

UNIVERSIDAD DE SONORA

**DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**Rigidez de membrana de surfactante por técnicas
de dispersión: una revisión**



**Que para obtener el grado de
Licenciado en Física**

Presenta

Jesús Manuel Rodríguez Núñez

Hermosillo, Sonora

Noviembre de 2009

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

CARTA DE APROBACION

Hermosillo, Sonora a 23 de octubre de 2009.

Dr. Roberto Pedro Duarte Zamorano

Coordinador del Programa de Licenciatura en Física

Universidad de Sonora

PRESENTE

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Comité de Tesis designado para revisar la Tesis profesional "Rigidez de membrana de surfactante por técnicas de dispersión: Una revisión", presentada por:

JESÚS MANUEL RODRÍGUEZ NUÑEZ

La han revisado en seminario de tesis y aceptado las correcciones que este Comité de Tesis le había solicitado. Así, cada uno de los integrantes del Comité de Tesis da su VOTO APROBATORIO ya que cumple con los requisitos parciales para la obtención del Título de **LICENCIADO EN FISICA**. En consecuencia, solicitamos a Usted, de la manera más atenta, sirva nombrar el Jurado de Tesis del examen profesional.

23/10/2009
Fecha

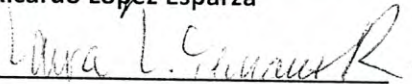
23/oct/2009

23/oct/2009

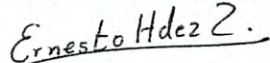
23 Oct, 2009



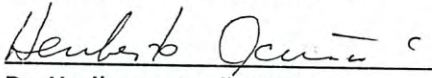
Dr. Ricardo López Esparza



Dra. Laura Lorenia Yeomans Reyna



Dr. Ernesto Hernández Zapata



Dr. Heriberto Acuña Campa

AGRADECIMIENTOS

Muy especialmente a mi maravilloso cuarteto

MARISOL (MAMA)

JESUS MANUEL (PAPA)

LOURDES (HERMANA)

JORGE (HERMANO)

A mis maestros Dr. Acuña, Dra. Laura, Dr. Ernesto, por sus sugerencias y comentarios en la realización de esta tesis y en especial al Dr. Ricardo López director de esta tesis y amigo.

Al Dr. Carlos Calcaneo por abrirme las puertas del departamento de física.

Al Dr. Roberto Pedro Duarte, por brindarme su apoyo durante mi estancia en el departamento.

A mis compañeros de la maestría

Juan, Marcos, Ricardo, Rafa, Javier, Josafat, Keren, Luciano

Finalmente y no menos importante a mí amigo

Mario Andrés Flores López

CONTENIDO

Contenido	i
Índice de figuras	iii
Índice de tablas	v
Introducción	1
Capítulo I Generalidades	4
Sección I Generalidades sobre surfactantes	4
1.1 Surfactante.....	4
1.2 Características principales.....	5
1.3 Concentración micelar crítica.....	6
1.4 Características de algunas fases formadas por surfactantes.....	7
1.4.1 Vesículas.....	7
1.4.2 Fase lamelar.....	9
1.4.3 Fase esponja o L ₃	10
Sección II Energía de curvatura de una bicapa	11
1.5 Teoría de Helfrich.....	11
Capítulo II Técnicas Experimentales	17
2.1 Propiedades de la luz.....	18
2.2 Técnicas de dispersión.....	19
2.2.1 Dispersión dinámica de la luz.....	20
2.2.2 Dispersión de rayos X a ángulos pequeños, SAXS (Small Angle X-ray Scattering).....	24
2.3 Determinación de la rigidez de membrana κ por la técnica de Dispersión de Rayos X a ángulos pequeños, SAXS.....	26

Capítulo III Análisis de la Teoría de Zilman y Granek.....	30
3.1 Teoría de SAXS aplicada a determinar κ	30
3.2 Teoría de Zilman.....	31
3.3 Análisis de parámetros involucrados en esta teoría.....	32
3.3.1 Regímenes.....	32
3.3.2 La exponencial estrecha.....	33
3.3.3 Valor de α y dependencia $\Gamma \propto q^3$	34
3.3.4 Valor de α	36
3.3.5 Dependencia en q^3	39
3.4 Valor de la constante de rigidez de membrana.....	41
3.5 Posibles factores que pueden cambiar el cálculo de κ utilizando Zilman y Granek.	43
3.5.1 Valor de γ	43
3.5.2 Viscosidad.....	45
Conclusiones y Perspectivas	47
Referencias	50
Apéndice	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1 Representación de una molécula de surfactante.....	5
Fig. 1.2 Formación de micelas al alcanzar la cmc.....	7
Fig. 1.3 Algunas estructuras formadas por surfactantes.....	8
Fig. 1.4 Representación de la fase lamelar.....	10
Fig. 1.5 Fase esponja.....	10
Fig. 1.6 Radios de curvaturas principales de una membrana.....	12
Fig. 1.7 Sistema coordinado para expresar las fluctuaciones de membrana.....	13
Fig. 2.1 Espectro electromagnético.....	17
Fig. 2.2 Representación de la ley de reflexión de la luz.....	18
Fig. 2.3 Esquema de un experimento de dispersión.....	19
Fig. 2.4 Espectro de intensidades $I(v)$	20
Fig. 2.5 Transformada de Fourier $g^{(1)}(t)$ del espectro de intensidades $I(v)$	21
Fig. 2.6 Representación de una función de autocorrelación.....	22
Fig. 2.7 Representación de la difracción de rayos x en un cristal.....	24
Fig. 2.8 Espectro de SAXS para una fase lamelar (ternaria).....	25
Fig. 2.9 Ilustración de una fase lamelar rígida.....	26
Fig. 2.10 Membrana fluctuante y su proyección en el plano.....	27
Fig. 3.1 Grafica de $d_B\phi_m$ para una fase lamelar en función del $\ln(\phi_m)$	31
Fig. 3.2 Diferencia entre una exponencial simple y una estrecha.....	34
Fig. 3.3 Inverso del tiempo característico vs q^2 para $\phi = 21\%$	35
Fig. 3.4 Inverso del tiempo característico vs q^2 para $\phi = 18\%$	36
Fig. 3.5 Función de correlación para el sistema C14DMAO.....	37
Fig. 3.6 Función de correlación para una fase esponja de C12E5+ agua+hexanol...	38
Fig. 3.7 Valores del parámetro α	39
Fig. 3.8 Inverso del tiempo característico vs q^3 para una fase esponja del sistema C12E5 + agua + hexanol. $\phi = 0.6\%$	40
Fig. 3.9 Inverso del tiempo característico vs q^3 para una fase esponja del sistema	

C12E5 + agua + hexanol. $\phi = 0.9\%$	40
Fig. 3.10 Inverso del tiempo característico vs q^3 para una fase esponja del sistema	
C14DMAO + agua + hexanol. $\phi = 0.7\%$	41
Fig. 3.11 Variación de γ en función de $q\xi$	44
Fig. 3.12 Gráfica de γ en función de $q\xi$ para el caso en que $q\xi \ll 1$	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Resultados para los valores de la pendiente y el modulo de curvatura κ del sistema C14DMAO.....	41
Tabla 3.2 Valores de κ reportados en la literatura por diferentes autores.....	42

Introducción

Las membranas biológicas, como las que protegen del medio exterior a las células y sus organelos cubriéndolas, presentan una variedad de formas. Los procesos mediante los cuales las membranas toman estas configuraciones, no están totalmente entendidos. Entre estos procesos, se encuentra la difusión selectiva de ciertas proteínas a través de la membrana por lo que no cualquier tipo de proteína pasa a través de ella. Este y otro tipo de problemas son los que han ocupado a los biofísicos en estudiar las membranas biológicas, las cuales están constituidas de moléculas anfífilas agrupadas en forma de bicapas. En las membranas artificiales, las bicapas están formadas por moléculas de surfactante y son utilizadas como modelo para estudiar las membranas biológicas.

El proceso de formación de membranas no está entendido totalmente. Uno de los modelos utilizados para tratar de explicar la formación de las diferentes estructuras que forman las moléculas de surfactante es el modelo de curvatura de membrana, que introduce parámetros físicos como el módulo de curvatura gaussiano y la rigidez de curvatura. Esta última propiedad representa una “puerta” única que nos puede ayudar a determinar tanto los tipos de formas que pueden tomar las membranas así como las interacciones de estas con macromoléculas biológicas, entre otras características importantes. Los métodos para determinar la rigidez de membrana son variados. Entre ellos se encuentran la técnica de micropipetas, Dispersión de rayos X a ángulos pequeños y Dispersión Dinámica de la luz. Es esta última técnica la que parece prometer mejores resultados para determinar el valor de este parámetro físico.

La importancia de este parámetro físico es una de las motivaciones de este trabajo ya que su valor nos permite comprender procesos como la fusión de membranas y la interacción membrana – proteína, entre otros. De igual manera, la motivación surge debido a que no hay coincidencia en el valor determinado por diferentes técnicas experimentales entre las cuales se encuentran las técnicas de Dispersión de Radiación. Así, el objetivo de la tesis es realizar una revisión de la teoría de Dispersión Dinámica de la luz (en específico, la teoría formulada por Zilman y Granek) que ha sido utilizada para determinar la constante de rigidez de curvatura de membrana.

La tesis está dividida en tres capítulos. En la primera sección del Capítulo I, presentamos algunas generalidades de los sistemas de surfactantes como son, la concentración micelar crítica, los tipos de estructuras, etc. La segunda sección presenta algunos detalles

sobre la rigidez de membrana, las técnicas experimentales utilizadas para determinarla, sus cambios con la temperatura, sales, al interaccionar la membrana con un polímero, etc.

El Capítulo II contiene una revisión breve de las técnicas de Dispersión de Rayos X a Ángulos Pequeños y Dispersión Dinámica de la Luz (SAXS y DLS por sus siglas en inglés respectivamente) que han sido utilizadas para determinar el valor de la rigidez de membrana.

Finalmente, en el Capítulo III presentamos primeramente de forma resumida la teoría de Zilman y Granek que fue desarrollada para determinar la rigidez de membrana aplicando la técnica de Dispersión Dinámica de la Luz. Analizamos la teoría mediante ajustes a resultados experimentales obtenidos por esta técnica y comentamos sobre su posible rango de aplicación. Después se presenta una descripción y análisis de los parámetros involucrados en esta teoría. Se compara el valor teórico del parámetro α con el obtenido al ajustar la exponencial estrecha. Se graficaron los valores del inverso del tiempo de relajación obtenidos de la función de correlación en contra del cubo del vector de onda con el objeto de verificar la predicción de la teoría de Zilman y Granek. Se presentan los valores de la rigidez de curvatura de las membranas, κ , obtenidos de los experimentos y la teoría, comparando estos valores con los reportados en la literatura. El capítulo concluye con comentarios acerca de algunos factores que pueden cambiar el valor calculado de κ como son tanto el valor usado para la viscosidad así como también el parámetro γ involucrado en la teoría.

La tesis concluye con una presentación de las conclusiones y perspectivas de este trabajo.

CAPÍTULO I
GENERALIDADES

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

Introducción.

Las membranas de surfactante son sistemas que tienen aplicación en diversos dominios tales como la industria cosmética, farmacéutica o la funcionalización de superficies. Desde un punto de vista más fundamental, las membranas lipídicas constituyen para los biólogos o los biofísicos el elemento base de la pared celular y de arquitectura biológica. El cerebro humano por ejemplo consiste de una compleja red de membranas con una área superficial total de $10^3 - 10^4 \text{ m}^2$ [Lipowsky, 1991]. Finalmente, para el físico, las membranas de surfactante son objetos modelo, cuasi-bidimensionales, que se encuentran sometidos a la agitación térmica del solvente. Estos sistemas poseen entonces propiedades físicas remarcables que involucran una gama de escalas espaciales muy grande: escala molecular nanométrica para el espesor de la membrana, desde cientos de nanómetros a decenas de micras para el tamaño de las vesículas. Las membranas de surfactante se encuentran en diferentes sistemas.

El presente capítulo está separado en dos secciones. En la primera de ellas hablaremos de las propiedades generales de surfactantes y sus fases. En la segunda sección presentaremos brevemente el concepto de rigidez de membrana, su importancia y los cambios que sufre cuando a las membranas se le añade sal, polímero, etc.

Sección I Generalidades sobre surfactantes

1.1 *Surfactante*

Surfactante es la traducción del inglés al español de la palabra *surfactant* la cual es una abreviación de *surface active agent*, que podríamos interpretarlo como *agente activo en la superficie*. La característica principal de ellos es absorberse en las superficies o interfaces. Al decir interface debe entenderse que se trata de un límite

entre dos fases (que pueden ser sólidas o líquidas) las cuales no se mezclan, y la palabra superficie nos dice que una de las dos fases es un gas, generalmente aire [Holmberg, 2003].

1.2 Características principales

Pero, ¿para qué y por qué se absorben en la superficie? Ya que los surfactantes son anfífilicos, es decir, están formados (ver fig. 1.1) de una *parte hidrofílica* llamada cabeza polar (o grupo polar) soluble en un fluido específico y otra *parte hidrofóbica* denominada cola, no soluble, lo que ocurriría si tenemos un recipiente con agua y vertimos un poco de surfactante, éste se absorberá en la superficie dejando su cola hidrofóbica fuera del agua y expuesta al aire. Por otro lado, la cabeza hidrofílica quedará dentro del agua. El efecto de ser absorbidos en la superficie del agua sirve para reducir la tensión superficial de la misma. Un ejemplo común de surfactantes son los detergentes.

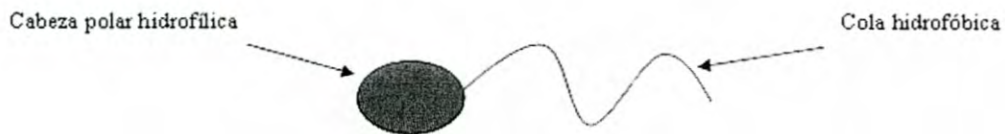


Fig. 1.1 Representación de una molécula de surfactante.

La característica fundamental de los surfactantes es su propensión a absorberse y acumularse en las superficies. La cantidad de este que se absorbe en la superficie depende tanto de la estructura del surfactante (factor químico), así como de la naturaleza de la interface.

Las moléculas de surfactante tienen un tamaño de unos cuantos angstroms. Se clasifican según el tipo de carga de la cabeza polar la cual puede ser neutra, positiva (catiónicos), negativa (aniónicos) o bajo ciertos valores de pH del solvente tomar un valor y signo de carga (zwiterionicos). El tipo más simple e importante de surfactante no iónico es el alcohol graso etoxilato (C12-C14 8 OE). Estos son usados en la

fabricación de detergentes líquidos y en polvo además como estabilizantes de aceite en emulsiones de agua, así como en una variedad de aplicaciones industriales. Carboxílicos, sulfatos, sulfonatos y fosfatos son los grupos polares que se encuentran en los surfactantes aniónicos, los cuales se usan principalmente en detergentes y shampoos [Holmberg, 2003]. Los catiónicos tienen la tendencia de absorberse en superficies negativas como los metales, minerales, plásticos, fibras y membranas celulares. Dependiendo del tipo de superficie estos pueden ser utilizados como acondicionador para el cabello, dispersante en pigmentos orgánicos y bactericidas entre otras. En el caso de los surfactantes zwitterionicos, se caracterizan por adoptar una carga negativa o positiva dependiendo del pH de la solución.

1.3 Concentración micelar crítica

Formación de micelas

Si continuamos añadiendo surfactante al solvente, existe un límite en el cual ya no se puede seguir absorbiendo surfactante en la superficie y comienzan a formarse agregados llamado micelas. Podría pensarse que es debido a que ya no caben más de estas moléculas en la superficie debido a una “saturación”. En realidad esto se debe a las condiciones químicas del sistema surfactante – líquido – superficie. Cuando es alcanzado este límite, la tensión superficial que descendía a medida que añadíamos surfactante ya no cambia más (es casi constante a partir de ese límite).

La concentración a la cual se comienzan a formar las micelas se le llama *concentración micelar crítica* (cmc) y esta es otra característica fundamental de los surfactantes. A partir de esta concentración, las interacciones hidrófobas entre moléculas de surfactante se tornan suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrofílicas surfactante/agua para que se forme espontáneamente una asociación [Salager, 1993]. Una vez alcanzada la cmc ya no seguirán absorbiéndose moléculas en la superficie aunque se siga agregando mas surfactante al sistema. La formación de estos agregados puede verse como una reserva de moléculas de surfactante, ya que existe un permanente intercambio de moléculas entre las micelas y la superficie [Holmberg, 2003].

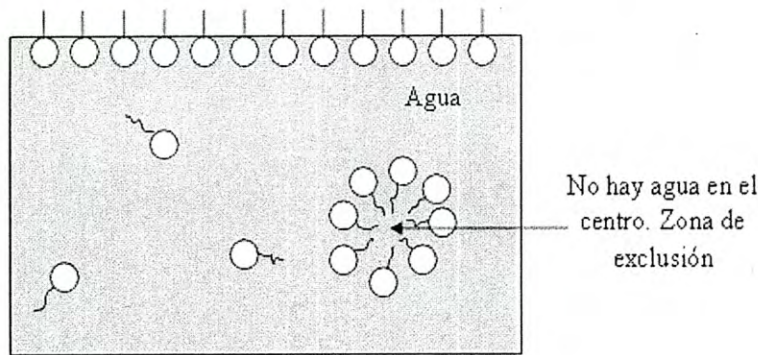


Fig. 1.2 Formación de micelas al alcanzar la cmc. En este caso particular, se tienen micelas directas.

Las micelas no son la única estructura que las moléculas pueden formar para satisfacer sus necesidades de hidrosolubilidad. Estas pueden formar también una fase hexagonal, vesículas, lamelas (fase lamelar) o L_a , y algunas otras entre las cuales se encuentra una un poco más compleja conocida como fase esponja (L_3) (fig. 1.3).

1.4 Características de algunas fases formadas por surfactantes

1.4.1 Vesículas

Vesículas son estructuras formadas por bicapas de surfactante que se curvan para formar una estructura cerrada (fig. 1.3). En el caso de vesículas de fosfolípidos son usadas usualmente como sistemas modelo para estudiar las propiedades físicas de membranas biológicas ya que presentan propiedades fisicoquímicas similares a estas [Claessens, 2004].

Como las micelas, las vesículas pueden ser directas o indirectas. El tipo de surfactante, la concentración, y el método utilizado para prepararlas puede llevar a la formación de vesículas tipo monocapa o multicapas.

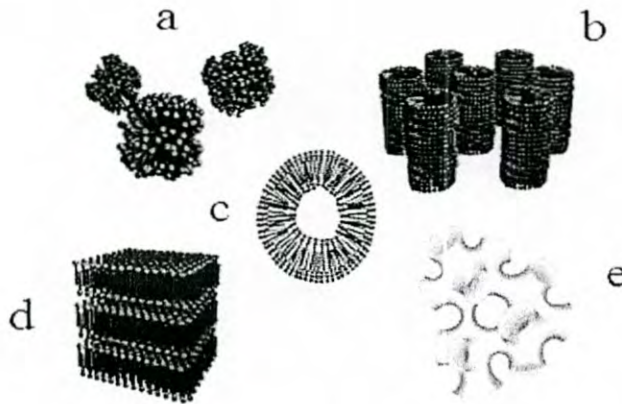


Fig. 1.3 Algunas estructuras formadas por surfactantes: a) Micelas, b) fase hexagonal, c) Vesículas, d) Fase lamelar, e) Fase esponja.

Los métodos más comunes para preparar vesículas son los de hidratación, electroformación y extrusión. En el **método de hidratación**, se comienza disolviendo los fosfolípidos en un solvente orgánico (como cloroformo). Enseguida, se coloca una muestra en el portaobjetos y se deja secar para que el solvente sea removido con objeto de maximizar el área de la película. Finalmente se le agrega agua y se agita la muestra durante unos segundos [Franceschi et al., 1998]. En algunos experimentos no se agita la muestra, ya que existe una diversidad de maneras en que este método es utilizado para la elaboración de vesículas. La desventaja principal de este método es que las vesículas que se obtienen son polidispersas, con una distribución de tamaño y forma muy extensa.

La técnica de **electroformación** consiste en utilizar un campo eléctrico externo para controlar el proceso en el cual, partiendo de una bicapa hidratada de fosfolípido el campo afecta primero la separación y después el plegamiento de la bicapa para formar la vesícula [Bucher et al, 1998]. Los procesos físicos involucrados en este método aun no se comprenden bien. Una de las ventajas que ofrece este método es que se puede controlar mejor el tamaño y la cantidad de vesículas, por ejemplo al controlar la intensidad del campo y el tiempo de exposición de este.

Extrusión es una técnica en la cual una suspensión vesicular es forzada a pasar a través de una membrana porosa de tamaño de poro definido. El objeto es dar a las vesículas un diámetro del orden del tamaño del poro de la membrana utilizada. Este

método ayuda a tener homogeneidad en la distribución de tamaños de la suspensión final. Extrusión a través de poros de 100 nm permite preparar vesículas unilamelares esféricas con una distribución de tamaños muy estrecha (la distribución se va estrechando a medida que aumenta el número de extrusiones a través de la membrana porosa) con un diámetro entre 120 – 140 nm.

1.4.2 Fase lamelar

En ciertos casos, dos monocapas orientadas de manera opuesta una a la otra pueden unirse para formar una bicapa que separa equivalentemente a dos dominios del solvente, la fase lamelar consiste en un arreglo apilado de bicapas, también llamada L_a . Mediante experimentos de dispersión de rayos X a ángulos pequeños, se ha demostrado que esta fase tiene una estructura policristalina. Cada pequeño cristal en la fase, consiste de un arreglo apilado de bicapas de surfactante de espesor δ y periodicidad d_B (fig. 1.4). Este espesor depende del tamaño de la cola y del diámetro de la cabeza polar del mismo. La periodicidad $d_B = \delta + d_{\text{solvente}}$ puede aumentar o disminuir si quitamos o añadimos solvente, respectivamente. Si el proceso es el de añadir solvente se dice que estamos *diluyendo* la fase, lo que significa que estamos alejando las bicapas entre sí. El proceso contrario, en el cual mantenemos constante la cantidad de solvente pero se añade una sustancia hidrófoba, como aceite, para aumentar el grosor de las membranas, se llama *hinchamiento*.

La fase lamelar presenta algunas propiedades físicas entre las cuales se encuentra la de birrefringencia (propiedad de algunos materiales de poseer dos índices de refracción diferentes). En microscopía óptica, se aprovecha esta propiedad como un primer paso para verificar la existencia de la fase lamelar. Si la muestra (en la que suponemos existe la fase lamelar) es colocada entre polarizadores cruzados esta se verá con diferentes colores. Después de hacer esa primera observación se deben realizar experimentos de dispersión de rayos X a ángulos pequeños (SAXS), de neutrones (SANS) o de estática de la luz para estar totalmente seguros de que tenemos la fase lamelar. En este tipo de experimentos, en una gráfica de Intensidad de Dispersión contra el vector de onda dispersado tendremos siempre un cuasi-pico de Bragg.

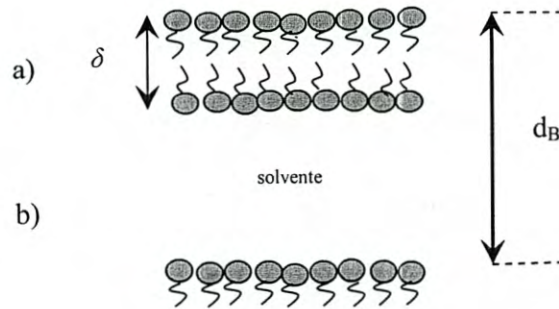


Fig. 1.4 a) Representación de una membrana de surfactante (fase lamelar) formada por dos monocapas (o bien una bicapa) de estas moléculas. b) Una monocapa.

1.4.3 Fase esponja o L_3

La fase esponja puede ser encontrada en sistemas tanto ricos en agua como en aceite. Se ubica comúnmente contigua a la fase lamelar en el diagrama de fases y puede obtenerse aumentando solamente la temperatura de la fase lamelar.

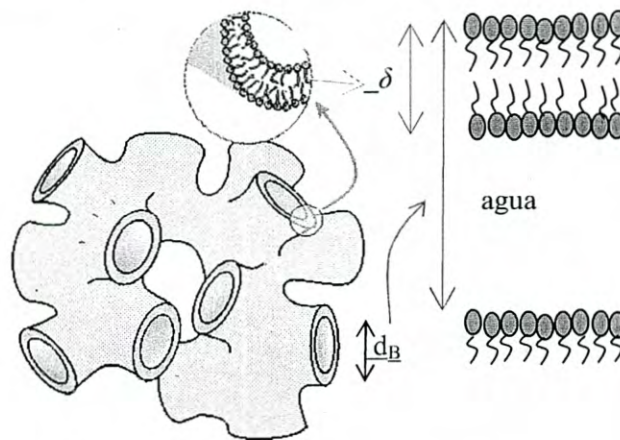


Fig. 1.5 Fase esponja. Localmente la estructura de la fase consiste en bicapas de surfactante, como en la fase lamelar.

La estructura de la fase esponja es una bicapa continua tridimensional. Es decir, las bicapas están multiconectadas a lo largo de las tres direcciones del espacio (fig. 1.5).

A diferencia de la fase lamelar, la fase esponja no presenta birrefringencia debido a su isotropía espacial.

Sección II *Energía de curvatura de una bicapa*

1.5 *Teoría de Helfrich*

La teoría de Helfrich [Helfrich, 1972], llamada en algunas ocasiones la “*teoría de curvatura*” ha sido ampliamente utilizada para explicar la conformación de membranas, sean éstas compuestas de moléculas de fosfolípidos o bicapas de surfactantes.

Un tipo de energía asociada a una membrana plana es la susceptibilidad que tiene la membrana a expandirse o comprimirse, es decir, al cambio promedio en el área por molécula. Por otro lado la membrana también puede deformarse en la dirección normal y la energía asociada a este tipo de deformación fuera del plano es conocida como energía libre de Helfrich.

La descripción de Helfrich inicia partiendo de la existencia de una membrana plana infinitamente delgada. Considerando un sistema cartesiano con el eje z paralelo al vector normal n sobre la superficie de la membrana Helfrich escribió n como función de x y y , y definió las curvaturas principales de la membrana en términos de las derivadas de las componentes de n :

$$C_x = \frac{\partial n_x}{\partial x}, C_y = \frac{\partial n_y}{\partial y} \quad (1.1)$$

A demás asumió que la energía elástica es una función cuadrática de estas curvaturas. Finalmente escribió la energía libre en función de la curvatura media y gaussiana al considerar deformaciones y otras características de las superficies. Definiendo las dos curvaturas principales C_1 y C_2 ($C_i = 1/R_i$) mostradas en la fig. 1.6 que determinan la curvatura $K = (C_1 + C_2)$ y la curvatura gaussiana $\bar{K} = C_1 C_2$ el hamiltoniano efectivo es

$$H = \frac{1}{2} \kappa \int dA (C_1 + C_2 - C_0)^2 + \kappa_G \int C_1 C_2 dA \quad (1.2)$$

donde la integral se extiende sobre toda la superficie (que puede consistir de varias componentes desconectados) y dA representa el elemento de área intrínseco. Los parámetros κ , C_0 y κ_G son la constante de rigidez (modulo elástico de curvatura), la curvatura espontánea y el modulo de curvatura gaussiana respectivamente.

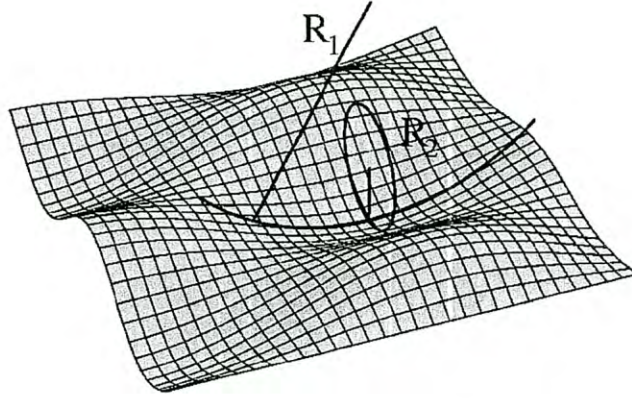


Fig. 1.6 Radios de curvaturas principales de una membrana.

C_0 puede ser asociada a una asimetría en la composición de la bicapa debido a la fluctuación de surfactante en la misma o bien a bicapas cuyas monocapas son químicamente diferentes. Para una membrana simétrica (ambos lados idénticos) el valor de C_0 es cero. Así el hamiltoniano lo podemos reescribir como

$$H = \frac{1}{2} \kappa \int K^2 dA + \kappa_G \int C_1 C_2 dA \quad (1.3)$$

Que para el caso de una vesícula esférica de radio R ($C_1 = C_2$) el hamiltoniano efectivo resulta.

$$H = 4\pi(2\kappa + \kappa_G) \quad (1.4)$$

Mostremos aquí la representación de Monge que es el caso más sencillo de una membrana casi plana con pequeñas fluctuaciones térmicas y para esto definimos un sistema coordenado. La altura de la membrana en la dirección z se toma como una función $h(x, y)$ que mide la desviación (o fluctuación) de la membrana con respecto a la membrana plana (fig. 1.7)

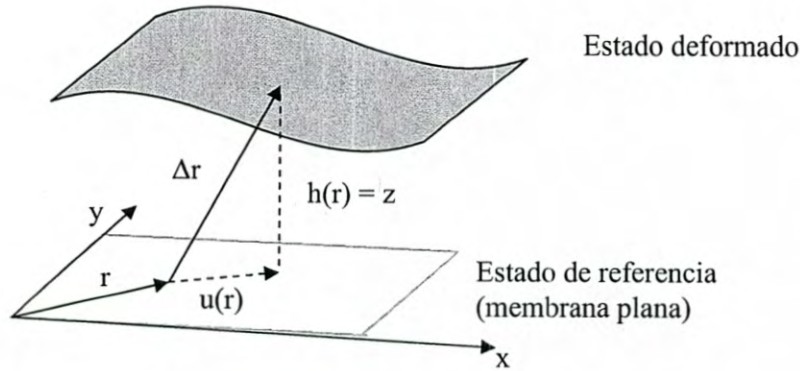


Fig. 1.7 Sistema coordenado para expresar las fluctuaciones de membrana. El estado de referencia indicado en la figura corresponde a una membrana plana. Las desviaciones de este estado son descritas por la función $h(r) = h(x, y)$.

Para este caso se encuentra que la curvatura K es aproximadamente

$$K = \nabla^2 h(r) \quad (1.5)$$

En esta aproximación se considera agregar la tensión Σ , que experimenta la membrana al ser curvada, a la expresión para la energía libre. Como el término $\int \bar{K} dA$ no contribuye al cálculo de la energía para el caso en que la topología no cambia (teorema de Gauss – Bonet), la ecuación 1.3 se puede reescribir como:

$$H = \frac{1}{2} \int [\kappa (\nabla^2 h)^2 + \Sigma (\Delta h)^2] dA \quad (1.6)$$

La cual es otra manera en la que se puede encontrar la energía libre de Helfrich en la literatura.

El término $\int C_1 C_2 dA$ toma en cuenta la topología de la superficie y de acuerdo al teorema de Gauss-Bonnet, la integral de curvatura gaussiana sobre una superficie S es un invariante simplemente dado por:

$$\int_S C_1 C_2 ds = 4\pi(1 - g) \quad (1.7)$$

donde g representa el número de vértices (o huecos).

La consecuencia de este teorema es que la formación de estructuras como vesículas, fase lamelar y esponja depende del valor de κ_G siendo este valor negativo para vesículas, cero para la fase lamelar y positivo para la fase esponja [Porte, 1998].

El valor de la constante de rigidez es posible medirlo experimentalmente por técnicas como la de aspiración por micropipetas [Bermudez, 2004], o mediante el estudio de la amplitud de fluctuaciones térmicas de membrana, Dispersión de la luz o bien de Neutrones y/o rayos X a ángulos pequeños (como veremos en un apartado posterior de esta tesis).

En vesículas de fosfolípidos κ esta entre $12-30k_B T$ [Rawicz, 2000] mientras que para bicapas de surfactante es de unos cuantos $k_B T$ [Kurtisovsky, 2007]. El valor de la rigidez de la membrana depende, como ha sido evidenciado experimentalmente por Kurtisovsky et. al. [Kurtisovsky, 2007] para el caso de surfactantes no - iónicos del tipo $C_i E_j$ ($CH_3 - (CH_2)_{(i-2)} - CH_2 - (O - CH_2 - CH_2)_j - OH$) de la longitud de cola hidrófoba del surfactante y del área superficial por cabeza polar de la molécula de surfactante.

La rigidez de la membrana es sumamente importante ya que puede determinar el ensamblamiento de membranas así como procesos como la fusión de membranas, adhesión de proteínas y la interacción proteína - membrana. De esta forma, algunos estudios se han realizado para investigar la constante de rigidez de membranas debido a sales en la membrana, inclusiones y estructura de membranas.

En el caso de sales, la constante de rigidez es una función de la carga en la bicapa lipídica. Esto tiene como consecuencia que la curvatura de una bicapa cargada sea considerablemente más baja que la de una bicapa con poca o nula carga eléctrica. El decrecimiento en el valor de la constante de rigidez puede atribuirse a un decrecimiento en el espesor de la doble capa eléctrica. En una bicapa lipídica real, el decrecimiento en el valor de la constante de rigidez es parcialmente compensado por un empaquetamiento de los lípidos en la bicapa [Claessens, 2004].

El decrecimiento en el valor de la constante de rigidez no depende solamente de la adición de sales. Inclusión de ADN en vesículas de POPC (palmitoyl-oleoyl-phosphatidylcholine) muestran que el valor de la constante de rigidez de la membrana decrece a medida que se aumenta la concentración de ADN, indicando que el ADN se engancha a la superficie de la membrana vesicular [Frantescu, 2005]. Por otro lado, experimentos de espectroscopia de neutrones (NSE, Neutron spin echo spectroscopy) muestran que la adición de homopolímeros (tipo poliethylene glycol) a microemulsiones reduce el valor de la rigidez de membrana hasta en un 50% [Holderer, 2005].

En el siguiente capítulo presentaremos dos de las teorías de dispersión utilizadas para determinar el valor de la constante de curvatura.

CAPÍTULO II
TECNICAS EXPERIMENTALES

CAPÍTULO II

TECNICAS EXPERIMENTALES

Introducción.

La radiación electromagnética, contiene por ejemplo: ondas de radio, ondas de televisión, de radar, radiación infrarroja, ultravioleta, rayos X, rayos gama y por supuesto luz visible, entre otras (fig. 2.1). Las fuentes fundamentales de toda la radiación electromagnética son las cargas eléctricas en movimiento acelerado [Sears, 2006] (por ejemplo los electrones, que se utilizan para crear rayos X). Todos los cuerpos emiten radiación electromagnética como resultado del movimiento térmico de sus moléculas. Esta radiación, llamada radiación térmica, es una mezcla de longitudes de onda diferentes. El cuerpo humano por ejemplo, cuya temperatura media es de 37°C emite radiación infrarroja, razón por la cual somos fácilmente detectados por los mosquitos aun estando en la total oscuridad de la noche. Objetos más calientes como los calentadores eléctricos se ven como decimos comúnmente “al rojo vivo”, así pues la materia caliente cualesquiera que sea su forma emite luz. Algunos otros ejemplos típicos conocidos son la llama de una vela, las brazas de una fogata, las espiras de un calentador eléctrico, así como los filamentos de los focos comunes cuya temperatura es de alrededor de 300 grados centígrados.

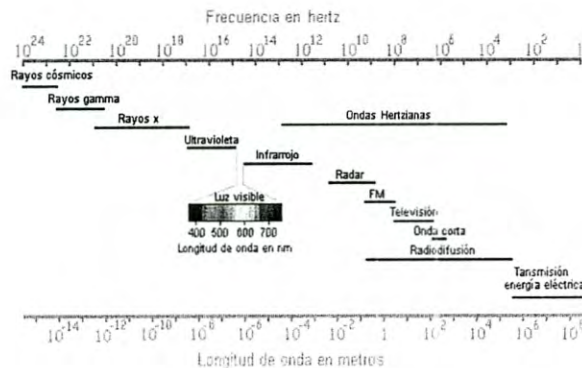


Fig. 2.1 Espectro electromagnético que muestra los distintos tipos de ondas electromagnéticas existentes

2.1 Propiedades de la luz

La luz tiene varias cualidades muy importantes e interesantes, ya que tiene una dualidad onda- partícula. Algunos fenómenos ópticos pueden ser estudiados de forma sencilla si se consideran sólo los rayos de luz. La reflexión, la refracción y la dispersión son algunos de estos fenómenos ópticos.

La *reflexión* de la luz obedece una ley muy simple: si suponemos que un rayo de luz incide sobre un espejo y trazamos una línea normal al espejo, la cual está representada por la línea punteada, la ley de reflexión dice que el ángulo de incidencia α que el rayo de luz incidente hace con la línea normal al espejo, es igual al ángulo δ que el rayo de luz reflejada hace con la misma normal.

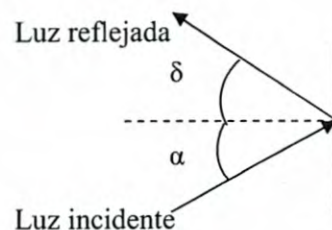


Fig. 2.2 Representación de la ley de reflexión de la luz.

Refracción. La rapidez de la luz en el vacío, es de aproximadamente $c \approx 300,000$ km/s. Por otra parte, su rapidez en cualquier otro medio como el aire, agua, vidrio, entre muchos otros, se reduce, de modo que se tiene que definir un *índice de refracción* (n) de los materiales, la cual es simplemente la razón de la rapidez de la luz c en el vacío con respecto a su rapidez v dentro del material ($n = c/v$). Pero cuando la luz pasa de un medio a otro no sólo cambia su rapidez, también cambia su dirección, fenómeno conocido como *refracción de la luz*.

Dispersión. Cuando una onda luminosa choca con una molécula, ésta puede absorber la luz, y luego la emite en cualquier otra dirección. Este fenómeno se llama *dispersión*. Pero las moléculas son mucho más eficientes para dispersar la luz de longitud de onda corta (azul) que la luz de longitud de onda larga (rojo). Este proceso fue estudiado por el físico Lord John Rayleigh hacia 1870, por eso se lo conoce como "dispersión Rayleigh".

La intensidad de luz dispersada por las moléculas es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda. El resultado es que a un observador en la Tierra, y fuera de la visión directa del Sol, le llega más intensidad del espectro visible en la gama de los azules: el cielo, o mejor dicho, la atmósfera aparece como azul.

2.2 Técnicas de dispersión

En los experimentos de dispersión de radiación un haz monocromático de vector de onda \mathbf{k}_i se hace incidir sobre una muestra. Parte de la radiación es transmitida y otra dispersada a un ángulo θ con respecto al haz incidente y colectada por un detector (fig. 2.3). Las interacciones elásticas están caracterizadas por cero transferencia de energía tal que el vector de onda final \mathbf{k}_f es igual en magnitud a \mathbf{k}_i . El parámetro relevante para analizar la interacción es la transferencia de momentum o vector de dispersión $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$, cuya magnitud está definida como

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}(\theta) \quad (2.1)$$

Un detector colocado a un ángulo θ con respecto al haz transmitido colecta la radiación dispersada como función del vector de onda de dispersión.

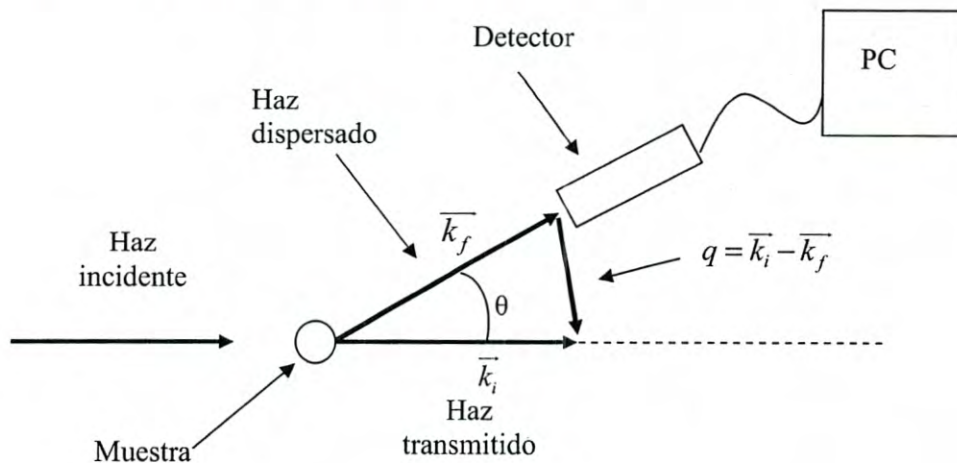


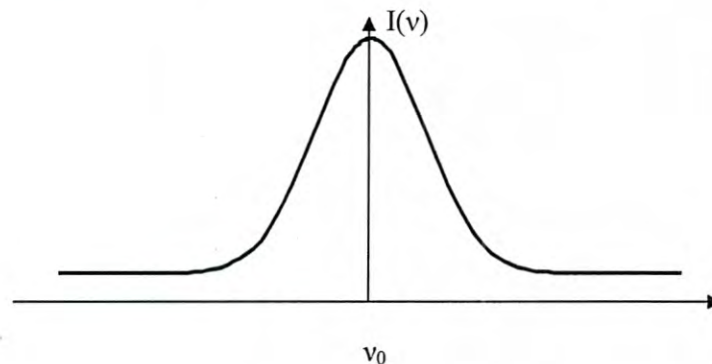
Fig. 2.3 Esquema de un experimento de dispersión. La diferencia entre el vector de onda transmitido y dispersado es el vector de dispersión.

2.2.1 Dispersión dinámica de la luz

La técnica de Dispersión Dinámica de la Luz (Dynamic Light Scattering, DLS, en inglés) ha sido utilizada en diferentes sistemas físicos para estudiar la estructura e interacciones en polímeros, sistemas coloidales, proteínas, etc. (Berne y Pécora).

La luz es dispersada debido a la interacción de los electrones con la radiación incidente. Considerando solo el campo eléctrico éste causa que los electrones se pongan a vibrar los cuales reemiten radiación. Como los electrones son fuentes de radiación en constante desplazamiento, debido al movimiento Browniano, la frecuencia de la radiación emitida varía dependiendo de su velocidad y dirección relativa al detector (efecto Doppler). Estas frecuencias tienen información relacionada con la dinámica de las moléculas. El método para monitorear el movimiento de las moléculas es grabando las fluctuaciones de la luz dispersada en términos de una función de correlación en el tiempo de intensidades $G^{(2)}(t)$ o la función de correlación del campo eléctrico normalizada $g^{(1)}(t)$. Fenómenos aleatorios son seguidos teórica y experimentalmente con la ayuda de estas funciones de correlación. Para fenómenos tales como la difusión de partículas monodispersas, la función de correlación decae exponencialmente, con algún tiempo característico τ el "tiempo de correlación."

Ya que las moléculas se mueven en todas las direcciones con la misma probabilidad y tienen una distribución continua de velocidades, lo que se observa es un continuo espectro de intensidades relativo a la frecuencia incidente (ν_0).



$$I(\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i \nu t} g^{(1)}(t) dt$$

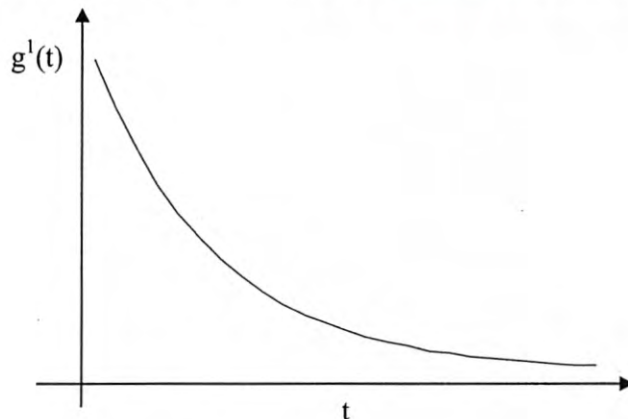
Fig. 2.4 Espectro de intensidades $I(\nu)$

El espectro de intensidades se relaciona con el movimiento Browniano de las partículas y por lo tanto a su coeficiente de autodifusión D , el cual a su vez está relacionado con el tamaño y forma de las partículas (supuestas esféricas)

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (2.2)$$

donde k_B es la constante de Boltzman, T la temperatura, η la viscosidad del medio y R el radio hidrodinámico.

En los experimentos, en lugar de trabajar en el dominio de las frecuencias, se calcula la transformada de Fourier del espectro de intensidades (fig. 2.5), para encontrar la *función de correlación* que es una función del dominio en el tiempo.



$$g^{(1)}(t) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i\nu t} I(\nu) d\nu$$

Fig. 2.5 Correspondiente transformada de Fourier $g^{(1)}(t)$ del espectro de intensidades $I(\nu)$ (fig. 2.4).

La función de correlación medida será la de la intensidad de luz dispersada:

$$G^{(2)}(t) = \langle I(0)I(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t') \cdot I(t'+t) dt' \quad (2.3)$$

el superíndice indica que $G^{(2)}$ es una función de correlación de *segundo-orden* involucrando intensidades que son los cuadrados del campo eléctrico. El uso de una letra G mayúscula indica que los datos no están normalizados. Por el contrario, la

función de correlación de campos normalizada se representa por $g^{(1)}$ y $g^{(2)}$ es una función de segundo orden cuya línea base está normalizada.

La integral representada por la ecuación (2.3) es una forma de decir: *mide la intensidad vs tiempo para un periodo de tiempo infinitamente largo* (es decir, muchas correlaciones en el tiempo). *Toma cualquiera y todos los pares separados por el intervalo de tiempo y compáralos.* La comparación se hace formando todos los productos. Cuando el intervalo de tiempo es muy corto, uno mide el promedio de los cuadrados debido a que $I(t') \approx I(t'+t)$: $G^{(2)}(0) = \langle I^2 \rangle$. A tiempos muy grandes, uno obtiene el cuadrado del promedio $G^{(2)}(\infty) = \langle I \rangle^2$.

Matemáticamente, está garantizado que $\langle I^2 \rangle$ es más grande que o igual a $\langle I \rangle^2$, así $G^{(2)}$ decrece con el tiempo (fig. 2.6). Ahora bien, la función de auto correlación normalizada del campo eléctrico $g^{(1)}(t)$, tiene la información acerca del movimiento de las partículas, la cual se relaciona con la función de auto correlación de intensidades por medio de la ecuación de Siegert.

$$G^{(2)}(t) = B(1 + f |g^{(1)}(t)|^2) \quad (2.4)$$

En esta expresión, f ($0 < f < 1$) es un parámetro instrumental B es una línea base.

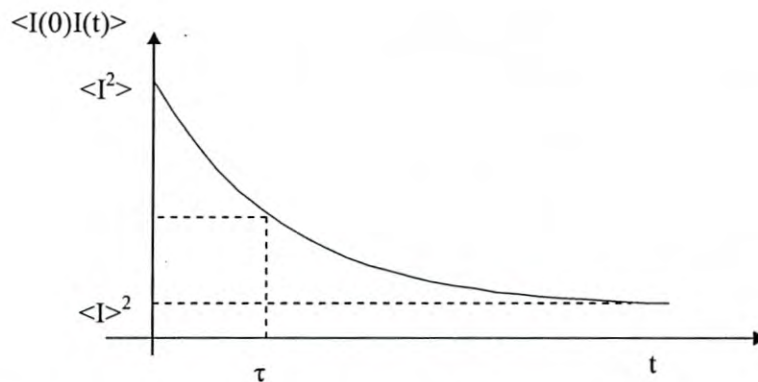


Fig. 2.6 Representación esquemática de una función de auto correlación.

Bajo ciertas condiciones, $g^{(1)}(t)$ puede ser representada por una cantidad llamada *factor de estructura dinámico* $S(q,t)$ y su correspondiente estático $S(q,0) = S(q)$.

$$g^{(1)}(q,t) = \frac{S(q,t)}{S(q)} \quad (2.5)$$

El factor de estructura estático es una función que describe como la intensidad dispersada es modulada por efectos de interferencia entre radiaciones dispersadas por diferentes cuerpos dispersores. Consecuentemente, depende del grado de orden local en la muestra, tal como puede surgir entre sistemas que interactúan por ejemplo.

En el caso de soluciones muy diluidas o de partículas no interactuantes, la ecuación (2.5) está dada por (Santos, 1996):

$$\frac{S(q,t)}{S(q)} = e^{-\Gamma t} \quad (2.6)$$

donde Γ es la razón de decaimiento (el inverso del tiempo de correlación) el cual está dado por

$$\Gamma = q^2 D \quad (2.7)$$

con D siendo el coeficiente de difusión.

2.2.2 *Dispersión de rayos X a ángulos pequeños, SAXS (Small Angle X-ray Scattering)*

Los rayos X son utilizados para investigar las propiedades estructurales de sólidos, líquidos, geles, fluidos complejos y membranas. La interacción de los fotones con electrones provee información sobre las fluctuaciones de las densidades electrónicas en medios heterogéneos.

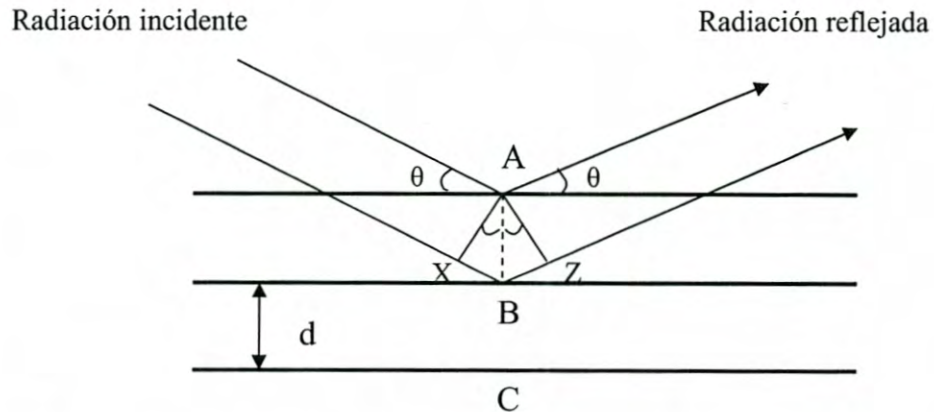


Fig. 2.7 Representación de la difracción de rayos x en un cristal.

Consideremos radiación incidente sobre un cristal que posee planos A, B y C, separados una distancia d , como se muestra en la figura 2.7. El haz incidente forma un ángulo θ con los planos. Se detectarán haces difractados cuando las reflexiones con los planos formen interferencia constructiva, es decir máximos en la intensidad dispersada o picos de Bragg. Considerando esta figura, la diferencia en caminos recorridos por los rayos reflejados es

$$XB + BZ = 2d\text{Sen}\theta \quad (2.8)$$

Los 2 rayos estarán en fase si esta distancia es igual a un numero entero n de longitudes de onda λ

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (2.9)$$

A esta última ecuación se le llama ley de Bragg la cual es la condición para la interferencia constructiva es decir cuando se detectan los máximos lo cual ocurre para los diferentes valores de n . De la ecuación (2.1) la ley de Bragg se escribe como

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{Sen}\theta = \frac{2\pi}{d} n \quad (2.10)$$

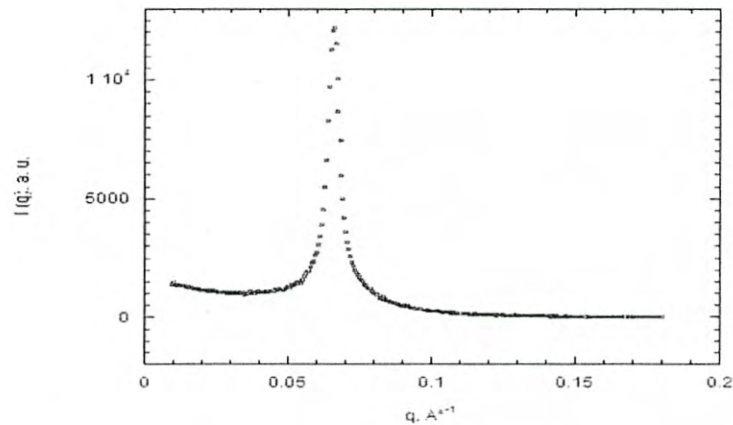


Fig. 2.8 Espectro de SAXS para una fase lamelar (ternaria), la gráfica muestra la intensidad en función del vector de onda. La posición del pico da el valor de la distancia característica, d_B .

En los experimentos de dispersión de radiación se grafica la intensidad dispersada, $I(q)$, en función de q . La figura 2.8 nos muestra el espectro de SAXS para una fase lamelar. La condición de Bragg nos dice que $I(q)$ tendrá máximos en los valores de q definidos por la ley de Bragg. El primer máximo es alcanzado para n igual a 1, determinando la posición q_{max} de este pico podemos conocer la distancia de periodicidad d_B entre membranas con ayuda de la ecuación (2.10)

2.3 Determinación de la rigidez de membrana κ por la técnica de Dispersión de Rayos X a ángulos pequeños, SAXS

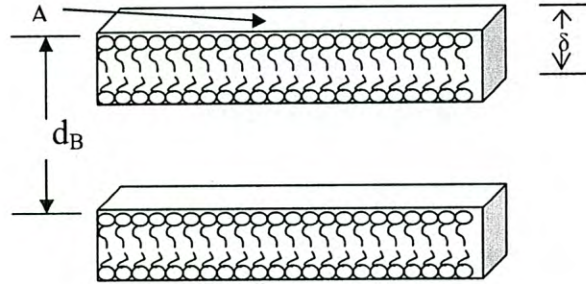


Fig. 2.9 Ilustración de una fase lamelar rígida. El volumen de la membrana es $V_m = A\delta$, mientras que el volumen total V_T es $d_B A$.

Para una membrana no deformada por fluctuaciones, su superficie coincide con el plano x-y. Un modelo geométrico simple muestra que existe una relación sencilla entre la periodicidad d_B de la membrana y su fracción volumétrica φ_m (definida como el volumen de la membrana/volumen total de la muestra), llamada *ley de dilución*:

$$\varphi_m = \frac{V_m}{V_T} \quad (2.11)$$

De la geometría de la fig. 2.9 obtenemos que la fracción volumétrica es:

$$\varphi_m = \frac{A\delta}{Ad_B} = \frac{\delta}{d_B} \quad (2.12)$$

De aquí y con la ecuación (2.10) cuando se alcanza el primer máximo obtenemos

$$\varphi_m = \frac{\delta}{2\pi} q_0 \quad (2.13)$$

O bien

$$q_0 = \frac{2\pi}{\delta} \varphi_m \quad (2.14)$$

donde q_0 está definido por la ecuación (2.10) cuando n es igual a 1, δ es el espesor de la membrana y φ_m su fracción volumétrica.

La ecuación (2.14) es conocida como ley de dilución ideal. Ésta muestra que existe una relación lineal entre el valor de q para el cual $I(q)$ es máxima y la fracción volumétrica de membrana φ_m . Así al preparar varias muestras con diferentes fracciones de volumen φ_m para las cuales se determina q_0 mediante los experimentos de dispersión, se grafica q_0 en función de φ_m y ajustando una línea recta a este resultado podemos conocer el espesor de la membrana δ mediante la pendiente de esta recta.

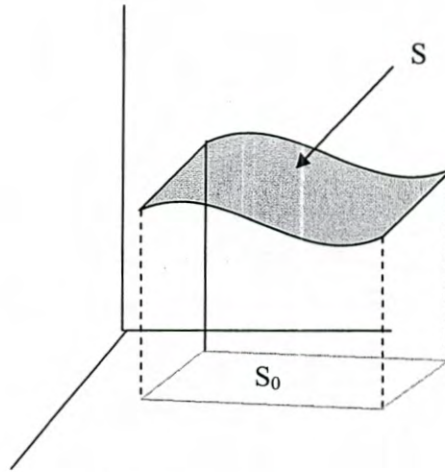


Fig. 2.10 Cuando la membrana fluctúa con la temperatura, su área proyectada en un plano horizontal no coincide con el área real de la membrana.

Para una membrana flexible, su verdadera área S no coincide con su proyección S_0 en el plano x - y (fig. 2.10) y la ley de dilución debe ser escrita como

$$d_B = \frac{\delta}{\varphi_m} \left(\frac{S}{S_0} \right). \quad (2.15)$$

Para una membrana plana $S = S_0$ mientras que para una membrana fluctuante [Golubovic, 1989]

$$\frac{S}{S_0} = 1 + \frac{k_B T}{2\pi\kappa} \ln \left(\frac{\xi_{II}}{a} \right) \quad (2.16)$$

donde a es del orden de la dimensión molecular del surfactante y ξ_{II} está relacionado a la mayor longitud de onda de la fluctuación de la membrana. Aquí, k_B es la constante de Boltzmann. La ley de dilución (ecuación 2.15) se escribe entonces como

$$d_B \varphi_m = \delta (A - B \ln \varphi_m) \quad (2.17)$$

donde

$$A = 1 + \frac{k_B T}{4\pi\kappa} \ln \left(\sqrt{\frac{32\kappa}{3\pi k_B T}} \frac{\delta}{a} \right) \quad (2.18)$$

y

$$B = \frac{k_B T}{4\pi\kappa} \quad (2.19)$$

Al ajustar una recta a los valores de $\varphi_m d_B$ vs $\ln(\varphi_m)$ (obtenidos en un experimento de Dispersión de Rayos X a Pequeños Ángulos) es posible encontrar el valor de B y despejar κ de la ecuación (2.19).

CAPÍTULO III

ANÁLISIS DE LA TEORÍA DE ZILMAN Y GRANEK

CAPÍTULO III

ANÁLISIS DE LA TEORÍA DE ZILMAN Y GRANEK

Introducción

Como mencionamos en el capítulo anterior, la constante de rigidez de membrana ha sido determinada por algunos métodos de dispersión como SAXS y DLS. En este capítulo revisaremos la teoría de Zilman y Granek [Zilman, 1996]. Para hacerlo, consideraremos los diferentes parámetros de la teoría de Zilman, su rango de aplicación y ajustaremos algunos resultados experimentales obtenidos en el grupo de investigación de Biofísica y Fluidos Complejos.

3.1 Teoría de SAXS aplicada para determinar κ

Las teorías de dispersión han sido utilizadas ampliamente para determinar la constante de rigidez de membranas. SANS se ha utilizado muy particularmente para aplicar la teoría de Zilman. En el caso de la técnica de SAXS, se ha utilizado como una herramienta para determinar la constante de rigidez de membranas utilizando la ley de dilución (ecuación. 2.19). El rango de longitudes de onda de la técnica de SAXS no permite su aplicación para verificar las predicciones de la teoría de Zilman. Si los experimentos no son bien realizados o la fase lamelar no está lo suficientemente diluida, la aplicación de la desviación a la ley de dilución (ecuación 2.19) pudiera dar resultados falsos. Como ejemplo podemos poner algunos resultados experimentales para un sistema surfactante de C12E4 + agua + dodecanol (fig. 3.1). El C12E4 o Tetraethylene glycol monododecyl ether (NIKKOL BL-4SY) es un tipo de surfactante no iónico el cual se usa principalmente en varios tipos de cosméticos como: shampoos, perfumes, protectores solares, cuidado facial, entre otros. En la fig. 3.1 mostramos algunos resultados experimentales provistos por el Dr. Ricardo López Esparza, en esta se muestra el producto $d_B \varphi_m$ en función de $\ln(\varphi_m)$ para el sistema que acabamos de mencionar. El ajuste lineal dado por la ecuación (2.19) da una correlación de 0.73 y un valor para la pendiente de 3.58.

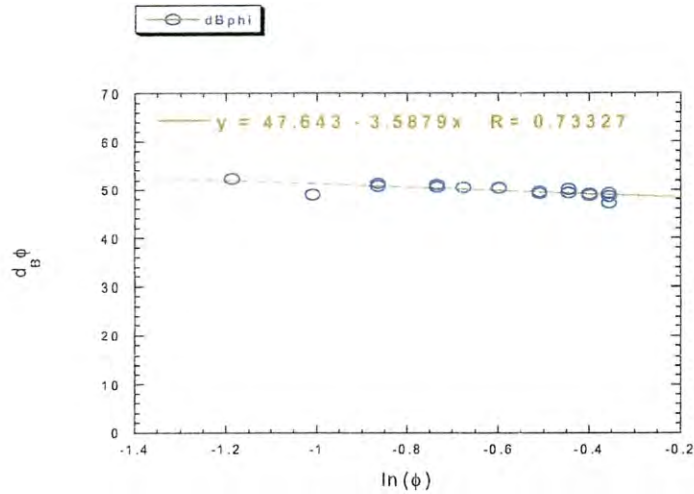


Fig. 3.1 Producto $d_B \phi_m$ para una fase lamelar de un sistema surfactante, graficado en función del $\ln(\phi_m)$.

El valor obtenido para κ de la desviación a la ley de dilución es de $0.68 k_B T$ valor que está lejos de lo reportado de acuerdo con la literatura para este tipo de sistema que es del orden de $1.5 k_B T$ (Taulier, 2000)

3.2 Teoría de Zilman

La teoría de Zilman y Granek, basada en la dinámica de fluctuación de membranas, ha sido utilizada en diferentes sistemas para determinar la constante de rigidez de membranas. Asumiendo un ensamble de plaquetas independientes orientadas aleatoriamente (que es adecuado para describir tanto la fase esponja como la fase lamelar “en polvo”, así como vesículas), Zilman y Granek deducen una relación para el factor de estructura dinámico, $S(q, t)$ en términos de una función exponencial estrecha:

$$S(q, t) = S(q) \exp(-(\Gamma_q t)^\alpha) \tag{3.1}$$

con α igual a $2/3$, $S(q) = S(q, 0)$ el factor de estructura estático y

$$\Gamma_q = 0.025 \gamma \left(\frac{k_B T}{\kappa} \right)^{1/2} \frac{k_B T}{\eta} q^3 \quad (3.2)$$

γ tiene un valor cercano a la unidad en el caso de bicapas rígidas mientras que sigue una expresión

$$\gamma = 1 - \frac{3}{4\pi} \frac{k_B T}{\kappa} \ln(q\xi) \quad (3.3)$$

para bicapas flexibles. κ es la rigidez de la membrana, η es la viscosidad del medio que rodea la membrana, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, q el vector de onda de la radiación incidente y ξ la distancia entre una membrana y otra membrana vecina (tamaño del poro en la fase esponja).

El rango de aplicabilidad de la teoría de Zilman es $2\pi/\xi \equiv q_0 < q < q_1 \equiv 2\pi/d$ [Komura, 2002].

3.3 *Análisis de parámetros involucrados en esta teoría*

El estudio de los parámetros involucrados nos ayuda a comprender un poco mejor como funciona la teoría, ya que los valores que se les asigna a estos parámetros afecta de manera decisiva la obtención de buenos resultados para la rigidez de curvatura. No obstante en algunos casos la fundamentación física detrás de los valores asignados no es del todo clara.

3.3.1 *Regímenes*

- $q\xi \gg 1$

Este régimen ha sido explorado en el pasado en fases esponja típicas por dispersión de rayos X y de neutrones y da un factor de estructura $S(q) \sim q^{-2}$ que es común para un conjunto de membranas aproximadamente planas con orientaciones aleatorias. Este factor de estructura describe también la dispersión de una fase isotrópica de grandes discos o de grandes vesículas.

En muestras muy diluídas, este régimen ha sido expuesto a dispersión de luz dando lugar a grandes valores de ξ . Es precisamente en este régimen en donde la teoría de Zilman puede aplicarse.

- $q\xi \ll 1$

Este es el régimen para el cual la longitud de onda de la radiación de dispersión es mucho más grande que la distancia característica ξ .

El factor de estructura puede algunas veces ser detectado fuera del rango de dispersión de luz, es decir, por dispersión de neutrones que amplía la posible aplicación de este método.

3.3.2 La exponencial estrecha

Esta ecuación es usada frecuentemente para describir empíricamente las razones de relajación de muchas propiedades físicas de sistemas complejos tales como polímeros, vidrios, razones de remoción de cuerpos fugaces en el sistema solar, decaimiento fluorescente entre otras (ver apéndice). La diferencia entre ajustar con una exponencial estrecha o una exponencial simple la remarcamos en la fig. 3.2. Hemos ajustado a la función de correlación de los datos experimentales del sistema C14DMAO para un ángulo de 80° una función exponencial simple y una función exponencial estrecha, esto en escala semilogarítmica para apreciar mejor las diferencias. Vemos como ajusta mejor la exponencial estrecha lo cual confirma la predicción de Zilman (ecuación 3.1).

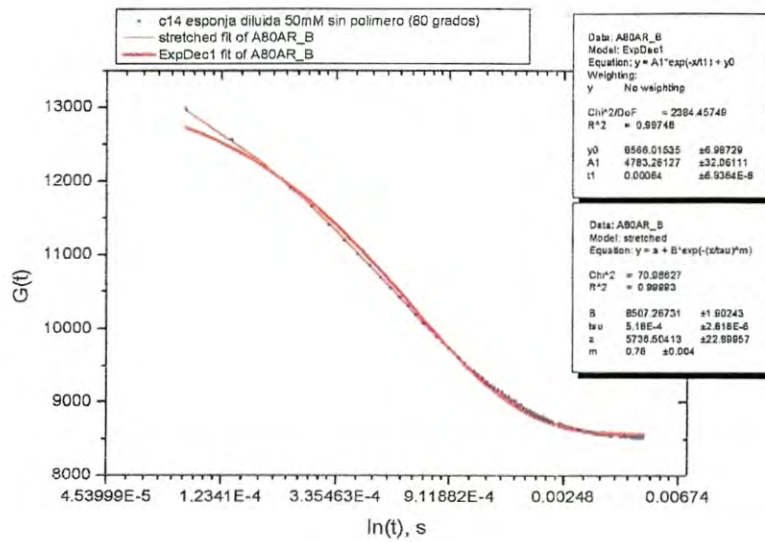


Fig. 3.2 Ajustes con una exponencial estrecha (línea delgada) o una exponencial simple (línea gruesa) a una función de correlación (no normalizada) de DLS para una fase esponja del sistema C14DMAO-agua-hexanol. La concentración de C14DMAO en este caso es de 50mM. En los recuadros, se presentan los resultados de dichos ajustes.

3.3.3 Valor de α y dependencia $\Gamma \propto q^3$

La dependencia del inverso del tiempo característico de la relajación de la bicapa ($\Gamma = 1/\tau$) con el cubo del vector de onda es uno de los resultados más relevantes de la teoría. En forma de extrapolación podemos decir que $\Gamma \propto q^{2/\alpha}$ es una buena aproximación para fluctuaciones en fases concentradas o diluidas. En las primeras, el valor de α se aproxima a la unidad mientras que en las segundas, a medida que el sistema se va diluyendo el valor de α va acercándose al valor de 2/3 propuesto por la teoría para el caso de fases esponja (los coeficientes de proporcionalidad serán diferentes para cada región y cada fase).

En las figuras 3.3 y 3.4 se observa como para fases concentradas la dependencia de Γ es con el cuadrado del vector de onda. Se trata de un sistema ternario con fracción volumétrica de membrana ($\phi_m = \phi_s + \phi_{hex}$) de 0.18 y 0.21. Los valores del tiempo de decaimiento característico τ

fueron obtenidos ajustando separadamente con ambas funciones y graficándolas en función del cuadrado del vector de onda. Como puede observarse en estos dos casos, a medida que la fracción volumétrica de membrana se hace más pequeña, la diferencia entre ambos ajustes es más remarcable. En ambos casos, los valores de alfa siempre estuvieron entre 0.9 y 0.94, siendo este último valor el correspondiente a la fase con fracción volumétrica de membrana de 0.21. Así, a medida que la fase se va diluyendo, nos vamos acercando más a la región de aplicabilidad de la teoría de Zilman y Granek.

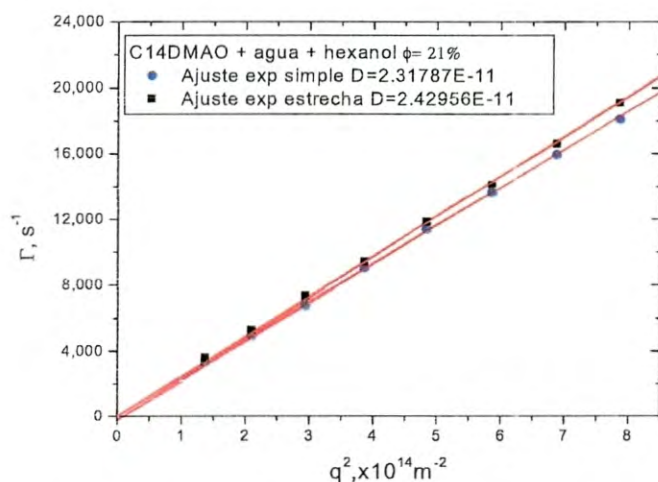


Fig. 3.3 Inverso del tiempo característico obtenido ajustando con una exponencial simple (triángulos) y con una exponencial estrecha dejando variar libremente el valor de alfa (mayor siempre a 0.94 en este caso).

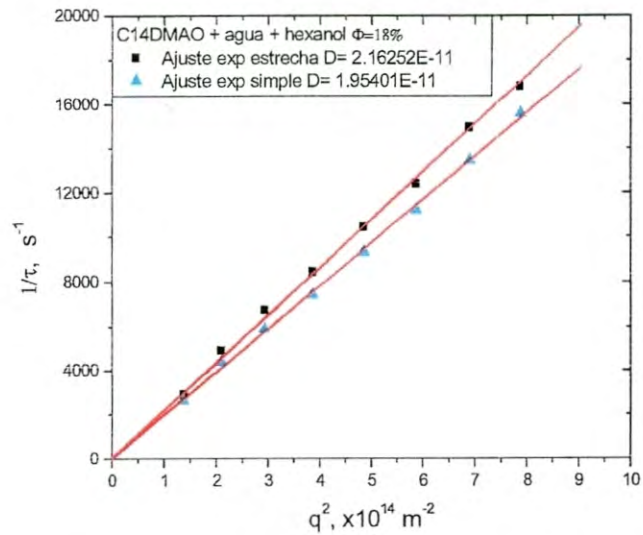


Fig. 3.4 Inverso del tiempo característico obtenido ajustando con una exponencial simple (triángulos) y con una exponencial estrecha (cuadrados) dejando variar libremente el valor de alfa (mayor siempre a 0.9 en este caso).

3.3.4 Valor de α

Con el objeto de verificar esta dependencia, hemos ajustado algunos resultados experimentales disponibles para dos sistemas ternarios: C12E5 + agua+ hexanol y C14DMAO + agua + hexanol. Los ajustes a la función de correlación ($G(q, t) = S(q, t) / S(q)$) fueron realizados con el modelo de la exponencial estrecha, a diferentes ángulos. El parámetro α de la exponencial estrecha se considero como un parámetro libre.

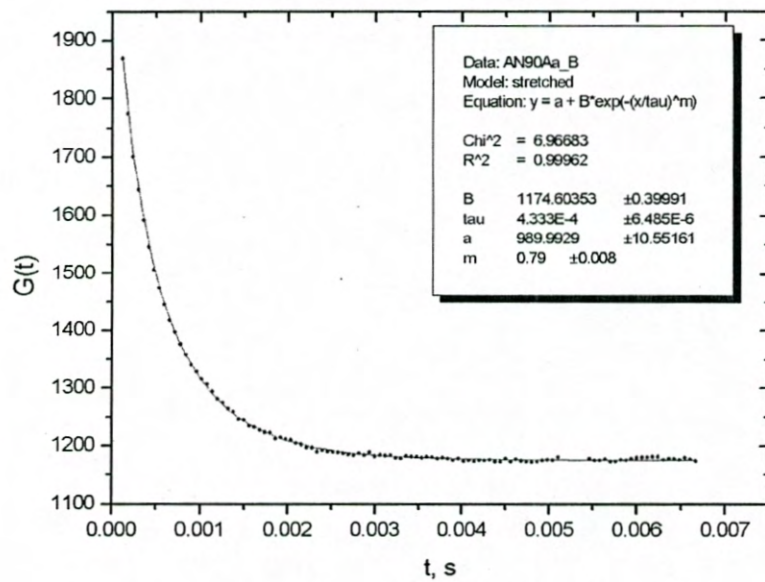


Fig. 3.5 Ajuste con el modelo de Zilman y Granek a una función de correlación medida a un ángulo de 90° para el sistema C14DMAO (50mM) + agua + hexanol. El valor de α fue de 0.79.

Los resultados del ajuste (figuras 3.5 y 3.6) presentan una buena correlación estadística y una baja varianza (recuadros). En la mayoría de los ajustes, α tuvo un valor diferente de 2/3 cambiando levemente a medida que el ángulo de dispersión aumenta (fig. 3.7).

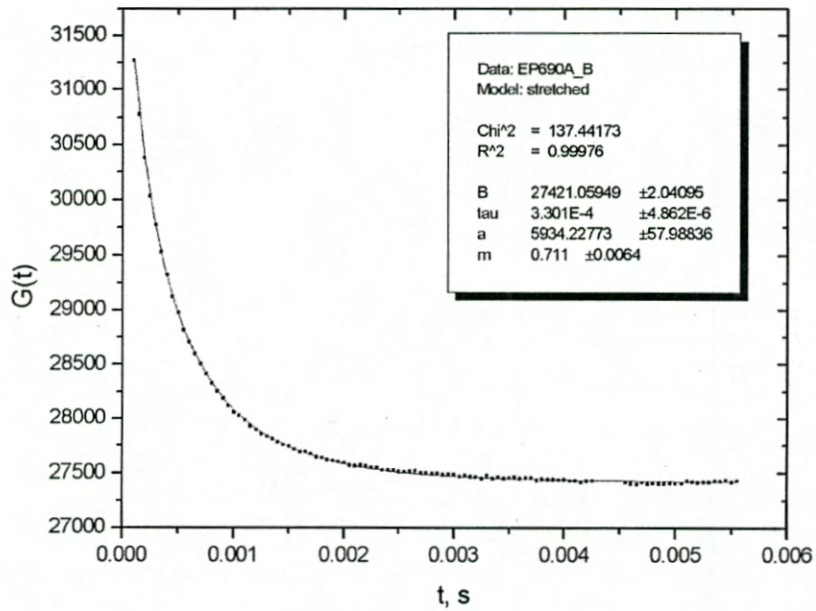


Fig. 3.6 *Función de correlación a 90° (sin normalizar) para una fase esponja de C12E5+ agua+hexanol. El valor de α en este caso fue de 0.71.*

El valor promedio obtenido para α , considerando todos los ajustes a ambos sistemas fue de 0.74. Aproximadamente 10% mayor que el valor dado por la teoría de Zilman y Granek.

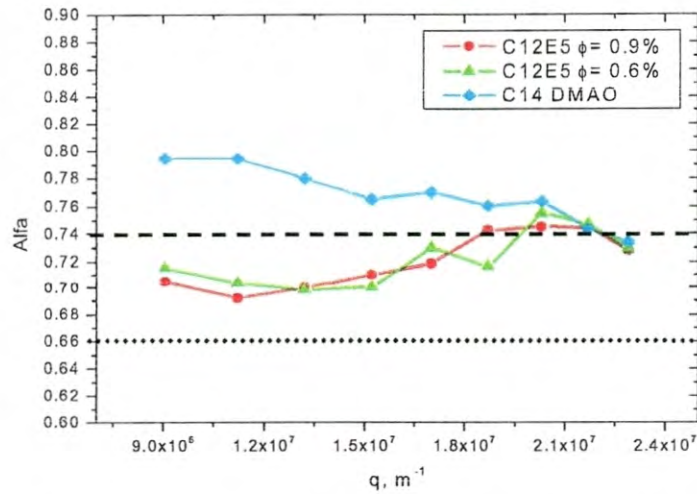


Fig. 3.7 Valores del parámetro α obtenido del ajuste por una exponencial estrecha a la función de correlación de los sistemas C12E5 + agua + hexanol (triángulos y círculos) y C14DMAO + agua + hexanol (cuadrados). La línea punteada representa el valor de $2/3$ mientras que la línea discontinua es el valor promedio que se obtuvo de los ajustes.

3.3.5 Dependencia en q^3

Los valores del inverso del tiempo característico resultado de los ajustes fue graficado en función del cubo del vector de onda con el objeto de verificar si existe una relación lineal. Como puede verse en la fig. 3.8, 3.9 y 3.10 la desviación de una línea recta es mínima, de aquí que podamos decir que las predicciones de la teoría son ciertas.

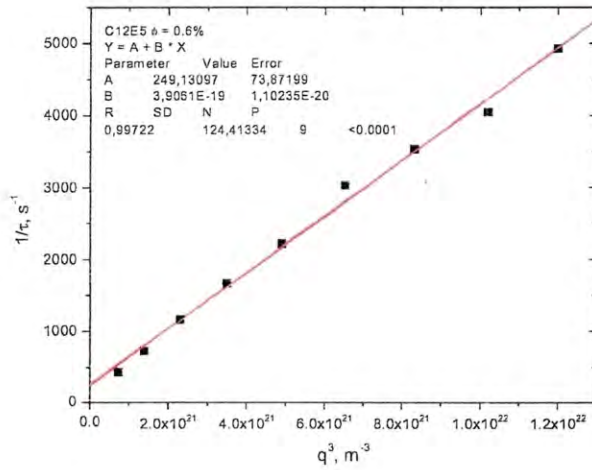


Fig. 3.8 Inverso del tiempo característico de la relajación graficado como una función del cubo del vector de onda para una fase esponja del sistema C12E5 + agua + hexanol. La fracción volumétrica de membrana es de 0.6%.

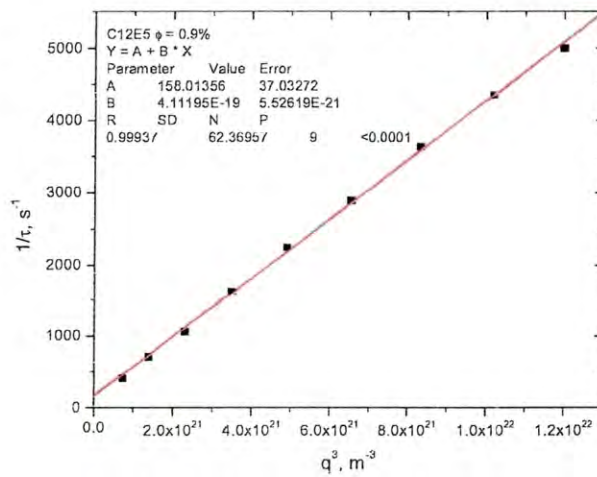


Fig. 3.9 Inverso del tiempo característico de la relajación graficado como una función del cubo del vector de onda para una fase esponja del sistema C12E5 + agua + hexanol. La fracción volumétrica de membrana es de 0.9%.

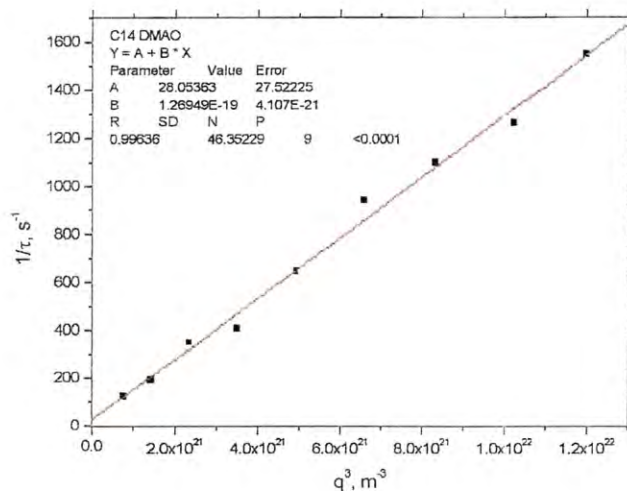


Fig. 3.10 Inverso del tiempo característico de la relajación graficado como una función del cubo del vector de onda para una fase esponja del sistema C14DMAO + agua + hexanol. La concentración C14DMAO es de 50mM (150mM de hexanol) lo que da una fracción volumétrica de membrana de 0.7%.

3.4 Valor de la constante de rigidez de membrana.

La pendiente de la recta de la fig. 3.8-3.10 nos permiten obtener un valor para la constante de curvatura de membrana, κ utilizando la ecuación (3.2). En la tabla 3.1 mostramos los resultados considerando una temperatura de 25°C, una viscosidad del medio de 0.85 centipoises y $\gamma=1$.

Sistema	Pendiente ($\times 10^{-19} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)	Constante de curvatura, κ ($k_B T$)
C12E5, $\phi = 0.6\%$	3.9061	0.0961
C12E5, $\phi = 0.9\%$	4.1119	0.0867
C14DMAO, $\phi \sim 0.7\%$	1.2694	0.91 ± 0.02

Tabla 3.1 Resultados para los valores de la pendiente y el modulo de curvatura κ del sistema C14DMAO.

La tabla 3.2 contiene algunos resultados encontrados en la literatura para la misma constante de curvatura κ .

Sistema (Técnica experimental)	Constante de curvatura, κ ($k_B T$)	Referencia
C12E5 + hexanol + agua (DLS)	3 (24° C)	[Freysingas, 1997]
SDS + octanol + agua (DLS)	4 (24° C)	[Freysingas, 1997]
SDS + pentanol + agua (DLS)	2 (24° C)	[Freysingas, 1997]
Liposomas de SOPC (micropipetas)	37.8 ± 1.2 (25° C)	[Henriksen, 2004]
$C_{12}E_j$, $j = 2, 3, 4$ (SAXS)	$3.2 - 5.4 \pm 0.1$	[Kurtisovsky, 2007]
C12E5 + n-octanol + agua (NSE)	3.7 ± 0.3 (25°C)	[Komura, 2001]
C12E5 + hexanol + agua (DLS)	3 (24°C)	[Zilman, 1996]
Dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC) + D2O + agua	1.8 (25 °C)	[Seto, 2008]
C10E4 + agua + decanol (SANS)	1.1 (27 °C)	[Monkenbusch, 2007]
C12E5 + D ₂ O (NSE)	3.1 (57°C)	[Imai, 2004]
AOT (Aerosol-OT; dioctyl sulfosuccinate sodium SALT), D2O + n-decane (NSE)	1.4 (25 °C)	[Nagao, 2001]
Liposomas de SOPC (micropipetas)	14.0 - 37.5	[Zhelev, 1994]
Liposomas de POPC (análisis de fluctuación de vesículas)	38.5 ± 0.8 (25°C)	[Henriksen, 2004]

Tabla 3.2 Valores de κ reportados en la literatura por diferentes autores.

3.5 Posibles factores que pueden cambiar el cálculo de κ utilizando Zilman y Granek

La teoría de Z-G involucra los parámetros γ y η siendo este último la viscosidad del solvente, los valores que se le asignan a estos parámetros para calcular κ no es trivial y requiere un poco de atención, ya que sus valores no están bien definidos y aun es una discusión abierta.

3.5.1 Valor de γ

Algunos autores comentan que se puede asumir que γ tome el valor de la unidad debido a que generalmente la rigidez de curvatura tiene valores mucho mayores que $k_B T$ [Seto, 2008]. Hay casos en los que en la literatura se reportan otros valores para γ por ejemplo:

$$\gamma = 1 - 3 \ln \left(\frac{\xi}{l(t)} \right) \frac{k_B T}{4\pi\kappa}$$

con

$$l(t) = 3.69 (\kappa t / 4\eta)^{1/3}$$

donde ξ es la distancia entre membranas vecinas [Komura, 2002].

Sin embargo sin importar cual sea el caso siempre se toma la aproximación de Zilman y Granek $\gamma = 1$. Quizá el valor de γ igual a 1 no sea del todo acertado, algunos autores no están de acuerdo con ello y creen que no es una buena aproximación [Monkenbusch et al, 2005].

Para entender un poco lo que sucede con este parámetro en la fig. 3.11 graficamos una serie de curvas para valores de γ en función de $q\xi$ donde elegimos el caso en que $q\xi \gg 1$ tomando en cuenta diferentes valores de κ , valores que van desde $\kappa = k_B T$ hasta $\kappa = 30k_B T$. En esta figura apreciamos que tomar el valor de γ igual a la unidad efectivamente es una buena aproximación sólo para valores muy grandes de la rigidez de curvatura.

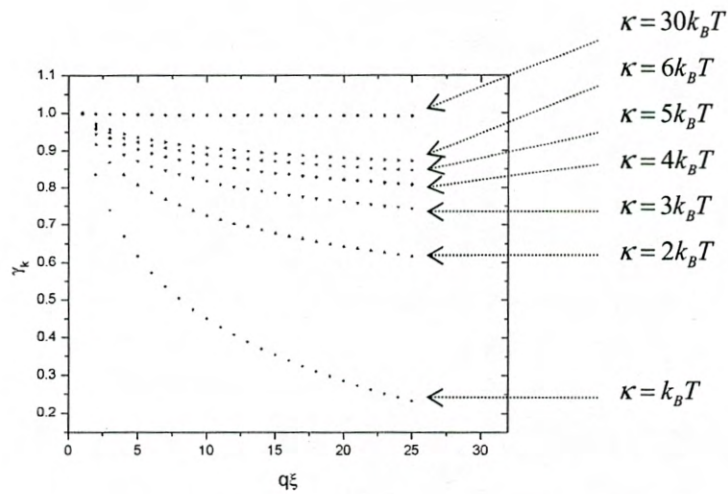


Fig. 3.11 Variación de γ en función de $q\xi$ tomando en cuenta diferentes valores de κ . Aquí se aprecia que tomar el valor de $\gamma = 1$ es una buena aproximación para valores muy grandes de κ .

Por otro lado para el caso en que $q\xi \ll 1$ los valores para γ son totalmente incompatibles con los reportados en la literatura ya que se alejan demasiado de la unidad (fig. 3.12)

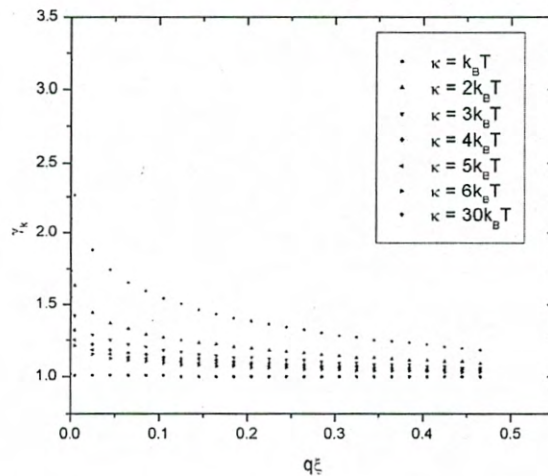


Fig. 3.12 Gráfica de γ en función de $q\xi$ para el caso en que $q\xi \ll 1$. Los valores distan mucho de los reportados en la literatura.

3.5.2 Viscosidad

Como ya lo dijimos antes η es la viscosidad del medio que rodea a la membrana aunque autores recientes han puesto en tela de juicio esta afirmación tan simple al utilizar valores diferentes a éste para obtener buenos resultados. Valores de η como $\eta = 3\eta_{prom}$ o $\eta = 4\eta_{prom}$ [Komura, 2002] (donde η_{prom} es el promedio algebraico de la viscosidad de los solventes) han sido utilizados con éxito. Y aunque se argumenta que esto se hace con el objeto de tomar en cuenta para el valor de la viscosidad del solvente no solo al medio si no también a la disipación local entre las membranas y el solvente, también se ha dicho que anteponerle los valores de 3 o 4 (según el sistema de que se trate) es totalmente arbitrario. Esto se hace ya que así no solo se toma en cuenta la viscosidad del medio que rodea a la membrana si no que se considera una viscosidad bulto macroscópica [Komura, 2001].

Autores mas recientes [Yamada et al, 2004] se han interesado por calcular el valor de esta viscosidad efectiva necesaria para obtener el valor real de κ . Estos valores para la viscosidad van desde 1.6 hasta 1.9 veces la viscosidad del solvente. Para obtener sus resultados Yamada toma en cuenta la interferencia que se da entre membranas vecinas, la cual es una consideración que no se toma en cuenta en la teoría de Zilman y Granek.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Hemos realizado una revisión de la teoría de Zilman y Granek que ha sido utilizada por varios investigadores para determinar la rigidez de membrana de fases de surfactante.

Esta revisión se enfocó primeramente en los diferentes aspectos que influyen el valor de este parámetro como son sales, polímeros, tipo de surfactante, etc. Así mismo, se hizo una presentación breve de las técnicas de dispersión de radiación de SAXS y DLS.

La parte medular de este trabajo presentada en el capítulo tres contiene algunos aspectos importantes con respecto a la teoría de Zilman-Granek:

- El parámetro de estrechez, α , tuvo en promedio un valor de 0.74 presentando una dependencia aparente con el vector de dispersión, aspecto que se tiene que verificar bien.
- Hemos analizado igualmente el término γ que se utiliza en la mayoría de los trabajos reportados en la literatura científica y en los cuales se le da el valor de la unidad. Esta asignación debe hacerse con cuidado ya que en nuestra opinión una mala selección puede llevar a valores erróneos del valor de la constante de rigidez de membrana.
- Los ajustes indican que a medida que la fase esponja (aunque es aplicable también a la fase lamelar) está más diluida, la relación lineal entre la frecuencia característica de la relajación estrecha y el cubo del vector de onda cumple muy bien con la teoría de Zilman-Granek. Cuando la fase está concentrada, la dependencia de la frecuencia característica de la relajación es con el cuadrado del vector de onda. La dependencia en el cubo del vector de onda, complementado con la determinación del tamaño de poro de la fase esponja (o distancia característica) en la fase lamelar pensamos que es uno de los principales factores que deben tomarse en cuenta para aplicar la teoría de Zilman-

Granek. Ahora bien, los ajustes con una exponencial estrecha también deben de hacerse con cuidado ya que, como en el caso de los ajustes con una exponencial simple, se puede cometer el error de ajustar a todos los puntos de la función de correlación.

Las perspectivas de este trabajo pudieran ser tanto de tipo teórico como experimental. En el plano teórico, pensamos que es necesario una revisión exhaustiva de la teoría y su rango de aplicación en sistemas surfactantes. La teoría ha sido utilizada por múltiples autores y a diferentes sistemas. Sin embargo, falta demostrar totalmente su validez por ejemplo en cuanto a su dependencia de la viscosidad del solvente, el valor de α y el obtenido por Zilman comparado con otras técnicas ya que persisten algunas incongruencias en ese aspecto. En lo experimental, más experimentos con diferentes sistemas pudieran llevar a tener una mejor cualificación de la teoría de Zilman-Granek.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- Berberan-Santos M.N., Bodunov, E.N. and Valeur, B., *Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions I. Kohlrausch decay function (stretched exponential)*, Chemical Physics **315**, 171, 2005.
- Bermudez, H., Hammer, D. A., and Disher, D. E., *Effect of bilayer Thickness on Membrane Bending Rigidity*, Langmuir **20**, 540, 2004.
- Berne B. J. and Pecora R., *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology and Physics*, Dover Publications, 1976.
- Brochard, F. and Lennon, J.-F., Journal de Physique (Paris) **36**, 1035, 1975.
- Bucher P., Fischer A., Luisi P. L., Oberholzer T. and Walde P., *Giant Vesicles as Biochemical Compartments: The Use of Microinjection Techniques*, Langmuir **14**(10), 2712, 1998.
- Claessens, M. M. A. E., van Oort, B. F., Leermakers, F. A. M., Hoekstra, F. A. and M. A. Cohen Stuart, *Charged Lipid Vesicles: Effects of Salts on Bending Rigidity, Stability, and Size*, Biophys. J. **87**(6), 3832, 2004.
- Evans E. and Rawicz, W., *Entropy-driven tension and bending elasticity in condensed-fluid membranes*, Phys. Rev. Lett. **64**, 2094, 1990.
- Franceschi, S., Andreu, V., de Viguerie, N., Riviere, M., Lattes A. and Moisand, A., *Synthesis and Aggregation Behaviour of Two Headed Surfactants Containing the Urocanic Acid Moiety*, New J. Chem., **225**, 1998.
- Frantescu, A., Kakorin, S., Toensig, K. and Neumann E., *Adsorption of DNA and electric fields decrease the rigidity of lipid vesicle membranes*, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 4126, 2005.
- Freyssingéas, E., Roux, D. and Nallet, F., *Quasi-Elastic Light Scattering Study of Highly Swollen Lamellar and "Sponge" phases*, J. Phys. II France **7**, 913-929, 1996.
- Golubovic, L. and Lubensky, T. C., Phys. Rev. B **39**, 12110 (1989).
- Helfrich, W., *Elastic properties of lipid bilayers: theory and possible experiments*, Zeitschrift für Naturforschung **28**(11), 693, 1973.

- Henriksen, J. A. C. Rowat y J. H. Ipsen, *Vesicle fluctuation analysis of the sterols on membrane bending rigidity*, Eur. Biophys. J., **33**, 732, 2004.
- Henriksen J. R. y J. H. Ipsen, *Measurement of membrane elasticity by micro-pipette aspiration*, Eur. Phys. J., **14**, 149, 2004.
- http://edison.upc.es/curs/llum/luz_vision/luz.html
- Holderer, O., Frielinghaus, H., Byelov, D. and Monkenbusch, M., *Dynamic properties of microemulsions modified with homopolymers and diblock copolymers: The determination of bending moduli and renormalization effects*, J. Chem. Phys. **122**, 094908, 2005.
- Holmberg, K., Jonsson, B., Kronberg, B. and Lindman, B. *Surfactant and Polymers in Aqueous Solution*. 2nd edition, 2003.
- Imai, M. R. Mawatari, K. Nakaya y S. Komura, *Inter-lamellar interactions modulated by addition of guest components*, Eur. Phys. J., **13**, 391, 2004.
- Komura, S., T. Takeda, H. Seto, M. Nagao, *Dynamical Fluctuation of Cylindrical Micelles and Membranes in Binary and Ternary Amphiphilic Microemulsion Systems, Lecture Notes in Physics* **601**, 302, 2003.
- Komura, S., T. Takeda, H. Seto, M. Nagao, Y Kawabata, *Dynamical fluctuation of the mesoscopic structure of ternary C12 E5-water-n-octane amphiphilic system*, Physical Review E., **63**, 041402-1, 2001.
- Kurtisovsky, E., Taulier, N., Ober, R., Waks, M. and Urbach, W., *Molecular Origin of Model Membrane Bending Rigidity*, Phys. Rev. Lett. **98**, 258103, 2007.
- Lipowsky, R., *The conformation of membranes*, Nature **349**, 475, 1991.
- Monquembush, M., O. Holderer, H. Frielinghaus, D. Byelov, J. Allgaier, D. Richter, *Bending moduli of microemulsions; comparisons of results from small angle neutron scattering and neutron spin-echo spectroscopy*, J. Phys.: Condens. Matter, **17**, S2903, 2005.
- Nagao, M., H. Seto, T. Takeda, Y Kawabata, *Effects of temperature and pressure on phase transitions in a ternary microemulsion system*, J. Chem. Phys., 115(21), 10036, 2001.
- N. Taulier, C. Nicot, M. Waks, R. S. Hodges, R. Ober, and W. Urbach, *Unbinding–Binding Transition Induced by Molecular Snaps in Model Membranes*, Biophys. J. **78**, 857, 2000.

- Porte, G., *Lamellar phases and disordered phases of fluid bilayer Membranes*, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 8649, 1992.
- Porte, G., Appell, J., Basereau, P. and Marignan, J., *La to L3 : a topology driven transition in phases of infinite fluid membranes*, J. Phys. II France **50**, 1335, 1989.
- Rawicz, W., Olbrich, K.C., McIntosh, T., Needham, D & Evans, E., *Effect of Chain Length and Unsaturation on Elasticity of Lipid Bilayers.*, Biophys. J. **79**, 328, 2000.
- Salager, Jean-Louis, Cuaderno FIRP N° 201A Versión # 2, 3, 1993.
- Sears F. W., Zemansky M. W., Young H. D., Freedman R. A., *Física Universitaria Vol. 2 Decima Ed.*, 2006.
- Seto, H., N. L. Yamada, M. Nagao, M. Hishida y T. Takeda, *Bending modulus of lipid bilayers in a liquid- crystalline phase including an anomalous swelling regime estimated by neutron spin echo experiments*, Eur. Phys. J., **26**, 217, 2008.
- Svetina, S. and B. Zeks., *Membrane bending energy and shape determination of phospholipid vesicles and red blood cells.*, Eur. Biophys. J. **17**, 101, 1989.
- Vélez, S. R. M., *Propiedades Físicas de Espumas Acuosas*, Tesis de Licenciatura, 10 – 13, 2007.
- Yamada, N. L., T. Takeda, K. Kato, M. Nagao y H. Seto, *Effect of Confinement on membrana Undulation in a Swollen Lamellar Phase*, *Journal of the Physical Society of Japan*, **74**(3), 875, 2004.
- Zilman, A. G. y R. Granek, *Undulations and Dynamic Structure Factor of Membranes*, Phys. Rev. Lett. **77**(23), 4788, 1996.
- Zhelev, V., D. Neddham y R. M. Hochmuth, *A Novel Micropipet method for Measure the Bending Modulus of Vesicle Membranes*, Biophysical J., **67**, 720, 1994.

APENDICE

APENDICE

La función exponencial.

La función exponencial estrecha se conoce en el campo de la relajación dieléctrica como la *función de Kohlrausch-Williams-Watts* (KWW). La función fue introducida por el físico alemán Rudolf Kohlrausch en 1854 para describir la descarga de un capacitor. Es usada frecuentemente para describir empíricamente las razones de relajación de muchas propiedades físicas de sistemas complejos tales como polímeros y vidrios. Fue usada por A. Werner en 1907 para describir el decaimiento luminiscente. Surge en la ley de decaimiento fluorescente de donadores de energía electrónica, tal como fue derivada por Theodor Förster in 1949. La función exponencial estrecha otra vez usada por G. Williams y D.C. Watts en 1970 para caracterizar las razones de relajación complejas en polímeros.

La función exponencial estrecha es una extensión simple de la función exponencial con un parámetro adicional:

$$f(t) = e^{-(t/\tau)^\alpha}$$

Donde τ es el tiempo característico de la relajación de la función y α es un parámetro que puede estar en el rango de cero y 1 y es referido como el *parámetro de estrechez*. La figura A1 muestra la función exponencial estrecha con el parámetro α igual a 0.52. Por comparación, colocamos los ajustes con una exponencial simple y una doble exponencial.

Una amplia variedad e relajaciones pueden ser ajustadas por la función exponencial estrecha, sin embargo, en muchos casos el ajuste es meramente empírico ya que el ajuste se realiza con un número mínimo de parámetros. En sistemas complejos puede ser razonable creer que la relajación es intrínsecamente exponencial pero hay una gran distribución de entornos dentro de la muestra, cada una con diferentes

características. La diferencia en los entornos locales lleva a variaciones en el tiempo de relajación y cuando el experimento mide simultáneamente un gran ensamble de relajaciones locales temporales el resultado se asemeja a una exponencial estrecha.

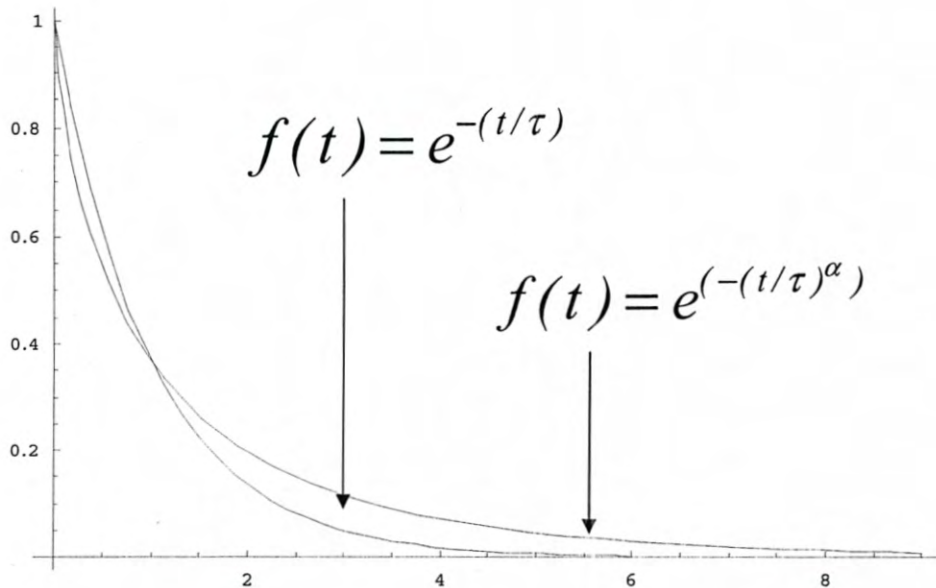


Fig. A1 En la figura se aprecian las diferencias entre una función exponencial decreciente simple y otra estrecha. Puede verse como la función estrecha decae más lentamente.

El parámetro τ de la función exponencial es el tiempo necesario para que la amplitud del decaimiento caiga a un valor $1/e$ de su valor original (a $t=0$). Sin embargo, este no es el caso para la función exponencial estrecha ya que el parámetro τ_e no puede ser comparado directamente. Un significado aproximado se puede alcanzar notando que el área bajo la curva de una exponencial simple es proporcional al tiempo de relajación

$$\int_0^{\infty} e^{-t/\tau} dt = \tau .$$

Así, las dos funciones de decaimiento pueden ser comparadas en la base de sus respectivas integrales. La integral de la función exponencial estrecha es algo más compleja:

$$\int_0^{\infty} e^{-(t/\tau_e)^\alpha} dt = \frac{\tau_e}{\alpha} \Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right)$$

donde $\Gamma(x)$ es la función gamma. Esto permite definir un parámetro de decaimiento común para exponencial simple y exponencial estrecha:

$$\tau = \begin{cases} \tau, & \text{exponencial simple} \\ \frac{\tau_e}{\alpha} \Gamma(1/\alpha), & \text{exponencial estrecha} \end{cases}$$

Un análisis mas detallado de la función exponencial estrecha se presenta por Berberan-Santos et al [Berberan-Santos, 2005].