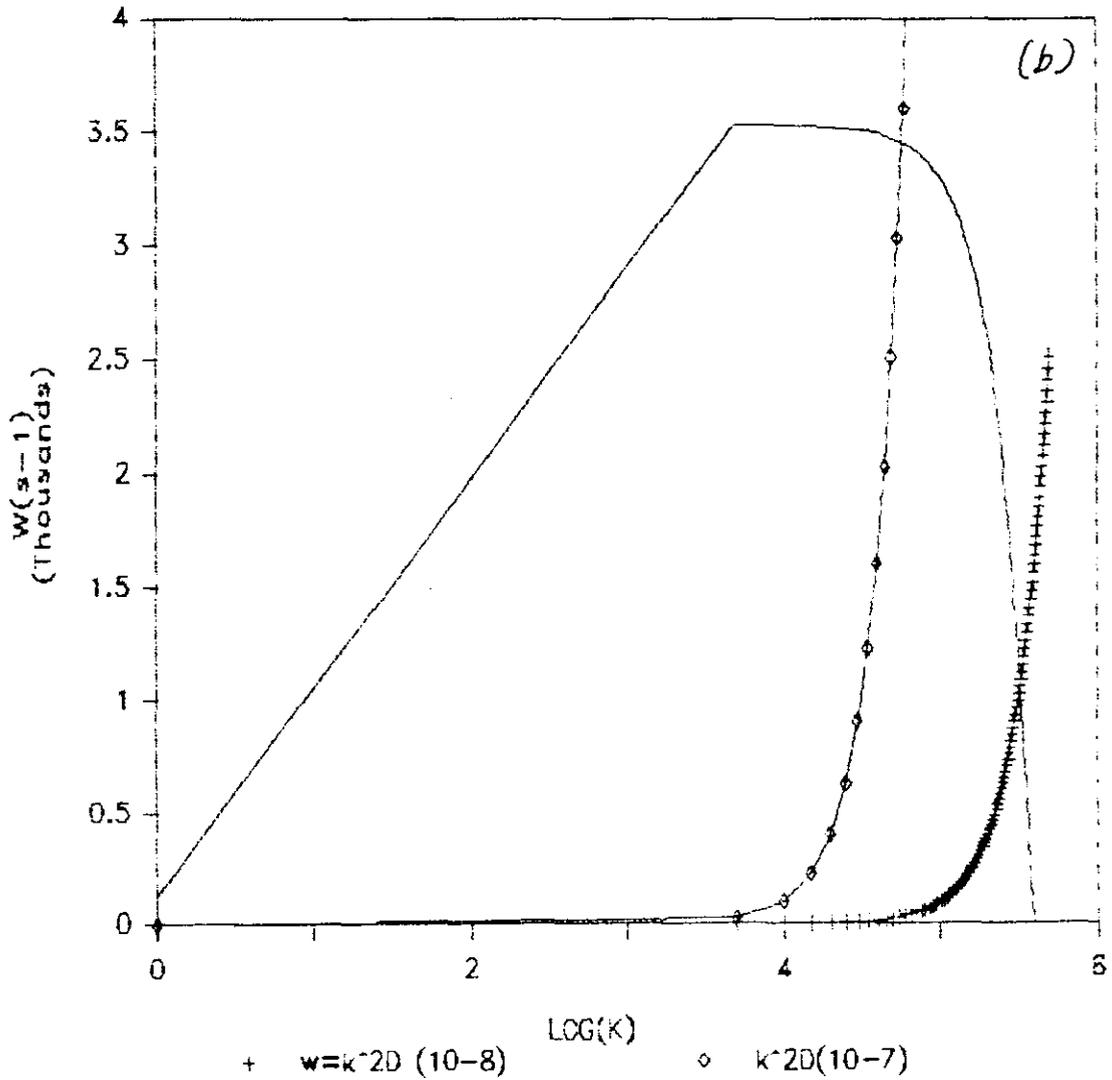
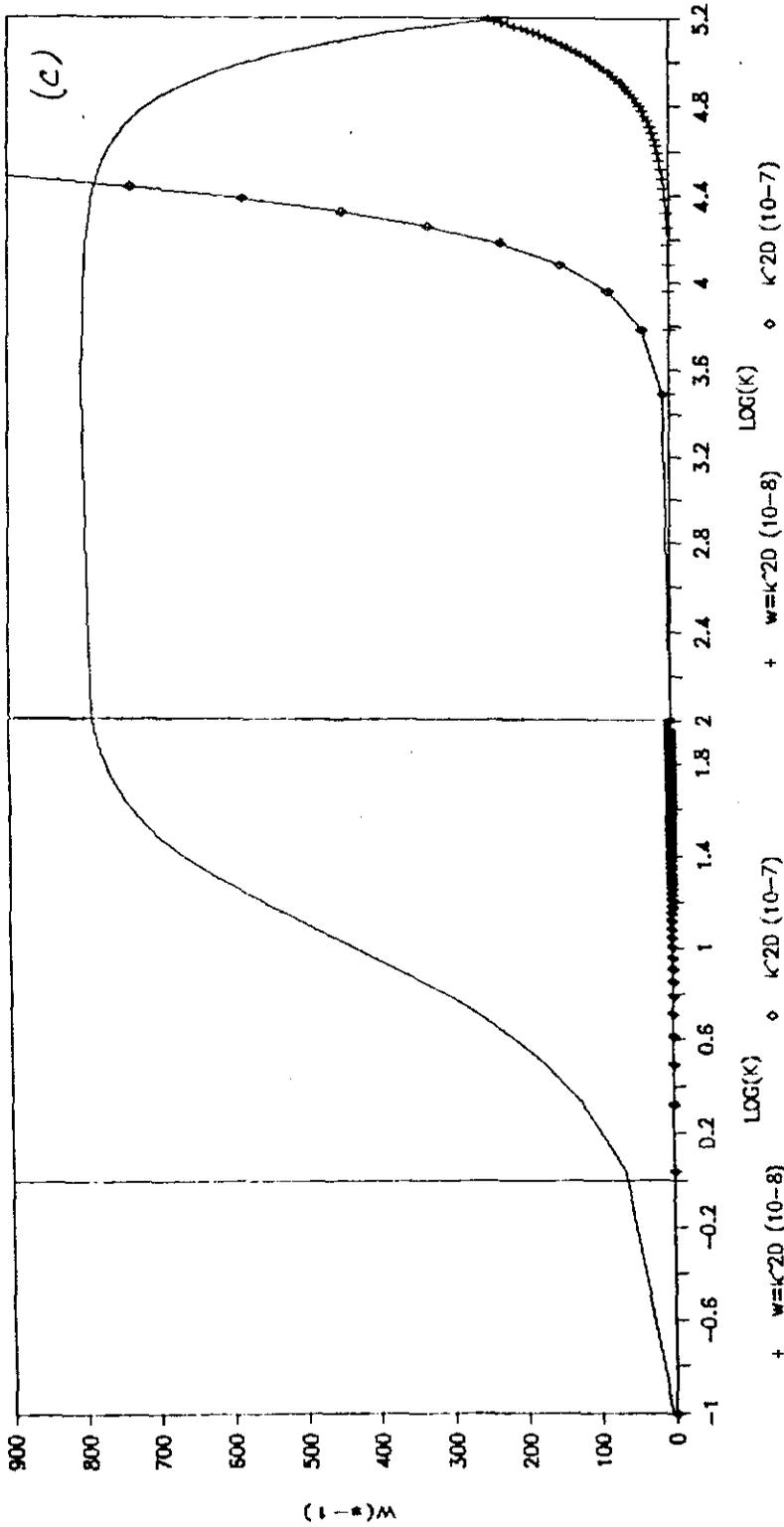


FIGURA 4.8 · Dependência da taxa de crescimento  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime lento (modos instáveis) com o número de onda  $k$ , mostrando também a curva  $w=k^2D_y$ , para  $D_y=10^{-7}$  e  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; a)  $\Delta\psi=0 \text{ mV}$  e b)  $\Delta\psi=100 \text{ mV}$ , c) detalhes da curva para  $0 \text{ mV}$ ,  $h=68 \text{ \AA}$ .



- FIGURA 4.8 Dependência da taxa de crescimento  $w(k)$  do modo "squeezing" no regime lento (modos instáveis) com o número de onda  $k$ , mostrando também a curva  $w = \kappa^2 D_\gamma$ , para  $D_\gamma = 10^{-7}$  e  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; a)  $\Delta\psi = 0 \text{ mV}$  e b)  $\Delta\psi = 100 \text{ mV}$ , c) detalhes da curva para  $0 \text{ mV}$ ,  $h = 68 \text{ \AA}$ .

$10^5 \text{ cm}^{-1}$ , e para 100 mV é da ordem de  $3.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . O regime lento, portanto, pode descrever adequadamente o comportamento dinâmico de filmes nestas circunstâncias.

#### 4.1.2.2 - FILME CARREGADO

No capítulo anterior foi evidenciado o efeito da presença de cargas nas interfaces sobre o comportamento dinâmico do filme. Ali pode-se observar que a influência das interações elétricas sobre os deslocamentos transversais e longitudinais e seu acoplamento são descritos por diferentes funções de  $k$  e  $h$ . Além disso, também as interações estéricas influenciam o deslocamento transversal, no presente caso, diferentemente num regime e noutro. Impõe-se, assim, investigar o efeito de cargas sobre a estabilidade.

Tal investigação já foi conduzida por Bisch [16], Gallez et alii [18] para o regime rápido de filmes coloridos, e será aqui estendida para os filmes pretos, com especial objetivo de analisar o efeito para o regime lento, visto que, além dos ions das camadas difusas nas fases externas, existem os lipídios carregados participando dos processos interfaciais já citados.

#### REGIME RÁPIDO

Neste regime, considerando-se a aproximação citada, obtém-se para  $\epsilon_{ef}$  a seguinte expressão

$$\begin{aligned} \epsilon_{ef} = & 2 \left[ \epsilon_s + A_{\beta} \beta^2 \eta N + \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{4\pi\chi_1} \right] + \frac{(kh)^2}{2} \left[ \bar{\Sigma}_s - \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{8\pi\chi_1} - \frac{A_{\beta} \beta^2 \eta_{s1}^0{}^2}{2} \right] - \frac{A}{2\pi h^2} \\ & + 2A_{\beta} \beta (\beta h)^2 \eta_{s1}^0{}^2 e^{-\beta h} - (kh) \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{8\pi\chi_1} \cdot \frac{k}{\chi_1} - 4A_{\beta} \beta \beta h \eta_{s1}^0 N e^{-\beta h} \end{aligned} \quad (4.27)$$

O critério de estabilidade, dado pela ineq.(4.2), de acordo com a equação acima pode também ser escrito como

$$\epsilon_{ef} = 2\bar{\epsilon}_s + (kh)^2 \bar{\Sigma}_s / 2 + \epsilon_F + \epsilon_c > 0 \quad (4.28)$$

onde

$$\bar{\epsilon}_s = \epsilon_s^0 + A_{\beta} \beta^2 \eta_{s1}^0 N + \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{4\pi\chi_1} \quad (4.28a)$$

$$\bar{\Sigma}_s = \Sigma_s^0 - \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{8\pi\chi_1} - A_{\beta} \beta^2 \eta_{s1}^0{}^2 / 2 \quad (4.28b)$$

$$\epsilon_F = - \frac{A}{2\pi h^2} + A_{\beta} \beta (\beta h)^2 \eta_{s1}^0{}^2 e^{-\beta h} \quad (4.28c)$$

$$\epsilon_c = - (kh) \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{8\pi\chi_1} \cdot \frac{k}{\chi_1} - 4 A_{\beta} \beta \beta h \eta_{s1}^0 N e^{-\beta h} \quad (4.28d)$$

A distinção fundamental entre estes resultados e os equivalentes anteriores (filme neutro), como esperado, reside no efeito das contribuições elétricas. Aqui, como também para os filmes coloridos [18], elas se manifestam na forma de contribuições independentes de

$h$  e constantes (função do campo elétrico nas interfaces e do comprimento de Debye). Pelas definições (4.28), vê-se que elas afetam a elasticidade e a tensão superficial, e ainda geram um termo de acoplamento que não existia no caso do filme neutro. Com relação à elasticidade, a contribuição expressa o efeito das forças elétricas agindo longitudinalmente sobre as cargas nas interfaces, enquanto que, com relação à tensão, expressa o efeito compressivo destas forças agindo normalmente sobre o filme. O acoplamento é o resultado da combinação destes dois efeitos.

A dependência de  $\epsilon_{ef}$  com  $h$  é devida apenas às interações de van der Waals e estéricas que são as mesmas obtidas para o filme neutro. Neste caso as forças elétricas são determinadas pela interação entre as cargas da camada elétrica difusa e as cargas interfaciais; o campo é nulo no interior do filme. Daí  $\epsilon_F$  no caso, eq. (4.28c), conter apenas as contribuições estéricas e de van der Waals. Pelos mesmos argumentos arrolados ali com respeito à ordem de grandeza das quantidades envolvidas ( $\bar{\epsilon}_s$ )  $\bar{\epsilon}_s$ ,  $C_T, \bar{C}_T$ ), verifica-se que o critério (4.2) é também obedecido.

O segundo critério de estabilidade, ineq. (4.3), se expressa por

$$\Sigma_T = \bar{\epsilon}_s - \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{8\pi\chi_1} + \frac{4A\beta}{k^2} \cdot \beta^3 (\eta_{s1}^0)^2 e^{-\beta h} - \frac{A}{\pi h^4 k^2} - \left[ \bar{\epsilon}_s + \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{4\pi\chi_1} \right]^{-1} \cdot \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{8\pi\chi_1} \cdot \frac{k}{\chi_1} \times$$

$$\left[ \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{8\pi\chi_1} \cdot \frac{k}{\chi_1} + \frac{4A\beta}{k} \cdot \beta^2 \eta_{s1}^0 N e^{-\beta h} \right] > 0. \quad (4.29)$$

O último termo de (4.29) corresponde ao produto entre os termos de acoplamento  $\bar{C}_T = \bar{C}_E$  e  $C_T = (C_E + C_\eta)$  dividido ainda pela elasticidade interfacial. No caso anterior (filme neutro), tal termo não aparecia devido à ausência do acoplamento elétrico. Aqui a ordem de grandeza deste termo pode ser estimada comparando-o aos segundo e terceiro termos da expressão, e levando-se em conta que  $\beta \gg k$  e  $k \ll \chi_1$ . Para uma elasticidade da ordem de  $10^2 \text{ dy.cm}^{-1}$ , ele é da ordem de cem vezes menor. Logo (4.29) pode ser escrita como

$$k^2 \bar{\Sigma}_s + \frac{2}{h^2} \epsilon_F \gg 0 \quad (4.30)$$

sendo  $\bar{\Sigma}_s$  e  $\epsilon_F$  dados por (4.28b e c)

A mesma análise procedida no caso do filme neutro (critério 4.15) pode ser feita aqui. A conclusão à qual se chega é que filmes com espessura menor que  $h_z = 65,2 \text{ \AA}$  são estáveis sempre, e aqueles com espessura maior que este valor são instáveis para comprimentos de onda tais que

$$k^{-1} \gg k_c^{-1} = \frac{h\sqrt{2}}{2} \left[ \bar{\Sigma}_s / \left[ \frac{A}{2\pi h^2} - 2A_\beta h^2 \beta^3 (\eta_{s_1}^0)^2 e^{-\beta h} \right] \right]^{1/2} \quad (4.31)$$

Convém observar que este caso então é equivalente ao do filme neutro cujo campo no interior do filme é nulo, isto é, para  $\Delta\psi=0$  com  $\bar{\Sigma}_s$  agora definida por (4.28b). Assim,  $w$  correspondendo aos modos estáveis é dada por (4.17) e (4.18), e aquela correspondendo

aos modos instáveis por (4.20)/(4.21), tomando-se ali  $\Delta\psi=0$ .  
Explicitamente, para os modos instáveis tem-se

$$\omega = - \frac{k^2 h^3}{6\mu_2} \left[ \frac{k^2 \bar{\epsilon}_s}{4} - \frac{A}{4\pi h^4} + A \beta^3 (\eta_{s1}^0)^2 e^{-\beta h} \right] \quad (4.32)$$

Para filmes de espessura muito grande o último termo (contribuição estérica) de (4.21) e (4.32) tende a zero, e se recupera por estes resultados aqueles obtidos por Gallez et alii [18] para filmes coloridos.

A inequação (4.29) pode ser usada para se investigar a influência da concentração eletrolítica na estabilidade de filmes de espessura maior que  $h_z$ , pois há uma relação entre o inverso do comprimento de Debye e aquela quantidade (eq.2.13).

#### REGIME LENTO

Para este regime,  $\epsilon_T = \bar{C}_T = C_T = 0$ . Logo o primeiro critério fornece a condição de estabilidade como

$$k^2 \bar{\epsilon}_s + \frac{2}{h^2} \epsilon_F > 0 \quad (4.33)$$

com  $\epsilon_F$  igualmente dada por (4.28c) e

$$\bar{\epsilon}_s = \epsilon_s - \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{8\pi\chi_1} + \frac{A \beta^2 \eta_{s1}^0 G E_{s1}^0 e^{-\beta h}}{2\pi\chi_1^2} \quad (4.34)$$

sendo G definido em (2.90d)

Essencialmente, a condição (4.33) distingue-se daquela do regime rápido, ineq.(4.22), pela definição de  $\bar{\Sigma}_s$  dada em (4.34). Neste caso, a tensão interfacial  $\Sigma_s^0$  é renormalizada por duas contribuições, uma de natureza puramente elétrica e outra de natureza híbrida, eletro-estérica, cuja origem está associada às forças estéricas agindo sobre o deslocamento transversal das interfaces. Ela é consequência do fato dos lipídios serem carregados, e, especificamente, ela decorre da relação existente, nesse regime, entre a variação do parâmetro de ordem interfacial e o potencial elétrico perturbado  $\psi_s^1$ . Ou seja, tem-se nesse regime que

$$\eta_s^1 = \Sigma_y \frac{\partial \eta}{\partial \Gamma_y^0} \cdot \frac{z_y \Gamma_y^0}{RT} \psi_s^1.$$

Para a situação particular de se ter apenas um tipo de componente lipídico no sistema ( $\nu=1$ ),  $\bar{\Sigma}_s$  torna-se

$$\bar{\Sigma}_s = \Sigma_s^0 - \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{8\pi\chi_1} - \frac{A \beta^2 \eta_{s1}^0}{2\pi\chi_1^2} \frac{\partial \eta}{\partial \Gamma} \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{RT} e^{-\beta h} \quad (4.35)$$

$$\text{pois } G = \frac{\partial \eta}{\partial \Gamma_y} \cdot \frac{z_y \Gamma_y}{RT} = \frac{\partial \eta}{\partial \Gamma_y} \cdot \frac{\sigma_{s1}^0}{RT} = - \frac{\partial \eta}{\partial \Gamma_y} \cdot \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0}{RT}.$$

Nesta situação, vê-se, a partir de (4.35), que essa parcela da contribuição estérica confere à tensão superficial um efeito semelhante a àquele provocado pelas interações puramente elétricas.

Isto é, ambas levam a uma diminuição da tensão em consequência das condições de contorno do campo elétrico. Entretanto, duas diferenças marcam a forma como essas interações influenciam a tensão. A eletro-estérica depende de  $h$ , e para um potencial elétrico constante, ela independe de  $\chi$  ( $E_{S_1}^0 = \chi_1 \psi_{S_1}^0$ ), e portanto da concentração eletrolítica das fases externas. A elétrica, por outro lado, independe de  $h$  e é função de  $\chi$ .

Embora não se disponha na literatura de dados claros que permitam calcular  $\frac{\partial \eta}{\partial T}$ , uma estimativa grosseira dessa parte da contribuição estérica pode ser feita a partir dos resultados de Grueen e Haydon [80], considerando-se uma densidade  $\Gamma$  da ordem de  $10^{-7} \text{ g.cm}^{-2}$ . Por exemplo, para um potencial de 25 mV e para uma espessura de  $40 \text{ \AA}$ , obtém-se um valor de  $3.10^{-3} \text{ dy.cm}^{-1}$  para essa contribuição. Já para uma espessura de  $62 \text{ \AA}$  ela decai para  $1.7.10^{-7} \text{ dy.cm}^{-1}$ . Tais valores comparados com a tensão  $\Sigma_S^0$  ou mesmo com a contribuição puramente elétrica, nas mesmas circunstâncias de potencial - que varia de 0,07 a a 0,42  $\text{ dy.cm}^{-1}$  para uma concentração entre  $2.10^{-2}$  a  $5.10^{-1} \text{ M}$  [18] - mostram que para o filme de lipídio a referida contribuição é de pouca importância.

O critério (4.33) reduz-se ao mesmo obtido para o regime rápido, pois a elasticidade do filme é a mesma, eq.(4.28c). Aplicam-se igualmente aqui todos os resultados concernentes à questão das condições de estabilidade do sistema.

Quanto aos filmes potencialmente instáveis, isto é, de espessura maior que  $65,2 \text{ \AA}$ , contudo,  $w$ , correspondendo aos modos instáveis é dada por

$$\omega = - \frac{k^2 n_{ef}^2}{2\Gamma_{ef}} + k \left[ \frac{k^2 n_{ef}^2}{4\Gamma_{ef}} - \frac{1}{\Gamma_{ef}} \left[ (kh)^2 \left[ \bar{Z}_s - \frac{\varepsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{8\pi\chi} \right] / 2 + \left[ 2A_\beta \beta^3 h^2 (\eta_{s1}^0)^2 e^{-\beta h} - \frac{A}{2\pi h^2} \right] \right] \right]^{1/2} \quad (4.36)$$

## 4.2 - MODO "STRETCHING"

### 4.2.1 - CRITÉRIOS GERAIS

A técnica empregada para solucionar a equação de dispersão do modo "stretching", eq. (3.94), conduziu à obtenção de dois conjuntos de raízes que caracterizam duas situações físicas diferentes:

- i)  $(kh) |\varepsilon_T| < |Z_T|$
- ii)  $(kh) |\varepsilon_T| \geq |Z_T|$ .

As raízes correspondentes ao caso i) são dadas pelas eqs. (3.115), (3.118) e (3.119).

A raiz (3.115), semelhante à equivalente para o modo "squeezing", eq. (3.54), real e sempre negativa, descreve modos aperiódicos sempre estáveis. A faixa de  $w$  definida por ela é contudo distinta daquela encontrada para aquele modo. Há uma razão entre elas da ordem de 16.

As duas raízes seguintes são fornecidas pela eq. (3.118). Embora seja esta equação ainda não-linear em razão da viscosidade

das fases externas, é possível verificar-se que a estabilidade de suas raízes depende de  $\Sigma_T$ . Para a situação limite de  $\mu_1 \rightarrow 0$ , obtém-se que

$$\omega = \pm \frac{[k^3 \Sigma_T]^{1/2}}{\rho_1} \quad (4.37)$$

O sinal de  $\Sigma_T$ , portanto, é quem determina a natureza dessas raízes. Se  $\Sigma_T < 0$ , a eq.(4.37) fornece duas raízes reais iguais e de sinais contrários. Consequentemente, para a raiz positiva tem-se um modo instável. Pela outra possibilidade,  $\Sigma_T > 0$ , obtém-se duas raízes complexas que correspondem a modos oscilatórios. A parte real destas raízes é zero. Esta circunstância caracteriza uma estabilidade marginal que define a transição entre modos estáveis e instáveis.

O critério que garante a estabilidade é portanto dado por

$$\Sigma_T > 0. \quad (4.38)$$

A última raiz deste caso, eq.(3.119), fornece diretamente o outro critério:

$$\frac{[\epsilon_T \Sigma_T - c_T \bar{c}_T]}{\Sigma_T} > 0 \quad (4.39)$$

Para o caso ii) as raízes são dadas pelas eqs. (3.115), (3.121)-(3.123). A raiz fornecida por (3.122) é sempre negativa, e

portanto corresponde a modos estáveis. Das outras raízes obtêm-se respectivamente os seguintes critérios

$$\epsilon_T > 0 \quad (4.40)$$

e

$$\frac{[\epsilon_T \Sigma_T - C_T \bar{C}_T]}{\epsilon_T} > 0. \quad (4.41)$$

Os dois conjuntos de critérios obtidos acima evidenciam que a estabilidade do sistema depende conjuntamente de  $\epsilon_T$  e  $\Sigma_T$ . No primeiro caso, tendo-se  $\Sigma_T > 0$ , a estabilidade ficará assegurada se  $\epsilon_T \Sigma_T - C_T \bar{C}_T > 0$ . Similarmente, no segundo caso, tendo-se  $\epsilon_T > 0$ , o sistema será estável se  $\epsilon_T \Sigma_T - C_T \bar{C}_T > 0$ . Se particularmente,  $C_T$  e  $\bar{C}_T$  forem desprezíveis face a  $\epsilon_T$  e/ou  $\Sigma_T$ , tem-se que os dois conjuntos se reduzem ao mesmo:  $\epsilon_T > 0$  e  $\Sigma_T > 0$ .

Tomando por base esses resultados, a seguir será analisada a estabilidade do sistema para os dois perfis de potencial elétrico considerados, à luz dos efeitos provocados pelas interações sobre estas grandezas.

#### 4.2.2 - INFLUÊNCIA DAS INTERAÇÕES SOBRE A ESTABILIDADE

##### 4.2.2.1 - FILME NEUTRO

Para o filme neutro o termo de acoplamento  $\bar{C}_T$  é zero no regime rápido, e o  $C_T$  é zero no regime lento. Consequentemente, tanto num

regime como no outro, o produto  $C_T \bar{C}_T$  é nulo. A estabilidade é então governada por  $\Sigma_T > 0$  e  $\epsilon_T > 0$ .

As contribuições a essas grandezas estão definidas pelas eq. (3.83)-(3.84) e (3.86)-(3.87).

Na aproximação considerada no início desse capítulo, isto é, no limite para  $(kh) \rightarrow 0$ , longos comprimentos de onda, o critério (4.38)/(4.41) estabelece que a estabilidade é dada para

$$\Sigma_T = \bar{E}_s - \frac{\epsilon_2 \Delta\psi^2}{8\pi h} - \frac{H}{8\pi h^2} + A \beta^2 h \eta_{s1}^{02} e^{-\beta h} > 0 \quad (4.42)$$

onde  $\bar{E}_s$  é a tensão superficial de uma interface entre uma fase aquosa e outra lipídica, e os demais termos correspondem respectivamente às contribuições devido às interações elétrica, de van der Waals e estéricas.

A figura 4.9 mostra a dependência de  $\Sigma_T - \bar{E}_s$  com  $h$  para dois valores de potencial elétrico  $\Delta\psi = 0$  mV e  $\Delta\psi = 100$  mV. Por este gráfico pode-se verificar que mesmo para uma tensão  $\bar{E}_s$  nula o modo é estável para valores de  $h < h_z$ , sendo  $h_z$  o zero da função. Para  $\Delta\psi = 0$  mV,  $h_z = 58,6 \text{ \AA}$ , e para  $100$  mV  $h_z = 54,8 \text{ \AA}$ . Verifica-se ainda que o modo "stretching" pode ser estabilizado para todo o domínio de  $h$  para valores muito baixos de  $\bar{E}_s$ . Tais valores de  $\bar{E}_s$  são determinados pelo mínimo de cada curva mostrada. Encontram-se, por exemplo, para  $0$  mV e  $100$  mV, respectivamente as tensões de  $\bar{E}_s = 3 \cdot 10^{-3} \text{ dy cm}^{-1}$  e  $\bar{E}_s = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ dy cm}^{-1}$ . Assim, um filme de dada tensão  $\bar{E}_s$ , quando submetido a campos elétricos crescentes, torna-se

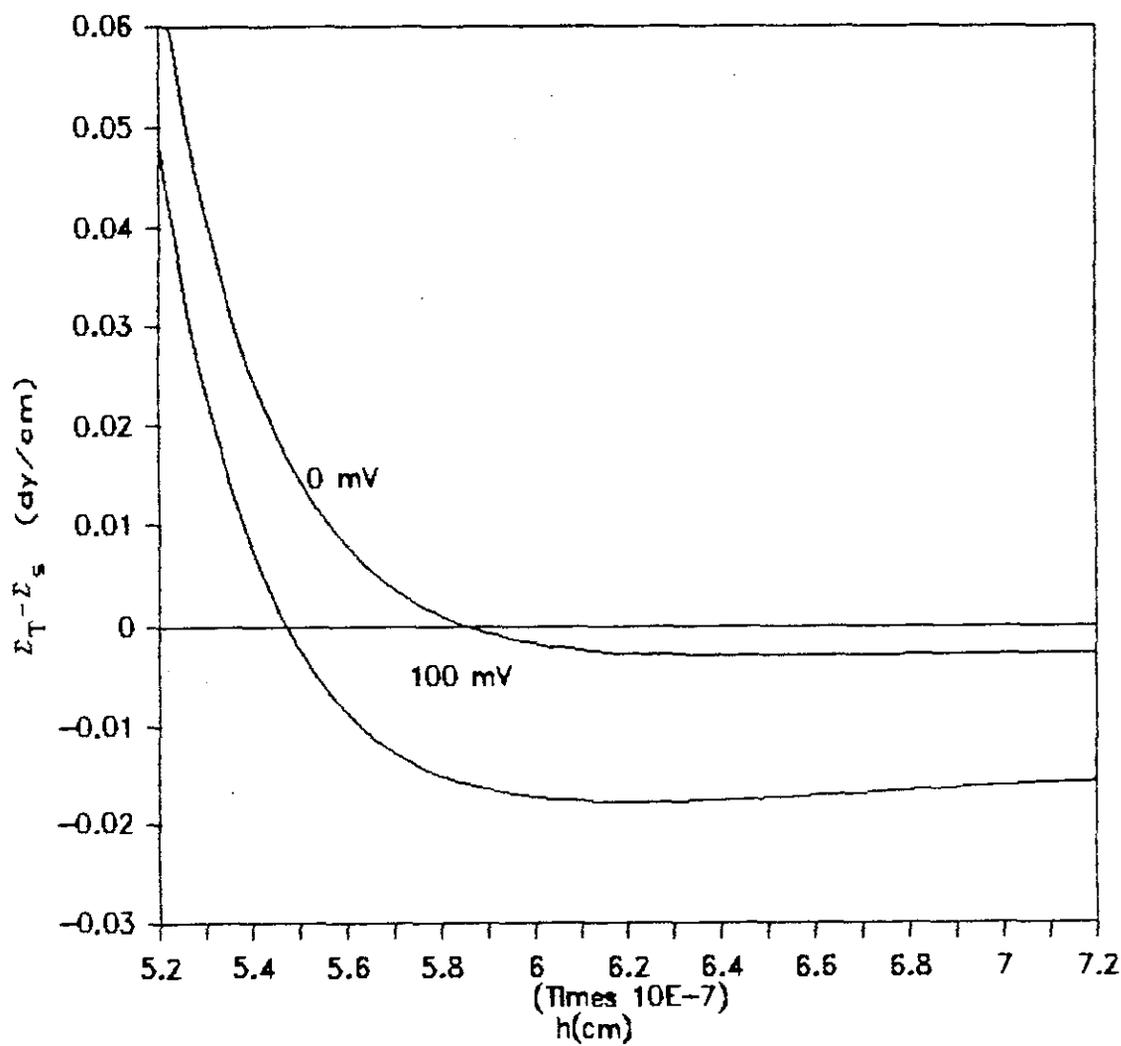


FIGURA 4.9 - Dependência de  $\bar{E}_T - \bar{E}_s$  com a espessura, para dois valores de potencial elétrico 0 mV e 100 mV

instável a partir de um certo valor do campo. Em consequência disso, torna-se possível definir um domínio de estabilidade do modo em função do potencial elétrico aplicado e da tensão  $\bar{\epsilon}_s$ . A figura 4.10 mostra tal domínio.

Por outro lado, a elasticidade  $\epsilon_T$  é zero no regime lento. E no rápido ela é dada por

$$\epsilon_T = \epsilon_s^0 + A \beta \eta_{s1}^0 N = \bar{\epsilon}_s$$

que é constante e positiva. O critério (4.39)/(4.40) é portanto observado.

Diante disso, pode-se concluir que a condição de estabilidade do modo "stretching" é dada unicamente pela inequação (4.42), independente do regime e do caso i) ou ii) que se esteja considerando.

A condição (4.42) demonstra que a estabilidade do filme depende do sinal da tensão superficial do filme  $\epsilon_F = 2\epsilon_T$  [18], sendo  $\epsilon_T$  a tensão de uma interface renormalizada pelas contribuições das 3 interações: a elétrica e a de van der Waals produzindo efeitos desestabilizantes pelo decréscimo das respectivas energias livres, e a estérica agindo na direção da estabilidade pelo aumento da energia livre do sistema, provocada pela superposição das cadeias das moléculas de lipídios. Do ponto de vista conceitual, entende-se facilmente esta dependência da estabilidade com o sinal da tensão superficial a partir do que esta grandeza representa: a resistência

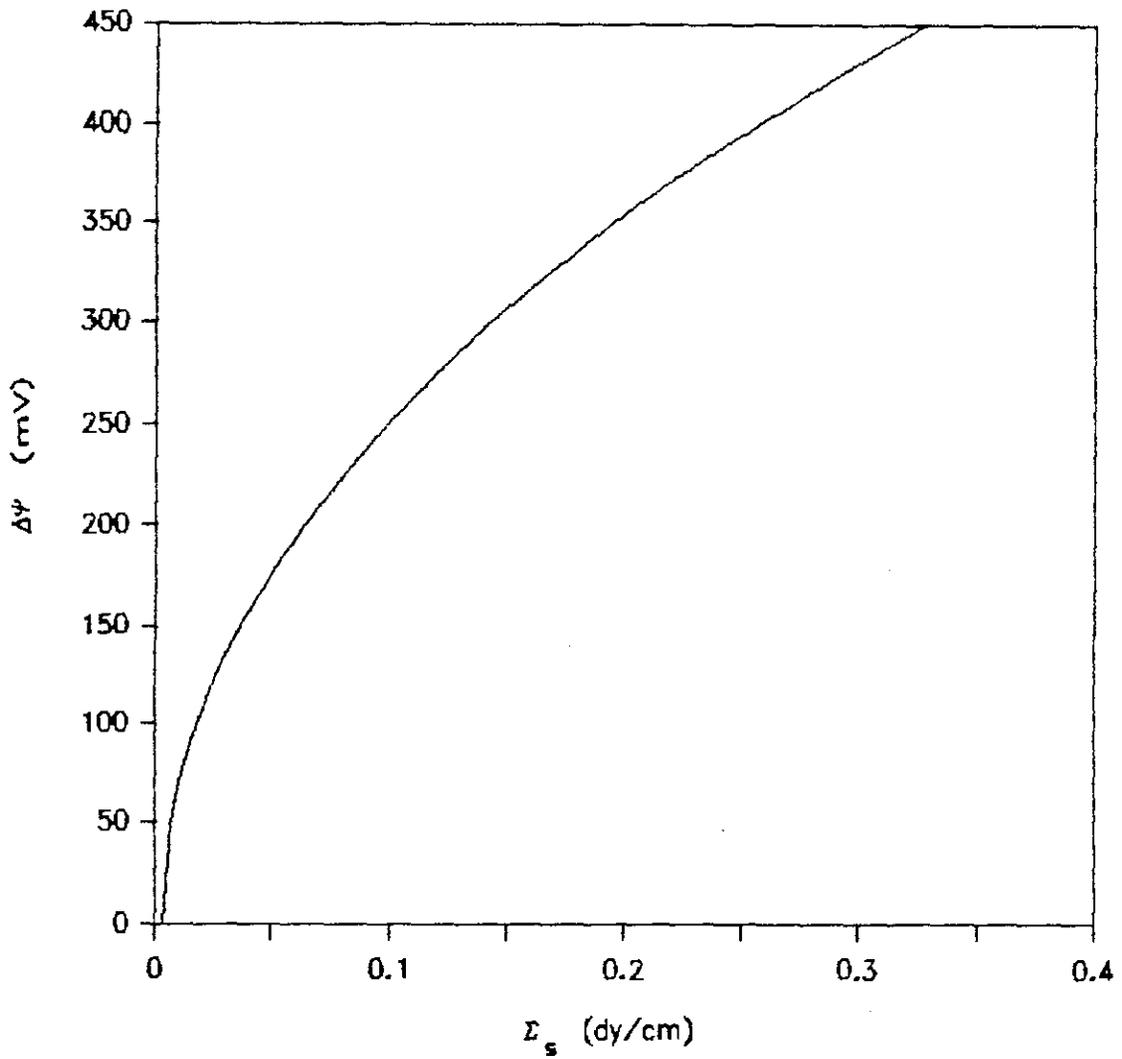


FIGURA 4.10 - Dominio de estabilidade do modo "stretching" em função do potencial elétrico e da tensão de uma interface

mecânica que o sistema oferece a uma solicitação de arqueamento (ou encurvamento). Assim, enquanto a tensão se mantém positiva, a configuração planar é estável frente a uma perturbação que tende a dobrar o filme como um todo (sem alteração da espessura), e, ao contrário, quando ela passa a negativa, a configuração planar fica instável pois o filme tende a dobrar-se.

Para o caso i),  $(kh)|\epsilon_T| < |\mathcal{E}_T|$ , os modos estáveis serão detetados para  $w$  dado por (no limite  $\mu_1 \rightarrow 0$ )

$$w = \frac{k}{\sqrt{\rho_1}} \left[ k(-\bar{\mathcal{E}}_s + \frac{\epsilon_2 \Delta \psi^2}{8\pi h} + \frac{H}{8\pi h^2} - A_\beta \beta^2 h \eta_{s_1}^2 e^{-\beta h}) \right]^{1/2}. \quad (4.43)$$

e os modos instáveis pela mesma raiz dada acima tomada com o sinal menos.

Para o outro caso,  $(kh)|\epsilon_T| \geq |\mathcal{E}_T|$ , tem-se modos estáveis para

$$w = \frac{k}{2\mu_1} \left[ \bar{\mathcal{E}}_s - \frac{\epsilon_2 \Delta \psi^2}{8\pi h} - \frac{H}{8\pi h^2} + A_\beta \beta^2 h \eta_{s_1}^2 e^{-\beta h} \right] \quad (4.44)$$

com  $h < h_z$ , e os instáveis para a mesma raiz e com  $h > h_z$ .

Considerando-se os valores experimentais que caracterizam os parâmetros do filme de lipídios, quais sejam, uma elasticidade superficial da ordem de  $10^2 \text{ dy cm}^{-1}$  e uma tensão superficial da ordem de  $1 \text{ dy cm}^{-1}$  [18], verifica-se que o sistema do filme enquadra-se no caso i), correspondente à situação  $(kh)|\epsilon_T| < |\mathcal{E}_T|$ ,

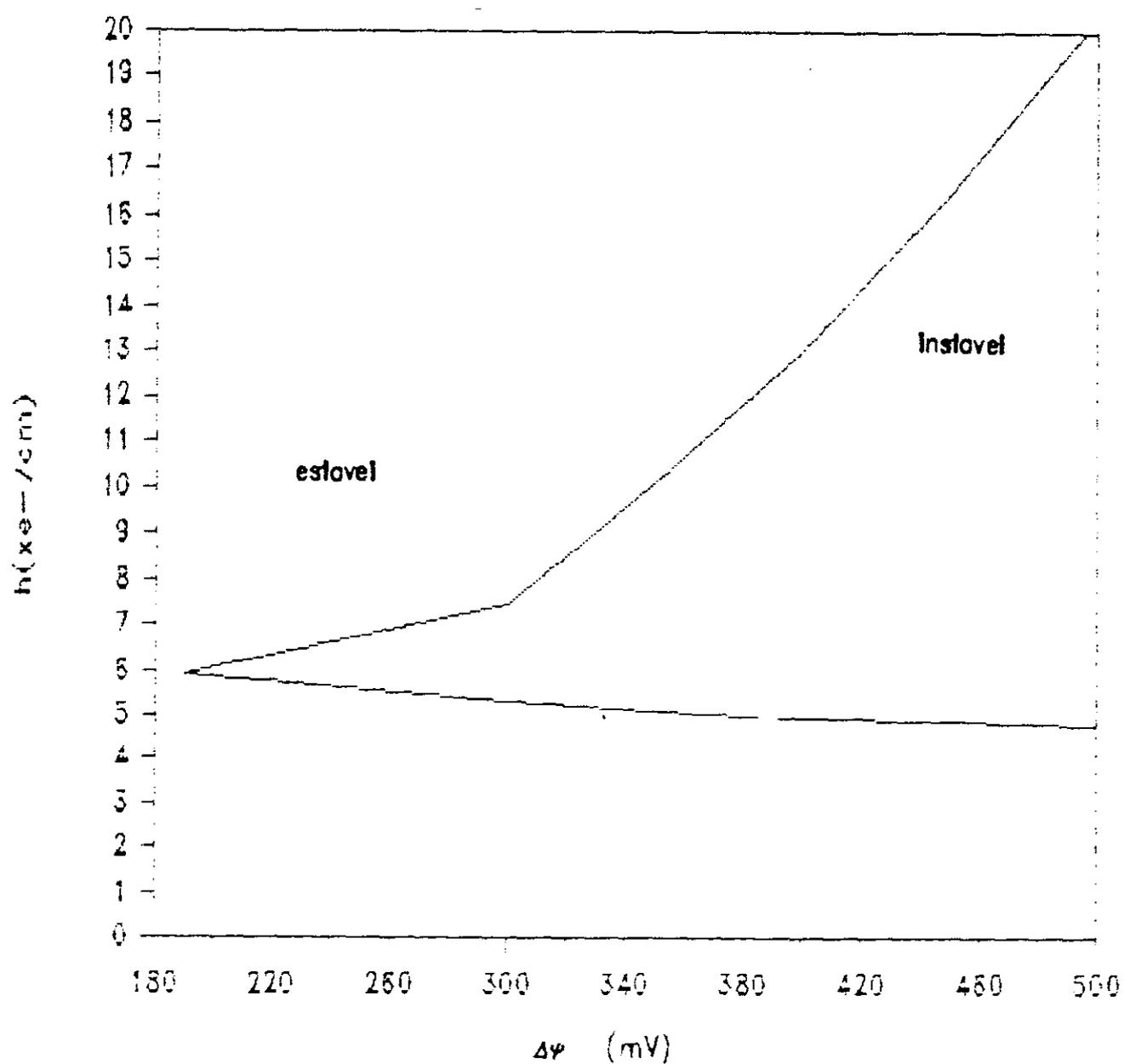


FIGURA 4.11 - Domínio de estabilidade do modo "stretching"

desde que  $(kh) \ll 10^{-2}$ .

Para uma tensão superficial de  $0.5 \text{ dy cm}^{-1}$ , obtém-se para o domínio de estabilidade do modo "stretching" o mostrado na figura 4.11.

#### 4.2.2.2 - FILME CARREGADO

Para o filme carregado os dois termos de acoplamento  $C_T$  e  $\bar{C}_T$  são diferentes de zero no regime rápido. A estabilidade do sistema deve, portanto, ser pesquisada a partir dos critérios expressos pelas inequações (4.37) e (4.38).

No limite  $kh \ll 1$  (longos comprimentos de onda), calculando-se as contribuições elétricas e estéricas pelas equações (3.87) e (3.94), obtém-se que o critério (4.37),  $\Sigma_T > 0$ , corresponde a

$$\Sigma_T = \bar{\Sigma}_s - \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{8\pi\chi_1} - \frac{H}{8\pi h^2} + A_\beta \beta^2 h \eta_{s1}^0{}^2 e^{-\beta h} > 0. \quad (4.44)$$

As contribuições estéricas e de van der Waals são as mesmas obtidas para o filme neutro, e a contribuição elétrica é independente de  $h$ , sendo função apenas do valor do campo elétrico sobre a interface no meio aquoso, e da concentração eletrolítica destas fases. O efeito que esta interação produz sobre a tensão interfacial é o mesmo detectado para o modo "squeezing" (filme carregado), e representa a energia livre acrescida ao sistema em face da formação da camada elétrica difusa nas adjacências das

cargas superficiais. Em razão deste fato, para uma dada concentração eletrolítica, a estabilidade do filme é governada pela competição entre apenas as forças de van der Waals e estéricas, cujo efeito global equivale ao exibido pela curva de potencial zero da figura 4.9. Assim, considerando-se que a tensão superficial para o filme é da ordem de  $1 \text{ dy.cm}^{-1}$ , verifica-se que a condição (4.44) é obedecida em todo o domínio de  $h$ , mesmo que se tenha nas fases externas altas concentrações eletrolíticas que contribuissem com valores significativos para o abaixamento da tensão  $\bar{\Sigma}_s$ . Por exemplo, para uma concentração de  $5 \times 10^{-1} \text{ M}$ , a contribuição elétrica a um potencial constante de 25 mV, é da ordem de  $0.4 \text{ dy cm}^{-1}$  [18]. Logo,  $\bar{\Sigma}_s - \Sigma_E \approx 0,6 \text{ dy cm}^{-1}$ , o que é ainda bem maior que  $0,03 \text{ dy cm}^{-1}$ , valor necessário mínimo para estabilizar o sistema para todo  $h$ .

O termo de acoplamento  $C_T$  compreende uma parte elétrica e outra estérica, enquanto que o outro,  $\bar{C}_T$ , só contém a contribuição elétrica que é a mesma de  $C_T$ . No limite  $kh \ll 1$ , pelas eqs. (3.89) e (3.96), esses termos se escrevem:

$$C_T = C_E + C_\eta = - \frac{\epsilon_1 E_0^2}{8\pi\chi_1} \cdot \frac{k}{\chi_1} - A_\beta \beta^2 h \eta_{s_1}^0 \text{Ne}^{-\beta h} \cdot \frac{k}{\beta} \quad (4.45a)$$

e

$$\bar{C}_T = C_E = - \frac{\epsilon_1 E_0^2}{8\pi\chi_1} \cdot \frac{k}{\chi_1} \quad (4.45b)$$

Cada uma dessas contribuições comparada com as correspondentes

contidas em  $\Sigma_T$  é menor uma ordem de grandeza, pois  $k/\chi \ll 1$  e  $k/\beta \ll 1$ . O critério (4.38) então é obedecido porque  $\epsilon_T \cdot \Sigma_T \approx 10^2 \Sigma_T$  e tem-se  $\epsilon_T \Sigma_T > 0$  em vista do resultado anterior, ineq. (4.44).

No regime lento, tanto  $\epsilon_T$  como um termo de acoplamento,  $C_T$ , são nulos. A estabilidade então é dada pelo critério  $\Sigma_T > 0$ . Para este caso, as contribuições elétricas e estéricas são dadas pelas expressões (3.98) e (3.99), as quais, no limite  $kh \ll 1$  e na condição de que  $4\pi Z \ll \epsilon_1 \chi_1 m_1$ , onde  $Z$  é dado por (2.90b), reduzem-se respectivamente a:

$$\Sigma_E = - \frac{\epsilon_1 E_{s1}^0{}^2}{8\pi\chi_1} \quad (4.46a)$$

$$\Sigma_\eta = A \beta^2 h \eta_{s1}^0 e^{-\beta h} \left[ \eta + \frac{GE_{s1}^0}{2\pi\chi} \cdot \frac{k}{\chi_1} \cdot \frac{k}{\beta} \right] \quad (4.46b)$$

sendo  $G = \frac{\partial \eta}{\partial \Gamma_y^0} \cdot \frac{z_y \Gamma_y^0}{RT}$ .

Como obtido também para o modo "squeezing" no caso equivalente, filme carregado regime lento, a interação estérica provoca sobre a tensão interfacial  $\Sigma_T$  um efeito adicional expresso pelo segundo termo no parêntese de (4.46b), decorrente do fato dos lípidios serem carregados. Como visto anteriormente, nesta situação o parâmetro de ordem interfacial depende do potencial elétrico.

Para um filme de apenas um componente lipídico ( $\gamma=1$ ), essa parcela da contribuição estérica pode ser estimada. Tendo em vista

que  $z_{\gamma} r_{\gamma}^0 = c_{s_1}^0 = \frac{\epsilon E_s^0}{4\pi}$ , e G reduz-se a  $\frac{\partial \eta}{\partial r_{\gamma}^0} \cdot \frac{\epsilon_1 E_{s_1}^0}{4\pi RT}$ , usando-se a mesma estimativa para  $\frac{\partial \eta}{\partial r_{\gamma}^0}$ , obtém-se que  $\frac{\partial \eta}{\partial r_{\gamma}^0} \cdot \frac{\epsilon E_s}{8\pi \chi RT} \approx 10^{-5}$  para um potencial de 25 mV e  $\chi_1 \approx 0,3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ . Como  $0 < \eta \leq 1$  e  $(k/\chi_1), (k/\beta) \ll 1$ , tem-se que

$$\Sigma_{\eta} \approx A \beta^2 h \eta_{s_1}^0{}^2 e^{-\beta h}.$$

Em consequência, a estabilidade neste regime é governada pela mesma condição (4.44).

## CAPÍTULO V

## ANÁLISE NÃO-LINEAR

No estudo da dinâmica e estabilidade de filmes líquidos, a análise linear tem uma aplicação limitada [89],[90],[91].

Em primeiro lugar, a análise linear é válida apenas em situações onde as perturbações sobre o sistema têm amplitudes muito pequenas quando comparadas com a espessura média do filme. Uma consequência desta restrição é que ela não é capaz de permanecer descrevendo por muito tempo o comportamento do filme após a instalação de uma perturbação que se amplifica (instabilidade). Por conseguinte, ela não é apta a predizer com certeza se a ruptura ocorre ou quando ocorre.

Em segundo lugar, a análise linear é limitada porque ela não tem nenhum controle dos efeitos que as não-linearidades das equações hidrodinâmicas provocam no movimento do sistema. Inerente à própria estratégia da técnica, ela considera estas equações aproximadas, contendo somente termos lineares.

E, finalmente, com a análise linear só é possível discutir a estabilidade da configuração planar do filme, o que implica em que o sistema analisado esteja num estado inicial muito próximo do estado plano.

Estudos realizados com filmes líquidos finos mostraram uma discrepância entre o tempo de ruptura computado em modelos

não-lineares e aquele previsto pela teoria linear [89],[90],[91],[92],[93]. Particularmente, simulações numéricas num modelo não-linear [89],[90] demonstraram que as não-linearidades das equações influenciam o processo de estreitamento do filme, acelerando-o; o tempo não-linear é reduzido de uma ordem de grandeza em comparação com o linear. Este mesmo resultado foi observado experimentalmente no estudo sobre colapso de espumas [94], onde os autores atribuíram a discrepância ao fato de que, experimentalmente, as perturbações que são dominantes sobre o sistema são perturbações finitas de ordem mecânica. Além disso, os trabalhos de Sharma e Ruckenstein [92],[93] permitiram mostrar claramente que, comparativamente a uma análise não-linear, a análise linear, no cálculo do tempo de rutura, superestima a influência estabilizante da tensão superficial das interfaces, enquanto subestima o efeito desestabilizante das forças de dispersão intermoleculares (forças de van der Waals).

A proposta deste capítulo é elaborar uma incursão preliminar na investigação dos efeitos das não-linearidades das equações hidrodinâmicas sobre a estabilidade dos filmes de lipídios. Como tal, esta incursão se concentrará na análise particular de um dos casos estudados anteriormente: o filme neutro submetido a uma diferença de potencial nula, e vibrando no modo "squeezing".

O modo "squeezing" corresponde à uma vibração simétrica do sistema onde a espessura  $h$  varia ao longo do filme. O ponto onde  $h$  é mínimo então seria esperado como um ponto no qual, provavelmente, aí, a rutura seria primeiramente favorecida. Esta idéia, como será

visto no decorrer do capítulo, possibilita uma solução analítica do problema [93] que, embora particular, fornece elementos para uma análise mais detalhada e qualitativa que aquela que oferece uma simples solução numérica - a complexidade dos modelos não-lineares, via de regra, exige tratamentos numéricos para a solução do problema.

### 5.1 - O MODELO

O modelo considerado será aquele descrito no capítulo I com as fases externas constituídas pelo mesmo meio aquoso. Logo um filme simétrico, caracterizado por uma densidade  $\rho$  e uma viscosidade  $\mu$  entre duas fases eletrolíticas de densidade  $\rho'$  e viscosidade  $\mu'$ .

As interfaces  $S_1$  e  $S_2$  são consideradas como fases a duas dimensões ( $x$  e  $y$ ), não viscosas e apresentando uma tensão superficial  $\Sigma$ . Em qualquer instante  $t$  elas são localizadas no eixo  $z$  pelas funções  $zh(x,t)/2$ . A partir das interfaces as fases externas são infinitas nesta direção.

Ao contrário do que foi adotado na análise linear, a configuração inicial do filme, a partir do qual se supõe que o limiar de estabilidade se estabelece, será aquela do modo squeezing, onde as interfaces apresentam vibrações simétricas. Esta configuração será chamada de estado base e é descrita pela função  $H_0(x)$ , caracterizando-o como um estado estacionário. Neste estado a espessura média do filme é  $h_0$ , e o comprimento de onda da vibração é muito maior que esta espessura.

Estando no estado base, no instante  $t = 0$  o filme é submetido a uma perturbação que o coloca, neste instante, na configuração inicial  $h(x, 0)$ , cuja amplitude, medida em relação à configuração planar, é  $\Delta h_0$ . A partir daí, deseja-se determinar a evolução temporal da configuração inicial.

As duas situações referidas acima estão esquematizadas na figura (5.1), e o problema pode ser sinteticamente formulado como se segue.

Num tempo  $t$  qualquer, quais são as funções  $\pm h(x, t)/2$  que localizam as interfaces do filme, se, no instante  $t=0$ , quando foi submetido à perturbação, as interfaces eram localizadas por  $\pm h(x, 0)/2$  e, antes da perturbação, o filme se encontrava no estado base  $H_0(x)$ ?

Este modelo de análise foi proposto por Sharma e Ruckenstein para estudar os efeitos não-lineares sobre a estabilidade de filmes de sabão [92],[93], e será o mesmo utilizado aqui. Os detalhes do formalismo serão apresentados e discutidos no transcorrer do capítulo, na medida em que se insiram no contexto das próximas seções.

O problema será analisado nas dimensões  $x$  e  $z$ , conforme mostrado na figura 5.1.

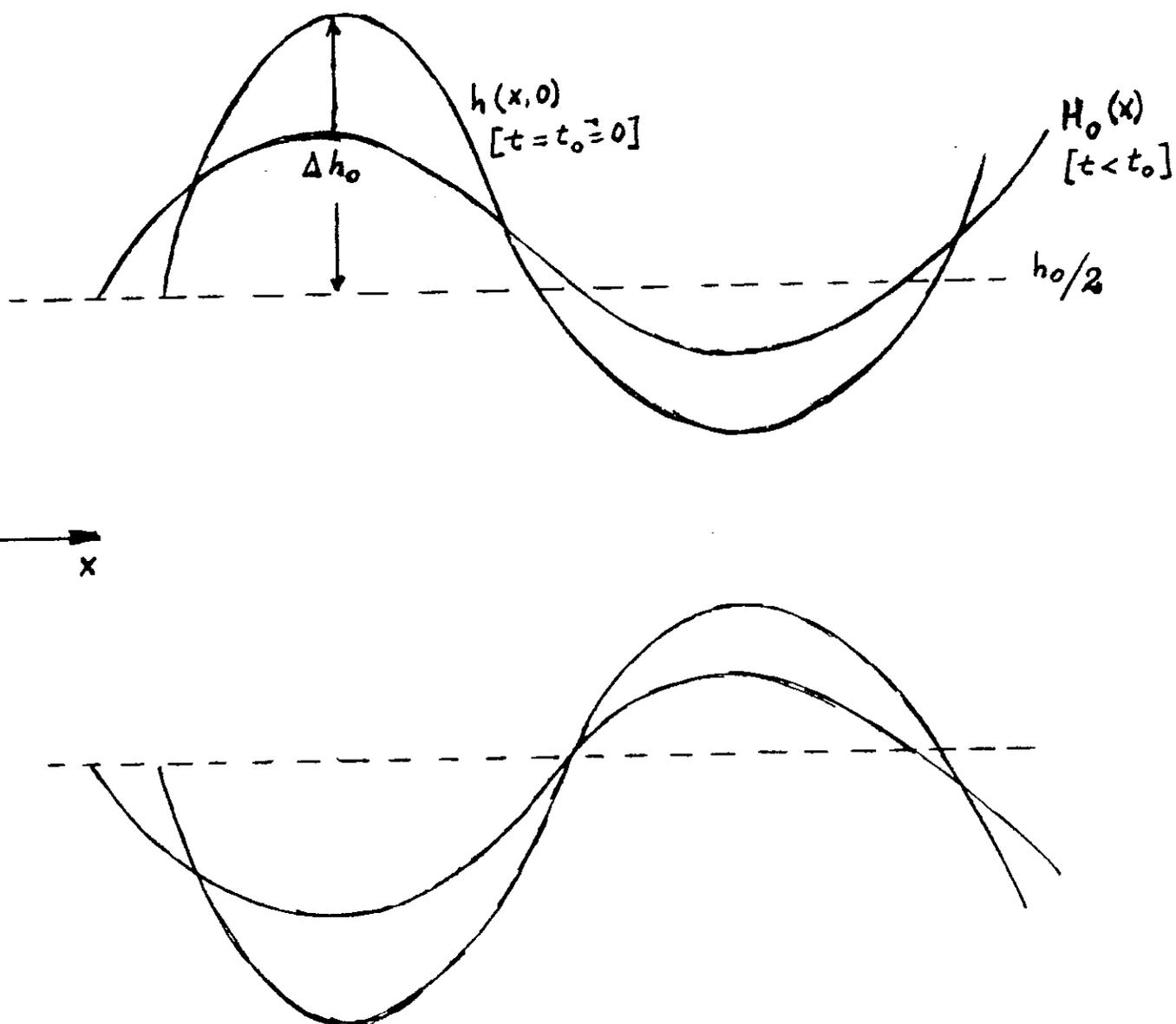


FIGURA 5.1 - Amplitudes nas interfaces do filme no estado estacionário  $H_0(x)$ , antes de ser perturbado, e no instante que a perturbação se estabelece ( $t_0=0$ )

## 5.2 - A HIDRODINÂMICA E AS CONDIÇÕES DE CONTORNO

### 5.2.1 - AS EQUAÇÕES GERAIS

A hidrodinâmica do sistema é, da mesma forma, descrita pela equação de Navier-Stokes, eq.(1.5) e pela equação da continuidade, eq.(1.6). Na equação de Navier-Stokes serão consideradas como forças volumétricas as devidas às interações de van der Waals e as estéricas, definidas, respectivamente, através do potencial de van der Waals, eq.(1.2) e do tensor estérico dado pela eq.(1.4).

Igualmente, a densidade de parâmetro de ordem  $\eta$  satisfaz à eq.(1.15).

O campo de velocidades está definido pelo vetor

$$\vec{V} = u\vec{i} + v\vec{k}$$

no interior do filme, e por

$$\vec{V}' = u'\vec{i} + v'\vec{k}$$

nas fases externas.

Em relação ao eixo  $x$ , a posição das interfaces num instante  $t$  qualquer é dado por

$$z = \pm h(x, t) / 2 \quad (5.1)$$

Consequentemente, a sua evolução temporal é governada pela

equação

$$\frac{dz}{dt} = v = h_t/2 + uh_x/2 \quad (5.2)$$

onde os subíndices  $x$  e  $t$  denotam as derivadas da função com respeito a estas variáveis. A equação (5.2) corresponde então à condição cinemática nas interfaces, vigorando pois como uma primeira condição de contorno do problema.

As equações para o campo de velocidade, a de Navier-Stokes e aquela para o parâmetro de ordem são ainda complementadas por outras condições de contorno.

O campo de velocidades deve satisfazer à condição de continuidade nas interfaces, (1.22), e ainda à condição do modo "squeezing", dada por

$$u(-h/2) = u(h/2) \quad (5.3)$$

$$v(-h/2) = -v(h/2). \quad (5.4)$$

O momentum satisfaz à equação de balanço definida no capítulo I pela eq. (1.25). Considerando-se que as interfaces são não-viscosas, uma componente  $i$  desta equação se escreve [84]

$$\Gamma_T \frac{dv^i}{dt} = \llbracket (P^{ij} + \Pi^{ij}) n_j \rrbracket + t_\alpha^i a^{\alpha\beta} \Sigma_{,\beta} + n^i 2H\epsilon \quad (5.5)$$

onde  $H$  é a curvatura média da interface, definida por

$$2H = a^{\alpha\beta} t_{,\alpha}^i t_{,\beta}^i \quad (5.6)$$

A massa de surfactantes nas interfaces satisfaz à equação de balanço

$$\frac{d\Gamma_T}{dt} + \Gamma_T^{\alpha}{}_{,\alpha} + \frac{\Gamma_T^2}{2a} = \mathfrak{D}_s a^{\alpha\beta} \Gamma_{T,\alpha\beta} \quad (5.7)$$

onde  $\mathfrak{D}_s$  é o coeficiente de difusão superficial dos lipídios.

A densidade de parâmetro de ordem  $\eta$  satisfaz também à condição de contorno (1.32).

Finalmente, está se considerando que, em pontos bem distantes das interfaces, nas fases externas, as perturbações se anulam. Tem-se assim, a condição suplementar para o campo de velocidades

$$u'(\pm Z_\infty) = 0 \quad (5.8)$$

$$u'_z(\pm Z_\infty) = 0 \quad (5.8a)$$

$$v'(\pm Z_\infty) = 0. \quad (5.9)$$

$$v'_z(\pm Z_\infty) = 0 \quad (5.9a)$$

onde  $Z_\infty(x,t)$  são as funções designando tais pontos, e  $Z_\infty(x,t) \gg h(x,t)/2$

### 5.2.2 - AS EQUAÇÕES ADIMENSIONALIZADAS

A fim de examinar o tratamento analítico do conjunto de

equações que governam o problema, nas equações citadas no item anterior, as grandezas de comprimento e tempo serão inicialmente transformadas através da escala

$$\tilde{x} = x/h_0, \quad \tilde{z} = z/h_0, \quad \tilde{t} = vt/h_0 \quad (5.10)$$

onde  $h_0$  é a espessura média do filme e  $\nu$  sua viscosidade cinemática ( $\nu = \mu/\rho$ ).

O problema passa a ser governado pelo conjunto de equações adimensionalizadas dado a seguir.

Para a equação de Navier-Stokes tem-se:

nas fases externas

$$\tilde{u}'_{\tilde{t}} + \tilde{u}'\tilde{u}'_{\tilde{x}} + \tilde{v}'\tilde{u}'_{\tilde{z}} = r^{-1}(\tilde{u}'_{\tilde{x}\tilde{x}} + \tilde{u}'_{\tilde{z}\tilde{z}}) - \tilde{p}'_{\tilde{x}} - \tilde{W}'_{\tilde{x}} \quad (5.11)$$

$$\tilde{v}'_{\tilde{t}} + \tilde{u}'\tilde{v}'_{\tilde{x}} + \tilde{v}'\tilde{v}'_{\tilde{z}} = r^{-1}(\tilde{v}'_{\tilde{x}\tilde{x}} + \tilde{v}'_{\tilde{z}\tilde{z}}) - \tilde{p}'_{\tilde{z}} - \tilde{W}'_{\tilde{z}} \quad (5.12)$$

onde  $r = \nu'/\nu$ ,  $\tilde{p}' = h_0^2 p'/\nu^2 \rho$  e  $\tilde{W}' = h_0^2 W'/\nu^2$ ;

no interior do filme:

$$\tilde{u}_{\tilde{t}} + \tilde{u}\tilde{u}_{\tilde{x}} + \tilde{v}\tilde{u}_{\tilde{z}} = \tilde{u}_{\tilde{x}\tilde{x}} + \tilde{u}_{\tilde{z}\tilde{z}} + \tilde{\phi}_{\tilde{x}} - \tilde{p}_{\tilde{x}} - \tilde{W}_{\tilde{x}} \quad (5.13)$$

$$\tilde{v}_{\tilde{t}} + \tilde{u}\tilde{v}_{\tilde{x}} + \tilde{v}\tilde{v}_{\tilde{z}} = \tilde{v}_{\tilde{x}\tilde{x}} + \tilde{v}_{\tilde{z}\tilde{z}} + \tilde{\phi}_{\tilde{z}} - \tilde{p}_{\tilde{z}} - \tilde{W}_{\tilde{z}} \quad (5.14)$$

onde  $\tilde{p} = h_0^2 p / v^2 \rho$ ,  $\tilde{W} = h_0^2 W / v^2$  e  $\tilde{\phi} = h_0^2 \phi / v_2 \rho$ , sendo  $W$  o potencial de van der Waals e  $\phi$  o potencial associado às interações estéricas, dado por

$$\phi = \vec{\nabla} \cdot \mathbf{H} = A \beta^2 \eta^2 / 2. \quad (5.15)$$

A equação da continuidade torna-se:

nas fases externas

$$\tilde{u}'_{\tilde{x}} + \tilde{v}'_{\tilde{z}} = 0, \quad (5.16)$$

e no interior do filme

$$\tilde{u}_{\tilde{x}} + \tilde{v}_{\tilde{z}} = 0, \quad (5.17)$$

A densidade de parâmetro de ordem obedece à equação adimensionalizada

$$\tilde{\eta}_{\tilde{x}\tilde{x}} + \tilde{\eta}_{\tilde{z}\tilde{z}} - \tilde{\beta}^2 \tilde{\eta} = 0 \quad (5.18)$$

onde  $\tilde{\eta} = h_0^2 \eta$  e  $\tilde{\beta} = h_0 \beta$ .

A condição cinemática adimensionalizada se escreve

$$\tilde{v} = \tilde{h}_{\tilde{z}} / 2 + \tilde{u} \tilde{h}_{\tilde{x}} / 2. \quad (5.19)$$

A componente normal do balanço de momentum ( ver apêndice C cálculos da força externa) torna-se

$$\begin{aligned}
& \rho' \tilde{p}' / \rho - \tilde{p} - 2(1-\mu' / \mu) [(1-\tilde{h}_x^2) \tilde{u}_z - \tilde{h}_x (\tilde{u}_z + \tilde{v}_x)] + \\
& [1/(1+\tilde{h}_x^2)] \left\{ (1-\tilde{h}_x^2) [\tilde{\phi}_{zz} / \beta^2 - 2\tilde{\phi} + \tilde{\phi}_{xx} / \beta^2 - (\tilde{\phi}_x)^2 / \beta^2] - 2\tilde{h}_x \tilde{\phi}_x \tilde{\phi}_z / \beta \right\} \\
& = \tilde{E} \tilde{h}_{xx} / 2(1+\tilde{h}_x^2)^{3/2} \quad (5.20)
\end{aligned}$$

onde  $\tilde{E} = h_0 E / \rho v^2$ .

Para a componente tangencial obtém-se

$$\begin{aligned}
& \tilde{h}_x (\tilde{\phi}_{zz} / \beta^2 - 2\tilde{\phi} + \tilde{\phi}_{xx} / \beta^2 - \tilde{\phi}_x^2 / \beta^2 \tilde{\phi}) + (1-\tilde{h}_x) \tilde{\phi}_x \tilde{\phi}_z / \beta^2 \tilde{\phi} + \\
& (1-\mu' / \mu) (1-\tilde{h}_x^2) (\tilde{u}_z + \tilde{v}_x) + 2(1-\mu' / \mu) \tilde{h}_x (\tilde{v}_z - \tilde{u}_x) = \tilde{E}_x (1+\tilde{h}_x^2)^{-1/2} \quad (5.21)
\end{aligned}$$

A continuidade da velocidade através das interfaces se expressa por

$$\tilde{u}'(\pm h/2) = \tilde{u}(\pm h/2) \quad (5.22)$$

$$\tilde{v}'(\pm h/2) = \tilde{v}(\pm h/2) \quad (5.23)$$

A condição do modo "squeezing" é dada por

$$\tilde{u}(-h/2) = \tilde{u}(h/2) \quad (5.24)$$

$$\tilde{v}(-h/2) = -\tilde{v}(h/2) \quad (5.25)$$

E finalmente a condição suplementar para as fases externas expressa por

$$\tilde{u}'(\pm Z_{\infty}) = 0 \quad (5.26)$$

$$\tilde{u}'_z(\pm Z_{\infty}) = 0 \quad (5.26a)$$

$$\tilde{v}'(\pm Z_{\infty}) = 0 \quad (5.27)$$

$$\tilde{v}'_z(\pm Z_{\infty}) = 0 \quad (5.27a)$$

A escolha de se estudar o caso de perturbações cujo comprimento de onda seja bem maior que a espessura do filme possibilita uma segunda transformação das equações hidrodinâmicas e suas condições de contorno.

Como em todo problema hidrodinâmico, onde comprimentos e tempos podem ser comparados a determinados comprimentos e tempos característicos, uma tal transformação de escala proporciona uma análise das equações por meio da qual é possível simplificá-las através da comparação dos termos entre si, tornando viável, algumas vezes, chegar-se a soluções analíticas.

Através de um pequeno parâmetro  $\varepsilon^*$ , relacionado com o número de onda dessas perturbações,  $\varepsilon^* = kh$ , o conjunto de equações (5.8)-(5.22) será pela transformado pela escala

$$\bar{x} = \varepsilon^* \tilde{x}, \quad \bar{z} = \tilde{z} \quad \text{e} \quad \bar{t} = \varepsilon^* \tilde{t} \quad (5.28)$$

considerado que

$$\frac{\partial}{\partial \bar{x}}, \quad \frac{\partial}{\partial \bar{z}}, \quad \frac{\partial}{\partial \bar{t}} = O(1) \quad \text{quando} \quad \varepsilon^* \rightarrow 0 \quad (5.29)$$

Em termos deste parâmetro então, pode-se analisar cada termo das equações comparativamente aos demais. Por exemplo, na equação de Navier-Stokes, componente tangencial, eqs. (5.11) ou (5.13), verifica-se que o termo de aceleração  $\tilde{u}_\chi$  é da ordem de  $\epsilon^*$ , o termo viscoso tem uma parte da ordem de  $(\epsilon^*)^2$  e outra da ordem de 1, e o das forças externas é da ordem  $\epsilon^*$ . Na comparação imediata destes termos, prevaleceria na descrição aproximada do movimento apenas a segunda parte do termo viscoso,  $\mu \tilde{u}_{zz}$ . Nesta situação a equação se reduziria a

$$\mu \tilde{u}_{zz} = 0 \quad (5.30)$$

Esta equação contudo estaria governando um sistema na ausência de forças externas.

Assim, para que a influência das forças externas seja devidamente levada em conta na descrição do movimento, é necessário que, tanto a pressão hidrostática quanto os potenciais de van der Waals e estérico, sejam assumidos como da ordem de  $(1/\epsilon^*)$ , quando  $\epsilon^* \rightarrow 0$ , a fim de que seus respectivos termos sejam comparáveis ao termo viscoso dominante. Ou seja, é necessário se ter

$$\tilde{p}, \tilde{W}, \tilde{\phi} = O(1/\epsilon^*) \quad (5.31)$$

Semelhante análise feita para as equações de balanço do momentum, eqs. (5.20) e (5.21), mostra que se torna necessário que se considere que para a tensão superficial e seu gradiente se tenha

$$\tilde{\Sigma} = O(1/\varepsilon^*)^3 \quad (5.32)$$

$$h_0^2 \Sigma_x / \rho v^2 = O(1) \quad (5.33)$$

Com isso, pode-se reobter o conjunto das eqs.(5.11)-(5.21) em termos das variáveis "barradas", definidas por (5.28) e proceder-se a análise em termos das ordens de  $\varepsilon^*$ .

Soluções aproximadas do problema podem ser encontradas na medida em que se considere as grandezas na forma de uma expansão de potências de  $\varepsilon^*$ :

$$\{\bar{u}, \bar{v}, \bar{p}, \bar{W}, \bar{\Phi}\} = \sum_i (\varepsilon^*)^i \{\bar{u}_i, \bar{v}_i, \bar{p}_i, \bar{W}_i, \bar{\Phi}_i\} \quad (5.34)$$

### 3.3 O CAMPO DE VELOCIDADE E A EQUAÇÃO DIFERENCIAL DE EVOLUÇÃO

Adotada essa estratégia, obtém-se o conjunto de equações dadas a seguir que governam a ordem zero do problema.

As equações de Navier-Stokes assumem a forma:

nas fases externas

$$ru'_{zz} = (p' + W')_x \quad (5.35)$$

$$(p' + W')_z = 0 \quad (5.36)$$

e

$$u_{zz} = -(\phi - p - W)_x \quad (5.37)$$

$$(\phi - p - W)_z = 0 \quad (5.38)$$

no interior do filme.

A equação da continuidade nas fases externas é dada por:

$$u_x' + v_z' = 0 \quad (5.39)$$

e por

$$u_x + v_z = 0 \quad (5.40)$$

dentro do filme.

O parâmetro de ordem satisfaz à equação

$$\eta_{zz} - \beta^2 \eta = 0 \quad (5.41)$$

Nas interfaces, isto é, em  $z = \pm h(x, t)/2$ , tem-se para a componente normal do momentum

$$\rho' p' / \rho - p = \Sigma h_{xx} / 2 + \phi - \phi_{zz} / 2\beta^2 \quad (5.42)$$

e para a tangencial

$$(1 - \mu' / \mu) u_z = \Sigma_x \quad (5.43)$$

As demais condições, eqs. (5.19) e (5.22)-(5.27), não mudam de feição, o que evita repeti-las aqui.

Convém ainda observar que, para não sobrecarregar a notação, estão omitidos nesse conjunto de equações a barra (-) sobre as

letras bem como o subíndice (0) indicativo da ordem que está sendo analisada.

Das equações (5.36) (5.38) pode-se ainda escrever que

$$p' + W' = f'(x, t) \quad (5.44)$$

$$\phi - p - W = f(x, t). \quad (5.45)$$

Com o auxílio de (5.42) e (5.44), a equação (5.45) pode ser reescrita como

$$f(x, t) = M - \rho' f' / \rho \quad (5.46)$$

onde

$$M = 2\phi - \phi_{zz} / 2\beta^2 + 3\bar{S}h_{xx} / 2 + \rho' W' / \rho - W \quad (5.47)$$

sendo

$$\bar{S} = (\epsilon^*)^3 h_0 \mathcal{L} / 3\rho v^2 \quad (5.48)$$

o inverso do número de capilaridade, interpretado como a relação das forças superficiais para com as viscosas.

Por outro lado, tendo em vista as eqs. (5.44) e (5.45), a integração de (5.35) e (5.37) fornece as soluções para a componente tangencial da velocidade através do sistema:

fase externas

$$u' = r f_x' z^2 / 2 + a_1 z + a_2 \quad (5.49)$$

e

$$u = -f_x z^2/2 + c_1 z + c_2 \quad (5.50)$$

dentro do filme, sendo as constantes  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $c_1$  e  $c_2$  determináveis a partir das condições expressas por (5.22)-(5.27).

Determinadas as constantes  $a_1$  e  $a_2$  através das condições (5.26) e (5.27), encontram-se para a velocidade tangencial nas fases externas as expressões:

$$u' = rf_x' [z^2/2 + (Z_\infty)z + (Z_\infty)^2/2] \quad (z < -h/2) \quad (5.51)$$

$$u' = rf_x' [z^2/2 - (Z_\infty)z + (Z_\infty)^2/2] \quad (z > h/2) \quad (5.52)$$

Dentro do filme, utilizando-se a condição do modo "squeezing", eq. (5.24), e a continuidade da velocidade através das interfaces, eq. (5.22), essa mesma velocidade é dada por

$$u = -f_x [z^2/2 - (h/2)^2/2] + rf_x' (Z_\infty)^2. \quad (5.53)$$

ressaltando-se que na obtenção desta equação levou-se em conta que  $Z_\infty \gg h$ .

Derivando-se as equações (5.51)-(5.53) com relação a  $x$  e utilizando-se a equação da continuidade, eqs. (5.39) e (5.40), a integração das expressões assim obtidas para  $v_z'$  e  $v_z$  fornece a componente normal da velocidade no sistema. Determinadas as constantes de integração pelas condições (5.25) e (5.27), obtém-se que, no filme,  $v$  é dada por

$$v = f_{xx} [z^3/6 - (h/2)^2 z/2] - f_x (h/2) h_x z/2 - r f'_{xx} (h'/2)^2 z/2 \quad (5.54)$$

e fora dele por

$$v' = -r f'_{xx} [z^3/6 + (Z_{\infty}) z^2/2 + (Z_{\infty})^2 z/2 + (Z_{\infty})^3/6]. \quad (5.55)$$

para  $z < -h/2$ , e

$$v' = -r f'_{xx} [z^3/6 - (Z_{\infty}) z^2/2 + (Z_{\infty})^2 z/2 - (Z_{\infty})^3/6] \quad (5.55a)$$

para  $z > h/2$ .

Considerando-se que  $Z_{\infty} \gg h/2$ , a condição (5.23), tendo em vista (5.53) e (5.55), tem-se

$$-r f'_{xx} \left[ \frac{(-h/2)^3}{6} + (Z_{\infty}/2) (h/2)^2 - (Z_{\infty})^2 (h/4) + \frac{(Z_{\infty})^3}{6} \right] =$$

$$f_{xx} \left[ \frac{(-h/2)^3}{6} + \frac{(h/2)^3}{6} \right] + f_x (h/2)^2 (h_x/2) + r f'_{xx} (Z_{\infty})^2 (h/2),$$

o que permite mostrar que entre as funções  $f'$  e  $f$  existe a relação aproximada

$$-r f'_{xx} (Z_{\infty})^3/2 \approx [(h/2)^3 f_x]_x. \quad (5.56)$$

Tendo sido determinadas as componentes da velocidade no filme, a condição cinemática, eq. (5.9), então fornece a equação diferencial que governa a evolução temporal das interfaces.

Substituindo-se as eqs. (5.53) e (5.54) nessa equação, obtém-se

$$h_t/2 + (1/4) [h_x r f'_x (Z_\infty)^2] =$$

$$f_{xx} \left[ \frac{(h/2)^3}{6} - \frac{(h/2)^3}{2} \right] - f_x (h/2)^2 h_x/2 - r f'_x (Z_\infty)^2 (h/4),$$

a qual, usando-se (5.46), (5.43) e (5.56), na ordem zero se expressa por

$$\bar{h}_t/2 + \frac{1}{3} \left[ (\bar{h}/2)^3 \left[ 1 - \frac{\varepsilon^*^2 (\mu - \mu') \bar{h} \bar{h}_{xx}}{2\rho\nu [1 + (\varepsilon^*^2 (\mu - \mu') \bar{h} \bar{h}_{xx}/2\rho\nu)]} \right] \right] X$$

$$\left[ [2\bar{\Phi} - \bar{\Phi}_{zz}/2\beta^2 + \rho' \bar{W}'/\rho - \bar{W}]_x + 3\bar{S} \bar{h}_{xxx}/2 \right] ]_x = 0 \quad (5.57)$$

onde se voltou a utilizar a notação "barrada" para bem distinguir que se trata ainda da equação diferencial adimensional. O surgimento do termo em  $(\varepsilon^*)^2$  é uma consequência da equação de balanço do momentum tangencial, eq. (5.43), onde, em função da consideração do gradiente de tensão superficial, aparece uma dependência desta ordem.

Para o caso considerado de longos comprimentos de onda,  $kh_0 \ll 1$ ,  $\bar{h}_{xx}$  também é muito menor que a unidade, pois  $\bar{h}_{xx} \sim k^2 h_0^2$ . Logo, a equação (5.57), para este caso se reduz a

$$\bar{h}_t/2 + \frac{1}{3} \left[ (\bar{h}/2)^3 \left[ [2\bar{\Phi} - \bar{\Phi}_{zz}/2\beta^2 + \rho' \bar{W}'/\rho - \bar{W}]_x + 3\bar{S} \bar{h}_{xxx}/2 \right] \right] ]_x = 0 \quad (5.58)$$

A equação (5.58) governa a evolução das interfaces do filme que apresentam uma tensão superficial  $\Sigma$  e estão submetidas à ação de forças estéricas e de van der Waals.

É importante ressaltar que pelo último termo desta equação,  $(3\bar{S}h_{xxx})_x$  também está previsto o efeito devido ao surgimento de gradientes na tensão superficial; ou seja, para  $\bar{S}$  não-constante. Neste caso, a solução do problema tem que ser encaminhada com a suplementação desta equação por uma equação de transporte de matéria - visto que as alterações na tensão superficial estão relacionadas com as alterações de massa nas interfaces - e ainda por uma equação constitutiva que permita determinar o gradiente da tensão em função da concentração de massa e da distribuição de velocidades. Em outras palavras, pode-se dizer que um tal problema é formalizado pelo conjunto de equações acopladas constituído das equações (5.58), (5.7) e ainda uma relação constitutiva

$$\Sigma = F(\Gamma, u_x) \quad (5.59)$$

onde  $\Gamma$  representa a densidade de massa superficial e  $u_x$  o gradiente longitudinal da velocidade tangencial na interface.

Por uma questão de simplicidade, nas próximas secções será procurada a solução para o caso particular de um filme com interfaces tangencialmente imóveis.

#### 5.4 - FILMES COM INTERFACES TANGENCIALMENTE IMÓVEIS: SOLUÇÃO E EQUAÇÃO DE DISPERSÃO

Experimentalmente verifica-se que o aumento de surfactantes nas interfaces tende a torná-las tangencialmente imóveis. Nestas condições, tem-se então que o gradiente da tensão superficial é zero. Logo, a eq. (5.58) toma a forma

$$\bar{h}_t + \frac{1}{4} \left[ \frac{\bar{h}^3}{3} \left[ 2\bar{\Phi} - \bar{\Phi}_{zz}/2\beta^2 + \rho' \bar{w}' / \rho - \bar{w} \right]_x + \bar{S} \bar{h}^3 \bar{h}_{xxx} / 2 \right]_x = 0 \quad (5.60)$$

com  $\bar{S}$  constante.

Para resolver esta equação, ou seja para se determinar a solução  $h(x,t)$ , é necessário conhecer-se a dependência em  $h$  dos termos envolvendo o potencial estérico e o de van der Waals.

Na ordem zero, o parâmetro de ordem satisfaz à equação (5.41) cuja solução é

$$\bar{\eta}(\bar{z}) = \bar{\eta}_s \cosh\{\bar{\beta}\bar{z}\} / \cosh\{\bar{\beta}\bar{h}/2\} \quad (5.61)$$

onde  $\bar{\eta}_s$  é o valor do parâmetro adimensionalizado nas interfaces, considerado constante em vista de se ter assumido que não há alteração da massa interfacial.

Consequentemente, tem-se pela eq. (5.15) que

$$\bar{\Phi}(\bar{z}) = \bar{A} \bar{\beta}^4 \bar{\eta}_s^2 (\sinh^2 \bar{\beta}\bar{z} + \cosh^2 \bar{\beta}\bar{z}) / \cosh^2(\bar{\beta}\bar{h}/2) \quad (5.62)$$

Em  $z = h/2$  então

$$2\bar{\Phi} - \bar{\Phi}_{zz}/2\bar{\beta}^2 = \bar{A}_{\beta}\bar{\beta}^2\bar{\eta}_s/2\cosh^2(\beta h/2) \quad (5.63)$$

e

$$[2\bar{\Phi} - \bar{\Phi}_{zz}/2\bar{\beta}^2]_{\bar{x}} = -\bar{A}_{\beta}\bar{\beta}^3\bar{\eta}_s^2\operatorname{tgh}(\bar{\beta}\bar{h}/2) \bar{h}_{\bar{x}}/2\cosh^2(\bar{\beta}\bar{h}/2) \quad (5.64)$$

Para o potencial de van der Waals, calculado pela definição (1.2) (ver apêndice A), fora do filme tem-se que

$$W'(h/2) = \pi(\rho\lambda_{12} - \rho'\lambda_{11})/6h^3 \quad (5.65)$$

e no filme

$$W(h/2) = \pi(\rho\lambda_{22} - \rho'\lambda_{12}). \quad (5.66)$$

Conseqüentemente,

$$[\rho'W'/\rho - W]_{\bar{x}} = Ah_{\bar{x}}/2\pi\rho h^4 \quad (\text{dimensional}) \quad (5.67)$$

onde  $A$  é a constante de Hamaker.

Pelas escalas adotadas, tem-se que esta derivada está relacionada com sua equivalente nas variáveis "barradas" através de

$$[\rho'\bar{W}'/\rho - \bar{W}]_{\bar{x}} = h_0^3 [\rho'W'/\rho - W]_{\bar{x}}/v^2$$

Logo,

$$[\rho'\bar{W}'/\rho - \bar{W}]_{\bar{x}} = A\varepsilon*\bar{h}_{\bar{x}}/2\pi\rho v^2\bar{h}^4 h_0 \quad (5.68)$$

Substituindo-se as eqs. (5.62) e (5.68) na equação (5.60), e retornando-se às variáveis originais dimensionais, obtém-se finalmente a equação diferencial da evolução mostrando todas as dependências em  $h$  e suas derivadas:

$$h_t + \frac{1}{4} \left[ - A_\beta \beta^3 h^3 \eta_s^2 h_x \operatorname{tgh}(\beta h/2) / (6\mu \cosh^2(\beta h/2)) + \Sigma h^3 h_{xxx} / 6\mu + \right. \\ \left. A h_x / (6n\mu h) \right]_x = 0 \quad (5.69)$$

A função  $h(x,t)$  que resultar da solução desta equação descreverá a evolução temporal de cada ponto das interfaces. Esta solução será, de agora por diante, procurada usando-se o método proposto por Sharma e Ruckenstein [92].

Arguindo-se que originalmente, isto é, antes da perturbação o sistema se encontrava no estado base descrito por  $H_0(x)$ , esta última função deve ser uma solução do problema estacionário.

De acordo com o modelo, uma solução da equação diferencial de evolução pode ser procurada na forma de uma expansão perturbativa

$$\bar{h}(x,t) = \bar{H}_0(x) + \Delta \bar{H}_1(x,t) + \Delta^2 \bar{H}_2(x,t) \dots \quad (5.70)$$

onde  $\bar{H}_0(x)$  é a solução estacionária que representa o estado base,  $\Delta$  a amplitude (adimensionalizada) do sistema em relação à configuração planar, e  $\bar{H}_1(x,t)$  o termo líder da expansão que determinará a evolução do movimento das interfaces. A função  $\bar{H}_1(x,t)$  corresponde à solução da equação diferencial de ordem 1

A solução (5.70), calculada em  $t=0$ , deve satisfazer à condição inicial dada. Ou seja,

$$\bar{h}(x,0) = \bar{H}_0(x) + \Delta \bar{H}_1(x,0) + \Delta^2 \bar{H}_2(x,0) \quad (5.71)$$

deve localizar as interfaces do filme exatamente sobre a configuração que ele assumiu no instante  $t=0$ , quando foi perturbado a partir do estado base  $\bar{H}_0(x)$ .

É importante ressaltar que a condição para que tal modelo funcione descrevendo a evolução temporal do sistema é que em relação ao estado base a perturbação represente uma quantidade pequena. O que equivale também a dizer que o estado inicial  $h(x,0)$  esteja próximo do estado base  $H_0(x)$ .

Adotando-se a orientação desse modelo, num instante  $t$  qualquer, uma interface é localizada por  $h(x,t)/2$  dada por

$$h(x,t)/2 = H_0(x)/2 + \mu^* H_1(x,t) \quad (5.72)$$

onde  $\mu^*$  é um pequeno parâmetro que mede a diferença inicial de amplitude entre o estado  $h(x,t)$  e o  $H_0(x)$ , e que será determinado fazendo-se com que  $h(x,0)/2$  atenda à condição inicial dada.

Substituindo-se esta solução e suas derivadas em (5.69), obtêm-se as seguintes equações diferenciais para as ordens 0 e 1 do parâmetro  $\mu^*$

$$\left[ -A_\beta \beta^3 \eta_s^2 \operatorname{tgh}(\beta H_0/2) H_0^3 H_{0x} / (24\mu \cosh^2(\beta H_0/2)) + \Sigma H_0^3 H_{0xxx} / 24\mu + \right. \\ \left. A H_{0x} / (24\mu H_0) \right]_x = 0 \quad (5.73)$$

e

$$\begin{aligned}
& H_{1t} + \left[ -A_{\beta} \beta^3 \eta_s^2 [\beta H_0^3 H_{0x} H_1 (\operatorname{sech}^2 \beta H_0 / 2 - 2 \operatorname{tgh}^2 \beta H_0 / 2) + \right. \\
& 2 H_0^2 \operatorname{tgh}(\beta H_0 / 2) (H_0 H_{1x} + 3 H_{0x} H_1)] / [48 \mu \cosh^2 \beta H_0 / 2) + \varepsilon [H_0^3 H_{1xxx} + \\
& \left. 3 H_0^2 H_{0xxx} H_1] / 12 \mu + A [H_0^{-1} H_{1x} - H_{0x}^{-2} H_1] / 12 \pi \mu \right]_x = 0 \quad (5.74)
\end{aligned}$$

A equação (5.73) representa a equação que governa o estado estacionário do problema, o estado base. Em se tratando  $H_0(x)$  de uma função que descreve uma configuração ondulatória estacionária, é justo admitir-se que uma função na forma senoidal

$$H_0(x)/2 = h_0/2 + \mu^* h_0 \operatorname{sen} k_1 x \quad (5.75)$$

seja uma solução particular de (5.73), sendo  $h_0$  a espessura média do filme e  $k_1$  o número de onda característico deste estado ondulatório. É importante destacar que, ao se propor a solução (5.75), se está admitindo que a amplitude do estado base  $H_0(x)$ , medida em relação à configuração planar, tem o mesmo tamanho que a perturbação que se sobrepõe a ele em  $t=t_0=0$  gerando o estado  $h(x,0)$ . Daí a presença de  $\mu^*$  em (5.75). Convém observar que tal escolha não é uma restrição que torna viável a solução do problema, mas apenas a facilita. Uma outra escolha do parâmetro poderia ser adotada sem prejuízo da solução. Neste caso, seriam necessárias duas informações iniciais: a amplitude do sistema para  $t < t_0$  e a amplitude para  $t=t_0$ .

A substituição de (5.75) em (5.73) gera outra equação diferencial em potências de  $\mu^*$ , cuja ordem zero fornece para  $k_1$  a condição

$$k_1 = \left[ \frac{A}{(\pi h_0^4)} - A_\beta \beta^3 \eta_s^2 \operatorname{tgh}(\beta h_0/2) (\cosh^2 \beta h_0/2) \right] / \Sigma \quad (5.76)$$

Analisando-se esta condição, verifica-se ser a expressão à direita o mesmo resultado obtido na análise linear do modo correspondente ("squeezing") para o número de onda que separa os estados estáveis dos não-estáveis do sistema, se não se considera ali a influência das forças elétricas (eq. 4.19)

Este resultado seria surpreendente caso não fosse possível se estabelecer uma ponte/relação entre o modelo adotado na análise linear e aquele desenvolvido aqui.

Na verdade, como argumentam Sharma e Ruckenstein [92],[93], nos termos em que é proposto, o modelo não-linear abrange a análise linear e reproduz os seus resultados quando a amplitude do estado inicial for muito pequena, isto é, quando  $\Delta \rightarrow 0$ . Neste caso, o estado estacionário  $H_0(x)$  coincidiria com o estado planar de espessura  $h_0$  e o estado inicial com seu equivalente na análise linear. Além disso, a postulação de um estado base como sendo uma solução estacionária espacialmente não-homogênea é confirmada pela existência de tais estados em sistemas dissipativos, e correspondem aos estados de estabilidade marginal detetados pela própria análise linear. O resultado (5.76), mais uma vez, confirma este fato.

A equação (5.74) que governa a solução de ordem 1, embora de

grande complexidade, é uma equação "linear" em  $H_1(x,t)$ , com coeficientes envolvendo  $H_0(x)$  e suas derivadas espaciais. Vista sob esta ótica, pode-se tentar analisá-la concentrando-se a atenção sobre determinados pontos do sistema. Obviamente, o ponto de maior interesse para esse estudo é o ponto onde a espessura do filme é mínima, e nele a rutura é favorecida em primeiro lugar.

Formalmente este ponto é determinado pela condição

$$\frac{dH_0}{dx} = 0 \quad (5.77)$$

e equivale ao ponto  $x$  tal que se tenha

$$\text{sen} k_1 x = -1 \quad (5.78)$$

Pode-se então, a partir do uso da eq.(5.75) no cálculo das diversas derivadas de  $H_0$ , na vizinhança deste ponto conhecer-se a forma da equação (5.74). Nesta situação particular, isto é, na vizinhança de

$$x = n(2n+3/2)/k_1,$$

ela assume a forma

$$H_{1,t} - 2\mu^* h_0 k_1^2 H_1 \left[ \Sigma k_1^2 h_0^2 (1-2\mu^*)^2 / [8\mu] + \Delta h_0^{-2} (1-2\mu^*)^{-2} / [24\pi\mu] \right] +$$

$$H_{1,xx} h_0^3 (1-2\mu^*)^3 \left[ \Delta / [24\pi\mu h_0^4 (1-2\mu^*)^4] - \Delta \beta^3 \eta_s^2 \operatorname{tgh}[\beta h_0 (1-2\mu^*) / 2] \times \right.$$

$$\left. (24\mu \cosh^2[\beta h_0 (1-2\mu^*) / 2])^{-1} \right] + H_{1,xxxx} \Sigma h_0^3 (1-2\mu^*)^3 / (24\mu) = 0 \quad (5.79)$$

A equação governando  $H_1(x, t)$  passa a ser então uma equação linear e homogênea em  $H_1$  a coeficientes constantes.

Uma solução particular desta equação pode ser construída na forma de um modo normal [93]

$$H_1(x, t) = h_0 \operatorname{sen} kx e^{\omega t} \quad (5.80)$$

O parâmetro  $\mu^*$  pode então ser determinado ajustando-se  $h(x, 0)/2$  dado por (5.72) à amplitude inicial de uma interface. Se  $\Delta$  é a amplitude dimensional inicial medida em relação à configuração planar, então no ponto  $x = \pi(2n+3/2)/k_1 = \pi(2m+3/2)/k$ ,

$$h(x, 0)/2 = H_0(x)/2 + \mu^* H_1(x, 0) = h_0/2 + \Delta h_0,$$

e, usando-se (5.75) e (5.80) tem-se que

$$h_0/2 + \mu^* h_0 + \mu^* h_0 = h_0/2 + \Delta h_0,$$

ou

$$\mu^* = \Delta/2. \quad (5.81)$$

Substituindo-se  $H_1(x,t)$  dada por (5.80) e suas derivadas em (5.79), em termos da amplitude  $\Delta$ , obtém-se a equação de dispersão no ponto de rutura

$$w = \frac{h_0^3 (1-\Delta)^3}{24\mu} \left\{ Y - k^2 \Sigma + k^2 \left[ \frac{A}{\pi h_0^4 (1-\Delta)^4} - \frac{A_\beta \beta^3 \eta^2 \operatorname{tgh}[\beta h_0/2]}{\cosh^2[\beta h_0 (1-\Delta)/2]} \right] \right\} \quad (5.82)$$

com

$$Y = \Delta k_1^2 \left[ 3k_1^2 \Sigma + \frac{A}{\pi h_0^4 (1-\Delta)^4} \right] / [1-\Delta] \quad (5.83)$$

Embora obtida de forma particular e para a vizinhança de um ponto particular, essa equação de dispersão tem o mérito de guardar os efeitos das não-linearidades, e, como será visto adiante, de recuperar todos os resultados da análise linear discutida no capítulo IV.

O número de onda crítico, isto é, o número de onda que separa os estados estáveis dos não estáveis, é determinado fazendo-se  $w=0$ . Neste caso, obtém-se que o  $k$  crítico,  $k_c$ , é dado por

$$k_c^2 = \frac{1}{2\Sigma(1-\Delta)^2} \left\{ \frac{A}{\pi h_0^4 (1-\Delta)^4} - \frac{A_\beta \beta^3 \eta^2 \operatorname{tgh}[\beta h_0 (1-\Delta)/2]}{\cosh^2[\beta h_0 (1-\Delta)/2]} + \left[ \left[ \frac{A}{\pi h_0^4 (1-\Delta)^4} - \frac{A_\beta \beta^3 \eta^2 \operatorname{tgh}[\beta h_0 (1-\Delta)/2]}{\cosh^2[\beta h_0 (1-\Delta)/2]} \right]^2 + 4\Sigma(1-\Delta)^2 Y \right]^{1/2} \right\} \quad (5.84)$$

A taxa de crescimento máxima é obtida através de  $\frac{dw}{dt} = 0$ . Assim, derivando-se  $w$  em relação a  $k$  na eq.(5.82), determina-se que

o número de onda dominante é dado por

$$k_m^2 = \frac{1}{2\Sigma(1-\Delta)^2} \left[ \frac{A}{\pi h_0^4 (1-\Delta)^4} - \frac{A\beta^3 \eta^2 \operatorname{tgh}[\beta h_0 (1-\Delta)/2]}{\cosh^2[\beta h_0 (1-\Delta)/2]} \right] \quad (5.85)$$

Substituindo-se essa expressão para  $k_m$  em (5.82), obtém-se a taxa máxima como

$$w_m = \frac{h_0^3 (1-\Delta)^2 \Upsilon}{24\mu} + \frac{h_0^3}{6\mu\Sigma(1-\Delta)} \left[ \frac{A}{4\pi h_0^4 (1-\Delta)^4} - \frac{A\beta^3 \eta^2 \operatorname{tgh}[\beta h_0 (1-\Delta)/2]}{4\cosh^2[\beta h_0 (1-\Delta)/2]} \right]^2 \quad (5.86)$$

Finalmente, o tempo de rutura pode ser encontrado. Fazendo-se  $h(x,t)$ , em (5.72), igual a zero, para o comprimento de onda dominante encontra-se que, para o ponto  $x$  citado anteriormente,

$$\tau = \frac{1}{w_m} \ln \left[ \frac{1-\Delta}{\Delta} \right] \quad (5.87)$$

As (5.82)-(5.86) mostram claramente que o comprimento de onda crítico, o comprimento de onda dominante e a taxa máxima de crescimento da perturbação dependem da amplitude inicial  $\Delta$ . Tais resultados contrastam com os correspondentes obtidos pela análise linear, pois aí estas quantidades não dependem da amplitude.

Em função desse fato, verifica-se que o número de onda crítico,  $k_c$ , o número de onda dominante,  $k_m$ , e a taxa de crescimento  $w_m$  são maiores que os correspondentes calculados pela

análise linear, e o tempo de rutura é menor que o estimado ali. Consequentemente, a análise não-linear indica que os efeitos não-lineares selecionam comprimentos de onda mais curtos se comparados à análise linear.

Viu-se, na análise linear, que para perturbações infinitesimais de número de onda  $k > k_C^L$ , o sistema era sempre estável. Como o número de onda crítico não-linear,  $k_C^N > k_C^L$ , perturbações de amplitude inicial finita de número de onda  $k$  tal que  $k_C^L < k < k_C^N$ , pelas equações (5.82) e (5.83), quando impostas ao sistema, podem crescer levando-o a tornar-se instável.

#### 5.4 - A ANÁLISE LINEAR COMO CASO PARTICULAR

A análise não-linear discutida aqui foi conduzida no sentido de examinar a estabilidade de um estado estacionário espacialmente não-uniforme de amplitude finita que se origina nas vizinhanças de um estado base também estacionário  $H_0(x)$ .

A análise linear, por sua vez, foi conduzida no sentido de examinar a estabilidade da configuração planar diante de pequenas perturbações. E ela indica como resultado a existência de soluções estacionárias que correspondem aos casos de estabilidade marginal,  $w=0$ .

Logo, a análise não-linear, pelo menos, deve reproduzir os resultados lineares, na medida em que a amplitude inicial seja infinitesimal.

De fato, fazendo-se  $\Delta \rightarrow 0$  nas equações não-lineares obtêm-se os

resultados previstos pela análise linear.

Pela eq.(5.72) verifica-se que o estado estacionário espacialmente não-uniforme reduz-se, nessa situação, a  $h(x,0) = H_0(x) = h_0$ , que é o estado base da análise linear. Analogamente, das eqs. (5.82), (5.84), (5.86) e (5.86) resultam as mesmas equações encontradas pela análise linear, eqs. (4.19), (4.21), (4.22) e (4.23).

### 5.5 - O TEMPO DE RUTURA

No capítulo IV o tempo de rutura foi estimado a partir da determinação da taxa máxima de crescimento da perturbação, considerado como  $\tau = 1/w_m^L$ .

Nesta secção será calculado o tempo de rutura do filme a partir da equação diferencial de evolução assumindo-se que, mesmo para amplitudes finitas, a análise linear é capaz de fornecê-lo.

Supondo-se que  $\Delta$  é a amplitude inicial (adimensional) e que o estado base é o planar de espessura  $h_0$ , a solução de (5.69), pode ser construída de acordo com o modelo não-linear, como

$$h(x,t) = h_0 + 2\Delta h_0 \operatorname{sen} kx e^{wt}. \quad (5.88)$$

Verifica-se pela substituição dessa função e suas derivadas na equação diferencial de evolução, (5.69), que a equação de dispersão obtida é a mesma calculada pela análise linear, bem como são os mesmos os números de onda dominante e a taxa máxima de crescimento.

Logo, se a eq. (5.88) representa a equação de evolução da análise linear, isto é,  $h_L(x,t)$ ,  $h_L(x,t)$  correspondente à taxa máxima  $w_m$ , descreverá a evolução da perturbação dominante. E  $h_L(x,t)=0$  fornecerá o tempo de rutura para a análise linear de uma perturbação finita.

O cálculo desse tempo dá

$$\tau = \frac{1}{w_m} \ln [1/2\Delta] \quad (5.89)$$

Na figura (5.2) está mostrada a relação entre os tempos calculados pela análise não-linear e pela linear,  $\tau_N/\tau_L$ , em função da amplitude inicial  $\Delta$ .

Verifica-se por essa figura que o tempo não-linear é menor que o computado pela análise linear, à medida que a amplitude inicial aumenta. Comparando-se estes resultados com os de Ruckenstein [92], verifica-se que, inicialmente, a relação  $\tau_N/\tau_L$  é maior que 1, ao passo que, nos seus resultados, esta relação é da ordem de 1. Tal diferença é simplesmente explicada pela ação das forças estéricas cujo efeito se superpõe ao da tensão superficial. Pode-se então concluir que os efeitos das não-linearidades aceleram o processo de rutura. Para os filmes de sabão, de acordo com a literatura [90],[92],[93], isto é uma consequência do efeito mais desestabilizante das forças de van der Waals face ao efeito estabilizante da tensão superficial. Este fato pode ser visto já a partir da equação diferencial de evolução. Analisando esta equação, eq. (5.69), observa-se que os termos correspondentes à interação de van der Waals e à tensão superficial mostram diferentes

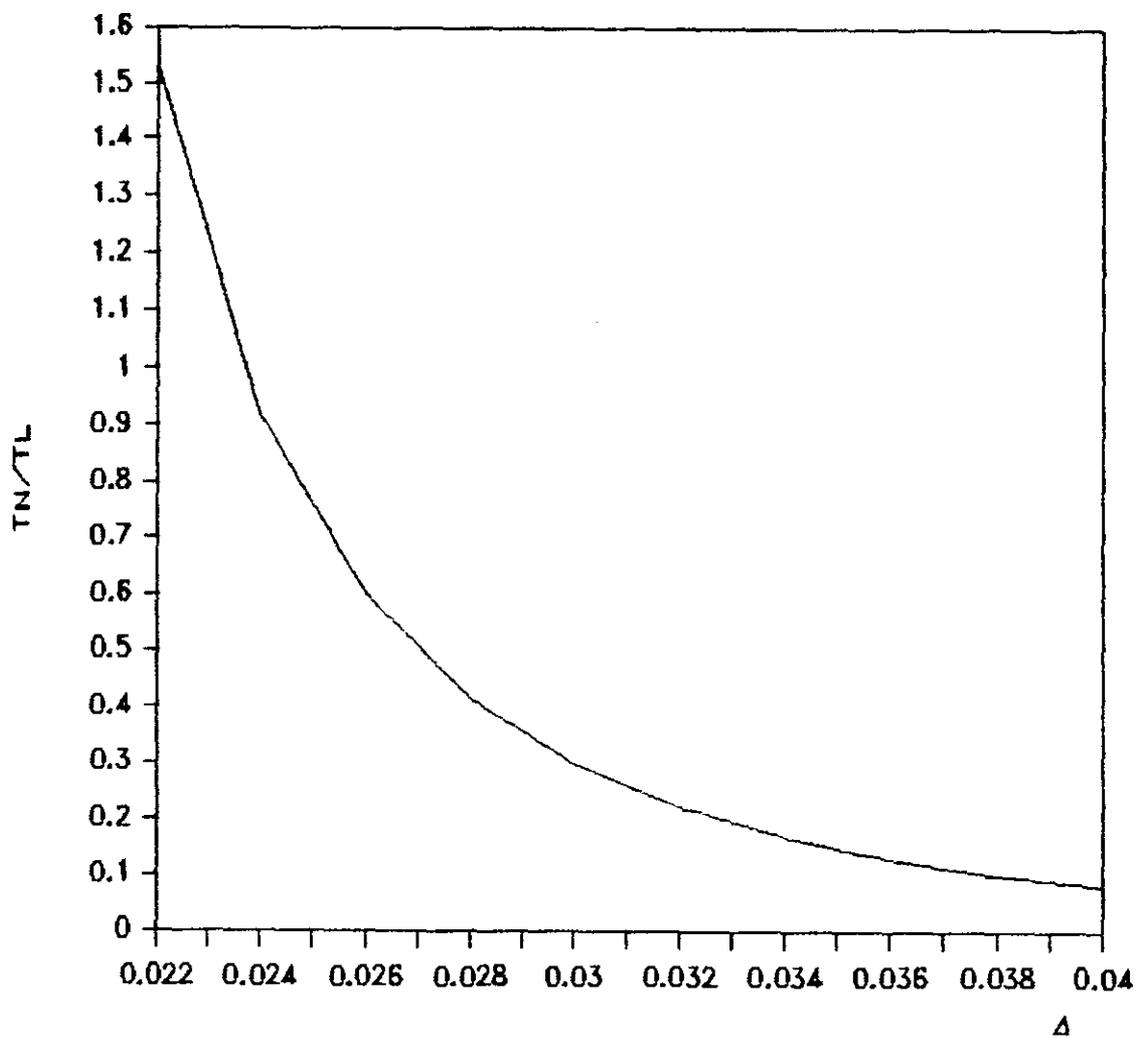


FIGURA 5.2 - Relação entre os tempos de rutura computados pela análise linear e não-linear em função da amplitude inicial.

envolvimentos com  $h$ . O último está multiplicado por  $h^3$ , enquanto que o primeiro é inversamente proporcional a  $h$ . Assim, à medida em que o filme se estreita,  $h \rightarrow 0$ , a contribuição da tensão vai a zero, ao passo que a da força de van der Waals aumenta tornando-se ilimitada.

No presente estudo, além da força de van der Waals, foi considerada também a interação repulsiva estérica. A análise do termo relativo a esta interação na equação (5.69) revela que também ele é multiplicado por  $h^3$ . Assim, à medida que  $h \rightarrow 0$ , o efeito desta interação torna-se menor. Por conseguinte, pode-se concluir que as não-linearidades das equações levam a uma diminuição do efeito estabilizante desta interação..

## CAPÍTULO VI

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A dinâmica de filmes de lipídios e sua estabilidade frente a perturbações foram estudadas nesta tese. Na primeira parte do trabalho, que compreende os Capítulos II a IV, estes dois pontos foram examinados sob o ponto de vista da análise linear, a qual pressupõe que as amplitudes atingidas nas interfaces são muito pequenas se comparadas com a espessura do filme. Nesta parte, foram discutidos o caso de um filme neutro submetido a uma diferença de potencial não nula e o de um filme carregado num campo nulo. Na segunda parte da tese, Capítulo V, foi estudado o caso de um filme neutro num campo nulo, através de um método de análise não-linear que, basicamente, se distingue do primeiro por dois fatos: nas equações hidrodinâmica são considerados os termos não lineares, e as amplitudes nas interfaces são finitas.

Com este capítulo pretende-se apresentar um sumário das principais conclusões retiradas e algumas perspectivas de extensão.

C.1 - No Capítulo I, o problema foi matematicamente formulado, apresentando-se o conjunto das equações que governam a dinâmica do sistema. Foram também discutidas as interações que desempenham papel importante no comportamento mecânico do filme. Para a interação de van der Waals, foi desenvolvida uma expressão geral

para o cálculo do potencial consistente com a noção de curto alcance da interação utilizada na formulação hidrodinâmica. No Capítulo II, onde o problema foi solucionado, essa expressão mostrou-se útil para o esclarecimento da questão da continuidade/descontinuidade do potencial de van der Waals através da interface.

C.2 - Utilizando-se a técnica da análise linear em termos de modos normais, no Capítulo II, as equações de movimento foram resolvidas para o sistema sem nenhuma restrição, válidas tanto para filmes simétricos, como para filmes assimétricos. A solução geral foi obtida em termos do campo de velocidades e suas derivadas.

A introdução de um modelo completo descrevendo as alterações das quantidades interfaciais - responsáveis pelo acoplamento do movimento hidrodinâmico com as propriedades dinâmicas moleculares - permitiu que se determinasse a matriz principal dos coeficientes da solução, conhecendo, para cada um dos seus elementos, a influência de cada interação. Com isso, a equação de dispersão do sistema, gerada a partir do determinante dessa matriz, tornou-se passível de ser determinada com o conhecimento preciso de onde e como cada interação participa na resposta do sistema. Também, a partir do conhecimento dos dezesseis elementos da matriz principal, foi possível mostrar que não somente a assimetria dos parâmetros hidrodinâmicos que definem o filme e as fases adjacentes é responsável pelo acoplamento dos modos "squeezing" e "stretching", mas também as condições e propriedades elétricas. A solução para o

filme simétrico decorreu naturalmente da particularização da solução geral.

C.3 - No Capítulo III, a equação de dispersão para os modos "squeezing" e "stretching" foi solucionada através de uma expansão assintótica, obtendo-se as quatro raízes para comprimentos de onda longos, intermediários e curtos, comparados à espessura do filme. Estas equações generalizaram os resultados obtidos anteriormente para o modo "squeezing" em filmes coloridos [18], e são resultados completamente originais no que se referem ao modo "stretching".

C.4 - No Capítulo IV, a estabilidade de cada modo foi investigada para a faixa de longos comprimentos de onda. Os critérios de estabilidade foram estabelecidos a partir das raízes da equação de dispersão, obtidas no capítulo anterior. E, a partir destes critérios analisou-se a influência das interações na estabilidade do modo para os dois casos considerados e nos regimes rápido e lento.

Para o modo "squeezing" mostrou-se que o critério de estabilidade independe do regime em questão, e que a estabilidade é governada pela elasticidade do filme. Com isso, confirmaram-se os resultados de Wendel e Bisch [62], obtidos no exame do filme neutro no regime lento: o modo é estável para uma faixa de espessura devido ao efeito estabilizante das interações estéricas. Para o filme carregado, mostrou-se que a elasticidade basicamente corresponde à de um filme neutro submetido a campo nulo, pois os efeitos das cargas nas interfaces são desprezíveis diante dos

efeitos das interações de van der Waals e estéricas. Para filmes potencialmente instáveis a estabilidade depende do comprimento de onda da perturbação. Para estes foram determinados o comprimento de onda dominante e a taxa máxima de crescimento.

A análise comparativa das taxas de decaimento/crescimento da perturbação com o inverso do tempo de difusão do lipídios nos filmes, medido experimentalmente, permitiu situar os resultados teóricos obtidos aqui em relação à característica comportamental dos lipídios traduzida pelo coeficiente de difusão lateral. Por exemplo, verificou-se que os resultados obtidos para o regime rápido descrevem adequadamente a dinâmica de filmes, cujo coeficiente de difusão seja menor ou igual a  $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Já os resultados correspondentes ao regime lento, a partir de determinado valor do número de onda da perturbação, descreve o comportamento dinâmico de filmes potencialmente instáveis de coeficiente da ordem de  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Para o modo "stretching" mostrou-se que a estabilidade do filme independe do regime considerado, sendo governada pela tensão superficial do filme. Além disso não há distinção das raízes da equação de dispersão para os dois regimes.

C.5 - No Capítulo V, adaptando-se o método de análise não-linear desenvolvido por Sharma et al [92] para filmes de sabão, foi investigada a estabilidade do filme de lipídios, no modo "squeezing", face a amplitudes finitas. Obteve-se a equação diferencial que governa a evolução espaço-temporal do sistema,

quando consideradas a ação das forças de van der Waals e estéricas. Através da solução analítica desta equação nas vizinhanças de um ponto, foi possível determinar a equação de dispersão, a taxa máxima de crescimento e o número de onda dominante nas vizinhanças desse ponto. Em contraposição à análise linear desenvolvida na primeira parte do trabalho, estas quantidades dependem da amplitude inicial do sistema. A análise linear é reproduzida em todos os seus resultados como um caso particular. E, calculados os tempos de rutura num caso e no outro, verifica-se que, à medida que a amplitude inicial aumenta, o tempo de rutura não-linear torna-se menor que o tempo de rutura linear. Conclui-se então que as não-linearidades das equações hidrodinâmicas aceleram o processo de rutura do filme diminuindo o efeito estabilizante das interações estéricas.

Finalmente, impõe-se indicar aqui as principais perspectivas de extensão desse trabalho.

No âmbito da análise linear, tendo em vista que já se conhece a solução do filme assimétrico, e ainda que as biomembranas constituem efetivamente um sistema assimétrico, seria útil investigar a influência da assimetria (nos seus mais diversos aspectos) na estabilidade do sistema.

No âmbito da análise não-linear, duas imediatas ampliações deste estudo podem ser alcançadas: a) pela consideração de interações elétricas nas equações governando a dinâmica do filme de interfaces tangencialmente imóveis, completar a análise da

estabilidade desse sistema; b) resolver o problema para o modo "stretching". Outra perspectiva é a de se considerar um sistema mais geral onde se leve em conta a existência de gradientes de tensão superficial e a variação do parâmetro de ordem nas interfaces, induzidos por processos interfaciais de transporte de matéria.

^  
**APENDICE A**

**O POTENCIAL DE VAN DER WAALS**

**A.1 - A EXPRESSÃO PARA O CÁLCULO DO POTENCIAL DE VAN DER WAALS**

O potencial de van der Waals num ponto ( $\vec{r}$ ) é determinado por  
 [14]

$$W(\vec{r}) = \int w(\vec{r}-\vec{r}') \rho(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{A.1})$$

onde  $\rho(\vec{r}')$  é a função que descreve a densidade num ponto  $\vec{r}'$  qualquer do sistema, e  $w(\vec{r}-\vec{r}')$  é a parte de longo alcance da interação, a qual, assintoticamente, é dada por

$$w(\vec{r}) = - \frac{\lambda}{r^6} \quad (\text{A.2})$$

A constante  $\lambda$  está relacionada com a polarizabilidade das moléculas interagentes.

Como a curta distância do ponto considerado é suposto um corte neste potencial, a integral em (A.1) se escreve rigorosamente

$$W(\vec{r}) = \int_{\text{todo espaço-}v} w(\vec{r}-\vec{r}') \rho(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (\text{A.3})$$

todo espaço- $v$

Considerando que o espaço inteiro é constituído de três regiões distintas, a densidade do sistema pode ser representada por

$$\rho(x, y, z) = \rho_1(x, y, z) + \rho_2(x, y, z) + \rho_3(x, y, z) \quad (\text{A.4})$$

onde  $\rho_1(x, y, z)$ ,  $\rho_2(x, y, z)$  e  $\rho_3(x, y, z)$  são expressas por meio de funções de Heaveside (degrau) na forma

$$\rho_1(x, y, z) = \begin{cases} \rho_1 & -\infty < z \leq -h/2 \\ 0 & z > -h/2 \end{cases} \quad (\text{A.5a})$$

$$\rho_2(x, y, z) = \begin{cases} 0 & z < -h/2 \text{ e } z > h/2 \\ \rho_2 & -h/2 \leq z \leq h/2 \end{cases} \quad (\text{A.5b})$$

$$\rho_3(x, y, z) = \begin{cases} 0 & -\infty < z < h/2 \\ \rho_3 & z \geq h/2 \end{cases} \quad (\text{A.5c})$$

sendo  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  e  $\rho_3$  os valores da densidade da fase correspondente, consideradas constantes.

O potencial sobre uma partícula do tipo  $\nu$  situada em  $\vec{r}$  pode então ser escrito como

$$W_\nu(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \sum_{\beta=1}^3 \frac{\lambda_{\nu\beta} \rho_\beta(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} \quad (\text{A.6})$$

todo esp.  $-\nu_e$

O volume total do sistema é a soma dos volumes de cada fase. Então a eq. (A.6) pode ser escrita como

$$W_y(\vec{r}) = - \left[ \int_{v_1} d\vec{r}', \sum_{\beta} \frac{\lambda_{y\beta} \rho_{\beta}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|^6} + \int_{v_2} d\vec{r}', \sum_{\beta} \frac{\lambda_{y\beta} \rho_{\beta}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|^6} + \int_{v_3} d\vec{r}', \sum_{\beta} \frac{\lambda_{y\beta} \rho_{\beta}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|^6} \right] \quad (\text{A.7})$$

lembrando que em torno do ponto  $\vec{r}$  deve ser excluído um pequeno volume  $v_{\epsilon}$  correspondente ao corte do potencial.

Como nada impede que uma partícula do tipo  $y$  esteja imersa numa fase  $\alpha$  cujas partículas são distintas da primeira, pode-se introduzir a definição generalizada para o potencial sobre uma partícula do tipo  $y$  no meio  $\alpha$  como  $W_y^{(\alpha)}(\vec{r})$ . Esta definição geral permite localizar o corte na fase considerada, o que torna possível reescrever (A.7) como

$$W_y^{(\alpha)}(\vec{r}) = - \sum_{j=1}^3 \int_{(v_j - \delta_{j\alpha} v_{\epsilon}^{\alpha})} d\vec{r}', \sum_{\beta} \frac{\lambda_{y\beta} \rho_{\beta}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|^6} \quad (\text{A.8})$$

onde  $v_j$  é o volume da fase  $j$ ,  $v_{\epsilon}^{\alpha}$  o elemento de volume em torno de  $\vec{r}$  na fase  $\alpha$  (onde se está calculando o potencial), e  $\delta_{j\alpha}$  o delta de Kroenecker. A forma elegante e sintética da eq. (A.8) contém todas as informações necessárias ao cálculo do potencial de van der Waals.

A introdução dessa definição do potencial de van der Waals permitiu esclarecer a questão sobre a continuidade/descontinuidade do potencial através das interfaces do filme, como será mostrado na secção seguinte.

## A.2 - SOBRE A CONTINUIDADE/DESCONTINUIDADE DO POTENCIAL DE VAN DER WAALS ATRAVÉS DA INTERFACE

De acordo com a eq. (A.8), uma partícula do tipo 1, localizada num ponto  $\vec{r}$  dentro da fase 1, sente um potencial dado por

$$W_1^{(1)}(\vec{r}) = - \left[ \lambda_{11} \rho_1 \int_{v_1 - v_\epsilon^1} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} + \lambda_{12} \rho_2 \int_{v_2} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} + \lambda_{13} \rho_3 \int_{v_3} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} \right]. \quad (\text{A.9})$$

Esta mesma partícula do tipo 1 localizada na fase 2 sentirá o potencial

$$W_1^{(2)}(\vec{r}) = - \left[ \lambda_{11} \rho_1 \int_{v_1} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} + \lambda_{12} \rho_2 \int_{v_2 - v_\epsilon^2} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} + \lambda_{13} \rho_3 \int_{v_3} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} \right]. \quad (\text{A.10})$$

As expressões à direita das eqs. (A.9) e (A.10) distinguem-se apenas pela localização do ponto onde está sendo calculado o potencial. É fácil verificar que, se o ponto estiver situado sobre a interface S1, as duas expressões fornecerão o potencial sentido pela partícula 1 no mesmo ponto, isto é,  $W_1^{(1)}(x, y, -h/2)$  e  $W_1^{(2)}(x, y, -h/2)$ , e o corte de supressão abrangerá uma parte na fase 1 e outra na 2. E o cálculo das expressões citadas fornece o mesmo resultado. Logo

$$W_1^{(1)}(x, y, -h/2) = W_1^{(2)}(x, y, -h/2). \quad (\text{A.11})$$

A equação (A.11) diz que o potencial sobre uma partícula do tipo 1 localizada na interface entre os meios 1 e 2 distintos é contínuo através da interface.

No sistema estudado, contudo, cada fase é constituída das mesmas partículas. Logo, em  $z=-h/2$ , na fase 1 só existem partículas tipo 1, e na fase 2 só do tipo 2. Assim, tem-se

$$W_1^{(1)}(-h/2) = - \left[ \lambda_{11} \rho_1 \int_{v_1} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|^6} + \lambda_{12} \rho_2 \int_{v_2} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|^6} + \lambda_{13} \rho_3 \int_{v_3} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|^6} \right] \quad (\text{A.12})$$

$$W_2^{(2)}(-h/2) = - \left[ \lambda_{21} \rho_1 \int_{v_1 - v_\xi^1} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|^6} + \lambda_{22} \rho_2 \int_{v_2} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|^6} + \lambda_{23} \rho_3 \int_{v_3} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|^6} \right]. \quad (\text{A.13})$$

As expressões à direita das eqs. (A.12) e (A.13) são nitidamente diferentes, o que mostra que  $W_1^{(1)}(-h/2) \neq W_2^{(2)}(-h/2)$ .

Ao atravessar a interface o potencial sofre uma descontinuidade.

A força por unidade de volume associada ao potencial de van der Waals é dada por

$$F(\vec{r}) = -\rho(\vec{r}) \vec{\nabla} W(\vec{r}). \quad (\text{A.14})$$

Tendo em vista (A.4), pode-se escrever que

$$F(\vec{r}) = - \sum \rho_\alpha(\vec{r}) \vec{\nabla} W_\alpha(\vec{r}). \quad (\text{A.15})$$

Num volume  $v$  a força é dada por

$$\int F(\vec{r}) dv = - \int \rho_{\alpha} \vec{W}_{\alpha} dv. \quad (\text{A.16})$$

Tomando-se o volume de integração através de uma interface, por exemplo S1, como sendo um pequeno cilindro de base S e comprimento  $\epsilon$ , a integral em (A.16), torna-se

$$\int F(\vec{r}) dv = - \left[ \int_S^{z=-h/2} \rho_1 dW_1 + \int_S^{z=-h/2+\epsilon/2} \rho_2 dW_2 \right] \quad (\text{A.17})$$

a qual, no limite quando  $\epsilon \rightarrow 0$ , resulta

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int F(\vec{r}) dv = 0 \quad (\text{A.18})$$

o que significa que F é contínua através da interface.

### A.3 - CÁLCULO DO POTENCIAL NOS ESTADOS DE REFERÊNCIA E PERTURBADO

#### a - Estado de Referência

Usando-se (A.8), o potencial na fase I no estado de referência em  $z = -h/2$  é obtido a partir de

$$\begin{aligned}
 W^0(1)(-h/2) = & - \int_{-\infty}^{-h/2-\varepsilon/2} \rho_1 \lambda_{11} dz' \int_0^{\infty} \frac{2\pi\delta d\delta}{[(-h/2)^2 + \delta^2]^3} - \int_{-h/2-\varepsilon/2}^{-h/2} \rho_1 \lambda_{11} dz' \int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{2\pi\delta d\delta}{[(-h/2)^2 + \delta^2]^3} \\
 & - \int_{-h/2}^{-h/2+\varepsilon/2} \rho_2 \lambda_{12} dz' \int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{2\pi\delta d\delta}{[(-h/2)^2 + \delta^2]^3} - \int_{-h/2+\varepsilon/2}^{h/2} \rho_2 \lambda_{12} dz' \int_0^{\infty} \frac{2\pi\delta d\delta}{[(-h/2)^2 + \delta^2]^3} \\
 & \int_{h/2}^{\infty} \rho_3 \lambda_{13} dz' \int_0^{\infty} \frac{2\pi\delta d\delta}{[(-h/2)^2 + \delta^2]^3} \quad (A.19)
 \end{aligned}$$

onde foi usado como volume correspondente ao corte de supressão um cilindro de raio  $\varepsilon$  e comprimento  $\varepsilon$ .

O cálculo das integrais acima fornece

$$W^0(1)(-h/2) = \frac{\rho_2 \lambda_{12} \pi}{6h^3} - \frac{\rho_3 \lambda_{13} \pi}{6h^3} \quad (A.20)$$

Cálculos análogos para  $W^0(2)(-h/2)$  fornecem

$$W^0(2)(-h/2) = \frac{\rho_2 \lambda_{22} \pi}{6h^3} - \frac{\rho_3 \lambda_{23} \pi}{6h^3} \quad (A.21)$$

Logo, o salto de  $[[\rho_i DW^0(i)]]$  é dado por

$$[[\rho_i DW^0(i)]]_{-h/2} = -Aa \quad (A.22)$$

onde

$$a = -\frac{1}{2\pi h^4} \quad (\text{A.23})$$

e A, a constante de Hamaker, é dada por

$$A = \pi^2 \left\{ \rho_2 [\lambda_{22}\rho_2 - \lambda_{21}\rho_1] + \rho_3 [\lambda_{31}\rho_1 - \lambda_{32}\rho_2] \right\} \quad (\text{A.24})$$

Usando-se o mesmo procedimento para  $z=h/2$ , obtém-se que

$$\left[ \left[ \rho_i D W^0(i) \right] \right]_{h/2} = -Aa \quad (\text{A.25})$$

#### b - Estado Perturbado

No estado perturbado o sistema se encontra numa configuração alterada em relação à configuração planar do equilíbrio. O potencial nesta nova configuração é calculado por (A.8) levando-se em conta as alterações sofridas por cada fase. Sobre uma interface tal potencial é determinado considerando-se a alteração da interface oposta.

A variação do potencial em relação ao estado de referência será

$$W^1(\gamma) = \tilde{W}^1(\gamma) - W^0(\gamma) \quad (\text{A.26})$$

onde  $\tilde{W}^1(\gamma)$  é o potencial referido acima e  $W^0(\gamma)$  é o do estado de referência.

Por (A.8) tem-se na fase 1 para estes potenciais

$$W^0(1) = - \left[ \lambda_{11} \rho_1 \int_{v_1 - v_\epsilon} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} + \lambda_{12} \rho_2 \int_{v_2} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} + \lambda_{13} \rho_3 \int_{v_3} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} \right] \quad (\text{A.27})$$

$$\tilde{W}^1(1) = - \left[ \lambda_{11} \rho_1 \int_{v_1 - v_\epsilon} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} + \lambda_{12} \rho_2 \int_{v_2'} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} + \lambda_{13} \rho_3 \int_{v_3'} \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} \right] \quad (\text{A.28})$$

onde  $v_2'$  e  $v_3'$  são os novos volumes das fase 2 e 3.

Em termos das coordenadas  $x, y$  e  $z$ , usando-se as eqs. (A.27) e (A.28), a eq. (A.26) torna-se

$$\begin{aligned} W^1(1)(-h/2) = & -\lambda_{12} \rho_2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{h/2}^{h/2 + \xi_{z_2}} dx dy' \int \frac{dz'}{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (-h/2-z')^2]^3} \\ & + \lambda_{13} \rho_3 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{h/2}^{h/2 + \xi_{z_2}} dx dy' \int \frac{dz'}{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (-h/2-z')^2]^3}. \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Analogamente para a fase 2 tem-se

$$\begin{aligned} W^1(2)(-h/2) = & -\lambda_{22} \rho_2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{h/2}^{h/2 + \xi_{z_2}} dx dy' \int \frac{dz'}{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (-h/2-z')^2]^3} \\ & + \lambda_{23} \rho_3 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{h/2}^{h/2 + \xi_{z_2}} dx dy' \int \frac{dz'}{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (-h/2-z')^2]^3}. \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

Desenvolvendo-se os integrandos das eqs. (A.29) e (A.30) numa série de Taylor em torno de  $-h/2$ , e considerando-se que

$\xi_{z_2} = \tilde{\xi}_{z_2} e^{i(k_x x + k_y y)}$ , obtém-se, após a transformação

$$x - x' = x'' = x' \cos \Theta + y' \sin \Theta$$

$$y - y' = y'' = -x' \sin \Theta + y' \cos \Theta, \quad (\text{A.31})$$

onde  $\Theta$  é o ângulo entre  $\vec{k} = k_x \vec{i} + k_y \vec{j}$  e o eixo  $x'$ ,

$$W^{(1)}(-h/2) = [-\lambda_{12} \rho_2 + \lambda_{13} \rho_3] \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx'' dy'' e^{ikx''}}{[x''^2 + y''^2 + h^2]^3} \cdot \xi_{z_2} \quad (\text{A.32})$$

e

$$W^{(2)}(-h/2) = [-\lambda_{22} \rho_2 + \lambda_{23} \rho_3] \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx'' dy'' e^{ikx''}}{[x''^2 + y''^2 + h^2]^3} \cdot \xi_{z_2} \quad (\text{A.33})$$

O salto do potencial perturbado nessa interface,  $S_1$ , torna-se

$$\left[ \left[ \rho_i W^{(i)} \right] \right]_{-h/2} = -Ab \xi_{z_2} \quad (\text{A.34})$$

sendo

$$b = \frac{1}{\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx'' dy'' e^{ikx''}}{[x''^2 + y''^2 + h^2]^3} = \frac{1}{\pi} \left( \frac{k}{2h} \right) \mathfrak{K}_2(kh) \quad (\text{A.35})$$

a função de Bessel modificada de segunda espécie

Cálculos análogos para  $z=h/2$  fornecem

$$\left[ \rho_i W^{(i)} \right]_{-h/2} = -Ab \xi_{z_2} \quad (\text{A.37})$$

^  
APÊNDICE B

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DISPERSÃO (LONGOS COMPRIMENTOS DE ONDA)

B.1 - MODO "SQUEEZING"

A equação de dispersão do modo "squeezing" na variável  $\xi$  tem a forma

$$\begin{aligned} & \left[ \tilde{T}_1 + \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \varepsilon_T \right] \left[ \tilde{L}_1 + \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \varepsilon_T \right] + \xi^2 \tilde{Q} \left[ r_2 \coth(r_2 kh/2) \left[ \tilde{L}_1 + \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \varepsilon_T \right] \right. \\ & \left. + \operatorname{tg}h(kh/2) \left[ \tilde{T}_1 + \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \varepsilon_T \right] \right] + \xi^4 \tilde{Q} - [\tilde{C}_1 + 2\xi]^2 + 2\xi^2 \tilde{Q} [\tilde{C}_1 + 2\xi] \\ & - \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} (C_T + \bar{C}_T) [\tilde{C}_1 + 2\xi - \tilde{Q}\xi^2] - \left[ \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \right]^2 C_T \bar{C}_T = 0 \quad (B.1) \end{aligned}$$

A solução desta equação será buscada com o auxílio da série

$$\xi = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \xi_n \Delta^n \quad (B.2)$$

onde  $\Delta = kh$ .

Tomando-se  $n < -2, \xi > (kh)^{-2}$ , ou  $\xi > 1$ . Nestas condições têm-se as aproximações:  $r_2 \approx \xi^{1/2}$ ,  $\coth(r_2 kh/2) \approx 1$ ,  $\tilde{Q} \approx \frac{2\xi}{kh}^{-1/2}$  e  $\operatorname{tg}(kh/2) \approx kh/2$ . Se ainda se considera que

$$(\rho_1/\rho_2) \leq 1, (\mu_1/\mu_2) \leq 1 \text{ e } (\Gamma_{s_1}/\rho_2 h) \leq 1 \quad (B.3)$$

a equação (B.1) assume a forma

$$\left[ \xi^2 + \frac{kh}{2} \frac{\rho_2 \varepsilon_T}{k\mu_2^2} \right] \left[ \frac{\Gamma_{s_1}(kh)}{\rho_2 h} \xi^2 + \left[ 1 + \left( \frac{\rho_1 \mu_1}{\rho_2 \mu_2} \right)^{1/2} \right] \xi^{3/2} + \frac{\rho_2 \varepsilon_T}{k\mu_2^2} \right] + \xi^{3/2} \left[ 2 \left( \frac{\rho_1 \mu_1}{\rho_2 \mu_2} \right)^{1/2} \xi^{3/2} + \frac{\rho_2 \sigma_T}{k\mu_2^2} \right] = 0. \quad (\text{B.4})$$

Se

$$\frac{kh}{2} \frac{\rho_2 \varepsilon_T}{k\mu_2^2} \leq (1/kh)^4 \langle \xi^2 \quad (\alpha \geq -4),$$

$$\frac{\rho_2 \varepsilon_T}{k\mu_2^2} \leq (1/kh)^3 \langle \xi^{3/2} \quad (\beta \geq -3) \text{ e}$$

$$\frac{\rho_2 \sigma_T}{k\mu_2^2} \leq (1/kh)^3 \langle \xi^{3/2} \quad (\gamma, \delta \geq -3),$$

a equação (B.4) reduz-se a

$$\xi^3 \xi^{1/2} \left[ \frac{\Gamma_{s_1}(kh)}{\rho_2 h} \xi^{1/2} + \left[ 1 + \left( \frac{\rho_1 \mu_1}{\rho_2 \mu_2} \right)^{1/2} \right] \right] = 0. \quad (\text{B.5})$$

As soluções de (B.5) são

$$\xi^{7/2} = 0 \quad (\text{B.6})$$

e

$$\xi^{1/2} + \frac{\rho_2 h}{kh \Gamma_{s_1}} \left[ 1 + \left( \frac{\rho_1 \mu_1}{\rho_2 \mu_2} \right)^{1/2} \right] = 0. \quad (\text{B.7})$$

Pela hipótes (B.3) o colchete acima é da ordem de 1. Tem-se então a

considerar para os dois termos:

$$\cdot \xi^{1/2} > \frac{\rho_2 h}{kh \Gamma_{s_1}}; \text{ neste caso, tem-se } \xi^{1/2} = 0 \text{ e, por (B.6), } \xi^4 = 0.$$

$$\cdot \xi^{1/2} \approx \frac{\rho_2 h}{kh \Gamma_{s_1}}; \text{ neste caso tem-se } \xi^{1/2} < 0. \text{ Mas } \operatorname{Re}(\xi^{1/2}) > 0.$$

$\cdot \xi^{1/2} < \frac{\rho_2 h}{kh \Gamma_{s_1}}$ ; por (B.6) tem-se  $\xi^{7/2} = 0$ . Logo a única solução possível é  $\xi = 0$ .

Então, fazendo-se  $n = -2$ , têm-se as aproximações:

$$\xi \approx \xi_{-2} / (kh)^2, \quad r_2 = (\xi_{-2})^{1/2} / (kh), \quad \coth(r_2 kh/2) \approx \coth(\xi_{-2}^{1/2} / 2),$$

$$\tilde{Q} \approx \left[ [\xi_{-2}^{1/2} / 2] \coth(\xi_{-2}^{1/2} / 2) - 1 \right]^{-1}, \quad (\text{B.8})$$

e a equação (B.1) torna-se

$$\begin{aligned} & \left[ [\xi_{-2}^{1/2} / 2] \coth(\xi_{-2}^{1/2} / 2) - 1 \right]^{-1} [kh]^{-3} [\xi_{-2}]^2 \times \\ & \left\{ [kh]^{-5} [\xi_{-2}]^2 + \frac{\rho_2 \Sigma_T}{2k\mu_2^2} + [kh]^{-2} [\xi_{-2}]^{1/2} \coth(\xi_{-2}^{1/2} / 2) \frac{\rho_2 \varepsilon_T}{k\mu_2^2} \right\} + \\ & - \frac{\rho_2 (c_T + \bar{c}_T)}{k\mu_2^2} \left[ C_1 + 2\xi_{-2} (kh)^{-2} - \left[ [\xi_{-2}^{1/2} / 2] \coth(\xi_{-2}^{1/2} / 2) - 1 \right]^{-1} [kh]^{-4} [\xi_{-2}]^2 \right] + \\ & \left[ \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \right]^2 \Sigma_T \varepsilon_T = 0, \quad (\text{B.9}) \end{aligned}$$

cuja maior potência em  $(kh)$  é  $O(1/kh)^8$ . Tendo em vista que, pela hipótese  $l_c \gg h = l_c$  definido pela eq. (3.47) - os expoentes  $\alpha, \beta, \gamma$  e  $\delta$  satisfazem a condição  $\alpha > -1$ ,  $\beta > -1$ ,  $\delta > -1$  e  $\gamma > 0$ , a eq. (B.9) reduz-se a

$$\left[ [\xi_{-2}^{1/2}/2] \coth(\xi_{-2}^{1/2}/2) - 1 \right]^{-1} [\xi_{-2}]^4 = 0. \quad (B.10)$$

Suas soluções são

$$[\xi_{-2}]^3 = 0,$$

e

$$\xi_{-2}^{1/2} = 2m\pi \quad (\text{com } m \text{ inteiro } \neq 0) \quad (B.11)$$

Logo

$$\xi \approx \xi_{-2} [kh]^{-2} = \frac{4(m\pi)^2}{(kh)^2} \quad (B.12)$$

a qual, na variável  $w$ , se escreve

$$w = - \frac{4\mu_2 (m\pi)^2}{\rho_2 h^2}. \quad (B.13)$$

Fazendo-se agora  $n > -2$ , têm-se as aproximações

$$\xi \approx (kh)^n \langle [kh] \rangle^{-2}, \quad r_2 kh_3/2 \rightarrow 0, \quad \xi \tilde{Q} \approx \frac{12}{(kh)^2}, \quad \xi \tilde{Q} \operatorname{tgh}(kh/2) \approx \frac{6}{kh}$$

$$r_2 \coth(r_2 kh/2) \bar{\xi} \bar{Q} \approx \frac{24}{(kh)^3}.$$

Redefinindo-se

$$A = [kh/2]^2 \left[ \bar{T}_1 + \frac{\rho_2 \bar{\epsilon}_T}{k\mu_2^2} \right], \quad (\text{B.14})$$

$$B = \left[ \bar{L}_1 + \frac{\rho_2 \bar{\epsilon}_T}{k\mu_2^2} \right] \quad (\text{B.15})$$

$$C = [kh/2] \left[ \bar{C}_1 + \frac{\rho_2 \bar{C}_T}{k\mu_2^2} \right], \quad (\text{B.16})$$

a eq.(B.1) toma a forma

$$3[A+B] \bar{\xi} \frac{2}{kh} + A \cdot B + 3\bar{\xi}^3 + 6 \frac{2}{kh} \bar{\xi} C - C^2 + 3\bar{\xi} \left[ \frac{\rho_2 \bar{C}_T}{k\mu_2^2} - \frac{kh}{2} \left[ \frac{\rho_2 \bar{C}_T}{k\mu_2^2} \right] C. \quad (\text{B.17})$$

Na hipótese de que

$$3[A+B] \bar{\xi} \frac{2}{kh} \gg A \cdot B \quad (\text{B.18})$$

$$3\bar{\xi} \left[ \frac{2}{kh} C + \frac{\rho_2 \bar{C}_T}{k\mu_2^2} \right] \gg C^2, \quad (\text{B.19})$$

a eq.(B.17) reduz-se a

$$3\zeta^3 + 3(A+B)\zeta \frac{2}{kh} + 3\zeta \left[ \frac{4}{kh} C + \frac{\rho_2 \bar{c}_T}{k\mu_2^2} \right] = 0, \quad (\text{B.20})$$

cujas soluções são  $\zeta = 0$  ( ou  $w=0$  ) e, em termos de  $w$ ,

$$w^2 \Gamma_{ef} + k^{\partial} n_{ef} w + 2k\mu_1 (r_1+1) w + k^2 \varepsilon_{ef} = 0 \quad (\text{B.21})$$

onde  $\Gamma_{ef}$ ,  $n_{ef}$  e  $\varepsilon_{ef}$  estão definidos por (3.57)-(3.59).

Como será visto a seguir, as hipóteses (B.18) e (B.19) implicam em se ter  $n$  satisfazendo

$$-2 \langle n \langle \max \{ (\alpha+1), (\beta+1) \}, \min \{ (\gamma+1), (\delta+2) \} \rangle \rangle \quad (\text{B.22})$$

Para provar (B.22), suponha-se que  $A, B$  e  $C$ , definidos em (B.14)-(B.16) são representados por potências de  $(kh)$ , na forma

$$A = (kh)^n, \quad (\text{B.23})$$

$$B = (kh)^l \quad (\text{B.23})$$

$$C = (hk)^p. \quad (\text{B.25})$$

Nesta situação, a hipótes (B.188) equivale a

$$n+x \langle m+1+1 \rangle \quad (\text{B.26})$$

com  $(kh)^x = (kh)^m + (kh)^l$ . Para se analisar (B.26) tem-se a considerar

duas possibilidades para os expoentes  $m$  e  $l$ :

$$a) m \leq 1$$

$$b) m > 1.$$

Com exceção dos termos independentes de  $\xi$ , comparando-se os termos de  $A$  com os de  $B$ , verifica-se que todos os termos de  $A$  são menores que os de  $B$ , pois eles são multiplicados por  $(kh)^2$ . Então  $m$  será igual a  $\alpha$ . Assim o caso a) corresponde a

$$\alpha \leq 1. \quad (B.27)$$

O expoente  $l$  representativo de  $B$  assumirá o valor correspondente ao expoente do maior termo naquela expressão. Diante disso, como a maior potência de  $\xi$  é da  $O(kh)^{2n+1}$ , para que o termo independente de  $B$  seja mantido é preciso que se tenha

$$l = \beta \leq 2n+1. \quad (B.28)$$

Nestas condições, (B.27) exige que se tenha

$$\alpha \leq \beta \leq 2n+1. \quad (B.29)$$

Então

$$\frac{\alpha-1}{2} \leq n \text{ e } \frac{\beta-1}{2} \leq n \quad (B.30)$$

Pela hipótese (B.26), como  $x=m$ , tem-se que

$$n < l+1 < 2n+1$$

ou

$$n > -2. \quad (B.31)$$

Juntando-se este resultado com os resultados de (B.30), pode-se escrever que

$$-2\langle n\langle\alpha+1 \quad (\text{desde que } \alpha > -3)$$

e

$$-2n\langle\beta+1 \quad (\text{desde que } \beta > -3), \quad (\text{B.31a})$$

pois  $\alpha, \beta > -3$  equivale a  $(\alpha+1), (\beta+1) > \frac{\alpha-1}{2}, \frac{\beta-1}{2}$ . Então, a hipótese (B.188) será verificada se  $-2\langle n\langle(\beta+1)$ , o qual é o máximo entre  $(\alpha+1)$  e  $(\beta+1)$ , já que se tem  $\alpha \leq \beta$ .

No caso b),  $x=1$ . A hipótese (B.26) implica em

$$n\langle\alpha+1. \quad (\text{B.32})$$

Por (B.28), tem-se também que

$$\beta\langle\alpha. \quad (\text{B.33})$$

Logo, se

$$n\langle\alpha+1, \quad (\text{B.34})$$

a hipótese se verificará para  $\beta\langle\alpha$ .

Os resultados (B.35) e (B.38) podem ser sumarizados como

$$-2\langle n\langle \max\{(\alpha+1), (\beta+1)\}.$$

A hipótese (B.19), usando-se (B.25), implica em

$$n+y\langle 2p \quad (\text{B.35})$$

com  $(kh)^y = (kh)^{p-1} + (kh)^d$ . Tem-se então a considerar para os expoentes  $p$  e  $\delta$ :

$$i) p-1 \geq \delta$$

$$ii) p-1 \leq \delta.$$

Pela estrutura de  $C$ , definido em (B.16), para que se mantenha

o termo independente é necessário que

$$\gamma \leq \frac{3n}{2} + 1. \quad (\text{B.36})$$

Logo, para  $p$ , definido em (B.35), tem-se

$$p = \gamma \leq \frac{3n}{2} + 1. \quad (\text{B.37})$$

O caso i) corresponde a se ter

$$\delta + 1 \gamma \quad (\text{B.38})$$

e ainda  $\gamma = \delta$ , o que, por (B.35), implica em

$$n + \delta < 2\gamma. \quad (\text{B.39})$$

Em vista de (B.37) e (B.38), (B.39) implica em

$$n + \delta < 2\delta + 2 \leq 2\gamma,$$

ou

$$\frac{2\gamma + 2}{3} \leq n < \delta + 2 \leq \gamma + 1 \quad (\text{B.40})$$

com  $\gamma > -1$ .

O caso ii) corresponde a se ter

$$\gamma \leq \delta + 1 \quad (\text{B.41})$$

e ainda  $\gamma = p - 1 = \gamma - 1$ , o que por (B.35), implica em  $n + \gamma - 1 < 2\gamma$ , ou

$$\frac{2\delta + 4}{3} \leq n < \gamma + 1 \leq \delta + 2 \quad (\text{B.42})$$

com  $\delta > -2$ .

A hipótese (B.19) então se verificará se

$$n < \min\{(\gamma + 1), (\delta + 2)\} \quad (\text{B.42})$$

desde que se tenha  $\gamma > -1$  e  $\delta > -2$ .

Combinando-se esse resultado com o anteriormente obtido com

relação aos expoentes  $\alpha$  e  $\beta$ , tem-se que as raízes de (B.21) são as soluções da equação de dispersão para o modo "squeezing" se

$$-2 \langle n \langle \max \{ (\alpha+1), (\beta+1) \}, \min \{ (\gamma+1), (\delta+2) \} \rangle. \quad (\text{B.44})$$

Prosseguindo com  $n$ . Seja  $n \geq (\alpha+1), (\beta+1), (\gamma+1), (\delta+2) - 2$ .

Tem-se então:  $\alpha, \beta, \gamma > -3$  e  $\delta > -5$ .

$\alpha > -3$  equivale a

$$\alpha+1 > \frac{\alpha-1}{2}, \frac{2\alpha}{3}.$$

Logo

$$2n+1 > \alpha$$

e

$$n > \frac{2\alpha}{3}.$$

Então A reduz-se a  $A = (kh)^\alpha$ . Pelo mesmo raciocínio, se  $\beta > -3$ , então B reduz-se a  $B = (kh)^\beta$ ; e similarmente, se  $\gamma > -3$ , então  $C = (kh)^\gamma$ . Além disso, se  $n > -2$ , então  $2n > n-2$ . Nestas condições a eq. (B.17) torna-se

$$\frac{3\mathcal{E}}{(kh)} \left[ 2(kh)^\alpha + 2(kh)^\beta + 4(hk)^\gamma + (kh) \bar{c}_T \right] + (kh)^{\alpha+\beta} - \frac{kh}{2} (kh)^{\delta+\gamma} \quad \emptyset$$

ou, substituindo-se  $(kh)^{\alpha, \beta, \gamma, \delta}$  por seus valores definidos em (3.50)-(3.53), e voltando-se à variável  $w$ ,

$$w = - \frac{k^4 h^3}{12 \mu_2 \epsilon_{ef}} \left[ \mathcal{E}_T \bar{c}_T - c_T \bar{c}_T \right] \quad (\text{B.45})$$

## B.2 - MODO "STRETCHING"

A equação de dispersão deste modo é dada por

$$\begin{aligned} & \left[ \tilde{T}_1 + \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \varepsilon_T \right] \left[ \tilde{L}_1 + \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \varepsilon_T \right] + \xi^2 \tilde{P} \left[ r_2 \operatorname{tgh}(r_2 kh/2) \left[ \tilde{L}_1 + \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \varepsilon_T \right] \right. \\ & \left. + \operatorname{coth}(kh/2) \left[ \tilde{T}_1 + \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \varepsilon_T \right] \right] + \xi^4 \tilde{P} - [\tilde{C}_1 + 2\xi]^2 + 2\xi^2 \tilde{P} [\tilde{C}_1 + 2\xi] \\ & - \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} (C_T + \bar{C}_T) [\tilde{C}_1 + 2\xi - \tilde{P}\xi^2] - \left[ \frac{\rho_2}{k\mu_2^2} \right]^2 C_T \bar{C}_T = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.46})$$

Adotando-se a mesma filosofia usada para o modo "squeezing", seja  $n < -2$ . Neste caso, têm-se as aproximações:

$$\xi \approx (kh)^n, \quad r_2 \approx \xi^{1/2}, \quad \operatorname{tgh}(r_2 kh/2) \approx 1, \quad \operatorname{coth}(kh/2) \approx \frac{2}{kh} \quad \text{e} \quad \tilde{P} \approx \frac{kh\xi^{-1/2}}{2}.$$

Mantida a hipótese (B.3), se

$$\frac{\rho_2}{k\mu_2^2} [\varepsilon_T, \varepsilon_T, C_T \bar{C}_T] < \frac{1}{(hk)^4},$$

a eq. (B.46) reduz-se a

$$\xi^{1/2} \left[ \frac{\Gamma_{S1}}{\rho_2 h} (kh) \xi^{1/2} + 1 + \left[ \frac{\rho_1 \mu_1}{\rho_2 \mu_2} \right]^{1/2} \right] = 0$$

cuja solução é a solução trivial,  $\xi^{1/2} = 0$ , pois  $\operatorname{Re}(\xi^{1/2}) > 0$ .

Seja então  $n = -2$ . Neste caso as aproximações são:

$$r_2 \approx \frac{1}{kh} \xi_{-2}^{1/2}, \quad \operatorname{tgh}(r_2 kh/2) \approx \operatorname{tgh}(\xi_{-2}^{1/2}/2), \quad \operatorname{tgh}(kh/2) \approx \frac{kh}{2} \quad e$$

$$\tilde{P} \approx \left[ 2 \xi_{-2}^{1/2} \operatorname{tgh}(\xi_{-2}^{1/2}/2) \right]^{-1}$$

A eq. (B.46) redu-ze a

$$\frac{\xi_{-2}^{7/2}}{\operatorname{th}(\xi_{-2}^{1/2}/2)} = 0,$$

ou

$$\xi_{-2}^{7/2} = 0 \quad e \quad \frac{1}{\operatorname{th}(\xi_{-2}^{1/2}/2)} = 0 \quad (\text{B.47})$$

Fazendo-se a transformação

$$\xi_{-2}^{1/2} = x + yi$$

determina-se como solução de (B.47)

$$\xi_{-2}^{1/2} = \frac{m\pi i}{2},$$

que fornece  $w$  dado por

$$w = -\frac{(m\pi)^2 \mu_2}{4\rho_2 h^2} \quad (m \neq 0 \text{ inteiro}).$$

Passando-se a  $n > 2$ , são possíveis as aproximações

$$r_2 \operatorname{tgh}(r_2 kh/2) \approx \frac{r_2^2 kh}{2}, \quad P \approx \frac{1}{\xi}, \quad \xi^{2\sim} P \operatorname{tgh}(r_2 kh/2) \approx \frac{kh \xi}{2} (\xi + 1).$$

A equação (B.46) se escreve

$$\begin{aligned} & \left[ \xi + (kh)^\beta \right] \left\{ \xi \left[ \frac{2\rho_1}{\rho_2 kh} \xi + \frac{2\mu_1}{\mu_2 kh} (r_1 + 1) \right] + (kh)^\alpha \right\} + (kh)^\delta \left[ \xi \left( 1 - \frac{\mu_1}{\mu_2} \right) + (kh)^\gamma \right] - \\ & (kh)^\gamma \left[ \xi \left( 2 + \frac{\mu_1}{\mu_2} \right) + (kh)^\gamma \right] + \frac{\mu_1}{\mu_2} r_1 \xi \left[ (kh)^\delta + (kh)^\gamma \right] = 0 \quad (\text{B.48}) \end{aligned}$$

onde foram usadas as definições dos expoentes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  para o modo "stretching", dadas pelas equações (3.111)-(3.114).

Na ausência dos termos de acoplamento, isto é, dos termos representados pelas potências de expoentes  $\gamma$  e  $\delta$ , duas observações são feitas imediatamente em (B.48). A primeira é que, para ser mantido o termo  $(kh)^\alpha$  dentro da chave acima, pelo menos, é preciso que  $\alpha$  seja comparável a  $n-1$ . A segunda é que, nesta situação, a eq. (B.48) se reduz a

$$\left[ \xi + (kh)^\beta \right] = 0 \quad (\text{B.49})$$

e

$$\xi \left[ \frac{2\rho_1}{\rho_2 kh} \xi + \frac{2\mu_1}{\mu_2 kh} (r_1 + 1) \right] + (kh)^\alpha = 0. \quad (\text{B.50})$$

Para que a equação (B.49) exista nesta forma é necessário que  $n$  seja da ordem de  $\beta$ . Estes dois fatos sugerem que se pesquise as raízes de (B.48) considerando-se as possíveis relações entre  $\beta$  e

$\alpha+1$ .

Seja portanto a primeira situação dada para  $\alpha+1 < \beta$ . Neste quadro, tem-se a considerar ainda as possibilidades relativas aos expoentes  $\delta$  e  $\gamma$ . São plausíveis as possibilidades

i)  $\alpha+1 < \delta \sim \gamma < \beta$

ii)  $\alpha+1 < \beta < \delta \sim \gamma$

iii)  $\alpha+1 < \beta \sim \gamma \sim \delta$ .

Analisando o caso i). Começando-se com  $n < \alpha+1$ . Logo  $n < \delta, \gamma, \beta$ , e se tem

$$\xi^2 = 0 \text{ e } \frac{2\rho_1}{\rho_2 kh} \xi + \frac{2\mu_1}{\mu_2 kh} (r_1+1) = 0. \quad (\text{B.51})$$

Passando  $n$  de  $\alpha+1$ ; isto é,  $\alpha+1 \leq n$ . Tem-se ainda a possibilidade

$$\alpha+1 \leq n < \delta \sim \gamma < \beta;$$

logo

$$\xi = 0 \text{ e } \xi \left[ \frac{2\rho_1}{\rho_2 kh} \xi + \frac{2\mu_1}{\mu_2 kh} (r_1+1) \right] + (kh)^\alpha = 0. \quad (\text{B.52})$$

Verifica-se que (B.51) está contida no resultado (B.52). A terceira e próxima raiz será encontrada continuando-se com  $n$  até encontrar  $\delta \sim \gamma$ ; ou seja para

$$\alpha+1 < \delta \sim \gamma \leq n < \beta.$$

O que leva a se obter

$$\xi (kh)^\alpha = 0, \text{ ou } \xi = 0,$$

que é um resultado contido também em (B.52). Pode-se então concluir que, na hipótes i), para  $n < \beta$ , as duas primeiras soluções são dadas

por (B.52).

Continuando com  $n$  até atingir  $\beta, \beta \leq n$ , tem-se finalmente a terceira raiz diferente de zero,

$$\left[ \xi + (kh)^\beta \right] (kh)^\alpha + (kh)^{\delta+\nu} - (kh)^{2\nu} = 0. \quad (\text{B.53})$$

Caso ii)- Neste caso os resultados (B.51) e (B.52) se reproduzem igualmente, e, para

$$\alpha+1 < \beta \leq n < \delta \sim \nu,$$

obtem-se

$$\left[ \xi + (kh)^\beta \right] (kh)^\alpha \quad (\text{B.54})$$

que é um resultado contido em (B.53).

Caso iii)- Reproduzem-se os resultados (B.52) e (B.54).

Dessa análise pode-se concluir que, para

$$-2 < n < \beta,$$

as raízes são aquelas dadas por (B.52), e, para

$$\beta \leq n,$$

a terceira raiz é dada por (B.53).

A segunda situação relacionando  $\beta$  e  $\alpha+1$  é  $\beta \leq \alpha+1$ .

Mantida as mesmas relações entre  $\beta$  e  $\delta, \nu$ , têm-se a considerar as possibilidades:

a)  $\beta < \delta \sim \nu < \alpha+1$

b)  $\beta < \alpha+1 < \delta \sim \nu$

c)  $\beta \sim \delta \sim \nu < \alpha+1$ .

Caso a)- começando-se com  $n \leq \beta$ , têm-se as soluções

$$\xi=0, \quad \xi=-(kh)^\beta \text{ e } \xi=-\frac{\mu_1 P_2}{P_2 \mu_1}. \quad (\text{B.55})$$

Continuando-se com  $n$  até atingir  $\delta-\gamma$ , isto é,

$$\beta < n < \delta-\gamma < \alpha+1, \text{ ou}$$

$$\beta < \delta-\gamma \leq n < \alpha+1,$$

obtém-se a terceira raiz como  $\xi=0$ . Logo se  $n < \alpha+1$ , as raízes são aquelas dadas por (B.55). Mas continuando-se com  $n$  até atingir  $\alpha+1$ , isto é,

$$\alpha+1 \leq n,$$

obtém-se uma terceira raiz diferente de zero, dada por

$$(kh)^\beta \left[ \frac{4\mu_1}{\mu_2 kh} \xi + (kh)^\alpha \right] + (kh)^{\delta+\gamma} - (kh)^{2\gamma} = 0. \quad (\text{B.56})$$

Caso b)- começando-se igualmente com  $n \leq \beta$ , reproduzem-se os resultados de (B.55).

Para  $\beta < n < \alpha+1$ , tem-se

$$(kh)^\beta \left[ \frac{4\mu_1}{\mu_2 kh} \xi \right] = 0, \quad \text{ou} \quad \xi = 0 \quad (\text{B.57})$$

E para

$$\beta \leq \alpha+1 \leq n \leq \delta, \gamma,$$

tem-se

$$(kh)^\beta \left[ \frac{4\mu_1}{\mu_2 kh} \xi + (kh)^\alpha \right] = 0 \quad (\text{B.58})$$

que é um resultado contido em (B.56).

Caso c)- são obtidos os mesmos resultado que foram obtidos no caso

a.

Da análise desta situação, pode-se concluir que, para

$$n(\alpha+1,$$

as raízes são

$$\xi = (kh)^{\beta} \quad \text{e} \quad \xi = \frac{\mu_1 P_2}{\mu_2 P_1},$$

e, para

$$\alpha+1 \leq n,$$

tem-se a terceira raiz

$$(kh)^{\beta} \left[ \frac{4\mu}{\mu_2 kh} \xi + (kh)^{\alpha} \right] + (kh)^{\delta+\gamma} - (kh)^{2\gamma} = 0 \quad (\text{B.59})$$

^  
APENDICE C

C.1 - A FORÇA ESTÉRICA DERIVADA DE UM POTENCIAL

O tensor estérico é definido por

$$\mathbf{N} = A_{\beta} \left[ \nabla \eta \nabla \eta - \frac{(\nabla \eta \cdot \nabla \eta)}{2} \mathbf{I} \right] \quad (\text{C.1})$$

A duas dimensões e na forma diática, este tensor se exprime

$$\mathbf{N} = A_{\beta} \left[ \frac{\eta_x^2 - \eta_y^2}{2} \vec{i}\vec{i} + \eta_x \eta_z \vec{i}\vec{k} + \eta_z \eta_x \vec{k}\vec{i} + \frac{\eta_z^2 - \eta_x^2}{2} \vec{k}\vec{k} \right] \quad (\text{C.2})$$

A força estérica é dada por  $\vec{\nabla} \cdot \mathbf{N}$ . Sendo  $\vec{\nabla} = \partial_x \vec{i} + \partial_z \vec{k}$ ,

$$\nabla \cdot \mathbf{N} = A_{\beta} \nabla^2 \eta \vec{\nabla} \eta \quad (\text{C.3})$$

onde  $\eta$  satisfaz a eq.(1.15). Logo,

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{N} = A_{\beta} \beta^2 \vec{\nabla}(\eta^2)/2 = \nabla(A_{\beta} \beta^2 \eta^2/2) \quad (\text{C.4})$$

ou

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{N} = \vec{\nabla} \phi \quad (\text{C.5})$$

com

$$\phi = A_{\beta} \beta^2 \eta^2 / 2. \quad (\text{C.6})$$

## C.2 - FORÇA SOBRE AS INTERFACES DEVIDO AS FASES VOLUMÉTRICAS

O balanço do momento interfacial é dado pela eq. (5.5). Nela  $[[ (P^{ij} + \Pi^{ij}) n_j ]]$  é a força sobre a interface devido à descontinuidade do tensor de tensão, quando se passa de um meio para outro.  $P^{ij}$  é o tensor de natureza mecânica,  $\Pi^{ij}$  o tensor estérico e  $n_j$  é a normal à superfície.

Na fase 1 ( e 3 ), a densidade do parâmetro de ordem é zero. Então nestas fases tem-se

$$\gamma^{ij} = P^{ij}, \quad (C.7)$$

e no filme, fase 2, tem-se

$$\gamma^{ij} = P^{ij} + \Pi^{ij}. \quad (C.8)$$

O salto da força na interface se escreve

$$[[ \gamma^{ij} n_j ]] = [(P^{ij} + \Pi^{ij}) - P^{ij}] n_j. \quad (C.9)$$

Tem-se pela eq. (1.7) que

$$P^{ij} = -p n^i + \mu (g^{iq} v^i, q + g^{ip} v^j, p) n_j \quad (C.10)$$

$$P^{ij} = -P n^i + \mu' (g^{iq} v^i, q + g^{ip} v^j, p) n_j \quad (C.11)$$

Substituindo-se (C.10) e (C.11) em (C.9), tem-se que

$$[[\gamma^{ij}n_j]] = (P-p)n^i - (\mu - \mu') [g^{iq}v^i_{,q} + g^{ip}v^j_{,p}]n_j + \mu^{ij}n_j \quad (C.12)$$

A métrica da superfície é definida pelo tensor métrico

$$a_{\alpha\beta} = g_{ij} t^i_{\alpha} t^j_{\beta} \quad (C.13)$$

onde  $t^i_{\alpha}$  é o tensor híbrido que relaciona as coordenadas espaciais  $x, y, z$ , com as coordenadas superficiais  $u^{\alpha} = (x, y)$ . A coordenada  $z$  de um ponto da superfície é portanto uma função de  $x$  e  $y$ ; ou  $z = h(x, y)/2$ . O tensor híbrido tem componentes

$$t^x_x = t^y_y = 1, \quad t^y_x = t^x_y = 0, \quad t^z_x = h_x/2, \quad t^z_y = h_y/2 \quad \text{e} \quad t^z_z = 1 \quad (C.14)$$

O tensor métrico então tem como componentes

$$a_{xx} = 1 + h_x^2/4, \quad a_{xy} = a_{yx} = h_x h_y/4, \quad a_{yy} = 1 + h_y^2/4, \quad (C.15)$$

e seu determinante é

$$a = (1 + h_x^2)(1 + h_y^2)/16. \quad (C.16)$$

O vetor normal à superfície tem componentes

$$n_i = \frac{1}{2} e^{\alpha\beta} e_{ijk} t^j_{\alpha} t^k_{\beta} \quad (C.17)$$

onde  $e^{\alpha\beta} = \bar{e}^{\alpha\beta} / a^{1/2}$ , tendo  $\bar{e}^{\alpha\beta}$  as componentes  $\bar{e}^{xx} = \bar{e}^{yy} = 0$  e  $\bar{e}^{xy} = -\bar{e}^{yx} = 1$ , e  $e_{ijk}$  sendo o tensor de permutação.

Usando-se (C.16) e (C.17) em (C.12), e tomando-se a projeção sobre a normal, obtem-se para a componente normal da força

$$\begin{aligned} \llbracket n_i \gamma^{ij} n_j \rrbracket = & (P-p) - (\mu - \mu') \frac{2}{a} [(1-h_x^2)v_z - h_x(u_z + v_x)] \\ & + \frac{A}{2a} [(1-h_x^2)(\eta_z^2 - \eta_x^2) - 4h_x \eta_x \eta_z] \end{aligned} \quad (C.18)$$

onde se levou em conta o fato que  $u_x + v_z = 0$ , e ainda que o sistema é homogêneo na direção  $y$  ( $h_y = 0$ )

A componente tangencial da força é obtida via o projetor de direção  $t_{\alpha}^i g_{ij}$  sobre as componente das força  $\gamma^{jq} n_q$ :

$$\llbracket t_{\alpha}^i g_{ij} \gamma^{jq} n_q \rrbracket = t_{\alpha}^i g_{ij} \left\{ (P-p)n^j - (\mu - \mu') [g^{jk} v^j_{,k} + g^{j1} v^q_{,1}] n_j + \Pi^{ij} n_j \right\} \quad (C.19)$$

Usando-se (C.14), (C.16) e (C.17) e substituindo-se as componentes do tensor  $\Pi$  em (C.19), a componente tangencial é dada por

$$\begin{aligned} \llbracket t_{\alpha}^i g_{ij} \gamma^{jq} n_q \rrbracket = & A_{\beta} [h_x (\eta_z^2 - \eta_x^2) + \eta_x \eta_z (1-h_x^2)] \\ & + (\mu - \mu') (1-h_x^2) (u_z + v_x) + 2(\mu - \mu) h_x (v_z - u_x) \end{aligned} \quad (C.20)$$

Em termos do potencial estérico  $\phi$  as eqs. (C.18) e (C.20) se escrevem:

$$\begin{aligned} \llbracket n_i \gamma^{ij} n_j \rrbracket &= (P-p) - (\mu - \mu') \frac{2}{a} [(1-h_x^2) u_z - h_x (u_z + u_x)] \\ &+ \frac{1}{2a} \left[ \frac{\phi_{zz}}{\beta^2} - 2\phi + \frac{\phi_{xx}}{\beta^2} - \frac{(\phi_x)^2}{\beta^2 \phi} \right] (1-h_x^2) - 4h_x \frac{\phi_x \phi_z}{2\beta^2 \phi} \end{aligned} \quad (C.21)$$

e

$$\begin{aligned} \llbracket t_{\alpha}^i g_{ij} \gamma^{jq} n_q \rrbracket &= R_{\beta} \left\{ h_x \left[ \frac{\phi_{zz}}{\beta^2} - 2\phi + \frac{\phi_{xx}}{\beta^2} - \frac{(\phi_x)^2}{\beta^2 \phi} \right] + (1-h_x^2) \frac{\phi_x \phi_z}{2\beta^2 \phi} \right\} \\ &+ (\mu - \mu') (1-h_x^2) (u_z + u_x) + 2(\mu - \mu') h_x (u_z - u_x) \end{aligned} \quad (C.20)$$

^  
APENDICE D

~  
APROXIMAÇÕES PARA LONGOS COMPRIMENTOS DE ONDA

Neste apêndice serão apresentados os desenvolvimentos e cálculos relativos às contribuições elétricas e estéricas à tensão  $\Sigma_T$ , à elasticidade  $\epsilon_T$  e aos termos de acoplamento  $C_T$  e  $\bar{C}_T$  para perturbações na faixa de longos comprimentos de onda,  $kh \ll 1$ .

D.1 - FILME NEUTRO SUBMETIDO A UMA DIFERENÇA DE POTENCIAL

D.1.1 - CONTRIBUIÇÕES ELÉTRICAS

Para o filme neutro tem-se apenas a contribuição à tensão  $\Sigma_T$  que é a mesma no regime rápido e no regime lento. Para o modo "squeezing" ela é dada pela eq. (3.25),

$$\Sigma_E^{(SQ)} = - \frac{\epsilon_2 (E_0^0)^2 \chi_T}{4\pi k^2} \left[ (m_1' - b_1) (\epsilon_2/\epsilon_1 - 1) - \right.$$

$$\left. \frac{[\epsilon_2 \chi_1 (m_1' - b_1) - \epsilon_1 \chi_1 m_1']}{\epsilon_1 \chi_1 m_1' + \epsilon_2 k \coth(kh/2)} [\epsilon_2 \chi_1 (m_1' - b_1) + \epsilon_2 k \coth(kh/2)] \right] \quad (D.1)$$

e, para o modo "stretching" pela eq. (3.86),

$$\Sigma_E^{(ST)} = - \frac{\epsilon_2 (E_2^0)^2 \chi}{4\pi k^2} \left[ (m_1' - b_1) (\epsilon_2 / \epsilon_1 - 1) - \right.$$

$$\left. \frac{[\epsilon_2 \chi_1 (m_1' - b_1) - \epsilon_1 \chi_1 m_1']}{\epsilon_1 \chi_1 m_1' + \epsilon_2 k \operatorname{tgh}(kh/2)} \left[ \epsilon_2 \chi_1 (m_1' - b_1) + \epsilon_2 k \operatorname{tgh}(kh/2) \right] \right], \quad (D.2)$$

onde se levou em conta que neste caso, tem-se como condições elétricas que  $E_{S_1}^0 = E_{S_2}^0 = \epsilon_2 E_2^0 / \epsilon_1$ , sendo  $E_{S_1}^0$  e  $E_{S_2}^0$  o valor do campo sobre as interfaces  $S_1$  e  $S_2$  nas fases externas, e  $E_2^0$  o campo no interior do filme.

A espessura do filme de lipídios na fase colorida se situa entre  $10^3$  e  $10^4$  Å, e na fase preta ela é menor que  $10^2$  Å. O comprimento de Debye,  $1/\chi$ , para uma concentração eletrolítica entre  $10^{-3}$  M e  $10^{-1}$  M, é estimado encontrar-se na faixa de  $10$  Å a  $100$  Å [18]. Assim,  $\chi h \gg 1$ . Como a situação de longos comprimentos de onda equivale a  $kh \ll 1$ , nesta, nesta situação,  $(k/\chi) \ll 1$ .

As expressões contidas em (D.1) e (D.2) podem então ser analisadas considerando-se  $kh \ll 1$  e  $(k/\chi) \ll 1$ , tendo em vista que elas envolvem funções destes parâmetros.

As equações (D.1) e (D.2) podem ser reescritas como

$$\Sigma_E^{(SQ)} = \frac{\epsilon_2 (E_2^0)^2 \chi}{4\pi k^2} \left\{ (m_1' - b_1) (1 - \epsilon_2 / \epsilon_1) - \frac{[m_1' - (m_1' - b_1) \epsilon_2 / \epsilon_1]}{m_1' + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \operatorname{coth}(kh/2)} \frac{k}{\chi} \right. \\ \left. \left[ (m_1' - b_1) + \frac{k}{\chi} \operatorname{coth}(kh/2) \right] \right\} \quad (D.3)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\underline{E}}^{(ST)} &= \frac{\varepsilon_2 (E^0)^2 \chi}{4\pi k^2} \left\{ (m_1' - b_1) (1 - \varepsilon_2 / \varepsilon_1) - \frac{[m_1' - (m_1' - b_1) \varepsilon_2 / \varepsilon_1]}{m_1' + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \operatorname{tgh}(kh/2)} \frac{k}{\chi} X \right. \\ &\quad \left. [(m_1' - b_1) + \frac{k}{\chi} \operatorname{tgh}(kh/2)] \right\}. \end{aligned} \quad (D.4)$$

De acordo com a eq. (2.96),  $m_1'$  é função de  $k/\chi$  pois  $m_1 = [1 + (k/\chi)^2]^{1/2}$ . Assim, desenvolvendo-se os denominadores das frações em (D.4) e (D.5) em potências de  $k/\chi$ , estas equações se escrevem como

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\underline{E}}^{(SQ)} &= \frac{\varepsilon_2 (E^0)^2 \chi}{4\pi k^2} \left\{ (m_1' - b_1) (1 - \varepsilon_2 / \varepsilon_1) - [m_1' - (m_1' - b_1) \varepsilon_2 / \varepsilon_1] X \right. \\ &\quad \left. [(m_1' - b_1) + \frac{k}{\chi} \operatorname{coth}(kh/2)] [1 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \operatorname{coth}(kh/2) - \frac{k}{\chi} + \frac{\varepsilon_2}{2\varepsilon_1} \operatorname{coth}(kh/2) (\frac{k}{\chi})^2 + \dots] \right\} \end{aligned} \quad (D.5)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\underline{E}}^{(ST)} &= \frac{\varepsilon_2 (E^0)^2 \chi}{4\pi k^2} \left\{ (m_1' - b_1) (1 - \varepsilon_2 / \varepsilon_1) - [m_1' - (m_1' - b_1) \varepsilon_2 / \varepsilon_1] X \right. \\ &\quad \left. [(m_1' - b_1) + \frac{k}{\chi} \operatorname{tgh}(kh/2)] [1 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \operatorname{tgh}(kh/2) - \frac{k}{\chi} + \frac{\varepsilon_2}{2\varepsilon_1} \operatorname{tgh}(kh/2) (\frac{k}{\chi})^2 + \dots] \right\} \end{aligned} \quad (D.6)$$

ou ainda,

$$\Sigma_E^{(SQ)} = \frac{\varepsilon_2 (E_2^0)^2 \chi}{4\pi k^2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{k}{\chi} \right)^2 (1 - \varepsilon_2 / \varepsilon_1) - \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{k}{\chi} \right)^2 (1 - \varepsilon_2 / \varepsilon_1) \right] \times \right. \\ \left. \left[ \coth(kh/2) \frac{k}{\chi} + \frac{1}{2} \left( \frac{k}{\chi} \right)^2 \right] \left[ 1 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \coth(kh/2) \frac{k}{\chi} + \dots \right] \right] \quad (D.7)$$

$$\Sigma_E^{(ST)} = \frac{\varepsilon_2 (E_2^0)^2 \chi}{4\pi k^2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{k}{\chi} \right)^2 (1 - \varepsilon_2 / \varepsilon_1) - \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{k}{\chi} \right)^2 (1 - \varepsilon_2 / \varepsilon_1) \right] \times \right. \\ \left. \left[ \operatorname{tgh}(kh/2) \frac{k}{\chi} + \frac{1}{2} \left( \frac{k}{\chi} \right)^2 \right] \left[ 1 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \operatorname{tgh}(kh/2) \frac{k}{\chi} + \dots \right] \right], \quad (D.8)$$

onde considerou-se que  $\theta$ , definido ppor (2.96), é menor que 1. Finalmente, para  $(\varepsilon_2/\varepsilon_1) \ll 1$  (a constante dielétrica da água é da ordem de 80 e a do filme é da ordem de 2), e  $\chi h \gg 1$ , obtém-se que

$$\Sigma_E^{(SQ)} \approx - \frac{\varepsilon_2 (\Delta\psi)}{2\pi h^3 k^2} \quad (D.9)$$

$$\Sigma_E = - \frac{\varepsilon_2 (\Delta\psi)^2}{8\pi h} \quad (D.10)$$

### D.1.2 - CONTRIBUIÇÕES ESTÉRICAS

Para ambos os modos "squeezing" e "stretching", as interações estéricas geram contribuições à elasticidade  $\bar{\varepsilon}_T$ , ao termo de acoplamento  $C_T$  e à tensão  $\Sigma_T$  no regime rápido, e, no regime lento, as contribuições a  $\varepsilon_T$  e ao termos de acoplamento  $C_T$  e  $\bar{C}_T$  são nulos.

Para a elasticidade, nos dois modos, essa contribuição é dada

pela eq. (3.23) ou (3.84),

$$\epsilon_{\eta} = A_{\beta} \beta \eta_{s_1}^0 N \operatorname{tgh}(\ell h/2). \quad (\text{D.11})$$

No limite para  $\beta h \gg 1$ , tem-se para (D.11)

$$\epsilon_{\eta} = A_{\beta} \beta \eta_{s_1}^0 N. \quad (\text{D.12})$$

A contribuição ao termo de acoplamento  $C_T$  para o modo "squeezung" está definida pela eq. (3.24),

$$C_{\eta}^{(SQ)} = \frac{1}{k} A_{\beta} \beta \eta_{s_1}^0 N [1 \operatorname{tgh}(bh/2) \operatorname{tgh}(lh/2) - \beta], \quad (\text{D.13})$$

e para o "stretching" pela eq. (3.85),

$$C_{\eta}^{(ST)} = \frac{1}{k} A_{\beta} \beta \eta_{s_1}^0 N [1 \operatorname{tgh}(\beta h/2) \operatorname{coth}(lh/2) - \beta], \quad (\text{D.14})$$

onde  $l = [1 + (\frac{k}{\beta})^2]^{1/2}$ .

Tendo em vista que  $\beta h \gg 1$  e  $kh \ll 1$ , tem-se que  $(\frac{k}{\beta}) \ll 1$ . Logo as funções  $1 \operatorname{tgh}(lh/2)$  e  $1 \operatorname{coth}(lh/2)$  em (D.13) e (D.14) podem ser desenvolvidas em potências de  $\frac{k}{\beta}$ , na forma

$$1 \operatorname{tgh}(lh/2) = \beta [1 + (\frac{k}{\beta})^2]^{1/2} \operatorname{tgh}[\frac{\beta h}{2} [1 + (\frac{k}{\beta})^2]^{1/2}]$$

$$1 \operatorname{tgh}(lh/2) = \beta \operatorname{tgh}(\beta h/2) + \frac{1}{2} (\frac{k}{\beta})^2 [\beta \operatorname{tgh}(\beta h/2) + \frac{\beta^2 h}{2} \operatorname{sech}^2(\beta h/2) + \dots]$$

(D.15)

e

$$\text{icoth}(lh/2) = \beta \left[ 1 + \left( \frac{k}{\beta} \right)^2 \right]^{1/2} \text{coth} \left[ \frac{\beta h}{2} \left[ 1 + \left( \frac{k}{\beta} \right)^2 \right]^{1/2} \right]$$

$$\text{icoth}(lh/2) = \beta \text{coth}(\beta h/2) + \frac{1}{2} \left( \frac{k}{\beta} \right)^2 \left[ \beta \text{coth}(\beta h/2) - \frac{\beta^2 h}{2} \text{cosech}^2(\beta h/2) + \dots \right]. \quad (\text{D.15})$$

Substituindo-se, respectivamente, estas expansões em (D.13) e (D.14), e considerando-se que  $\beta h \gg 1$ , tem-se que

$$C_{\eta}^{(SQ)} \approx -\frac{4}{k} A_{\beta} \beta^2 \eta_{s_1}^0 N e^{-\beta h} \quad (\text{D.17})$$

e

$$C_{\eta}^{(ST)} \approx -A_{\beta} \beta^2 h \eta_{s_1}^0 N e^{-\beta h k / \beta}. \quad (\text{D.18})$$

Para a tensão  $\tilde{\Sigma}_T$  tem-se, respectivamente, para os modos "squeezing" e "stretching" as contribuições dadas pelas eqs. (3.26) e (3.37)

$$\tilde{\Sigma}_{\eta}^{(SQ)} = -\frac{1}{k^2} A_{\beta} \beta^2 (\eta_{s_1}^0)^2 \text{tgh}(\beta h/2) \left[ 1 \text{tgh}(lh/2) \text{tgh}(\beta h/2) - \beta \right] \quad (\text{D.20})$$

$$\tilde{\Sigma}_{\eta}^{(ST)} = -\frac{1}{k^2} A_{\beta} \beta^2 (\eta_{s_1}^0)^2 \text{tgh}(\beta h/2) \left[ \text{icoth}(lh/2) \text{tgh}(\beta h/2) - \beta \right]. \quad (\text{D.21})$$

Usando-se nas expressões acima os desenvolvimentos (D.15) e (D.16), obtêm-se

$$\tilde{\Sigma}_{\eta}^{(SQ)} \approx \frac{4}{k^2} A_{\beta} \beta^3 (\eta_{s_1}^0)^2 e^{-\beta h} - A_{\beta} \beta (\eta_{s_1}^0)^2 / 2 \quad (\text{D.22})$$

$$\Sigma_{\eta}^{(ST)} \approx A_{\beta} \beta^2 (\eta_{s_1}^0)^2 e^{-\beta h} - A_{\beta} \beta (\eta_{s_1}^0)^2 / 2 \quad (D.23)$$

## D.2 - FILME CARREGADO NUM CAMPO NULO

### D.2.1 - CONTRIBUIÇÕES ELÉTRICAS

As condições elétricas para este caso são dadas por  $E_{s_1}^0 = -E_{s_2}^0$  e  $E_2^0 = 0$ . Tais condições geram sobre o sistema contribuições à tensão  $\Sigma_T$ , à elasticidade  $\tau$  e aos termos de acoplamento  $C_T$  e  $\bar{C}_T$ , nos modos "squeezing" e "stretching".

Para o modo "squeezing", no regime rápido, estas contribuições são dadas pelas eqs. (3.27)-(3.29):

$$\Sigma_E = \frac{1}{4\pi k^2} \left[ \frac{[\epsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) E_{s_1}^0]^2}{\epsilon_1 \chi_1 m'_1 + \epsilon_2 k t g h(kh/2)} - \epsilon_1 \chi_1 (m'_1 - b_1) (E_{s_1}^0)^2 \right], \quad (D.24)$$

$$\epsilon_E = \frac{1}{4\pi} \frac{[\epsilon_1 E_{s_1}^0]^2}{\epsilon_1 \chi_1 m'_1 + \epsilon_2 k t g h(kh/2)}, \quad (D.25)$$

$$\bar{C}_E = C_E = - \frac{1}{4\pi k} \frac{\chi_1 (m'_1 - b) [\epsilon_1 E_{s_1}^0]^2}{\epsilon_1 \chi_1 m'_1 + \epsilon_2 k t g h(kh/2)}. \quad (D.26)$$

Analogamente, desenvolvendo-se o denominador da fração contida em (d.24)-(D.26) em potências de  $(k/\chi)$ , tem-se que

$$\Sigma_E^{(SQ)} = \frac{\varepsilon_1 \chi_1 (m_1' - b_1) (E_{s_1}^0)^2}{4\pi k^2} \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{k}{\chi} \right)^2 \left[ 1 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \operatorname{tgh}(kh/2) \frac{k}{\chi} + \dots \right] \right]$$

ou

$$\Sigma_E^{(SQ)} \approx - \frac{\varepsilon_1 (E_{s_1}^0)^2}{8\pi \chi}, \quad (D.28)$$

$$\epsilon_E^{(SQ)} = \frac{\varepsilon_1 (E_{s_1}^0)^2}{4\pi \chi} \left[ 1 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \operatorname{tgh}(kh/2) \frac{k}{\chi} + \dots \right]$$

ou

$$\epsilon_E^{(SQ)} \approx \frac{\varepsilon_1 (E_{s_1}^0)^2}{4\pi \chi}, \quad (D.29)$$

e

$$C_E^{(SQ)} = \bar{C}_E^{(SQ)} = - \frac{\varepsilon_1 (E_{s_1}^0)^2}{4\pi k} \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{k}{\chi} \right)^2 \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{k}{\chi} \right)^2 \left[ 1 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \operatorname{tgh}(kh/2) \frac{k}{\chi} + \dots \right] \right]$$

ou

$$C_E^{(SQ)} = \bar{C}_E^{(SQ)} = - \frac{\varepsilon_1 (E_{s_1}^0)^2}{8\pi k} \cdot \frac{k}{\chi}. \quad (D.30)$$

No regime lento as contribuições elétricas restringem-se apenas à tensão  $\Sigma_T$  e ao termo de acoplamento  $\bar{C}_T$ , dadas por (3.34) e (3.36).

Por procedimento análogo, pode-se mostrar que, para  $4\pi Z \ll (\varepsilon_1 \chi_1 m_1')$ , estas contribuições tornam-se:

$$\Sigma_E^{(SQ)} \approx - \frac{\varepsilon_1 (E_{s_1}^0)^2}{8\pi \chi},$$

$$C_E^{(SQ)} = \bar{C}_E^{(SQ)} = - \frac{\epsilon_1 (E_{s_1}^0)^2}{8\pi k} \cdot \frac{k}{\lambda},$$

que são as mesmas obtidas em (D.28) (D.30).

Para o modo "stretching", até a ordem de grandeza considerada, as contribuições elétricas às grandezas equivalentes, obtidas por procedimento similar, são as mesmas, o que evita aqui a repetição dos cálculos.

## BIBLIOGRAFIA

1. Chandrasekhar, S., "Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability", Oxf. Univ. Press, (1961)
2. Davies, J.T., "Turbulence Phenomena", Acad. Press, N. Y., (1972)
3. Melcher, J.R. and Taylor, G.J., Ann. Rev. Fluid Mech. 1, 111, (1969)
4. Scriven, L.E., Fluid Mech. 19, 321, (1964)
5. Sanfeld, A. and Steinchen, A., Biophys. Chem. 3, 99, (1975)
6. Sorensen, T.S., Hennenberg, M. and Hansen, F.Y., J. Chem. Soc. Farad. Trans. II 74, 1005, (1978)
7. Taylor, G.I., Proc. Roy. Soc. London A201, 192, (1950)
8. Melcher, J.R., "Field-Coupled Surface Waves", M.I.T. Press Cambridge, (1963)
9. Glansdorf, P. and Prigogine, I. "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations", Wiley-Intersci., N.Y., (1971)
10. Prigogine, I., "From Being to Becoming", W. H. Freeman and Comp, San Francisco, (1980)
11. Prigogine, I. and Lefever, R., Experientia Suppl. 18, 101, (1971)
12. Nicolis, G. and Prigogine, I., "Self-Organization in Non-Equilibrium Systems", J. Willey, N.Y., (1977)
13. Nicolis, G., Reports on Progress in Physics 42, 225, (1979)

14. Felderhor, B. U., J.Chem. Phys. 49, 44, (1968)
- 14a. Felderhof, B. U., J. Chem. Phys. 48, 1178, (1968)
15. Wendel, H., Gallez, D. and Bisch, P.M., J. Coll. and Inter. Sci. 84, 1, (1981)
16. Bisch, P.M., "On the Electrochemical Hydrodynamics of Fluid Interfaces-Stability and Surface Waves", PhD-Thesis, Univ. Libre Bruxelles, (1980)
17. Bisch, P.M., Wendel, H. and Gallez, D., J. Coll. Int. 92, 105, (1983)
18. Gallez, D., Bisch, P.M. and Wendel, H., J. Coll. Int. 92, 121, (1983)
19. Hook, R., Comnt. to Roy. Soc., 1672, Birch, T. "History of Society", Milhard, Londodn 3, 39 (1957)
20. Newton, I., "Optics", book II, Smith and Wattford, Londodn, (1704)
21. Buscall, R. and Ottewill, R.H., Specialist Periodical Reports, Colloid Sci, D.H.Everett (Ed.), The Chem. Soc. London, 191, (1975)
22. Derjaguin, B.V. and Landau, L., Acta Physico-Chim URSS 41, 633, (1941)
23. Verwey, E. and Overbeek, J. Th. G., "Theory of the Stability of Liophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, (1948)
24. Overbeek, J. Th. G., J. Phys. Chem. 64, 1178, (1960)
25. Derjaguin, B.V., Trans. Farad. Soc. 36, 203, (1940)
26. De Vries, A. J., Rec. Trans. Chim. 77, 383, (1958)
27. Haydon, D.A., Recent Prog. in Surf. Sci. , Danielli, J.F., Pank

- Hurst, K. G.A. and Riddiford, A.C.(Ed.), vol 1, 94, Acad. Press. Inc., N.Y., (1964)
28. De Vries, A. J., Rec. Trans. Chim. 77, 441, (1958)
  29. Scheludko, A., Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. B65, 37, (1962)
  30. Vrij, A. and Overbeek, J. Th. G., J.Am. Chem. Soc. 90, 3074
  31. Vrij, A., Disc. Farad. Soc. 42, 23, (1966)
  32. Maldarelli, C., "The Linear Hydrodynamic Stability of Interfacially Perturbed Thin Films with Application to the Onset of Small Scale Biological Cell Membranes Motions", Phd-Thesis, Columbia Univ., (1981)
  33. Lucassen, J., van den Tempel, M., Vrij, A. and Hesselink, F. Proc. Kond. Ned. Akad. Wet. B73, 108, 124, (1970)
  34. Ivanov, I. B., Radoev, E., Manev, E. and Scheludko, A., Trans. Farad. Soc. 66, 1262, (1970)
  35. Sche, S., J. Electrostatic 5, 71, (1971)
  36. Sche, S. and Fijnaut, H. M., Surf. Sci. 76, 186, (1978)
  37. Fijnaut, H. M. and Joosten, J. G. H., J.Chem. Phys. 69, 1023, (1978)
  38. Joosten, J.G.H., Vrij, A. and Fijnaut, H. M., "Surface Waves on Thin, Free, Liquid Films", in Physicochemical Hydrodynamics, pp 639-652, (Ed.) Spalding, D.B., Advanced Publications Limited, London, (1977)
  40. Tien, H. T., J. Gen. Physiol. 52, 125, (1968)
  41. Volkenstein, M. V., "Biophysics", Mir, Moscu, (1981).
  42. Singer, S.J. and Nicolson, G. L., Science 175, 720, (1972)
  43. van Oss, C. J. and Mohn, J. F., Vox Sang. 19, 432, (1970)

44. Teissie, J., Kruston, V. P., Tsong, T. Y. and Lone, M. D., Sci. 537, (1982)
45. Poste, G. and Papahadjopoulos, D., Sci. USA 73, 1603, (1976)
46. van Oss, C. J., Am. Rev. Microbiology 32, 19, (1978)
47. Coakley, W. T. and Deeley, J. O. T., Biochim. Biophys. Acta 603, 355, (1980)
48. Prevost, M. "Role des Forces Electriques, Structurelles et de Dispersion sur la Stabilité Hydrodynamique d'Interfaces Fluides et de Filmes Liquides", Phd-Thesis Univ. Libre Bruxelles
49. Bisch, P. M. and Wendel, H., J. Chem. Phys. 83, 5953, (1985).
50. Caille, A., Pink, D., Deverteine, F. and Zuckermann, M. J., Cand. J. Phys. 58, 581, (1980)
51. Albrecht, O., Gruller, H. and Sackmann, E., J. Phys. Paris 3, (1978)
52. Miller, C. A. and Scriven, L.E., Int. Sci. 33, 360, (1970)
53. Steichen-Sanfeld, A. and Sanfeld, A., Chem. Phys. 1, 156, (1973)
54. Hennenberg, M., Sorensen, T. S., Steinchen, A. and Sanfeld, A., Chim. Phys. 72, 1202, (1975)
55. Sorensen, T. S., J. Coll. Int. Sci. 56, 191, (1976)
56. Bisch, P. M. and Sanfeld, A., Bioelectrochemistry and Bioenergetics 5, 401, (1978)
57. Jain, R. K., Maldarelli, C. and Ruckenstein, E., AIChE Symp. Series on Biorheology 74, 120, (1978)
58. Maldarelli, C., Jain, R. K., Ivanov, I. B. and Ruckenstein, E., J. Coll. and Int. Sci. 78, 118, (1980)
59. Maldarelli, C. and Jain, R. K., J. Coll. and Int. Sci. 90, 233,

(1981)

60. Wendel, H., Bisch, P. M. and Gallez, D., Coll. & Polym. Sci. 260, 425, (1982)
61. Wendel, H., and Bsich, P. M., Coll. & Polym. Sci. 69, 113, (1984)
62. Bisch, P. M. and Wendel, H., J. Chem. Phys. 83, 5952, (1985)
63. Gallez, D., Biophys. Chem. 18, 165, (1983)
64. Prevost, M. and Gallez, D., AIChE Sympo. (1986)
65. Gibs, J., Scientific Paper vol. I, Dover, N.Y., (1961)
66. Steinchen, A. Defay, R. and Sanfeld, A., J. Chem. Phys. 69, 835, (1971)
67. London, F., Z. Physik 63, 245, (1930)
68. Hamaker, H. C., Physica IV 10, 1058, (1937)
69. De Boer, J. H., Trans. Farad. Soc. 32, 10, (1936)
70. De Vries, A. J., Rec. Trav. Chim. 77, 383, (1958)
71. Scheludko, A. and Exerowa, Kolloid Z. 168, 24, (1967)
72. Myseis, K. J., Phys. Cem. 68, 3441, (1964)
73. Gouy, C., J. Physique 9, 457, (1910)
74. Mazrur, P. and Prigoqini, I., "Mem. Acad. Roy. Belg. 28, fasc. 1, (1953)
75. De Groot, S. R. and Mazur, P., "Non-Equilibrium Thermodynamics", North Holl. Comp., Amsterdam, (1962)
76. Andrews, D. M., Manev, E. D. and Haydon, D. A., Spec. Disc. Farad. Soc. 1, 46, (1970)
77. Seeling, J. A., Quart. Rev. Biophys. 10, 3, pp 353-418, (1977)
78. Gruen,, D. W. R., BBA lib. 595, 161, (1980)

79. Gruen, D. W. R., Biophys. J. 33, 149, (1981)
80. Gruen, D. W. R. and Haydon, D.A., Biophys. J. 33, 167, (1981)
81. Ghez, R., Surf. Sci. 4, 125, (1966)
82. Georgescu, L., Surf. Sci. 15, 177, (1969)
83. Georgescu, L. and Moldavan, R., Surf. Sci. 22, 149, (1970)
84. Aris, R., "Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluid Mechanics", Prentice Hall Publish., N. Y., (1962)
85. Abramowitz, M. and Stegun, I., "Handbook of Mathematical Functions", Dover Pub., N. Y., (1965)
86. Lin, S. P., AIChE. J. 22, 937, (1976)
87. Tanford, C., "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological membranes, John Willey & Sons, N. Y., (1980)
88. Sackmann, E., Eggl, P., Fahn, C., Bader, H., Ringsdorf, H. and Schollmeier, Berichte der Bunsen-Gessellschaft fuer Physikalische Chemie, 89, 1198, (1985)
89. Williams, M. and Davis, S., J. Coll. Int. Sci. 90, 220, (1982)
90. Prevost, M. and Gallez, D., J. Chem. Phys. 84, 4043, (1986)
91. Prevost, M. and Gallez, D., AIChE. Symp. 252, 82, 123, (1986)
92. Sharma, A. and Ruckenstein, E., AIChE. Symp. 252, 82, 129, (1986)
93. Sharma, A. and Ruckenstein, E., J. Coll. Int. Sci. 113, 456, (1986)
94. Desai, D. and Kumar, R., Chem. Eng. Sci. 40, 1305, (1985)

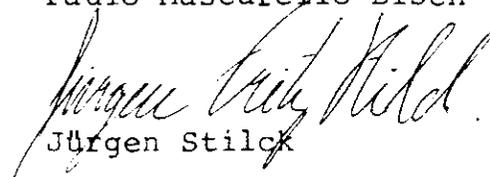
"DINÂMICA E ESTABILIDADE DE FILMES DE LIPÍDIOS  
ANÁLISE LINEAR E ANÁLISE NÃO-LINEAR"

NICE MARIA AMERICANO DA COSTA COSTA PINTO

Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



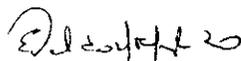
Paulo Mascarello Bisch (Presidente)



Jürgen Stilck



Mário José de Oliveira



Evaldo Mendonça Fleury Curado



Oscar Leonel Nóbrega Telles de Menezes