

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

532.783

НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ В РАСТВОРАХ АМФИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

А. А. Веденов, Е. Б. Левченко

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	3
2. Структура основных лиотропных мезофаз	4
а) Лиотропные мезогены — амфифильные вещества и блок-сополимеры (4).	
б) Обзор свойств лиотропных жидких кристаллов (7). в) Обозначения (12).	
3. Изотропные мицеллярные растворы	13
а) Термодинамика мицеллообразования (13). б) Структура мицелл в разбавленных растворах (15). в) Модели структурного перехода сфера — цилиндр (18). г) Расслоение мицеллярных растворов (21).	
4. Лиотропные нематики	22
а) Ориентационное упорядочение в растворе жестких стержнеобразных молекул (22). б) Три типа нематиков в растворах амфифильных молекул (24). в) ЯМР-спектроскопия лиотропных жидких кристаллов (26). г) Структурные превращения нематиков (28). д) Энергия упругих искажений (30). е) Релаксационные процессы в лиотропных нематиках (32).	
5. Ламеллярные фазы	33
а) Термодинамика образования ламеллярных фаз в растворах (33). б) Взаимодействие мицелл в растворах (35). в) Закономерности набухания ламеллярных фаз. Гели (39). г) Структурные дефекты. Просачивание (42).	
6. Гексагональные и некоторые другие мезофазы. Приложения к биологическим системам	44
а) Гексагональные и связанные с ними фазы (44). б) Холестерики (46). в) Трехкомпонентные системы вода — амфифил-масло. Микроэмульсии — (47). г) Жидкие кристаллы в биологии (48).	
7. Заключение	49
Цитированная литература	49

1. ВВЕДЕНИЕ

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК), или, иначе, лиотропные мезофазы, возникают в растворах, содержащих асимметричные молекулы амфифильных (АФ) веществ*), которые в силу особенностей своего строения имеют тенденцию объединяться в агрегаты — мицеллы, содержащие по нескольку десятков и более молекул. При увеличении концентрации вещества число мицелл в растворе возрастает и может произойти образование термодинамически устойчивых мезофаз — нематической, гексагональной, ламеллярной (сметической), кубической и, возможно, других.

Несмотря на то, что существование жидкокристаллической фазы в водном растворе олеата аммония было установлено О. Леманом уже около ста лет назад, существенный прогресс в изучении ЛЖК был достигнут лишь

*) Другое название — поверхностно-активные вещества — отражает свойство амфифилов концентрироваться на поверхности раздела фаз.

в течение последних двадцати лет. В этот период были исследованы фазовые диаграммы растворов различных амфифилов и установлены основные физические свойства лиотропных мезофаз¹⁻³. Интерес к этим исследованиям был обусловлен главным образом их тесной связью с общей биологической проблемой самосборки надмолекулярных структур живых клеток: клеточные мембраны, хлоропласты, миелиновые оболочки нейронов, серое вещество мозга и др., по существу, находятся в жидкокристаллическом состоянии⁴, причем в их состав входит значительное количество АФ веществ — липидов и фосфолипидов. Кроме того, совокупность взаимодействий, определяющих коллективное поведение АФ молекул в растворах, играет важную роль в образовании структуры высокомолекулярных соединений, входящих в состав живых организмов: белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов и др.

Целый ряд физических явлений, происходящих в лиотропных системах таких, как структурные превращения мицелл, чередование мезофаз и др., оказываются связанными с изменением числа молекул воды, связанных с полярными головками амфифила. При этом более концентрированным системам соответствует меньшее количество воды, приходящейся на полярную головку. Эта закономерность прослеживается в работе при рассмотрении экспериментальных данных, полученных при изучении как собственно ЛЖК¹⁻³, так и разбавленных мицеллярных растворов⁵ в системах АФ молекул. Отметим, что аналогичные явления обычно не возникают в термотропных жидких кристаллах и соответственно не обсуждаются в обзорах, посвященных термотропному мезоморфизму⁶⁻⁸.

В задачу настоящего обзора не входило изложение всех оригинальных работ, посвященных рассматриваемой проблеме, число которых быстро растет. Более полную библиографию по затронутым вопросам можно найти в¹⁻⁵.

2. СТРУКТУРА ОСНОВНЫХ ЛИОТРОПНЫХ МЕЗОФАЗ

а) Лиотропные мезогены — амфифильные вещества и блок-сополимеры

Специфические физико-химические свойства ЛЖК обусловлены асимметричным строением образующих их АФ молекул: обычно это довольно вытянутые молекулы длиной 20—30 Å, имеющие хорошо выраженные гидрофильную, т. е. «любящую воду», и олеофильную, «любящую масло», части. Приведем несколько примеров.

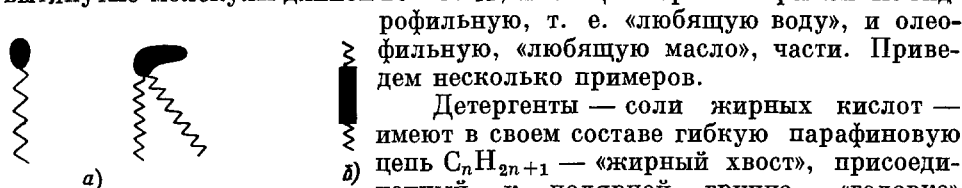
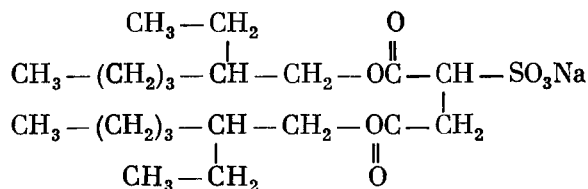


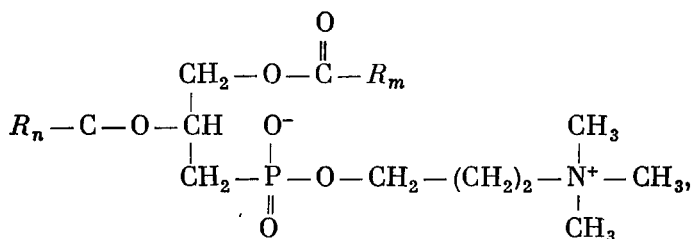
Рис. 1. Схематическое изображение лиотропного (а) и термотропного (б) мезогенов.

Детергенты — соли жирных кислот — имеют в своем составе гибкую парафиновую цепь C_nH_{2n+1} — «жирный хвост», присоединенный к полярной группе — «головке» (рис. 1, а). Число атомов в парафиновой цепи составляет $n \sim 6-20$, причем цепей может быть несколько. Головка образована группой атомов, соединенных полярными связями — $COOK$, $-NH_3Cl$, $-OSO_3Na$ и т. п., которые в полярном растворителе могут полностью или частично диссоциировать. К рассмотренному типу относится, в частности, молекула додецилсульфата натрия $C_{12}H_{25}-OSO_3Na$ (SDS), широко используемого в экспериментальных исследованиях ЛЖК, обычное мыло — смесь натриевых солей стеариновой и пальмитиновой кислот, молекула аэрозоля ОТ (AOT), имеющая струк-

турную формулу



В биологии важную роль играют липиды и фосфолипиды — биологические детергенты, также обладающие амфифильными свойствами. К первым относится, например, холестерин, ко вторым — лецитины



где R_r , R_m — парафиновые цепи.

Амфифильный характер имеют молекулы спиртов, которые, однако, сами по себе лиотропных мезофаз не образуют, хотя могут существенно изменять свойства уже существующих ЛЖК. Эти соединения относят к группе так называемых «косурфактантов».

Для сравнения на рис. 1, б схематически изображено строение молекул термотропного мезогена, характерными особенностями которого являются наличие жесткого участка (заштрихованный прямоугольник на рис. 1, б), отвечающего за упругое поведение жидкого кристалла, и сравнительно гибких «хвостов».

В отличие от термотропных мезогенов АФ вещества, образующие ЛЖК, как правило, не имеют в составе молекулы крупных жестких частей. Возникновение упругих свойств в растворах амфифилов связано со специфической способностью последних объединяться в мицеллы — агрегаты, имеющие при заданном составе, температуре и давлении раствора вполне определенную форму и размеры, отвечающие минимуму термодинамического потенциала системы. При этом именно высокая конформационная гибкость углеводородных хвостов, позволяющая последним легко упаковываться в мицеллы различной геометрической формы — сферы, цилиндры, слои, является необходимым условием наблюдающегося многообразия лиотропных мезофаз в системах АФ молекул^{9,10}.

Некоторые типы агрегатов, возникающих в растворителях различной полярности, изображены на рис. 2. Во всех случаях головки АФ молекул окружены полярным растворителем (обычно — водой), в то время как хвосты находятся в жирном (гидрофобном) окружении; тем самым выполнено «золотое» правило химии: «подобное растворяется в подобном».

При рассмотрении изменения свободной энергии раствора, вызванного добавлением одной молекулы АФ вещества в растворитель, можно независимо оценить вклады от липофильной и гидрофильной частей: $\Delta F = \Delta F_{\text{лф}} + \Delta F_{\text{гф}}$. Такое разделение имеет смысл в случае достаточно длинных молекул и в целом соответствует реальной экспериментальной ситуации, в частности для веществ, подобных АОТ или SDS. Вследствие большого дипольного момента или заряда (если головка ионизована),

полярная группа амфифила притягивает к себе молекулы растворителя, образуя с ним несколько водородных связей, при этом в полярных средах свободная энергия системы понижается: $\Delta F_{\text{ГФ}} < 0$. Наоборот, изменение свободной энергии, связанное с внесением жирного хвоста в полярный растворитель (так называемая энергия гидрофобного взаимодействия), оказывается положительным из-за большого понижения энтропии жидкости вблизи растворенных молекул. В жирных средах энергия сольватации молекулы мала, и понижение энтропии растворителя делает растворение невыгодным. Соотношение между абсолютными значениями $\Delta F_{\text{ГФ}}$

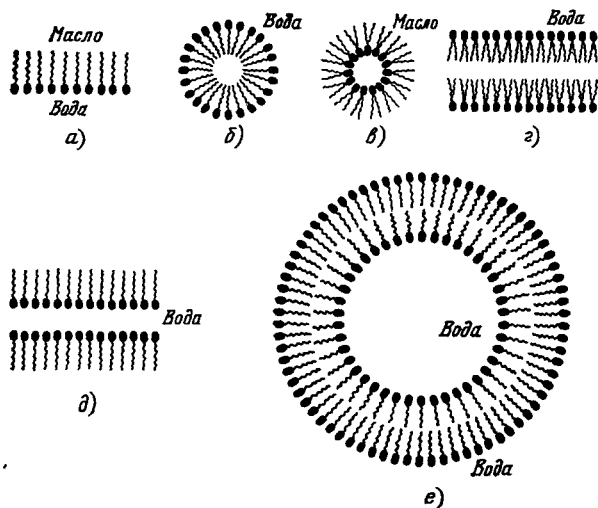


Рис. 2. а) Гиббсовский монослой на поверхности раздела жирной и полярной сред; б) сферическая мицелла, образованная АФ молекулами в полярном растворителе; в) обращенная сферическая мицелла в жирной среде; г) ламелла (бислой) в полярной среде (аналогичное строение имеют клеточные мембраны); д) обращенная ламелла (мыльная пленка); е) пузырек-везикула, образованный АФ молекулами в полярной среде.

и $\Delta F_{\text{ЛФ}}$ характеризует так называемый гидрофильно-липофильный баланс амфифила (см. п. в) гл. 6).

Таким образом, при положении молекулы амфифила на границе жирной и полярной сред, как изображено на рис. 2, ее энергия меньше на величину энергии гидрофобного взаимодействия, чем в полярной среде, и на величину энергии сольватации полярной головки меньше, чем в жирной.

Жидкокристаллические фазы могут возникать также в растворах, содержащих некоторые полимеры. Простейшим примером такого рода являются, по-видимому, растворы полипептидов¹¹, например поли-γ-бензил-L-глутамата (ПБГ), которые могут существовать в некоторых растворителях в виде α-спиралей, стабилизированных водородными связями. При определенных условиях эти спирали могут рассматриваться как жесткие.

Более сложное мезоморфное поведение обнаруживается в растворах так называемых блок-сополимеров. Такое название получили цепные молекулы, построенные из мономеров различных типов: А, В, С и т.д., которые объединены в цепи в виде крупных блоков, например



Полимеры, построенные из различных мономеров (А)_{n_А}, (В)_{n_В} и т.д., в подавляющем большинстве случаев между собой не смешиваются¹², поскольку выигрыш в энтропии, получающийся при взаимном проникновении двух макромолекул, недостаточен для компенсации возникающего при этом проигрыша в энергии взаимодействия мономеров. В случае блок-сополимеров полному расхождению участков цепи препятствуют ковалент-

ные связи между блоками мономеров, в силу чего расслоения раствора на макроскопические фазы не происходит. Однако тенденция к пространственному разделению различных участков полимерной молекулы, как и в случае АФ веществ, вызывает появление микрогетерогенности в растворе.

В настоящей работе ЛЖК в растворах полимеров подробно не рассматриваются. Обзор их свойств можно найти в ^{11,13}.

б) Обзор свойств лиотропных жидких кристаллов

Структурной единицей, из которых построены ЛЖК, является мицелла — агрегат АФ молекул, формой и размером которой определяются физические свойства соответствующих лиотропных мезофаз.

Большинство экспериментальных данных, полученных при исследовании ЛЖК (дифракция рентгеновских лучей, спектроскопия ЯМР и ЭПР, оптические и магнитные измерения, вязкоупругие свойства и др.¹⁻³) различного состава, а также разбавленных мицеллярных растворов (данные по ЯМР, упругому и квазиупругому рассеянию света, малоугловому рассеянию нейтронов, флуоресценции, вязкости⁵) могут быть согласованы с предположением о возникновении в растворах мицелл следующих основных типов: сферической (нормальной и обращенной), цилиндрической (нормальной и обращенной) и дискообразной (см. рис. 2). Форма, размеры и концентрация мицелл могут изменяться в зависимости от состава и температуры раствора; при этом существенно изменяются также физико-химические свойства системы. Экспериментально различаются следующие макроскопические фазы, промежуточные между чистым растворителем и чистым АФ веществом.

1) **И з о т р о п н ы е м и ц е л л я р н ы е р а с т в о р ы.** При концентрации АФ вещества, превышающей некоторое критическое значение, c^* , называемое критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) — при достаточно высокой температуре $T > T_{кр}$ ($T_{кр}$ — так называемая температура Крафта⁵) в растворе возникают мицеллы — термодинамически устойчивые агрегаты, обычно содержащие по несколько десятков АФ молекул. При небольшом превышении концентрации раствора значения c^* форма и число агрегации мицелл изменяется слабо, и их концентрация растет приблизительно пропорционально $c - c^*$. Разбавленный мицеллярный раствор при $c \geq c^*$ не является, строго говоря, отдельной фазой, отличной от истинного молекулярного раствора, существующего при $c < c^*$, и не отделен от последнего какой-либо особой линией на фазовой диаграмме. Однако при возникновении мицелл происходит существенное изменение в структуре ближнего порядка раствора: в пределах одного агрегата появляется преимущественная взаимная ориентация АФ молекул, аналогичная ориентации последних в ЖК фазах (см. рис. 2). С общей точки зрения образование мицелл в растворе представляет собой предпереходное явление, аналогичное, например, появлению циботаксических кластеров в нематиках вблизи точки образования смектической модификации термотропного ЖК^{14,15}. При дальнейшем добавлении АФ вещества могут встретиться два различных случая:

А) При некоторой концентрации $c = c^{**}$ (так называемая вторая критическая концентрация мицеллообразования) может измениться структура мицеллы, например может произойти переход сфера — диск или сфера — цилиндр. Изменение структуры агрегатов может быть вызвано также изменением температуры или (*и*) состава раствора.

Б) Может произойти расслоение раствора на две фазы, содержащие различное количество АФ вещества ¹⁶, при этом существует критическая точка расслоения, вблизи которой наблюдается критическое рассеяние света раствором ¹⁷. Фаза, содержащая большее количество амфифила, в

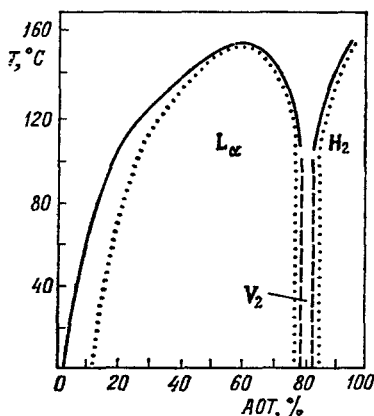


Рис. 3. Фазовая диаграмма бинарного раствора АОТ/Н₂О ¹⁸.

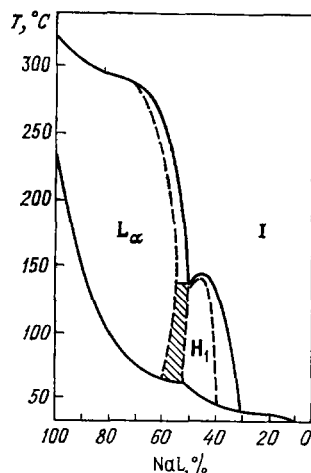


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы лаурат натрия/вода ¹⁹.

зависимости от формы и концентрации мицелл может быть как изотропной, так и анизотропной, жидкокристаллической. При образовании ЖК фазы форма и размер агрегатов обычно изменяются. Например, переход изотропный раствор — гексагональная фаза происходит вследствие увеличения длины цилиндрических мицелл (рис. 3, 4) *).

2) Гексагональные фазы образованы цилиндрическими мицеллами (ЦМ) неопределенной длины, упакованными в двумерную решетку, имею-

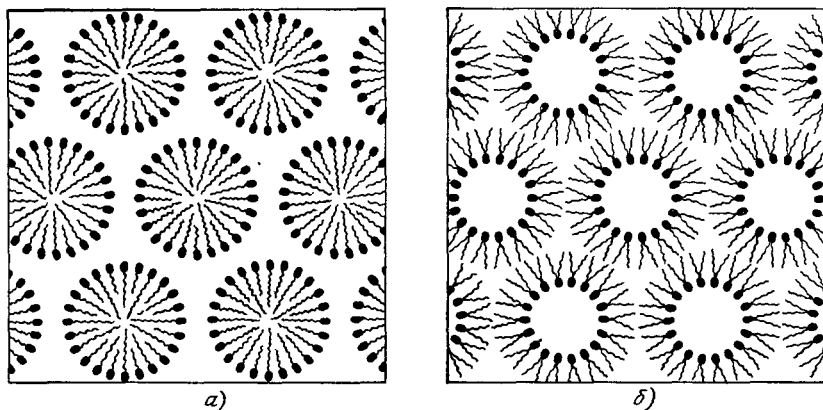


Рис. 5. Схематическое изображение упаковки нормальных (а) и обращенных (б) мицелл в гексагональной фазе.

щую гексагональную симметрию (рис. 5). Структура мицелл может быть нормальной или обращенной в зависимости от типа АФ вещества и рас-

*) Обозначения см. в таблице.

Т а б л и ц а

Обозначения лиотропных мезофаз

Фазы	Эквалл 1	Луизати 42	Уинзор 43	Настоящая статья
Изотропные мицеллярные растворы Нематики				I_S, I_D, I_C N_C, N_D, N_{bx} N_C^*, N_D^* и т. д.
Холестерики				
Ламеллярные фазы: жидкие слои твердые слои промежуточный случай	B, D D_s	L_α $L_\beta, L_{\beta'}$ $L_{\alpha\beta}, L_\gamma, P_\gamma$	G	L_α $L_\beta, L_{\beta'}$ $L_{\alpha\beta}, L_\gamma$
Гексагональные фазы: нормальные мицеллы обращенные мицеллы бислойные мицеллы	E F H_c	H_I H_{II} H_c	M_1 M_2 H_c	H_1 H_2 H_c
Кубические фазы: сферические мицеллы цилиндрические мицеллы	I_1, I_1', I_2 I_1', I_2', I_2''	Q_I, Q_{II} Q_I, Q_{II}	S_{1c} V_1, V_2	I_1 V_1, V_2
«Тетрагональные фазы»: нормальные мицеллы обращенные мицеллы	C K			C K
«Прямоугольная фаза»	R			R

творителя. Так, молекулы типа SDS в полярном растворителе образуют обычно нормальные мицеллы (рис. 4), в то время как аэрозоль ОТ, молекула которого имеет два жирных хвоста, образует обращенные агрегаты (см. рис. 3). Диаметр нормальных ЦМ примерно на 10—30% меньше длины полностью вытянутой молекулы амфифила, расстояние между цилиндрами в зависимости от содержания воды изменяется в пределах 8—50 Å. Для обращенных мицелл диаметр водного цилиндра составляет 10—20 Å, расстояние между ними — около полутора длин жирных хвостов АФ молекул¹⁻³.

3) Ламеллярные (смектические) фазы образованы дискообразными мицеллами (ДМ) неопределенного диаметра (ламеллами). Толщина ламеллы примерно на 10—30% меньше удвоенной длины амфифила (рис. 6), величина водного промежутка изменяется в зависимости от содержания воды в системе от нескольких ангстрем до нескольких десятков ангстрем. Если данное вещество образует гексагональные фазы с мицеллами как нормального, так и обращенного типа, то положение ламеллярной фазы на фазовой диаграмме отвечает, как правило, концентрациям АФ, промежуточным между двумя гексагональными фазами. Однако возможны исключения из этого правила (рис. 7). При повышении температуры ламеллярная фаза переходит в изотропный мицеллярный раствор, как это изображено на рис. 3, 4, 7, иногда — в другую жидкокристаллическую фазу (см. рис. 7, а).

В зависимости от температуры и состава раствора АФ молекулы в ламеллах могут находиться в «расплавленном» или «кристаллическом» состоянии (см. рис. 6). Предлагались также модели структур, в которых в одной ламелле присутствуют молекулы как с жидкими, так и с твердыми гидрофобными хвостами^{1, 22, 23}. Однако в³ отмечено, что рентгеновские данные, на основании которых сделан этот вывод, могут быть согласованы

также с предположением о существовании в системе смеси двух фаз, изображенных на рис. 6, а, б, разделение которых затруднено вследствие большой вязкости раствора.

Фазы ламеллярного типа, возникающие при затвердевании парафиновых цепей при понижении температуры, получили название «гелей».

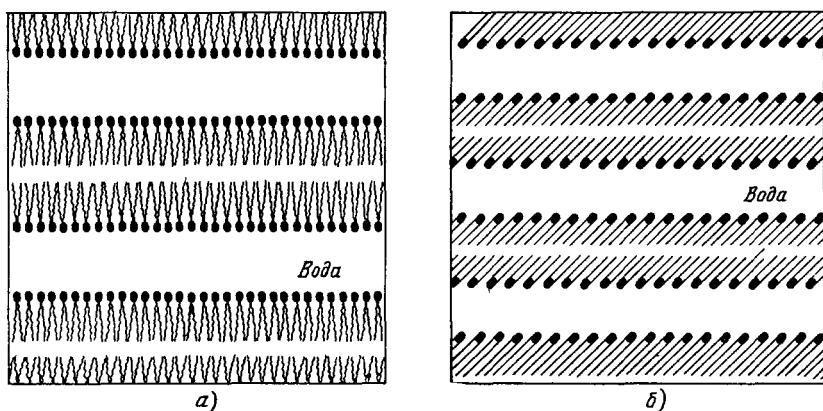


Рис. 6. Структура ламеллярных фаз типа I_{α} (а) и I_{β}' (б).

Толщина ламеллы в этих фазах может составлять одну ²⁴ или две ²⁵ длины полностью вытянутой АФ молекулы. Молекулы упакованы в двумерную гексагональную решетку, площадь, приходящаяся на одну молекулу

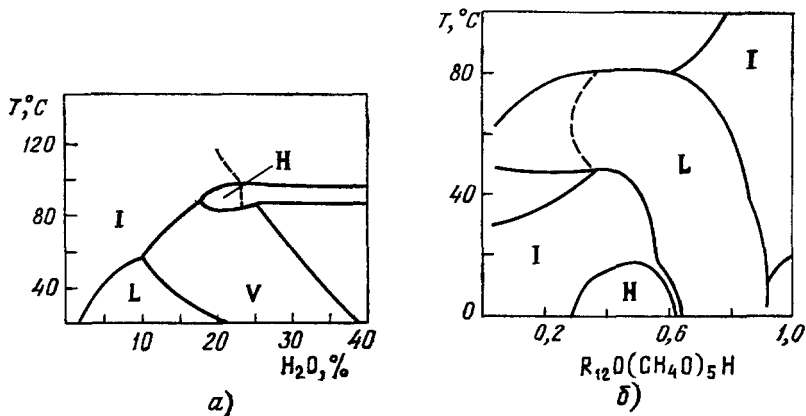


Рис. 7. Фазовые диаграммы систем моноолеин/вода ²⁰ (а) и $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5\text{H}/\text{H}_2\text{O}$ ²¹ (б).

в бислое, близка к минимально возможной — 20 \AA^2 . Длинные оси молекул могут быть наклонены по отношению к нормали АФ слоя ²⁵. Водный промежуток составляет $10\text{--}20 \text{ \AA}$, но может увеличиваться до $\sim 200 \text{ \AA}$ при добавлении небольшого количества ионного амфифила (типа мыла) ^{26, 27}.

Таким образом, согласно классификации, принятой для термотропных ЖК, гели соответствуют смектическим фазам типов B_A и B_C ⁶.

4) Кубические фазы могут возникать при концентрациях раствора между гексагональной фазой и изотропным мицеллярным раствором (рис. 8), либо между ламеллярной и гексагональной фазами (см. рис. 3, 4, 7, а

и 8). Эти фазы, по существу, не являются жидкокристаллическими, а относятся к классу так называемых пластических кристаллов, поскольку обладают трехмерной периодичностью. Вследствие большой вязкости ($\eta \sim 10^2$ пуаз) и изотропии оптических и магнитных свойств кубические фазы называют также вязкими изотропными. Структура их однозначно не установлена. Для фаз, расположенных между гексагональной фазой и мицеллярным раствором, в качестве наиболее вероятной предложена структура, в которой сферические мицеллы упакованы в кубическую решетку (рис. 9, а), а для фазы в области концентраций, промежуточной между ламеллярной и гексагональной модификациями, возможна структура, образованная системой сравнительно коротких мицелл стержнеобразной формы, соединенных в виде двух взаимопроникающих сетей²⁹ (рис. 9, б). Для этой же области концентраций предложена также другая структура в виде непрерывной периодической поверхности, разделяющей все пространство на две взаимопроникающие области — полярную и жирную³⁰.

Рассмотренные мезофазы — гексагональная, ламеллярная и кубическая — относятся к числу «классических» ЛЖК, часто возникающих в бинарных системах. Однако, как правило, конкретное АФ вещество из перечисленных мезофаз образует лишь некоторые. В многокомпонентных системах,

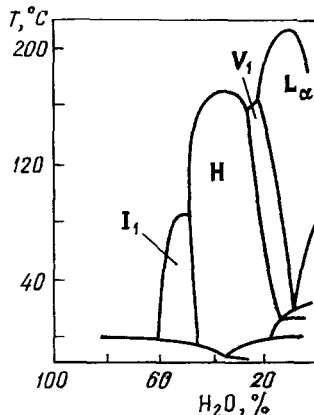


Рис. 8. Фазовая диаграмма раствора хлорида додециламмония в воде²⁸.

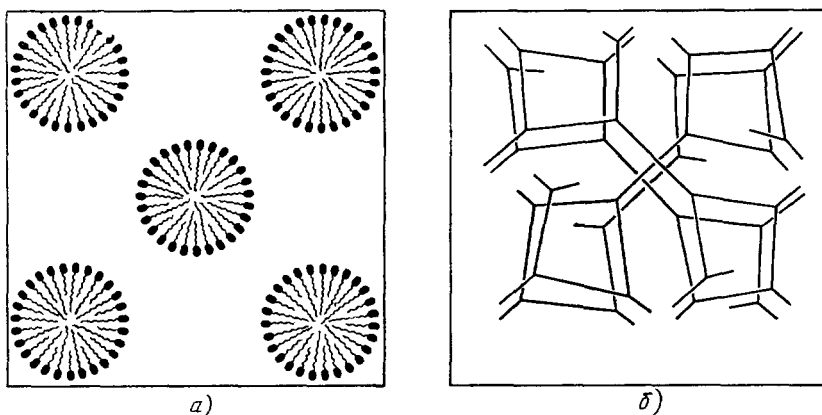


Рис. 9. Схематическое изображение упаковки сферических мицелл в кубической фазе типа I_1 (а) и модель структуры фазы V_1 (б).

содержащих, кроме амфифила, также косурфактанты и неорганические соли, возможно наблюдение всех указанных фаз. Большое число фазовых диаграмм растворов АФ веществ, включая многокомпонентные системы, собрано в обзоре Эквалла¹.

5) Нематические и холестерические мезофазы до сих пор удалось получить лишь в некоторых многокомпонентных системах, содержащих, кроме АФ (децилсульфат натрия NaC_{10} ³¹, лаурат калия KL ³² и др.), и воды

также определенный косурфактант и (или) некоторое количество неорганической соли, причем область устойчивости этих фаз является достаточно узкой как по температуре, так и по концентрациям компонентов ^{33,34}. К настоящему времени экспериментально установлено существование трех типов нематиков: одноосных, построенных из мицелл дискообразной формы N_D ^{31,32} и цилиндрической формы N_C ³⁴⁻³⁶, а также двухосных ³⁷. Относительно формы мицелл в последнем случае экспериментальные данные отсутствуют.

Одна из основных особенностей нематиков — способность ориентироваться в магнитном поле. Время соответствующего переходного процесса в поле порядка 10^4 Гс варьируется в пределах $1-10^4$ с в зависимости от содержания воды в образце. Размер мицелл может быть определен из анализа данных по дифракции рентгеновских лучей и ЯМР. Для системы децилсульфат натрия (деканол) Na_2SO_4 длина ЦМ составляет $600-800$ Å при диаметре около 40 Å, диаметр ДМ — $500-1000$ Å. Расстояние между цилиндрами изменяется в пределах $100-200$ Å, между дисками — $100-500$ Å³⁸.

Нематики типа N_C имеют отрицательную диэлектрическую и положительную диамагнитную анизотропию: $\epsilon_a < 0$, $\chi_a > 0$. Наоборот, для N_D $\epsilon_a > 0$, $\chi_a < 0$ ³⁵. По абсолютной величине ϵ_a и χ_a существенно меньше, чем в случае термотропных ЖК. Так величина анизотропии показателя преломления лиотропного нематика (ЛН) по порядку величины составляет $n_a \sim 10^{-3}$, в то время как для термотропных систем характерно значение $n_a \sim 10^{-1}$ ³³. Модули Франка ЛН, по-видимому, также меньше, чем для термотропных ЖК.

Холестерические модификации ЛЖК могут быть получены либо добавлением в нематик хиральных молекул³⁹, либо в нерацемической смеси лево- и правовращающих АФ веществ⁴⁰. Исследованы хиральные фазы в растворах ДМ и ЦМ и фазовые превращения типа $N_C^* \rightleftharpoons N_D^*$ ^{34,36,40,41}.

6) Различными исследователями указывалось на возможность возникновения в некоторых, сравнительно редких случаях более сложных мезофаз, не упомянутых в п. 1—5. К ним относятся, в частности, сложные кубические фазы, построенные из бислойных пузырьков (везикул) типа изображенных на рис. 2, е, сложные гексагональные фазы, построенные из бислойных ЦМ, тетрагональные фазы, содержащие ЦМ прямоугольного или эллиптического сечения и др.¹ Однако, как отмечено в³, экспериментальные данные (в основном рентгеновские), на основании которых предложены названные структуры, в ряде случаев не подтвердились при более тщательном исследовании, а в других — допускают неоднозначную интерпретацию. Поэтому требуются дальнейшие экспериментальные исследования с целью подтвердить термодинамическую устойчивость сложных мезофаз.

в) О б о з н а ч е н и я

В литературе для обозначения лиотропных мезофаз используются различные системы символов^{1, 3, 42, 43}. В настоящей работе мы будем следовать обозначениям, используемым в работах французской группы исследователей⁴²; некоторые дополнения внесены в³. При этом для ламеллярных фаз используется символ L (lamellar, neat) с нижним индексом α , если углеводородные цепи внутри мицелл жидкие (L_α), β — если цепи твердые, но нормальны к плоскости ламеллы (L_β), β' — если твердые молекулы наклонены к поверхности бислоя, γ — если часть молекул находится в жидком, а остальные — в твердом состоянии ($L_\gamma \equiv L_{\alpha\beta}$). Гексагональные фазы

обозначаются H_1 и H_2 (hexagonal, middle), где индекс «1» указывает, что мицеллы, образующие ЛЖК, являются нормальными, а «2» — обращенными. Кубические фазы имеют символы I_1 , I_2 (isotropic), если мицеллы сферические, V_1, V_2 (viscous) — в случае ЦМ. Нематические фазы будем обозначать посредством N_C и N_D для ЦМ и ДМ соответственно, и N_{ex} — двухосная фаза. Для обозначения мезофаз, не совпадающих со своим зеркальным изображением (хиральных ЛЖК) ниже, как и в ⁶, используется звездочка, например N_C^* , N_D^* и т. д. Наконец, мицеллярные растворы будем обозначать посредством I_S , I_D или I_C в зависимости от формы возникающих мицелл — сферических, дискообразных и цилиндрических соответственно. Все обозначения собраны в табл. 1, где для удобства приведены также обозначения, используемые в ¹, ⁴², ⁴³.

3. ИЗОТРОПНЫЕ МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

а) Термодинамика мицеллообразования

Мицеллы возникают в растворах АФ молекул, когда концентрация последних превышает определенное критическое значение c^* (ККМ). Экспериментально при $c = c^*$ наблюдается излом на концентрационной зависимости коэффициента поверхностного натяжения, осмотического давления, вязкости, электропроводности, рассеяния света и др. ⁵. Изменение некоторых физических свойств раствора, связанное с началом мицеллообразования, схематически представлено на рис. 10. Величина c^* существенно зависит от температуры раствора, наличия солей, спиртов и т. д. Для каждого типа молекул существует критическая температура, ниже которой образования мицелл не происходит — температура Крафта ⁵. ККМ падает с ростом длины жирного хвоста в гомологическом ряду веществ, причем при небольшом числе атомов углерода в цепи, $n \sim 10-15$, эта зависимость линейна, а при больших n и при наличии нескольких углеводородных цепей возможно отклонение от линейного закона ⁴⁴. Для молекул типа SDS с $n \sim 10$ ККМ составляет обычно несколько сотых моля на литр при комнатной температуре.

Рассмотрим раствор, содержащий набор агрегатов с различным числом молекул N (число агрегации), которые могут диссоциировать по схеме химической реакции



Считая растворы как мономеров A_1 , так и мицелл A_N слабыми, запишем условие термодинамического равновесия рассматриваемой системы в виде ⁴⁵

$$\mu_1^{(0)} + T \ln c_1 = \mu_N^{(0)} + TN^{-1} \ln c_N, \quad (2)$$

откуда находим равновесную концентрацию мицелл с числом агрегации N :

$$c_N = c_1^N \exp \left(N \frac{\mu_1^{(0)} - \mu_N^{(0)}}{T} \right). \quad (3)$$

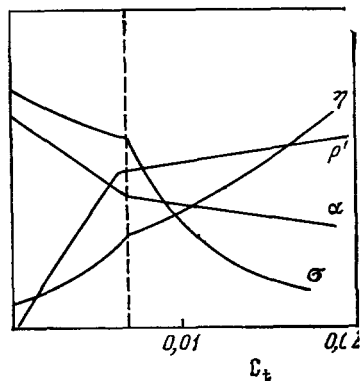


Рис. 10. Изменение осмотического давления раствора (p'), коэффициентов вязкости (η), электропроводности (σ) и поверхностного натяжения (α) вблизи ККМ для SDS ($c^* \approx 8 \cdot 10^{-3}$ М).

Полная концентрация АФ молекул дается выражением

$$c_t = c_1 + \sum_{N=2}^{\infty} N c_1^N \exp \left(N \frac{\mu_1^{(0)} - \mu_N^{(0)}}{T} \right). \quad (4)$$

В (2) — (4) $\mu_N^{(0)}$ обозначает стандартный химический потенциал молекул амфифила, входящих в состав мицеллы. Зависимость $\mu_N^{(0)}$ от числа агрегации должна находиться из рассмотрения микроскопической структуры мицеллы (см. п. в) гл. 3). Принципиально возможны два типа зависимостей $\mu_N^{(0)}$ от N , приводящих к различному поведению растворов с увеличением c_t ⁴⁶. В первом случае $\mu_N^{(0)}$ монотонно убывает с ростом числа агрегации и при $N \rightarrow \infty$ достигает конечного предела, т. е.

$$\mu_N^{(0)} \approx \mu_{\infty}^{(0)} + \alpha T N^{-p}, \quad \alpha, p > 0 \quad (5)$$

При $p > 1$ ряд (4) сходится при всех значениях $c_1 < c_0$, и среднее число агрегации \bar{N} является плавной функцией c_t , неограниченно увеличиваясь при достижении концентрации АФ молекул в системе значения c_0 . При $p < 1$ ряд (4) расходится, начиная с некоторого критического значения концентрации, при котором в растворе начинают спонтанно образовываться агрегаты с $N = \infty$. Поведение системы для промежуточного случая $p = 1$ сильно зависит от значения величины α : при малых α возникают только небольшие мицеллы, при больших — агрегаты с $\bar{N} \approx 2\sqrt{c_t e^{\alpha 46}}$.

Вторая из упомянутых возможностей осуществляется, если $\mu_N^{(0)}$ достигает минимума при некотором конечном значении $N = M$. В этом случае среднее число агрегации мицелл, возникающих в растворе, составляет $\bar{N} \approx M$. Как правило, число M велико и в зависимости от состава раствора может достигать значений $M \sim 10^2 - 10^5$ ⁵. Критическую концентрацию мицеллообразования, определяемую как концентрацию амфифила, при которой $c_1 \approx c_M$, находим из (3):

$$\ln c^* \approx \frac{M}{M-1} \frac{\mu_M^{(0)} - \mu_1^{(0)}}{T} - \frac{\ln M}{M-1} \approx \frac{\mu_M^{(0)} - \mu_1^{(0)}}{T}. \quad (6)$$

Определенная таким образом величина c^* является в некотором смысле условной характеристикой раствора, поскольку его термодинамические функции изменяются плавно при изменении c_t вблизи c^* . Мицеллярный раствор не отделен особой линией на фазовой диаграмме от истинного молекулярного раствора АФ молекул и поэтому не является по отношению к нему особой фазой. Тем не менее можно установить определенную аналогию между ККМ и точкой истинного фазового перехода ⁴⁷. Именно, оказывается, что ширина области, в которой происходит изменение аналитической зависимости термодинамических функций раствора, например, осмотического давления, по порядку величины составляет $\Delta c_t \approx c^* M^{-1}$ и убывает до нуля при $M \rightarrow \infty$. Таким образом, при возрастании числа агрегации до бесконечности ККМ становится сингулярной точкой термодинамических функций раствора, как и критическая точка при фазовом переходе второго рода ⁴⁷.

Рассмотрим, следуя ⁴⁷, простейшую модель мицеллярного раствора, в котором присутствуют агрегаты лишь одного типа, содержащие M АФ молекул. Вместо (3, 4) в этом случае имеем

$$c_M = c_1^M \exp \left(M \frac{\mu_1^{(0)} - \mu_M^{(0)}}{T} \right), \quad (7)$$

$$c_t = c_1 + M c_1^M \exp \left(M \frac{\mu_1^{(0)} - \mu_M^{(0)}}{T} \right). \quad (8)$$

Вычислим осмотическое давление раствора

$$p_{\text{осм}} = T \left[c_1 + c_1^M \exp \left(M \frac{\mu_1^{(0)} - \mu_M^{(0)}}{T} \right) \right] \quad (9)$$

в зависимости от полной концентрации амфифила c_t . Используя обозначения

$$x \equiv f c_1, \quad y \equiv f c_t, \quad p_{\text{осм}} \equiv \frac{\tilde{\pi} T}{f}, \quad f \equiv \exp \left(\frac{\mu_1^{(0)} - \mu_M^{(0)}}{T} \right),$$

запишем соотношения (8, 9), определяющие в неявном виде функциональную зависимость $p_{\text{осм}}(c_t)$, в виде

$$\tilde{\pi} = x + f x^M, \quad y = x + M f x^M. \quad (10)$$

Функция $x = x(y)$, определяемая вторым из этих уравнений, при вещественных x является гладкой при любых конечных M . Однако в комплексной плоскости $x(y)$ имеет $M - 1$ особую точку. С ростом M число полюсов возрастает, причем два из них приближаются к вещественной оси со стороны верхней и нижней полуплоскости соответственно вблизи точки

$$x \approx x_c = (f M^2)^{-1} (f M^2)^{-1/(M-1)}.$$

При $M = \infty$ в комплексной плоскости расстояние между особенностями сколь угодно уменьшается. Эта ситуация в известном смысле аналогична распределению нулей статистической суммы ферромагнетика⁴⁸. Введем вместо x переменную ξ согласно определению

$$x = x_c \left(1 + \frac{\xi}{M} \right).$$

Разложим уравнение (10) по обратным степеням числа агрегации при $x \approx x_c$; ограничиваясь линейными по M^{-1} слагаемыми, получим

$$y(x) \approx y(x_c) + x_c M^{-1} (\xi + e^\xi - 1),$$

$$\tilde{\pi}(y) \approx \tilde{\pi}(x_c) + x_c \xi M^{-1}.$$

Отсюда находим наклон и кривизну кривой $\pi(y)$:

$$\frac{d\tilde{\pi}}{dy} = \frac{1}{1 + e^\xi}, \quad \frac{d^2\tilde{\pi}}{dy^2} = -\frac{M}{x_c} \frac{e^\xi}{(1 + e^\xi)^3}. \quad (11)$$

Из (11) следует, что характерное изменение концентрации амфифила, на котором происходит изменение наклона осмотического давления, составляет $\Delta c_t \approx c^* M^{-1}$, причем кривизна кривой $p_{\text{осм}}(c_t)$ при $M \rightarrow \infty$ сколь угодно возрастает.

Отметим, что в работе⁴⁷ аналогичные результаты получены для некоторых более сложных моделей мицеллярных растворов, содержащих мицеллы с различными числами агрегации.

б) Структура мицелл в разбавленных растворах

Если размеры агрегатов малы по сравнению с длиной волны света, то интенсивность излучения, рассеянного под углом θ по отношению к направлению распространения падающего пучка, дается выражением^{49,50}

$$I(\theta) = I_0 \frac{2\pi^2 \tilde{n}_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c_t} \right)^2 c_t (1 + \cos^2 \varphi) \left(\frac{1}{M_w} + 2Bc_t \right)^{-1}, \quad (12)$$

где I_0 — интенсивность падающего света, λ — длина волны излучения, \tilde{n}_0 — показатель преломления чистого растворителя, M_w — молекулярный вес агрегата, N_A — число Авогадро, B — второй вариальный коэффициент, c_t — полная концентрация АФ вещества. Экспериментальное измерение величин $I(\theta)$ и $\tilde{n} = \tilde{n}(c_t)$ позволяет по формуле (12) определить M_w и второй вариальный коэффициент. Согласно (12) величина $R(\theta) = I(\theta) (1 + \frac{1}{2} \cos^2 \theta)^{-1} I_0^{-1}$ не зависит от угла рассеяния θ . Учет конечности размеров частиц приводит к появлению дисимметрии рассеяния, которую обычно выражают в виде

$$\frac{Kc_t}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2Bc_t. \quad (13)$$

Вид функции $P(\theta)$ зависит от геометрической формы частиц, находящихся в растворе. Так, для сферических частиц радиусом R $P(\theta)$ вычислена Рэлеем и имеет вид ⁵⁰

$$P(\theta) = \left[\frac{3}{z^3} (\sin z - z \cos z) \right]^2, \quad z = \frac{4\pi R \tilde{n}_0}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}; \quad (14)$$

для стержнеобразных частиц длины L , много большей их диаметра,

$$P(\theta) = \frac{2}{y} \int_0^y \frac{\sin t}{t} dt - \left[\frac{\sin(y/2)}{y/2} \right]^2, \quad y = \frac{4\pi L \tilde{n}_0}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (15)$$

Таким образом, измерение дисимметрии рассеяния и сравнение с формулами типа (14, 15), позволяет сделать вывод о геометрических размерах агрегатов. При малых z, y , т.е. при $\lambda \gg R, L$, или при малых углах θ , можно разложить функцию $P(\theta)$ в ряд:

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{3} R_g^2 \left(\frac{4\pi \tilde{n}_0}{\lambda} \right)^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}. \quad (16)$$

Входящая в это выражение величина R_g , называемая радиусом инерции, является удобной экспериментально наблюдаемой характеристикой агрегатов. Если частицы имеют форму шара, то $R_g^2 = (3/2) R^2$, для сплюснутого эллипсоида вращения с полуосями a и b ($a > b$) $R_g^2 = (2/5)a^2 + (1/5)b^2$, для стержня длиной L и диаметром D $R_g^2 = (L^2/12) + (D^2/8)$.

Экспериментальные исследования упругого рассеяния света позволили установить наличие в растворах агрегатов АФ молекул, содержащих в некоторых случаях по несколько сотен частиц ⁵¹⁻⁵⁴ причем полученные значения радиуса инерции в этом случае согласуются с предположением о возникновении стержнеобразных мицелл, возможно, частично деформированных. Размер и форма агрегатов существенно зависят от состава раствора. Так, переход сфера — цилиндр может быть вызван добавлением в раствор неорганической соли (рис. 11). Участок зависимости $M_w = M_w(c_s)$, отвечающий меньшему наклону, согласуется со сферической формой мицелл, имеющих число агрегации $N \sim 10^2$, а участок с большим наклоном отвечает ЦМ. Мицеллам наибольшей длины, полученным в ⁵⁴, соответствуют значения

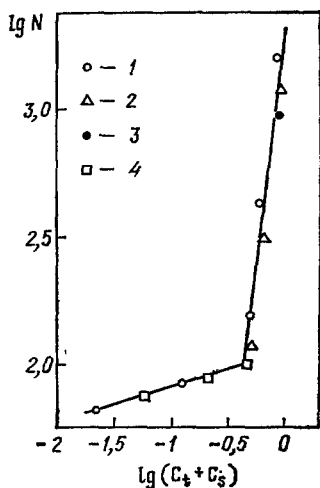


Рис. 11. Зависимость числа агрегации мицелл в водном растворе SDS от концентрации NaCl ⁵⁴.

1—25°C; 2—30°C; 3—35°C; 4 — данные ⁵⁵.

$\bar{N} = 986$, $L = 597 \text{ \AA}$ ($M_w = 284\,000$, $R_g = 172 \text{ \AA}$).

Независимо измеряемой характеристикой агрегата является гидродинамический радиус R_h , связанный с коэффициентом диффузии мицелл \tilde{D} соотношением Эйнштейна

$$R_h = \frac{T}{6\pi\eta\tilde{D}}, \quad (17)$$

где η — вязкость, T — температура раствора.

Величина \tilde{D} может быть измерена, например, с помощью квазиупругого рассеяния света ^{52,53}.

В работах ^{52,53} показано, что в растворе SDS при концентрации NaCl $c_s > 0,6M$ могут возникнуть агрегаты с $R_h > 100 \text{ \AA}$ и числом агрегации $N \approx 10^3$. Угловая зависимость рассеянного света согласуется с предположением о цилиндрической форме больших мицелл.

Величина коэффициента вязкости мицеллярного раствора η связана с его значением η^* , соответствующим ККМ, соотношением

$$\eta = \eta^* (1 + \nu\varphi), \quad (18)$$

где φ — объемная доля раствора, занятая мицеллами, коэффициент «характеристической вязкости» ν зависит от формы частиц ⁴⁹: $\nu = 2,5$ для сферы, $\nu = 16J/15 \arctg J$ для сплюснутого эллипсоида вращения с полуосями $a > b$ ($J = a/b$) и

$$\nu = \frac{J^2}{15 (\ln 2J - 1,5)} + \frac{J^2}{5 (\ln 2J - 0,5)} + \frac{14}{15}$$

— для вытянутого эллипсоида вращения с $J > 10$. На рис. 12 приведен график зависимости $\nu = \nu(N)$ для раствора хлорида додециламмония ^{56,57}. Наклон кривой при изменении числа агрегации в пределах $N = 10^3 - 10^4$ соответствует ЦМ (деформированным). Уменьшение наклона при $N > 10^4$ авторы ⁵⁶ интерпретировали как переход мицеллы в состояние типа клубка, аналогичный, например, переходу спираль-клубок ДНК ⁵⁸. Следует, однако, заметить, что наклон кривой $\nu(N)$ в области больших N может быть также согласован с предположением о возникновении в растворе дискообразных мицелл, для которых, как и для клубка, $\nu \propto \sqrt{N}$. Поэтому вывод о возникновении клубкообразных состояний больших мицелл необходимо подтвердить исследованиями внутренней структуры агрегатов, например, с помощью ЯМР ⁵⁹ или с использованием флуоресцентных меток ^{5, 60}.

Изменение конформации углеводородных цепей внутри мицеллы при переходе сфера-цилиндр приводит к резкому изменению в спектрах ЯМР (см. п. в) и 4), что и было зафиксировано в ⁵⁹ в случае раствора SDS. В работе ⁶⁰ изменение конформации жирных хвостов при превращении сфера-цилиндр в точке $c = c^{**}$ приводило к изменению доли молекул пирена (флуоресцентной метки), находящихся в димеризованном состоянии внутри углеводородного ядра мицелл.

Измерение интенсивности флуоресценции на частотах, отвечающих димеризованному состоянию, позволило также сделать вывод о возникновении в растворе ЦМ.

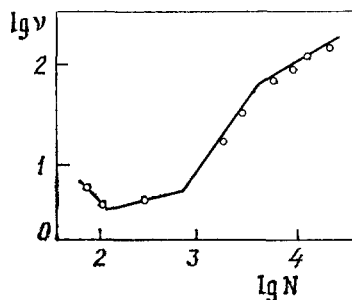


Рис. 12. Зависимость коэффициента характеристической вязкости раствора хлорида додециламмония от числа агрегации мицелл ⁵⁷.

в) М о д е л и с т р у к т у р н о г о п е р е х о д а
с ф е р а — ц и л и н д р

Обсудим сначала общие закономерности переходов СМ—ЦМ и СМ—ДМ и покажем, что в общем случае они должны происходить скачком⁶¹. Введем тензор квадрупольного момента мицеллы

$$Q_{\alpha\beta} = \left\langle \sum_i \left(r_{i\alpha} r_{i\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} r_i^2 \right) \right\rangle, \quad (19)$$

где r_α — координаты атомов АФ молекул, входящих в состав мицеллы, скобки обозначают усреднение по состояниям мицеллы с заданным числом агрегации N . Предполагая малость $Q_{\alpha\beta}$ вблизи точки перехода, разложим по нему химический потенциал АФ молекул:

$$\mu_N(Q_{\alpha\beta}) = \mu_N(0) + \frac{1}{2} a \text{Sp } Q^2 + \frac{1}{3} b \text{Sp } Q^3 + \dots \quad (20)$$

Коэффициент a в этом выражении обращается в нуль при некотором критическом значении $c = c^{**}$ концентрации амфифила (либо концентрации электролита, температуры и т. д.), b можно считать постоянным. Формально выражение (20) совпадает с разложением Ландау-Де Жена в теории термотропных нематиков^{6, 62}, причем в общем случае коэффициент b , как и в⁶, отличен от нуля. Действительно, подставляя в (20) тензор $Q_{\alpha\beta}$ в «одноосном» виде

$$Q_{\alpha\beta} = Q \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}_{\alpha\beta},$$

получим

$$\mu_N(Q) = \mu_N(0) + 3aQ^2 - 2bQ^3 + dQ^4 + \dots \quad (21)$$

Так как случаю $Q > 0$ соответствует ДМ, а случаю $Q < 0$ — ЦМ, то нет оснований считать, что $\mu_N(Q) = \mu_N(-Q)$. Следовательно, $b \neq 0$, и переходы типа сфера-цилиндр или сфера-диск в общем случае происходят скачком*), при этом Q изменяется от нуля до значения $Q_c = b/d$. По аналогии с термотропными нематиками^{62, 64-67} можно ожидать, что минимум выражения (20) в некоторой области параметров раствора, в которой величина коэффициента b аномально мала, будет достигаться при попарно различных главных значениях тензора $Q_{\alpha\beta}$, т. е. двухосная форма мицеллы может оказаться выгоднее одноосной. Переход одноосных мицелл в двухосные может осуществляться плавно.

Двухосные мицеллы являются структурными единицами тетрагональных мезофаз С, $K^{1,3}$, а также, по-видимому, двухосных нематиков.

Использование феноменологического разложения (20), как и в общей теории фазовых переходов⁶⁸, позволяет исследовать потерю симметрии агрегатами АФ молекул, в результате чего появляется возможность возникновения в растворах анизотропных жидкокристаллических фаз. Остановимся подробнее на взаимодействиях амфифильных молекул, которыми обусловлены структурные превращения мицелл.

Начнем с рассмотрения простейшей модели мицеллы^{46, 49, 70}. В этой модели предполагается, что углеводородные хвосты внутри агрегата на-

*) Частным случаем этого утверждения является результат известной задачи Рэлея о вытягивании заряженной металлической капли⁶³, где переход сфера — эллипсоид также происходит скачком. Заметим, что капля вытягивается при увеличении ее заряда, в то время как мицелла — при уменьшении (см. ниже).

ходятся в «расплавленном» состоянии, и состояние АФ молекулы в мицелле характеризуется удельным объемом v_0 и удельной площадью s_0 , приходящейся на полярную головку. Экспериментальные данные ⁵⁶ показывают, что v_0 изменяется незначительно при увеличении числа агрегации от 10^2 до 10^4 , поэтому можно считать $v_0 \approx \text{const}$. Удельная площадь s_0 определяется из условия минимума энергии взаимодействия АФ молекул между собой и с растворителем:

$$\mu_N^{(0)} = \mu_1^{(0)} + \alpha s + \frac{i2\pi e^2 r_D}{\epsilon s} + g, \quad (22)$$

где первое слагаемое представляет собой энергию взаимодействия воды с углеводородным ядром мицеллы, α — коэффициент поверхностного натяжения на границе масло — вода, а второе — энергию кулоновского отталкивания головок в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , приближенно равную энергии поля в конденсаторе с зазором, по порядку величины совпадающим с дебаевским радиусом r_D . Величина g в (22) представляет собой выигрыш в свободной энергии гидрофобного взаимодействия, возникающий при перемещении углеводородного хвоста из полярной среды в жирную. Так как g пропорционально числу атомов углерода в хвосте АФ молекулы, то выражение (22) обеспечивает линейную зависимость $\ln c^*$ (см. (6)) от числа n в соответствии с экспериментальными данными ⁵. Минимизируя (22), находим

$$s_0 = \sqrt{\frac{2\pi e^2 r_D}{\alpha \epsilon}}. \quad (23)$$

Радиус сферической мицеллы R и число агрегации N определяются соотношениями

$$R = \frac{3v_0}{s_0}, \quad N = \frac{4\pi}{s_0} \sqrt{\frac{3v_0}{s_0}}, \quad (24)$$

полученными из условия, что все АФ молекулы в агрегате имеют постоянный удельный объем v_0 и удельную площадь s_0 (23).

Из геометрических соображений следует, что выражения (23, 24) имеют смысл, если радиус сферической мицеллы R меньше длины полностью вытянутой АФ молекулы l_0 , т. е. ⁴⁶

$$s_0 > s_c = \frac{3v_0}{l_0}. \quad (25)$$

Таким образом, в рассматриваемой модели переход к несферическим агрегатам при нарушении условия (25) связан с условиями упаковки углеводородных цепей внутри мицеллы. В работе ⁴⁶ рассмотрены различные формы несферических агрегатов, возможных при $s_0 < s_c$. По-видимому, наиболее сильным предположением этой работы было требование постоянства удельной площади для всех молекул, входящих в состав мицеллы ⁷¹. В то же время из физических соображений можно ожидать, что площадь на полярную головку, например, на торцах и боковой поверхности ЦМ будет различной. Косвенным подтверждением этого являются данные ЯМР, полученные на ориентированных образцах лиотропных нематиков (ЛН), которые рассматриваются в п.в) гл. 4. Рассмотрим поэтому модель структурных превращений мицелл, допускающую появление в пределах одного агрегата групп АФ молекул с различной удельной площадью на полярную головку ⁶¹.

Так же, как и ранее, будем предполагать, что величина s_0 однозначно зависит от давления, температуры и состава раствора, но не от размера

агрегата. Это справедливо, если дебаевский радиус экранирования мал по сравнению с размерами мицелл. При этом область, занятую полярными головками амфифилов, взаимодействующих между собой и растворителем, можно рассматривать как некоторую отдельную двумерную фазу, уравнение состояния которой зависит от температуры и концентрации раствора. При изучении структурных превращений мицелл, вызванных изменением ионной силы раствора, вместо концентрации электролита удобно использовать другую величину: долю неионизованных полярных головок АФ молекул p . Для ионных АФ типа АОТ или SDS величина p близка к единице при малых концентрациях соли в растворе c_s и убывает с ростом c_s . В зависимости от p и T двумерная «жидкость полярных головок» (ДЖГ) может находиться в различных состояниях, отличающихся величиной удельной площади на полярную головку s . Поскольку удельный объем АФ молекул v_0 слабо зависит от формы мицелл, что связано с высокой конформационной гибкостью углеводородных хвостов, то изменение s должно приводить к изменению кривизны поверхности агрегатов.

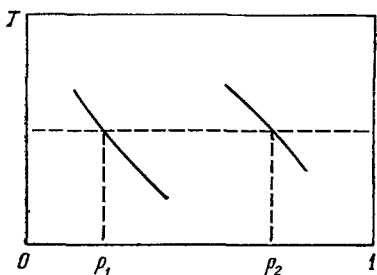


Рис. 13. Участок фазовой диаграммы двумерной «жидкости полярных головок»⁶¹.

В общем случае фазовая диаграмма ДЖГ будет состоять из областей, отвечающих одной фазе с определенным значением удельной площади на полярную головку, а также «двухфазных» областей, в которых на поверхности мицеллы имеются группы полярных головок, отличающихся удельной площадью и, следовательно, кривизной данного участка поверхности агрегата. Если в системе имеется также косурфактант, например спирт, влияющий

на состояние ДЖГ, то на фазовой диаграмме могут появиться «трехфазные» области. Заметим, что различные фазы ДЖГ могут отличаться также взаимной ориентацией полярных групп молекул на поверхности мицелл.

Случай одной фазы реализуется, по-видимому, для «классических» ДЖГ — кубических I_1 , гексагональных $H_{1,2}$, ламеллярных L_α мезофаз. Случаю двухфазной ДЖГ отвечают $I_{C,D}$, $N_{C,D}$, а также сложные гексагональные H_C и тетрагональные фазы S , K . В случае двухосных нематиков N_{bx} ДЖГ, по-видимому, трехфазна.

В простейшем случае, когда можно пренебречь изменением свободной энергии жирных хвостов при изменении кривизны поверхности агрегата, последовательность изменения формы и размеров мицелл обусловлена требованием минимума длины линии раздела фаз ДЖГ⁶¹. Действительно, рассмотрим участок фазовой диаграммы, включающий двухфазную область ДЖГ, изображенный на рис. 13. В определенной области температур при достижении значения доли незаряженных головок $p = p_1$ на поверхности мицеллы появится участок высокотемпературной L-фазы. При $p - p_1 \ll p_1$ L-фаза должна возникать в виде кругового пятна на сферической мицелле, которая при этом принимает «дискообразную» форму. С увеличением p и, следовательно, доли поверхности, занятой L-фазой, более выгодной становится ЦМ, при которой низкотемпературная фаза сосредоточена на торцах цилиндра. При этом длина межфазной границы практически не зависит от длины ЦМ, приближенно равной

$$\frac{L}{D} \approx \frac{s_L}{s_C} \frac{p - p_1}{p - p_2}.$$

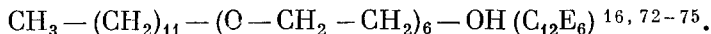
Тем самым находит свое объяснение факт, что мицеллы с большими числами агрегации обычно имеют цилиндрическую форму (см. выше). При достижении значения $p = p_2$ длина ЦМ возрастает, приводя в концентрированных растворах к образованию нематических или гексагональных фаз.

Если имеется различие разности свободные энергии углеводородных хвостов в цилиндрических и дискообразных мицеллах, то возможно нарушение указанного порядка чередования структурных превращений мицелл⁶¹, а также возникновение больших дискообразных агрегатов, образующих нематические и ламеллярные фазы.

Уменьшение удельной площади на полярную головку амфифила на поверхности мицелл при увеличении концентрации раствора является проявлением общей закономерности, наблюдающейся при рассмотрении всех лиотропных мезофаз: количество молекул воды, связанных с гидрофильной поверхностью агрегатов, уменьшается при добавлении в раствор амфифила, неорганических солей и т.д. Изменение удельной площади, как показано выше, приводит к изменению формы и размеров мицелл и, при определенных условиях, к фазовым превращениям между различными жидкокристаллическими модификациями.

г) Расслоение мицеллярных растворов

При увеличении концентрации АФ молекул в растворе наряду с изменением формы агрегатов может происходить изменение дальнего порядка в положении центров тяжести мицелл. Простейшим явлением такого рода является расслоение мицеллярного раствора на две изотропные фазы, которое часто наблюдается, например, для неионных АФ веществ типа моноэфира додецилоксиэтиленгликоля:



Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{D}/\text{C}_{12}\text{E}_6$, изображенная на рис. 14, имеет нижнюю критическую точку расслоения с параметрами $c_0 = 12,5 \text{ мг/см}^3$, $T_c = 50,35^\circ\text{C}$ ¹⁷. При приближении к критической точке наблюдается сильное увеличение рассеяния света^{72,74}, что свидетельствует об образовании в растворе неоднородностей с размерами, сравнимыми с длиной волны видимого света. Исследование конформаций углеводородных хвостов, выполненное методом ЯМР⁵⁹, показывает, что в этом случае существенного изменения состояния жирных хвостов внутри мицелл не происходит. Это означает, что агрегаты АФ молекул, возникающие в растворе C_{12}E_6 , представляют собой кластеры из нескольких сферических мицелл, связанных между собой либо вандер-ваальсовыми силами, либо посредством многовалентных ионов, которые могут присутствовать в растворе в небольших количествах⁷⁶.

Измерения рассеяния света в критической области¹⁷ показали, что интенсивность рассеяния удовлетворяет соотношению Орнштейна — Цернике для критической опалесценции⁷⁷:

$$I(\theta) = \frac{I(\theta=0)}{1 + k^2 \xi^2}, \quad k = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \theta,$$

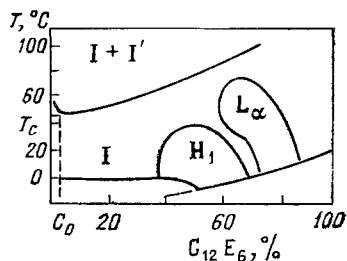


Рис. 14. Фазовая диаграмма водного раствора моноэфира додецилгексаоксипропангликоля (C_{12}E_6)¹⁶.

$I_1 + I'_1$ обозначает двухфазную область.

причем $I(\theta = 0)$ и ξ как функции $\varepsilon = (T_c - T)/T_c$ в области $10^{-1} > \varepsilon > 10^{-3}$, $c = c_0$ ведут себя в соответствии с предсказаниями «классической» теории критической точки

$$\gamma = -\frac{d \ln I(\theta=0)}{d \ln \varepsilon} = 0,97 \pm 0,05, \quad \nu = -\frac{d \ln \xi}{d \ln \varepsilon} = 0,53 \pm 0,05.$$

Измерение временной корреляционной функции рассеянного света дало для гидродинамического радиуса R_h (17) значение $R_h \approx 0,9\xi$.

4. ЛИОТРОПНЫЕ НЕМАТИКИ

а) Ориентационное упорядочение в растворах жестких стержнеобразных молекул

Нематические фазы являются наиболее симметричными из всех ЖК фаз и характеризуются наличием выделенного направления ориентации длинных осей молекул, входящих в систему⁶⁻⁸. По-видимому, простейшими системами, в которых возможно возникновение ориентационного упорядочения, являются растворы жестких стержнеобразных частиц биологического происхождения — вируса табачной мозаики (ВТМ) или дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) или синтетических полимеров типа ПБГ^{11,13}. Частицы ВТМ представляют собой белковые агрегаты цилиндрической формы длиной $L = 300 \text{ \AA}$, диаметром $D = 200 \text{ \AA}$, а молекулы ДНК ($D = 20 \text{ \AA}$, $L = 10^4 - 10^5 \text{ \AA}$) и ПБГ ($D = 20 \text{ \AA}$, $L = 10^2 - 10^4 \text{ \AA}$) — длинные спирали, стабилизированные водородными связями^{50,58}.

Простейшая модель, предсказывающая появление нематического упорядочения в системе жестких стержней, была рассмотрена Онсагером⁷⁸ (см. также⁶), фазовая диаграмма двухкомпонентной системы, содержащей анизотропные частицы, с помощью расчета решеточной модели построена Флори^{79,80}.

Обсудим модель возникновения ориентационного порядка в растворе анизотропных жестких частиц, аналогичную рассмотренной Майером и Заупе⁸¹⁻⁸³ (см. также⁶⁻⁸).

Термодинамический потенциал однородного раствора, содержащего N молекул растворителя и f (а) частиц, имеющих направление выделенных осей вдоль единичного вектора \mathbf{a} , с точностью до второго порядка по концентрации можно записать в виде

$$\Phi = N\mu_L + T \int d\mathbf{a} f(\mathbf{a}) \ln \left(\frac{f(\mathbf{a})}{eN} \right) + \frac{1}{2N} \int d\mathbf{a} \int d\mathbf{a}' f(\mathbf{a}) f(\mathbf{a}') U(\mathbf{a}, \mathbf{a}'), \quad (26)$$

где μ_L — химпотенциал чистого растворителя. Скалярная функция $U(\mathbf{a}, \mathbf{a}') \equiv U(\mathbf{a}\mathbf{a}')$ зависит от температуры, давления раствора и угла между векторами \mathbf{a} и \mathbf{a}' . Разложим $U(\mathbf{a}\mathbf{a}')$ по полиномам Лежандра, причем для простоты будем считать, что отличны от нуля лишь два члена этого ряда:

$$U(\mathbf{a}\mathbf{a}') = \sum_{l=0}^{\infty} U_l P_l(\mathbf{a}\mathbf{a}') \approx U_0 + U_2 P_2(\mathbf{a}\mathbf{a}'). \quad (27)$$

Определим области устойчивости изотропной и нематической фаз на диаграмме температура — концентрация. Для этого запишем условия равновесия $I \equiv N$, состоящие в равенстве химических потенциалов растворителя и растворенного вещества в соприкасающихся фазах. Используя (26), (27),

получим систему уравнений

$$Tc_I + \frac{1}{2} U_0 c_I^2 = Tc_N + \frac{1}{2} U_0 c_N^2 + \frac{1}{2} c_N^2 s U_2, \quad (28a)$$

$$f_N(\mathbf{an}) = \frac{c_I}{4\pi} N \exp \left[\frac{U_0}{T} (c_I - c_N) - \frac{U_2}{T} c_N s P_2(\mathbf{an}) \right], \quad (28b)$$

где введен параметр порядка Цветкова⁸⁴

$$s = \int d\mathbf{oa} P_2(\mathbf{an}) f_N(\mathbf{an}) / \int d\mathbf{oa} P_D(\mathbf{an}) f_N(\mathbf{an}). \quad (29)$$

В (28), (29) \mathbf{n} — единичный вектор в направлении выделенной оси в нематике (директор), $c_{I,N}$ — полные концентрации частиц в изотропной и нематической фазах. Подставляя (29) в (28б), получаем уравнение для параметра порядка s , аналогичное исследованному в^{81-83,6}:

$$m = \xi \left(-\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial m} \ln z \right), \quad z \equiv \int_0^1 dx e^{mx^2}, \quad (30)$$

$$m \equiv -\frac{3}{2} \frac{U_2 c_N s}{T}, \quad \xi \equiv -\frac{3}{2} \frac{U_2 c_N}{T}.$$

При малых ξ это уравнение имеет лишь решение $s = 0$, что отвечает устойчивой изотропной фазе. Если $U_2 < 0$, то при некотором значении ξ появляется решение с $s \neq 0$. Равенству термодинамических потенциалов фаз $\Phi_I = \Phi_N$ отвечает значение $\xi = \xi_c \approx 0,33$, т.е.

$$c_N = \frac{2\xi_c}{3} \frac{T}{|U_2|}; \quad (31)$$

при этом в нематической фазе величина параметра порядка равна $s = s_c \approx 0,44$. Скачок концентрации при переходе $I \rightleftharpoons N$ определяем из (28а):

$$\frac{c_I - c_N}{c_N} \approx -\frac{\xi_c s_c^2}{3 \left(1 + \frac{U_0}{|U_2|} \frac{2\xi_c}{3} \right)} \approx -\frac{2 \cdot 10^{-2}}{1 + \frac{U_0}{|U_2|} \cdot \frac{2\xi_c}{3}}. \quad (32)$$

В этом выражении предполагается выполненным условие устойчивости изотропного раствора относительно расслоения⁶⁸,

$$\frac{\partial \mu'}{\partial c_I} = \frac{1}{c_I} T + U_0 > 0, \quad (33)$$

которое обеспечивает положительность знаменателей в (32).

На рис. 15 приведена экспериментальная фазовая диаграмма раствора ПБГ/ДМФ (N, N-диметилформамид)¹¹. Видимо, что при высоких температурах рассмотренная модель качественно правильно описывает взаимное расположение фаз, однако при низких температурах ($T < 20^\circ\text{C}$) наблюдается существенное расхождение. Именно, при понижении T в растворе возникает фаза, обладающая конечными модулями сдвига¹¹. Это предполагает образование трехмерной сети, образованной стержнеобразными частицами ПБГ, которая может быть либо периодической, как, например, кубическая фаза, изображенная на рис. 9, б, либо неупорядоченной подобно полимерным гелям¹². Детали структур, возникающих в системе ПБГ — ДМФ при $T < 120^\circ\text{C}$, пока не ясны.

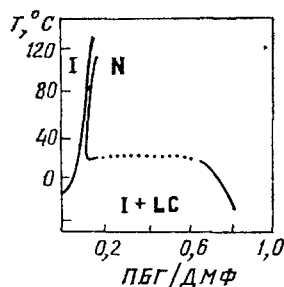


Рис. 15. Фазовая диаграмма раствора ПБГ в N, N-диметилформамиде¹¹.

б) Т р и т и п а н е м а т и к о в
в р а с т в о р а х а м ф и ф и л ь н ы х м о л е ку л

Усложнение ситуации в случае нематиков, возникающих в растворах АФ молекул, по сравнению с простой картиной, рассмотренной в предыдущем разделе, связано с изменением размеров и формы мицелл при фазовом переходе $I \rightleftharpoons N$. Это обстоятельство характерно для ЛЖК, в которых то или иное фазовое превращение обычно является следствием перестройки агрегатов молекул, и затрудняет интерпретацию экспериментальных данных.

Обсудим результаты некоторых экспериментальных работ, посвященных исследованию внутренней структуры ЛН. Наибольшее распространение получили следующие методы:

- а) Исследование ориентации образцов в магнитном поле.
- б) Спектроскопия ЯМР.
- в) Двулучепреломление и рассеяние света.
- г) Дифракция рентгеновских лучей.

Впервые образцы ЛЖК, способные ориентироваться в магнитном поле величиной несколько килогаусс за время около часа, были получены в ³¹ в четырехкомпонентной системе $\text{NaC}_{10}/\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}/\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$. Впоследствии ЛЖК, ориентируемые в магнитном поле за время $1-10^3$ с, были получены в целом ряде трех- и четырехкомпонентных систем ^{33,35 *}). Как известно, именно это свойство является характерным для нематических мезофаз⁶⁻⁸.

Исследование оптических свойств показало, что ЛН являются одноосными (за исключением двухосной фазы, обнаруженной в ³⁷), причем существуют по крайней мере два типа нематиков, различающихся по знакам диамагнитной анизотропии и показателя преломления ³⁵

$$\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}, \quad n_a = \tilde{n}_{\parallel} - \tilde{n}_{\perp}, \quad (34)$$

где индексы \parallel и \perp относятся к направлениям вдоль выделенной оси и перпендикулярным к ней соответственно. Именно, выделенная ось образцов, принадлежащих к типу N_C , ориентируется вдоль приложенного магнитного поля, т.е. $\chi_a^C > 0$ при этом $n_a^C < 0$. Наоборот, образцы типа N_D ориентируются перпендикулярно полю; в этом случае $\chi_a^D < 0$, а $n_a^D > 0$. Такое поведение согласуется с предположением, что фазы N_C построены из цилиндрических, а N_D — из дискообразных мицелл (что отражено в обозначениях). Чтобы пояснить это утверждение, запишем свободную энергию взаимодействия разбавленного раствора анизотропных частиц (одноосных эллипсоидов) с магнитным полем:

$$F_M = -\frac{1}{2} \int d^3r \mathbf{m}(\mathbf{r}) \mathbf{H}(\mathbf{r}), \quad (35)$$

где $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ — магнитный момент единицы объема. Для растворителя имеем

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \chi_L \mathbf{H}(\mathbf{r}), \quad (36)$$

для внутренних точек мицеллы, имеющей направление главной оси a ,

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \tilde{\chi}_{\perp} \mathbf{H} + (\tilde{\chi}_{\parallel} - \tilde{\chi}_{\perp}) \mathbf{a} (\mathbf{H} \mathbf{a}), \quad (37)$$

где $\tilde{\chi}_{\perp, \parallel}$ — поперечная и продольная магнитные восприимчивости частиц. Подставляя (36), (37) в (35) и усредняя по направлениям a , получим

*) См. также обзор ³⁰⁰.

выражение для тензора диамагнитной восприимчивости раствора:

$$\chi_{ik} = \delta_{ik} \left[\chi_L + \Phi \left(\frac{1}{3} \tilde{\chi}_{||} + \frac{2}{3} \tilde{\chi}_{\perp} - \chi_L \right) \right] + \Phi (\tilde{\chi}_{||} - \chi_L) s_{ik}, \quad (38)$$

где Φ обозначает долю объема раствора, занятую мицеллами, тензорный параметр порядка ⁶

$$s_{ik} = \left\langle a_i a_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right\rangle. \quad (39)$$

Совмещая ось z декартовой системы координат с направлением директора n , получим

$$s_{ik} = \frac{1}{2} s \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}_{ik},$$

где величина s совпадает с параметром порядка (29). Таким образом, анизотропия магнитной проницаемости раствора пропорциональна параметру упорядочения осей анизотропных частиц.

В настоящее время экспериментальные данные по абсолютной величине χ_a ЛН отсутствуют. В модели, в которой внутренность мицеллы представляет собой изотропную среду с магнитной проницаемостью χ_0 , отличающейся от χ_L , возникновение анизотропии восприимчивости связано с различием размагничивающих факторов $\kappa_{||}, \kappa_{\perp}$ вдоль и поперек оси частицы. При этом ($\mu_L = 1 + 4\pi\chi_L$)

$$\tilde{\chi}_{||} - \tilde{\chi}_{\perp} = \frac{4\pi(\chi_0 - \chi_L)^2(\kappa_{\perp} - \kappa_{||})}{(\mu_L + 4\pi\kappa_{\perp}(\chi_0 - \chi_L))(\mu_L + 4\pi\kappa_{||}(\chi_0 - \chi_L))} \approx \quad (40)$$

$$\approx 4\pi(\chi_0 - \chi_L)^2(\kappa_{\perp} - \kappa_{||}). \quad (40a)$$

Для ЦМ с $L \gg D$ $\kappa_{||} = 0$, $\kappa_{\perp} = 1/2$ ⁶³, т. е.

$$\chi_a = \pi(\chi_0 - \chi_L)^2 \Phi s > 0, \quad (41a)$$

а для ДМ с $D \gg 2l_0$ $\kappa_{||} = 1$, $\kappa_{\perp} = 0$, т. е.

$$\chi_a = -2\pi(\chi_0 - \chi_L)^2 \Phi s < 0. \quad (41b)$$

Однако ввиду малости диамагнитной проницаемости веществ ($\chi \sim 10^{-5}$ — 10^{-6}) абсолютное значение χ_a по (41) крайне мало, поэтому больший вклад в χ_a может вносить анизотропия магнитных свойств углеводородных ядер ЦМ или ДМ, связанная с наличием определенного порядка в упаковке жирных хвостов молекул. Последнее обстоятельство подтверждается данными ЯМР ³⁵. В этом случае величина χ_a будет определяться разницей восприимчивостей группы CH_2 вдоль и поперек C — C связей $\chi_{\text{C}-\text{C}}^{||, \perp}$ и степенью упорядочения направлений этих связей $s_{\text{C}-\text{C}}$ относительно оси мицеллы:

$$\chi_a = \frac{1}{2} s_{\text{C}-\text{C}} \Phi (\chi_{\text{C}-\text{C}}^{||} - \chi_{\text{C}-\text{C}}^{\perp}). \quad (42)$$

Для ЦМ $s_{\text{C}-\text{C}} < 0$, для ДМ $s_{\text{C}-\text{C}} > 0$. Поскольку по абсолютному значению $\chi_{\text{C}-\text{C}}^{\perp}$ превышает $\chi_{\text{C}-\text{C}}^{||}$, то, как в (41), $\chi_a > 0$ для цилиндров и $\chi_a < 0$ для дисков *).

Для анизотропии диэлектрической проницаемости раствора на оптических частотах, когда длина волны света превышает размер мицеллы,

*) В работе ²⁰¹ исследованы мезофазы в растворах АФ веществ, содержащих в составе жирного хвоста одно или несколько ароматических колец. В этом случае знак анизотропии магнитной восприимчивости может изменяться на обратный.

можно пользоваться выражениями, аналогичными (38)—(40) (анизотропией диэлектрических проницаемостей углеводородных ядер мицелл пренебрегаем):

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp} = \frac{1}{2} \varphi s \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_L)(\kappa_{\perp} - \kappa_{||})}{[\varepsilon_L + \kappa_{\perp}(\varepsilon_0 - \varepsilon_L)][\varepsilon_L + \kappa_{||}(\varepsilon_0 - \varepsilon_L)]}, \quad (43)$$

т. е. $\varepsilon_a > 0$ для ЦМ и $\varepsilon_a < 0$ для ДМ. Значение ε_a при $\varepsilon_L \gg \varepsilon_0$ равно $\varepsilon_a = (1/2) \varphi s (\kappa_{\perp} - \kappa_{||})$, откуда получаем выражение для анизотропии показателя преломления:

$$n_a = \frac{\kappa_{||} - \kappa_{\perp}}{4 \sqrt{\varepsilon_L}} \varphi s. \quad (44)$$

Таким образом, ЛН типа N_C должен быть отрицательно двулучепреломляющим, в то время как N_D положительно. При $\varphi \sim 0,1$ из (44) следует, что $|n_a| \sim 10^{-3}$, что согласуется с экспериментальным значением этой величины³³.

Предположение о дискообразной форме мицелл в N_D и цилиндрической в N_C подтверждается данными по дифракции рентгеновских лучей на образцах, ориентированных в магнитном поле⁸⁵. Брэгговские рефлексы оказываются диффузными, что указывает на отсутствие упорядочения центров тяжести мицелл и на некоторую ориентационную разупорядоченность их осей.

В двухосных нематических фазах N_{bx} , полученных в³⁷, тензоры диэлектрической и магнитной проницаемости имеют три различных значения. Исследование решеточной модели жидкости, состоящей из анизотропных частиц, показывает⁶⁶, что двухосная фаза может быть термодинамически устойчивой, если размеры молекул в трех направлениях удовлетворяют определенным соотношениям. Например, для молекул в виде прямоугольных параллелепипедов со сторонами $L_1 > L_2 > L_3$ при $L_1 = 10L_3$ двухосная фаза возникает лишь в случае $L_2^* < L_2 < L_2^{**}$, где $L_2^* \approx 2,5L_3$, $L_2^{**} = 5L_2^*$. При $L_2 < L_2^*$ термодинамически устойчивой является нематическая фаза типа N_C , а при $L_2 > L_2^{**}$ — мезофаза типа N_D .

в) Я М Р - с п е к т р о с к о п и я л и о т р о п н ы х ж и д к и х к р и с т а л л о в *)

В методе ЯМР измеряется поглощение высокочастотного электромагнитного поля спинами ядер, прецессирующими во внешнем магнитном поле. Для этой цели могут быть использованы в принципе любые изотопы с отличным от нуля спином; наибольшее применение при исследовании ЛЖК нашли ^1H , ^2D , ^{13}C , ^{23}Na , ^{31}P и др.¹⁻³. Гамильтониан, описывающий взаимодействие спинов с внешним полем H , параллельным оси z , и с соседними атомами, имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_Q; \quad (45)$$

здесь \mathcal{H}_Z описывает зеемановское расщепление уровней в магнитном поле:

$$\mathcal{H}_Z = \hbar \gamma \sum_i \hat{I}_z^i,$$

\mathcal{H}_D — диполь-дипольное взаимодействие спинов различных ядер:

$$\mathcal{H}_D = -\frac{1}{2} (\hbar \gamma)^2 \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{|r_{ij}|^3} 3 (\hat{I}_i^z \hat{I}_j^z) - \frac{\hat{I}_i^z \hat{I}_j^z}{|r_{ij}|^3} \right), \quad (46)$$

*) Более подробное обсуждение затронутых вопросов см. в⁸⁶⁻⁸⁸.

где \hat{I}^i — оператор спина i -го ядра, $\hbar\gamma\hat{I}^i$ — его магнитный момент, r_{ij} — вектор, соединяющий i -й и j -й спины. Последнее слагаемое в (45) \mathcal{H}_Q описывает взаимодействие ядер с $I \geq 1$, имеющих квадрупольный момент, с неоднородным электрическим полем:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_i \hat{Q}_{\alpha\beta}^i \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}, \quad \hat{Q}_{\alpha\beta}^i = \int d^3r \hat{\rho}_e^i (3r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}); \quad (47)$$

здесь $\varphi_i(r)$ — потенциал электрического поля, в котором находится i -е ядро, $\hat{\rho}_e^i(r)$ — его плотность заряда, $Q_{\alpha\beta}^i$ — тензор электрического квадрупольного момента, связанный с \hat{I}^i соотношением⁸⁶⁻⁸⁹

$$\hat{Q}_{\alpha\beta}^i = \frac{3Q}{2I(2I-1)} \left[\hat{I}_\alpha^i \hat{I}_\beta^i + \hat{I}_\beta^i \hat{I}_\alpha^i - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} I(I+1) \right]. \quad (48)$$

В пренебрежении \mathcal{H}_D и \mathcal{H}_Q спектр собственных значений (45) имеет $2I + 1$ эквидистантных уровней. Соответственно спектр поглощения переменного электромагнитного поля будет иметь одну линию на частоте

$$\omega_0 = 2\hbar\gamma H.$$

Диполь-дипольный и квадрупольный члены в (45) приводят к расщеплению линии ЯМР. Для типичных термотропных нематиков основной вклад в величину расщепления вносит дипольное слагаемое (46)^{8,90} поскольку в этом случае резонанс наблюдается на ядрах, связанных с жесткой частью мезогена. Напротив, в случае лиотропных систем, когда АФ молекулы не имеют жестких частей, быстрое взаимное движение соседних ядер, характерное для жидкостей, приводит к ослаблению вклада диполь-дипольных сил *) и основной причиной расщепления линии ЯМР становится квадрупольный гамильтониан (47). В поле, аксиально симметричном относительно оси z , имеем⁸⁹

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \equiv a, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -2a,$$

а смещение уровней дается выражением

$$\Delta E = \frac{aQ}{2I(2I-1)} [I(I+1) - 3I_z^2],$$

где Q — квадрупольный электрический момент ядра. Расщепление линии сигнала ЯМР равно ($I = 1$)

$$\Delta\nu = \left| \frac{3aQ}{2\hbar} \right|. \quad (49)$$

Эта величина для различных ядер изменяется в пределах $10^2 - 10^5$ Гц. Если имеется разброс направлений выделенных осей мицелл относительно направления магнитного поля, то вместо (49) имеем

$$\Delta\nu = \left| \frac{3aQs}{2\hbar} \right|. \quad (50)$$

Отметим, что большое время переориентации ЛН позволяет производить измерения на вращающихся образцах³¹. В³⁷ исследовано расщепление линии ЯМР в N_{bx} , не имеющих аксиальной симметрии.

На рис. 16 приведен пример зависимости величины квадрупольного расщепления линии ЯМР дейтерия, входящего в состав тяжелой воды,

*) Это ослабление, в частности, обуславливает известный эффект сужения линии ЯМР в жидкостях и газах⁸⁶.

добавленной в раствор KL ⁹¹. В этом случае вклад в расщепление дают только молекулы воды, непосредственно связанные с гидрофильной поверхностью мицеллы водородными связями (1—2 молекулярных слоя), причем в зависимости от температуры и степени ионизации полярных головок АФ молекул количество «связанной» воды и степень ее ориентации могут изменяться ^{1,3}. Рассмотрим верхнюю кривую на рис. 16. При концентрации лаурата калия свыше 40% раствор находится в гексагональной фазе

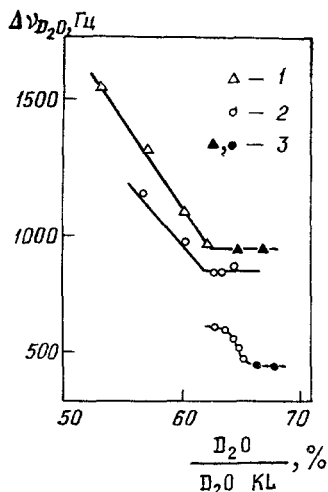


Рис. 16. Зависимость величины квадрупольного расщепления спектра ЯМР. 1 — KL/D_2O , 2 — $KL/D_2O + 2\% KCl$, $T = 30, 3^\circ C$, 3 — двухфазные области

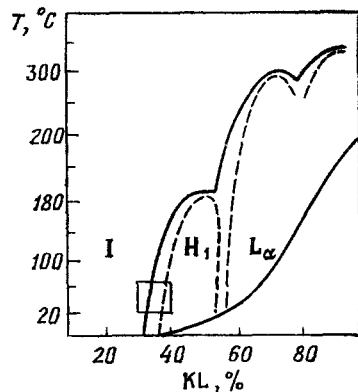
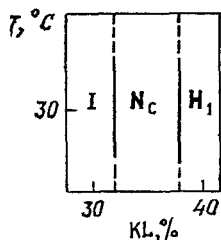


Рис. 17. Изменение участка фазовой диаграммы водного раствора лаурата калия в присутствии 2% KCl .

H_1 (рис. 17), т. е. данные оси мицелл полностью упорядочены: $s \equiv 1$. Уменьшение $\Delta\nu$ на рис. 16 означает изменение неоднородности электрического поля, приводящего к расщеплению линии (параметр «а» в (49), (50)). Появление второго дублета на линии ЯМР при добавлении в раствор 2% соли KCl указывает на возникновение на поверхности мицелл новых групп молекул воды, степень ориентации которых отличается от ориентации на боковой поверхности цилиндра. Можно предположить (и это предположение подтверждается данными по ориентации образцов в магнитном поле, исследованием текстур и картин дифракции рентгеновских лучей), что второй дублет происходит от молекул воды, связанных с торцами ЦМ.

г) Структурные превращения нематиков

На рис. 17 схематически изображено изменение участка фазовой диаграммы водного раствора лаурата калия, вызванное добавлением в систему 2% KCl ⁹¹, из которого видно, что образование нематической фазы при добавлении в систему амфифила предшествует возникновению упорядочения центров тяжести мицелл. Можно считать, что причиной появления нематического порядка в этом случае послужило увеличение длины ЦМ L , вызванное добавлением электролита. Действительно, согласно (31), доля объема раствора, занятая мицеллами, при которой возникает нематическая фаза, дается выражением

$$\varphi_N = \frac{\pi D^2 L}{4 v_L} c_N = \frac{3\pi}{8 \xi_{sc}} \frac{T}{|U_2|} \frac{D^2 L}{v_L}, \quad (51)$$

где v_L — удельный объем молекулы растворителя. При $c_N \ll 1$ главный вклад в U_2 дают дальнейдействующие ван-дер-ваальсовы силы. В этом случае $|U_2| \propto L^2$, т. е. $\varphi_N(L) \propto L^{-1}$, если среднее расстояние между мицеллами превышает L , и $|U_2| \propto L$, т. е. $\varphi_N(L) \approx \varphi_N(\infty) = \text{const}$, если расстояние между цилиндрами мало по сравнению с L . Таким образом, критическая концентрация АФ вещества (51) является убывающей функцией длины ЦМ. Качественно аналогичное поведение функции $\varphi_N(L)$ получено в расчетах Флори^{79,80}. Экспериментальные кривые, полученные для раствора ПБГ в диоксане, изображены на рис. 18.

В рассматриваемой экспериментальной ситуации⁹¹ $\varphi_{N,I} \approx 30\%$, а с добавлением соли увеличивается длина ЦМ $L = L(c_s)$ (см. пп. б) и в)

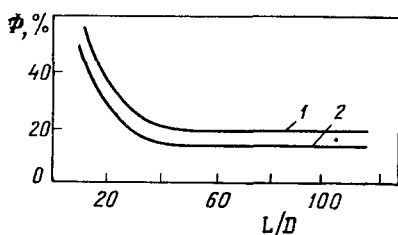


Рис. 18. Критическая объемная доля ПБГ в диоксане⁹²:
1 — $\varphi_N(L)$, 2 — $\varphi_I(L)$

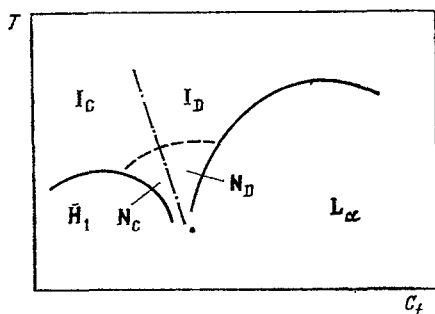


Рис. 19. Участок фазовой диаграммы, поясняющий образование нематических фаз (см. текст).

гл. 3 и рис. 14). Аналогично происходит переход $I_D \rightleftharpoons N_D$, вызванный добавлением в систему определенного электролита⁹¹.

В работах^{34,36} наблюдался фазовый переход $N_C \rightleftharpoons N_D$, вызванный добавлением в систему неорганической соли или (и) косурфактанта (деканол). Сосуществование фаз N_C и N_D возможно, например, в области фазовой диаграммы, изображенной на рис. 19, поскольку в этой области происходит сближение линий, разделяющих фазы N_I и I_C , I_C и I_D , I_D и L_α . Добавление, например, соли, как мы видели ранее, приводит к увеличению размеров агрегатов и возможности ориентационного упорядочения.

Особого внимания заслуживает факт возникновения двухосной нематической фазы³⁷. На рис. 20 изображен участок фазовой диаграммы системы KL/D_2O /деканол, где имеется узкая область N_{bx} . В³⁷ сообщается, что аналогичная фаза обнаружена авторами и в растворе SDS. Как показывает исследование решеточной модели, двухосная нематическая фаза является термодинамически устойчивой, если размеры входящих в систему частиц заключены в определенных пределах⁶⁶ (см. также п. б) гл. 4). Поэтому одним из результатов работы³⁷ является доказательство термодинамической устойчивости трехосных мицелл. Этот факт, по-видимому, может быть связан с особенностями влияния спирта на размеры и форму агрегатов в растворах амфифилов.

Молекулы спиртов растворяются не только в полярной среде, окружающей головки АФ молекул, но и сольбилизируются в углеводородном ядре мицеллы; при этом сильно понижается энергия поверхности раздела полярной и жирной сред⁹³. Таким образом, присутствие спирта, вообще говоря, облегчает образование больших агрегатов в растворах АФ молекул. Экспериментальные данные по квазиупругому рассеянию света показывают, что добавление спирта действительно может приводить

к возникновению больших дискообразных мицелл, причем косурфактант в них распределен неравномерно: плотность спирта больше по периметру диска и меньше в плоскости ламеллы^{5,94}. Это, по-видимому, связано с наличием пустот в упаковке АФ молекул вблизи искривленной поверхности, которые и заполняются гидрофобными частями косурфактанта.

При добавлении в раствор, содержащий ЦМ, спирта может встретиться два случая. Во-первых, цилиндры могут перестроиться в ДМ, что и наблюдалось в целом ряде систем¹⁻³; в частности, в^{34,36} наблюдался переход $N_C \rightleftharpoons N_D$, вызванный добавлением спирта. Во-вторых, круговой

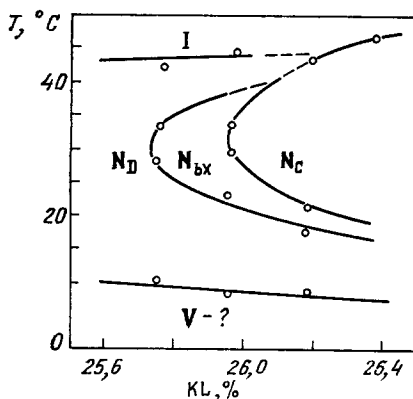


Рис. 20. Участок фазовой диаграммы водного раствора КЛ, содержащего 6,24% деканола³⁷.



Рис. 21. Схематическое изображение микротрабекулярной структуры живой клетки⁹⁵.

цилиндр может расплющиться в двухосный агрегат, что в свою очередь может привести к образованию ЛЖК с низкой симметрией типа $N_{ВХ}$. По-видимому, последний случай реализован в³⁷.

В заключение параграфа отметим, что выяснение условий возникновения в растворах таких фаз, как $N_{ВХ}$, С, К, N_C имеет большое значение как собственно для физики ЛЖК, так и для изучения механизмов самосборки различных надмолекулярных структур живых клеток. В частности, в структурах типа $V_{1,2}$, изображенных на рис. 9, б и аналогичных им так называемых микротрабекулярных структурах клеток (рис. 21) имеются участки поверхности агрегатов с существенно различными значениями кривизны. Термодинамическая устойчивость таких образований обеспечивается, по-видимому, так же, как и упомянутых мезофаз, неоднородным распределением косурфактанта и (или) зарядов полярных головок на поверхности агрегатов.

То же самое можно сказать о везикулах (см. рис. 2, е), миелиновых фигурах и др., рассматриваемых в литературе как модели биомембран^{4,96,97}. Обычно являясь метастабильными, агрегаты этого типа в определенных условиях могут оказаться термодинамически устойчивыми.

д) Энергия упругих искажений

При наличии внешних полей состояние нематика, в котором директор \mathbf{n} в каждой точке параллелен фиксированному направлению, несовместимо, вообще говоря, с условиями, накладываемыми на \mathbf{n} стенками, ограничивающими образец, вследствие чего поле директора искажается: $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$. При макроскопическом континуальном подходе энергия искаженного состояния одноосного нематика описывается свободной энергией

Озеена — Франка⁶⁻⁸:

$$F_d = \frac{1}{2} \int d^3r \{ K_1 (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + K_3 [\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}]^2 \}. \quad (52)$$

Первое слагаемое в (52) описывает поперечный изгиб (splay), второе — кручение (twist), третье — продольный изгиб (bend). Выражение для энергии упругих искажений двухосных нематиков получено в⁹⁸.

Величину упругих постоянных K_1 , K_2 , K_3 обычно определяют по измерениям критического поля H_c , вызывающего переориентацию директора

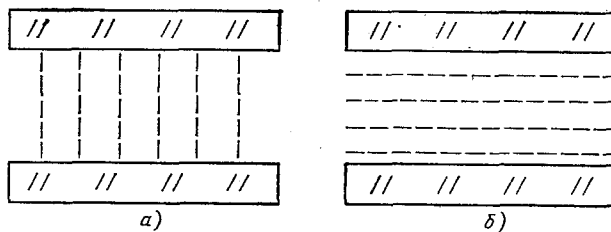


Рис. 22. Гомеотропная (а) и планарная (б) текстуры нематиков.

в образце заданных размеров — эффект Фредерикса^{6-8,99}; при этом величина анизотропии диамагнитной восприимчивости должна определяться из независимых экспериментов. В настоящее время данные по χ_a отсутствуют; по предварительным оценкам^{33,100} $|\chi_a| \sim 10^{-8}$.

На поверхности стекла АФ молекулы ориентируются по нормали к последней. Поэтому в пространстве между двумя стеклянными пластинами ЛН типа N_c образует планарную текстуру, в которой директор параллелен поверхности пластин, а N_D — гомеотропную текстуру (директор направлен вдоль нормали; рис. 22). Если теперь наложить на образец внешнее магнитное поле, имеющее компоненту вдоль нормали к пластинам, то при $H > H_c$ во внутренних точках образца произойдет переориентация директора, которая может быть обнаружена оптическими методами. Величина H_c обратно пропорциональна величине зазора d между пластинами и связана с модулями Франка, входящими в (52). В работе Заупе и др.¹⁰⁰ были выполнены измерения $H_c d$ для N_D в системе хлорид дециламмония NH_4Cl/H_2O и определены значения $K_1/|\chi_a|$ и $K_3/|\chi_a|$ в зависимости от температуры образца (рис. 23). При предположении, что $|\chi_a| \sim 10^{-8}$, из данных¹⁰⁰ получается оценка $K_{1,3} \sim 10^{-6}$ дин, что согласуется по порядку величины с аналогичными величинами для термотропных нематиков⁶⁻⁸.

Оценки, основанные на исследовании динамики эффекта Фредерикса (см. следующий раздел), показывают, что для ЛН типа N_c модули Франка могут быть на один-два порядка меньше: $K \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ дин. Это значение интересно сравнить с энергией изгиба ЦМ, которую можно определить по данным работы⁵⁷, если предположить, что излом на зависимости

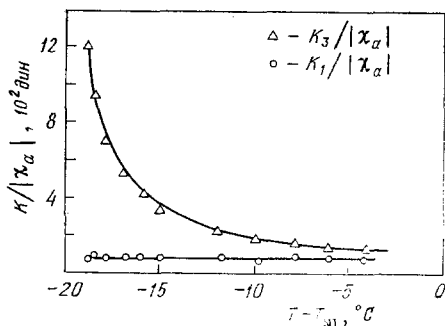


Рис. 23. Зависимость модулей Франка фазы N_D (7,57% хлорида дециламмония, 2,73% NH_4Cl , 89,70 молярных % H_2O) от температуры¹⁰⁰.

$\log v$ от $\log N$ при $N \sim 10^4$ (см. рис. 12) действительно связан с образованием клубкообразного состояния ЦМ в растворе.

Энергия слабо деформированного состояния ЦМ дается выражением ⁶⁸

$$f_d = \frac{a}{2} \int_a^L dl \left[\left(\frac{d\theta_1}{dl} \right)^2 + \left(\frac{d\theta_2}{dl} \right)^2 \right], \quad (53)$$

где $\theta_{1,2}$ — углы поворота оси ЦМ относительно невозмущенного состояния. Средний квадрат расстояния между концами ЦМ равен

$$\overline{R^2} = 2 \frac{a}{T} \left(\frac{LT}{a} - 1 + e^{-LT/a} \right). \quad (54)$$

При $L \ll L_c \equiv a/T$, $\overline{R^2} \approx L$, при $L \gg L_c$, $\overline{R^2} \approx 2LL_c$. Величина L_c и, следовательно, a определяются из рис. 12: $L_c \approx 1600 \text{ \AA}$. Если предположить, что расстояние между ЦМ в N_C составляет $r \approx 200 \text{ \AA}$, то константа упругости ЛН, связанная с изгибом ЦМ, составляет

$$K_d = \frac{a}{\pi r^2} = \frac{L_c T}{\pi r^2} \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ дин.} \quad (55)$$

Таким образом, при вычислении энергии упругих искажений необходимо, вообще говоря, учитывать возможность деформации ЦМ. Отметим, что аналогичная ситуация возникает для ЛЖК в растворах полимеров ¹⁰¹.

Помимо плавных искажений, при которых n (r) непрерывно изменяется от точки к точке, при наблюдении ЛН в поляризационный микроскоп наблюдаются сингулярные линии — ядра дисклинаций ⁶⁻⁸. Структура этих дефектов поля директора в ЛН такая же, как и в случае термотропных нематиков, т. е. возможны ядра с целыми и полупелыми индексами Франка. В двухосной фазе N_{bx} ³⁷ дисклинации с целым индексом Франка не наблюдались. Отметим, что топологические соображения указывают на возможность более сложной структуры линейных дефектов в N_{bx} , чем в одноосных нематических мезофазах ¹⁰², однако детальное экспериментальное исследование этого вопроса пока отсутствует.

е) Релаксационные процессы в лиотропных нематиках

Исследование динамических свойств ЛН в настоящее время только начинается. Из пяти коэффициентов вязкости, которые, как известно ⁶⁻⁸, входят в уравнения нематодинамики, имеются данные лишь о коэффициенте вращательной вязкости γ_1 , измеренном для растворов нескольких составов в ¹⁰³ (N_C) и ¹⁰⁰ (N_D).

В работе ¹⁰³ исследовался процесс переориентации директора во внешнем магнитном поле, описываемый уравнением ⁶

$$-\gamma_1 \dot{\theta} = \frac{1}{2} \chi_a H^2 \sin 2\theta, \quad (55)$$

где θ — угол между n и направлением поля H . Измерение угла θ как функции времени по данным ЯМР, выполненное в ¹⁰³, дало значения для N_C -фаз: $\chi_a/\gamma_1 = 5,89 \cdot 10^{-13} \text{ с} \cdot \text{см}^{-2}$ для $D_2O/KL/KCl$ (64, 56; 33, 22; 2, 21) и $\chi_a/\gamma_1 = 1,80 \cdot 10^{-12} \text{ с} \cdot \text{см}^{-2}$ для $D_2O/LaC_{10}/Na_2SO_4$ (55, 69; 39, 77; 4, 54), где в скобках указаны весовые значения соответствующих компонент. Из приведенных данных при $\chi_a \sim 10^{-8}$ получаем $\gamma_1 \sim 10^4$ пауз. Значение для γ_1 , полученное в ¹⁰⁰ в нематической фазе N_D -типа из исследования динамики перехода Фредерикса, существенно меньше: $\gamma_1 \sim 1$ пауз.

В ¹⁰⁴ обнаружено возникновение конвективной неустойчивости фазы N_C (40,5% NaC_{10} , 7,1% деканола, 52,4% воды) при наложении внешнего магнитного поля, перпендикулярного первоначальному направлению директора планарной текстуры (рис. 24). В результате в слое нематика возникают вихревые движения, размер вихрей в поле $H = 15$ кГс составляет около 80 мкм в направлении оси y и не зависит от толщины образца при $d > 100$ мкм. Расстояние между вихрями в плоскости x, z (см. рис. 24) равно толщине образца. Отметим, что аналогичная неустойчивость исследована для термотропных нематиков ¹⁰⁵.

В ¹⁰⁶ обнаружена сверхструктура в расположении ДМ для фазы N_D с периодом 10—20 мкм (по дифракции света гелий-неонового лазера). Одной из возможных причин ее возникновения, как и в ¹⁰⁴, может быть конвективная неустойчивость нематика в магнитном поле.

Уравнения гидродинамики для двухосных нематиков обсуждаются в работах ^{98, 107–109}.

В ЛЖК, возникающих в растворах АФ молекул, может оказаться важным релаксационный процесс (обычно несущественный для термотропных нематиков), связанный с перестройкой размеров мицелл к равновесным значениям, определяемым и величинами локальных концентраций компонентов системы. Время этого процесса может оказаться сравнимым с другими характерными временами релаксации, например со временем переориентации директора при наложении магнитного поля. По данным ЯМР, полученным на разбавленных мицеллярных растворах ^{5, 110}, время перестройки мицелл для амфифилов типа SDS по порядку величины составляет около 1 с при $C = C^*$ и быстро возрастает при добавлении амфифила в раствор. Поэтому даже в достаточно медленных процессах полное локальное равновесие всех степеней свободы может не достигаться. Указанный релаксационный процесс особенно важен при наличии в системе градиентов концентрации и температуры.

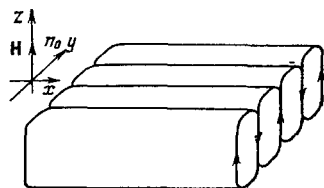


Рис. 24. Схематическое изображение конвективных течений, возникающих в нематике при наложении магнитного поля ¹⁰⁴.

5. ЛАМЕЛЛЯРНЫЕ ФАЗЫ

а) Термодинамика образования ламельлярных фаз в растворах

Феноменологически образование слоистой структуры ламеллярных фаз (см. рис. 6) можно рассматривать как возникновение волны плотности в пространственном распределении АФ молекул ^{6, 110}:

$$\rho(r) = \rho_0 + \rho_1 \cos q_0 z. \quad (56)$$

В этом выражении ρ_1 представляет собой модуль параметра порядка, отличного от нуля в смектической фазе. В лиотропных системах структурный переход в L_α -фазу может быть вызван как изменением температуры, так и состава раствора (см., например, рис. 3, 4, 7, 8, 14, 17). Из чисто симметричных соображений ^{6, 68} следует, что возникновение волны (56) может происходить в результате фазового перехода второго рода. Однако взаимодействие параметра порядка ρ_1 с другими степенями свободы, например с флуктуациями директора при переходе $N_D \rightleftharpoons L_\alpha$ ^{62, 112, 113}, приводит к переходу первого рода. На экспериментальных фазовых диаграммах область L_α фазы обычно отделена от изотропного раствора или ЛН двухфазной областью.

Данные рентгеновских измерений и ЯМР показывают ³⁶, что вблизи перехода в L_α -фазу размер мицелл в растворе I_D , N_D растет. Так, в нематике N_D вблизи границы с I_D диаметр ДМ составляет $D = 300 - 500 \text{ \AA}$, а при приближении к L_α -области достигает примерно 2000 \AA . При наблюдении в поляризационный микроскоп вблизи границы фаз $I_D - L_\alpha$ в изотропном растворе видны зародыши ламеллярной фазы — «батоннеты». Рост мицелл приводит к увеличению модуля Франка K_3 (см. рис. 23) ¹⁰⁰ и, вероятно, K_2 , как это имеет место в случае термотропных нематиков ^{6,7}.

Термодинамический потенциал неоднородного слабого раствора жестких анизотропных частиц имеет вид (ср. (26))

$$\Phi = N\mu_L + T \int d\mathbf{a} \int d^3r \rho(\mathbf{r}, \mathbf{a}) \ln \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{a})}{eN} + \\ + \frac{1}{2N} \int d^3r \int d^3r' \int d\mathbf{a} \int d\mathbf{a}' \rho(\mathbf{r}, \mathbf{a}) \rho(\mathbf{r}', \mathbf{a}') u(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{a}, \mathbf{a}'), \quad (57)$$

где $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{a})$ — концентрация частиц (см^{-3}), имеющих направлением выделенной оси единичный вектор \mathbf{a} , $u(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{a}, \mathbf{a}')$ — корреляционная функция однородного раствора. Выражение (57) соответствует предположению, обычно делаемому в теории кристаллизации типа Кирквуда — Монро ^{114,115}, что образование ламеллярной фазы происходит путем фазового перехода первого рода, близкого ко второму (скачок ρ_1 в точке перехода мал). При этом величина волнового вектора q_0 в (56) определяется из условия максимума фурье-компоненты корреляционной функции

$$u(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{a}') = \frac{1}{V} \int d^3r e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} u(\mathbf{r}, \mathbf{a}, \mathbf{a}').$$

Как и при рассмотрении перехода $I - N$, представим выражение для $u(\mathbf{r}, \mathbf{a}, \mathbf{a}')$ в виде разложения по $\cos(mq_0z)$ и $P_l(\mathbf{a}\mathbf{a}')$, причем ограничимся несколькими первыми членами ряда (ср. (27)):

$$u(\mathbf{r}, \mathbf{a}, \mathbf{a}') \approx u_0 + u_1 \cos q_0 z P_2(\mathbf{a}\mathbf{a}') + u_2 P_2(\mathbf{a}\mathbf{a}'); \quad (58)$$

$u_{0,1,2}$ являются функциями координат. Минимизируя (57) при заданном числе частиц, получим

$$\rho(z, \mathbf{a}) = A \exp \left[-\frac{1}{T} V(z, \mathbf{a}) \right], \quad A = \text{const}, \quad (59)$$

где самосогласованный потенциал, действующий на частицу в точке \mathbf{r} , с учетом (56, 58) имеет вид

$$V(z, \mathbf{a}) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{a}' \int d^3r' \rho(\mathbf{r}', \mathbf{a}') u(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{a}\mathbf{a}') \approx \\ \approx c [U_0 + U_2 s P_2(\mathbf{a}\mathbf{n}) + U_3 \sigma \cos q_0 z]. \quad (60)$$

Здесь s — параметр Цветкова:

$$s \equiv \langle P_2(\mathbf{a}\mathbf{n}) \rangle \quad (61)$$

σ — введенный Мак-Милланом параметр, описывающий возникновение волны плотности:

$$\sigma \equiv \langle P_2(\mathbf{a}\mathbf{n}) \cos q_0 z \rangle. \quad (62)$$

Выражения (59) — (62), полученные в работах ^{111,116}, при $U_{2,3} < 0$ описывают как переход нематик — смектик, так и переход нематик — изо-

тропный раствор. На рис. 25 изображена фазовая диаграмма раствора жестких анизотропных частиц в переменных $\tilde{\alpha}$, T , где ($\tilde{\alpha} \equiv U_3/U_2$), полученная в результате численного решения уравнений (59) — (62). Если предположить, что $\tilde{\alpha}$ растет с увеличением размеров мицелл, что, по-видимому, справедливо вблизи тройной точки $I_D - N_D - L_\alpha$, когда расстояние между ЦМ одного порядка с их диаметром, то фазовая диаграмма раствора в переменных T , c_t качественно будет аналогична изображенной на рис. 25.

В термотропных ЖК величина q_0 определяется лишь длиной молекул $q_0 = 2\pi/l_0$ и практически не изменяется в области существования жидкокристаллических фаз^{6,7}. В ЛЖК в растворах АФ молекул период ламеллярной структуры может возрастать при добавлении в систему воды от нескольких ангстрем до нескольких десятков и сотен ангстрем в зависимости от типа АФ вещества. Необходимо поэтому более подробно обсудить силы взаимодействия между мицеллами, которыми определяется период ламеллярной структуры.

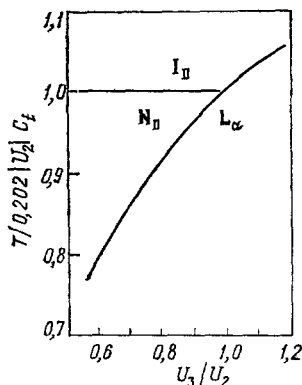


Рис. 25. Участок фазовой диаграммы раствора вблизи тройной точки $I_D - N_D - L_\alpha$.

б) Взаимодействия мицелл в растворах

Экспериментально можно различить вклады следующих взаимодействий между ламеллами в растворах: ван-дер-ваальсово притяжение АФ слоев ($F_{ВДВ}$), отталкивание двойных электрических слоев пластин ($F_{ДС}$) и специфическое взаимодействие, связанное с искажением структуры растворителя в зазоре между ламеллами ($F_{СР}$). Полная сила отталкивания АФ пластин на 1 см^2 площади дается суммой

$$F = F_{ВДВ} + F_{ДС} + F_{СР}. \quad (63)$$

Ван-дер-ваальсовы и электростатические силы экспериментально и теоретически исследуются в течение длительного времени, в частности в связи с вопросом устойчивости гидрофобных коллоидов^{117, 118} (см. более поздний обзор в¹¹⁹). Общий метод вычисления $F_{ВДВ}$, первоначально предложенный Лифшицем¹²⁰, впоследствии был применен к телам различной формы¹²¹⁻¹²²; в случае толстых пластин, находящихся на расстоянии d_w друг от друга, получается выражение

$$F_{ВДВ}' = -\frac{A}{6\pi d_w^3}, \quad (64)$$

где A — постоянная Гамакера, зависящая от диэлектрических постоянных вещества АФ слоев и растворителя (по порядку величины $A \sim 10^{-13}$ эрг). Величина электростатического отталкивания двойных слоев численно равна осмотическому давлению ионов в плоскости, равноотстоящей от поверхности пластин^{123, 117}:

$$F_{ДС} = nT. \quad (65)$$

Распределение потенциала в зазоре определяется из уравнения Пуассона

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi en}{\epsilon} e^{-e\psi/T} \quad (66)$$

с граничным условием ¹²⁴

$$n \int_0^{d_w/2} dx e^{-e\psi/T} = \frac{\alpha_i}{s_0}, \quad (67)$$

из которых определяется величина осмотического давления (65). В (66), (67) ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя, s_0 — удельная площадь на полярную головку амфифила, α_i — их степень ионизации. Существенную роль может играть зависимость α_i от состояния растворителя в зазоре ^{125, 126}.

Решение (66, 67) имеет вид ¹²⁴

$$\psi = \frac{T}{e} \ln \cos^2 kx, \quad k = \sqrt{\frac{2\pi n e^2}{\epsilon T}}. \quad (68)$$

Величина n определяется из соотношения

$$\frac{kd}{2} \operatorname{tg} \frac{kd}{2} = \alpha_i \frac{\pi e^2 d}{\epsilon T s_0} \quad (69)$$

с учетом выражения для k (68).

Существование последнего слагаемого в (63) было обнаружено Парседжаном и др. в экспериментах по набуханию ламеллярных фаз лецитина в водном растворе декстрана (полимера), клубки которого диаметром около 40 Å не проникают в зазор между ламеллами, и поэтому их наличие сказывается только на осмотическом давлении раствора ^{127, 128, 124}. Измеряя осмотическое давление раствора полимера, которое уравнивает силу отталкивания слоев (63), можно найти зависимость $F_{\text{ср}}$ от величины зазора. Согласно ^{127, 128, 124} эту зависимость можно аппроксимировать выражением

$$F_{\text{ср}} = F_0 e^{-d_w/a}, \quad F_0 = 1,0 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2, \\ a = 1,93 \text{ Å}. \quad (70)$$

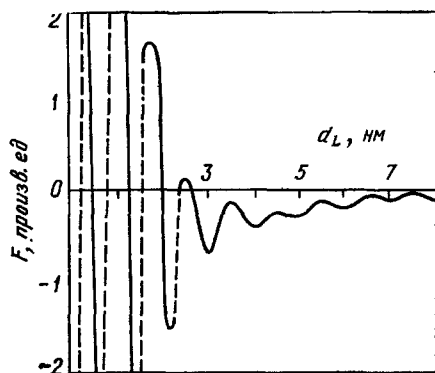


Рис. 26. Зависимость силы взаимодействия двух пластинок слюды в жидкости $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ от величины зазора d_L .

работах Израелашвили и др. ¹²⁹⁻¹³². В ¹³⁰ показано, что при изменении зазора сила взаимодействия между пластинами испытывает осцилляции с периодом, примерно равным диаметру молекулы растворителя (рис. 26). Обзор исследований, связанных с измерением $F_{\text{ср}}$, можно найти в ¹³².

Отметим, что качественное различие результатов работ ¹²⁷ и ¹²⁹, по-видимому, не случайно, а связано с различием ориентирующего влияния на растворитель кристаллических алюмосиликатных поверхностей слюды и аморфных АФ пластин: в последнем случае осцилляции давления «замазываются» вследствие трансляционного и вращательного движения АФ молекул в бислое.

В ^{133, 134} обсуждается роль дальнедействующих сил в биологических системах.

Были предприняты попытки теоретического анализа «сольватационных» сил с помощью расчетов на ЭВМ методом Монте-Карло ¹³⁵. В ^{136–139} величина $F_{\text{ср}}$ получалась из анализа и последующего численного счета уравнения для корреляционной функции неоднородной жидкости ¹⁴⁰. В результате расчетов получена осциллирующая зависимость силы взаимодействия двух поверхностей, промежутков между которыми заполнен жидкостью, в целом аналогичная рис. 26. Следует, однако, заметить, что число осцилляций в этих работах (обычно 2—3) заметно меньше, чем наблюдается на эксперименте (7—10). Возможно, это связано с тем, что в условиях ^{130–131} проявляются некоторые предпереходные эффекты (рост радиуса корреляции растворителя), связанные с близостью точки кристаллизации жидкости ($(T - T_c)/T_c \sim 0,4$). Феноменологическая теория, в рамках которой можно учесть это явление, была предложена Марчеллей и др. ¹⁴² в связи с экспериментами Парседжана и др. (см. ¹²⁸). В ¹⁴² предположено, что взаимодействие молекул растворителя с полярными головками АФ молекул ламелл вызывает возникновение некоторого упорядочения его структуры, которое можно описать параметром порядка η . При температуре выше точки фазового перехода жидкость — кристалл, рассматриваемого как переход первого рода, близкий ко второму, разложение Ландау для свободной энергии на 1 см² площади пластин имеет вид

$$F = F_0 = \int_{-d_w/2}^{d_w/2} dx \left[\tilde{c} \left(\frac{d}{dx} \eta \right)^2 + \tilde{a} \eta^2 + \dots \right]. \quad (71)$$

Ориентирующее действие пластин в этой модели задается граничными условиями

$$\eta \left(x = \frac{d_w}{2} \right) = -\eta \left(x = -\frac{d_w}{2} \right) = \eta_0. \quad (72)$$

Минимизируя (71) с учетом (72), получаем

$$\eta(x) = \eta_0 \frac{\text{sh}(x/\xi_0)}{\text{sh}(d_w/2\xi_0)}, \quad F_{\text{ср}} = \frac{\tilde{a} \eta_0^2}{\text{sh}^2(d_w/2\xi_0)}, \quad \xi_0^2 \equiv \frac{\tilde{c}}{\tilde{a}}. \quad (73)$$

Из этого выражения следует, что вблизи T_c , когда коэффициент \tilde{a} мал, радиус действия сольватационных сил может сильно возрасти. В ¹⁴² параметр η интерпретируется в рамках теории молекулярного поля, являющейся обобщением модели структуры воды Попла ¹⁴³, как величина, пропорциональная избыточной электрической поляризации жидкости в зазоре *).

К числу внутренних недостатков модели ^{141, 142} следует отнести невозможность объяснения осциллирующей зависимости давления от толщины зазора и, что более существенно, отсутствие перехода от гидрофильной к гидрофобной поверхности пластин. Действительно, знак «сольватационных» сил взаимодействия между гидрофобными поверхностями в воде, в отличие от гидрофильных, соответствует притяжению (литературу и обсуждение см., например, в ¹⁴⁴), в то время как выражение для $F_{\text{ср}}$ (75) при $\tilde{a} > 0$, т. е. при $T > T_c$, всегда положительно **). Это несоответствие можно устранить, если в явном виде учесть эффект втягивания воды в область полярных головок ¹²⁸. Запишем выражение для свободной энергии

*) Аналогичная интерпретация параметра порядка использована при расчете сольватационных сил в ²⁰².

**) Непосредственно сила притяжения гидрофобных поверхностей в полярном растворителе недавно измерена в ²⁰³.

растворителя при $T \gtrsim T_c$ в виде

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \tilde{\rho}(\mathbf{r}) K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tilde{\rho}(\mathbf{r}') + \int d^3r \varphi(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}), \quad (74)$$

в котором $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ представляет собой флуктуацию плотности жидкости, $\varphi(\mathbf{r})$ — избыточный потенциал, в котором находятся молекулы воды в зазоре между пластинами. Минимизируя (74), получим уравнения

$$\begin{aligned} \int d^3r' K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tilde{\rho}(\mathbf{r}') &= -\varphi(\mathbf{r}), \\ \tilde{\rho}(\mathbf{r}) &= - \int d^3r' K^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (75)$$

Из выражения для $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ удобно выделить в явном виде корреляционную функцию однородной жидкости $-v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, после чего уравнение для $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ примет вид

$$- \int d^3r' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tilde{\rho}(\mathbf{r}') + \frac{T}{\rho_0} \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tilde{\rho}(\mathbf{r}') = \varphi(\mathbf{r}). \quad (75a)$$

В этом выражении последнее слагаемое в левой части отлично от нуля лишь в области полярных головок АФ молекул. Выразим свободную энергию жидкости (74) через собственные значения и собственные функции оператора K :

$$F = F_0 - \frac{1}{2} \sum_n \frac{(\varphi | \psi_n)^2}{\lambda_n}, \quad (76)$$

$$- \int d^3r' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_n(\mathbf{r}') + \frac{T}{\rho_0} \psi_n(\mathbf{r}) + \int d^3r' \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_n(\mathbf{r}') = \frac{\lambda_n}{\rho_0} \psi_n.$$

Вблизи точки кристаллизации жидкости корреляционная функция $v(q)$ имеет резкий максимум при $|q_x| = |q_y| = |q_z| = q_0$, где $2\pi/q_0$ — период кристаллической решетки растворителя при $T \lesssim T_c$. Подставляя в (76) ψ_n в виде

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \psi_n(x) \cos(q_0 y) \cos(q_0 z),$$

получим для $\psi_n(x)$ уравнение

$$-\xi_0^2 \left(\frac{d}{dx} - q_0 \right)^2 \psi_n(x) + \int dx' u(x, x') \psi_n(x') = \frac{\lambda_n - T + T_c}{T_c} \psi_n, \quad (77)$$

где использованы соотношения

$$T - \rho_0 v(q) |_{q_y=q_z=q_0} \approx T_c \left[\frac{T - T_c}{T_c} + \xi_0^2 (q_0 - q_x)^2 \right],$$

$$u(x, x') = \frac{\rho_0}{T_c} \int dy \int dz \int dy' \int dz' \cos q_0 y \cos q_0 z \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cos q_0 y' \cos q_0 z'.$$

Интегральный член в (77) отрицателен вблизи гидрофильных поверхностей АФ пластин, что соответствует эффекту втягивания воды в область полярных головок амфифилов, поэтому уравнение (77) может иметь решения, локализованные вблизи ламелл (аналог дискретных уровней в квантовой механике, например в потенциале Морса⁸⁹). Эту часть плотности жидкости естественно интерпретировать как «связанную» воду, являющуюся источником сигнала ЯМР¹⁻³ ЛЖК (см. п. в) гл. (4). Если последнее слагаемое в (77) достаточно велико по абсолютной величине, то возможно обращение низшего собственного значения λ_0 оператора K в нуль, что соответствует точке кристаллизации «связанной» воды.

Рассмотрим случай, когда (77) имеет лишь один дискретный уровень с $\lambda_0 > 0$. Собственная функция $\psi_0(x)$ на больших расстояниях от АФ пластины имеет асимптотическое поведение

$$\psi_0(x) = \psi_0 \cos(q_0 x) \exp\left(-\frac{x}{\xi_0} \sqrt{\frac{T - T_c - \lambda_0}{T_c}}\right). \quad (78)$$

Поправка к собственному значению λ_0 , связанная с наличием второй поверхности, расположенной на расстоянии d_w от первой, равна

$$\begin{aligned} \lambda_0(d_w) - \lambda_0(\infty) &\approx 2T_c \langle \psi_0(x) | u(x, x') | \psi_0(d_w - x) \rangle \approx \\ &\approx 2T_c \psi_0 \int dx \int dx' \psi_0(x) u(x, x') \cos q_0(d_w - x) \times \\ &\times \exp\left(-\frac{d_w - x}{\xi_0} \sqrt{\frac{T - T_c - \lambda_0}{T_c}}\right). \end{aligned} \quad (79)$$

Подставляя (79) в (76) и дифференцируя по d_w , получаем выражение для «сольватационной» составляющей силы

$$\begin{aligned} F_{\text{CP}} = -\frac{\partial}{\partial d_w} \left\{ \frac{\psi_0^2}{\lambda_0^2} \langle \psi_0 | \Phi \rangle^2 \exp\left(-\frac{2d_w}{\xi_0} \sqrt{\frac{T - T_c - \lambda_0}{T_c}}\right) \times \right. \\ \times \int dx \int dx' u(x, x') \cos q_0(x - d_w) \cos q_0(x' - d_w) \times \\ \left. \times \exp\left(\frac{x + x'}{\xi_0} \sqrt{\frac{T - T_c - \lambda_0}{T_c}}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (80)$$

которое при условии $\int dx \int dx' u(x, x') \psi_0(x) \cos q_0(d_w - x) < 0$ отвечает отталкиванию между двумя гидрофильными поверхностями.

в) Закономерности набухания ламеллярных фаз. Гели

При добавлении воды в ламеллярную фазу ЛЖК экспериментально различаются два предельных случая набухания¹⁴⁵:

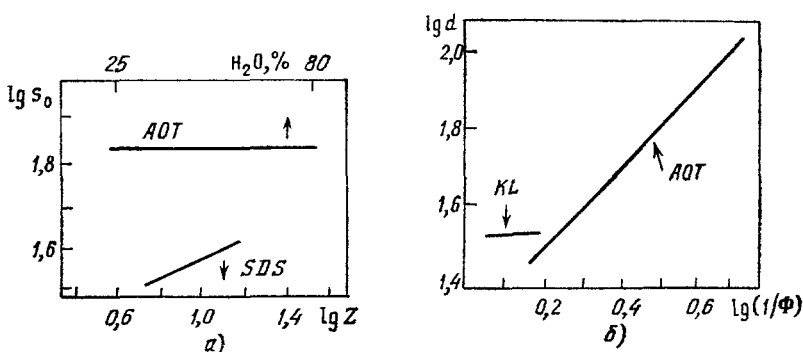


Рис. 27. Зависимость площади на полярную головку амфифила от содержания воды в образце (а) (Z — число молей воды на моль SDS) и периода ламеллярной структуры (б) L_α -фазы от объемной доли АФ вещества Φ ^{1, 146}.

1) Весь добавленный растворитель проникает в пространство между полярными головками АФ молекул, что приводит к увеличению удельной площади s_0 амфифила. Период ламеллярной структуры при этом остается примерно постоянным (рис. 27, а).

2) Происходит увеличение d , пропорциональное количеству добавленной воды, при постоянной удельной площади на полярную головку (рис. 27, б).

Возможны также промежуточные типы набухания лиотропных смектиков, а также изменение типа набухания при изменении состава раствора (например, при добавлении косурфактанта).

Поведение первого типа наблюдается для таких АФ веществ, как мыла (натриевые, калиевые и другие соли жирных кислот), SDS и т. д.^{1,146}. Для ЛЖК в растворах этих веществ существует предельное количество воды, отвечающее толщине водного зазора между ламеллами 15—20 Å,

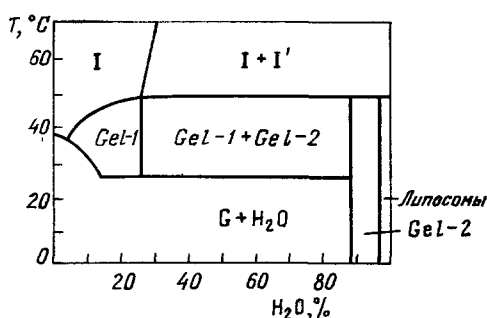


Рис. 28. Фазовая диаграмма системы тетрадециламин/вода²⁷.

которое может быть втянуто в область полярных головок АФ молекул. При превышении этого значения L_α -фаза переходит в изотропный раствор I_D или в нематик N_D . При добавлении воды удельная площадь на полярную головку изменяется в пределах от 25—30 до 40 Å² (при этом происходит уменьшение толщины ламеллы и увеличение водного зазора таким образом, что полный период ламеллярной структуры ЛЖК остается постоянным).

Ограниченным набуханием обладают также фазы «гелей», возникающие в растворах таких амфифилов, как моноглицериды (рис. 28). При понижении температуры гель переходит в кристаллическое состояние; при этом образец может быть как безводным, так и содержать некоторое количество воды²⁷.

По второму типу набухают вещества типа АОТ, монопальмитина и др.¹. Удельная площадь, приходящаяся на одну молекулу АОТ в бислое, при 20° С составляет $s_0 = 68$ Å² и практически не изменяется при изменении содержания воды в образце от 25 до 80% (см. рис. 28).

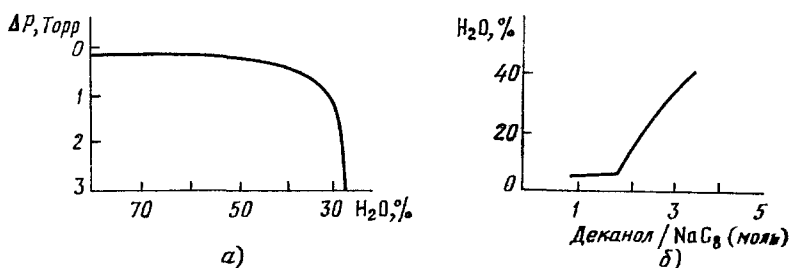


Рис. 29. Зависимость осмотического давления раствора каприлат натрия/деканол/вода от содержания воды (а) и зависимость предельного содержания растворителя в L-фазе от числа молей деканола на моль каприлата натрия (б)¹.

Качественно характер набухания не зависит от длины жирного хвоста в гомологическом ряду данного вещества, а определяется лишь видом полярной головки АФ молекулы. Добавлением в двухкомпонентную систему, набухающую по типу 1, третьего вещества (обычно амфифильного)¹¹ можно получить ламеллярную фазу, набухающую неограниченно. При этом необходимыми условиями такого перехода являются: а) появление

прослойки «несвязанной» воды и (б) ослабление связи катионов Na^+ , K^+ и т. д. с остатками жирных кислот¹. Первое из указанных условий проверяется измерением давления паров воды в зависимости, например, от содержания спирта в системе (рис. 29, а). При концентрации деканола, отвечающей переходу к неограниченному набуханию L_α -фазы (рис. 29, б), давление паров быстро приближается к значению, соответствующему чистому растворителю. Второе условие может быть проверено измерением ширины линии ЯМР соответствующих катионов^{1,147}. Этим же методом может быть обнаружено ослабление связи молекулы воды с поверхностью ламелл в момент перехода к неограниченному набуханию^{1,148}.

Переход к неограниченному набуханию может быть вызван также добавлением в систему небольшого количества легко ионизирующегося амфифила, например мыла (рис. 30)²⁷.

Простая модель, описывающая закономерности набухания ламеллярных фаз ЛЖК, предложена в¹²⁵. Запишем осмотическое давление ионов (65) в виде

$$nT = \frac{\alpha_i NT}{d_w}, \quad (84)$$

где N — плотность ионов на пластинах, α_i — степень диссоциации. В качестве простейшего предположения о зависимости $\alpha_i(d_w)$ рассмотрим модель, в которой α_i линейно падает с ростом среднего (по водному промежутку) от параметра порядка:

$$\alpha_i = \alpha_0 - c_1 \bar{\psi}_0, \quad \bar{\psi}_0 = \frac{1}{d_w} \int_{-d_w/2}^{d_w/2} dx \psi_0(x), \quad (82)$$

где (ср. (78))

$$\psi_0(x) \approx \psi_0 \frac{\text{ch}(x/\xi)}{\text{ch}(d_w/2\xi)}, \quad \xi = \xi_0 \left(\frac{T - T_c - \lambda_0}{T_c} \right)^{-1/2}. \quad (83)$$

Подставляя (83) в (82), получим

$$\alpha = \alpha_1 + c_1 \left[1 - \left(\frac{2\xi}{d_w} \right) \text{th} \left(\frac{d_w}{2\xi} \right) \right]. \quad (84)$$

В рассматриваемой модели $\psi_0(x)$ (83) описывает упорядочение свободной воды (вне области полярных головок АФ слоя), возникающее вследствие взаимодействия растворителя с поверхностью мицелл. Подставляя (84), (81), (70), (65), (64) в (63), получим уравнение, связывающее равновесное значение толщины водного промежутка d_w с осмотическим давлением внешнего раствора (или давлением насыщенного пара) p' :

$$\frac{NT}{d_w} \left[\alpha_0 + c_1 \left(1 - \frac{2\xi}{d_w} \text{th} \frac{d_w}{2\xi} \right) \right] + F_0 e^{-d_w/\xi} - \frac{A}{6\pi d_w^3} = p'. \quad (85)$$

Эта зависимость схематически изображена на рис. 31. «Полочки» на этой кривой проведены в соответствии с правилом площадей Максвелла. Неоднозначность зависимости $d_w(p')$ (85) при малых d_w связана с зависимостью степени ионизации полярных головок от параметра порядка в водном

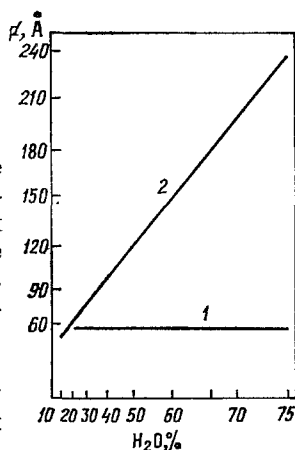


Рис. 30. Ограниченное набухание моноглицеридного геля при $\text{pH} = 7$ (1), неограниченное набухание геля при добавлении 1/60 части стеарата натрия (2)²⁷.

зазоре (84). При понижении осмотического давления при значений $p' = p'_1$ происходит фазовый переход между «квазикристаллическим» и «жидкокристаллическим» состоянием. Учет осцилляций давления $F_{\text{ср}}$ (рис. 26) приводит к возможности существования при $p' = p'_1$ нескольких «квазикристаллических» фаз, отличающихся содержанием воды^{125,126}. При добавлении воды, т. е. при $p' < p'_1$ могут встретиться два случая. Если первое слагаемое в (85) достаточно мало ($N < N_c$), то при $p' = p'_2$ происходит фазовый переход, в результате которого образуется мезофаза с большим содержанием воды, например I_D или N_D *) (изображено пунктиром на рис. 31). При больших N ($N > N_c$) набухание будет непрерывным

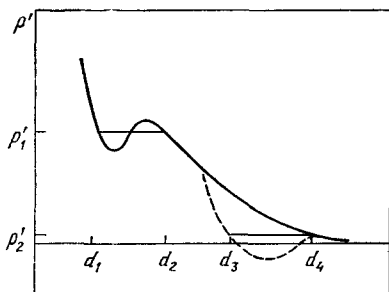


Рис. 31. Теоретическая кривая зависимости осмотического давления воды в L-фазе от периода ламеллярной структуры.

вплоть до больших значений величины водного зазора d_w . Значение параметра $N = N_c$ имеет смысл, аналогичный критической температуре жидкость — пар.

Изменение величины N может быть достигнуто добавлением ионного амфифила¹²⁷ либо спирта, который ослабляет величину связи катионов с бислоем¹. Таким образом, изложенная модель качественно объясняет многие закономерности набухания ЛЖК, обнаруженные экспериментально.

Затвердевание парафиновых цепей при образовании гелей обычно сопровождается уменьшением толщины ламелл и соответственно увеличением удельной площади на полярную головку^{24,149}. Это

превращение, широко исследованное, в частности, на фосфолипидных мембранах в избытке воды (везикулах), представляет собой коллективное явление типа фазового перехода, что проявляется в скачкообразном изменении термодинамических функций системы^{24,150,151}. Данные ЯМР показывают¹⁵², что вблизи точки гелеобразования происходит кооперативный наклон осей молекул в ламелле. На температуру перехода существенно влияет изменение pH раствора, добавление неорганических солей и др.^{153,154}. Дальнейшую литературу по этому вопросу см. в^{97,155-159}.

г) Структурные дефекты. Просачивание

При приготовлении образцов в них возникают разного рода нарушения идеальной упаковки ламелл — дефекты. Часть дефектов может быть убрана воздействием на образец сдвиговых напряжений, магнитного поля и др., оставшиеся требуют для своего устранения перемещения макроскопических количеств вещества и поэтому в обычных условиях могут существовать практически неограниченное время. Состояние образца с неустраняемыми дефектами является метастабильным. Существует глубокая связь между характерными неустраняемыми дефектами, возникающими в той или иной жидкокристаллической фазе, и топологической структурой области изменения соответствующего параметра порядка (в случае одноосного нематика, например, эта область представляет собой сферу единичного радиуса с эквивалентными диаметрально противоположными точками — проективную плоскость)^{102,160-162}, поэтому изучение структуры

*) Согласно Экваллу¹, в этой точке может возникать ламеллярная мезофаза типа «В», близкая по свойствам и положению на фазовой диаграмме к нематической фазе типа N_D .

дефектов образца, например, с помощью оптического или электронного микроскопа¹⁶³, является удобным способом различения ЖК фаз. Для ЛЖК сравнение текстур различных мезофаз проведено в^{164,165} (см. также 1, 4^{163,166}).

В случае L-фаз период ламеллярной структуры определяется условиями минимума термодинамического потенциала, поэтому наименьшую энергию будут иметь деформации структуры, при которых величина водного промежутка постоянна и равна своему равновесному значению (за исключением некоторых особых линий). Этому условию удовлетворяют

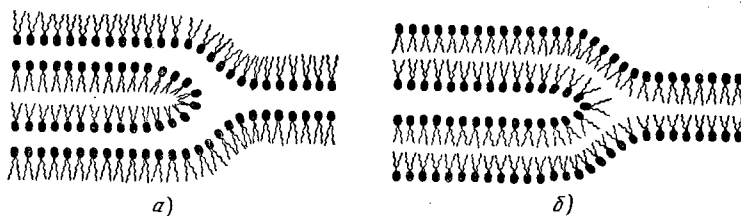


Рис. 32. Два типа краевых дислокаций в лиотропных смектиках¹⁶⁹.

краевые дислокации и различные конфокальные домены¹⁶³, простейшими из которых являются миелиновые фигуры¹⁶⁷. Энергия искажений, связанная с образованием последних, обсуждается в¹⁶⁶ в рамках модели Хельфриха¹⁶⁸.

Наличие краевых дислокаций в L-фазах, которых в лиотропных смектиках может быть по крайней мере два типа (рис. 32), приводит к образованию так называемых «террас Гранжана»⁶, наблюдаемых в оптический и электронный микроскоп¹⁶³. Методика прямого наблюдения дислокаций в L-фазах предложена в¹⁶⁹.

Искажения ламеллярной структуры могут возникать в точке гелеобразования $L_{\alpha} \rightleftharpoons L_{\beta}$. Действительно, наклон молекул в L_{β}' -фазе приводит к уменьшению толщины и, следовательно, к увеличению площади ламелл. Поскольку время соответствующего релаксационного процесса велико, то можно ожидать возникновения волнообразной деформации типа Хельфриха — Юро, наблюдаемой в термотропных смектиках⁶. В лиотропных системах такие искажения действительно обнаружены при исследовании картин дифракции рентгеновских лучей и данных электронной микроскопии^{22,151,164}. В работе¹⁷¹ предложен механизм возникновения двумерной неоднородной структуры фосфолипидных слоев, вызванного кооперативным наклоном молекул в ламеллах. В результате образуется двумерная моноклиная решетка с двумя различными периодами, что находится в соответствии с данными^{22,151}. В работе¹⁷² рассмотрена простая модель возникновения волнообразной модуляции, являющаяся обобщением подхода Марчелли и Радича¹⁴¹ (см. п. 6) гл. 5). Аналогичное превращение может происходить в липосомах (пузырьках типа изображенного на рис. 2, е, но с многослойной стенкой). При этом первоначально сферический агрегат принимает форму правильного многогранника — додекаэдра или икосаэдра¹⁷¹. Отметим, что липосомы в форме додекаэдра наблюдались экспериментально¹⁷⁰.

Структура дефектов в ламеллярных фазах АФ молекул существенно зависит от содержания воды в образцах. Так, при 24% воды в L-фазе лецитина наблюдается резкое изменение текстуры образца¹⁶³. В этой же точке резко изменяется коэффициент диффузии ионов^{173,174}. Одной из возможных причин такого поведения может быть зависимость размеров ДМ,

образующих ламеллярную фазу, от концентрации АФ вещества и ионов в растворе (см. главы 3, 4).

Исследование неравновесных свойств ЛЖК только начинается ¹⁷⁴. Мы остановимся лишь на измерении так называемого коэффициента просачивания смектика λ_p в L -фазе ¹⁶⁹. Понятие «просачивание» введено Хельфрихом ¹⁷⁵ для описания переноса вещества смектических и холестерических ЖК, при котором положение слоев и спиралей в пространстве остается неизменным. По определению ⁶ λ_p представляет собой кинетический коэффициент, связывающий макроскопический поток вещества с деформацией слоистой структуры:

$$\dot{u} - v_z = \lambda_p \left(C \frac{\partial \theta}{\partial z} + B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right), \quad \dot{\theta} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0; \quad (86)$$

здесь \dot{u} — скорость смещения слоев в направлении нормали, выбранной за ось z , v_z — компонента макроскопической скорости, θ — объемное сжатие среды, B , C — модули упругости, подробнее см. ⁶. Коэффициент λ_p определяет декремент затухания волнообразных возмущений в L -фазе с волновым вектором, параллельным оси z . При $\theta = 0$ из (86) получаем

$$\frac{1}{\tau} = \lambda_p B q^2. \quad (87)$$

В ¹⁶⁹ изучался релаксационный процесс «закалки» дислокаций в системе лецитин — вода, который включает слияние дислокационных петель в одном и том же зазоре между ламеллами, а также проникновение «лишних» ламелл сквозь бесконечно протяженные бислои. Если предположить, что именно последний процесс определяет длительность релаксации свежеприготовленного образца в состоянии с регулярной системой краевых дислокаций с периодом d/ϕ , то, полагая в (87) $q \approx \pi/d$, $\tau = 10^6$ с и воспользовавшись для модуля упругости значением $B = 2 \cdot 10^{10}$ эрг/см³ ¹⁷⁶, получим $\lambda_p = 10^{-30}$ см²/пуаз ($T = 37^\circ \text{C}$). Характерное время просачивания, по-видимому, определяется процессом обмена АФ молекул между ламеллами в случае дислокации, изображенной на рис. 32, а, и процессом «флип-флоп» (обмен молекулами между двумя слоями одной ламеллы) в случае дислокации рис. 32, б.

6. ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ МЕЗОФАЗЫ. ПРИЛОЖЕНИЯ К БИОЛОГИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

а) Гексагональные и связанные с ними фазы

При увеличении концентрации раствора, содержащего ЦМ, т. е. I_c или N_c , последний обычно переходит в состояние, в котором центры тяжести мицелл упакованы в двумерную кристаллическую решетку, а длинные оси мицелл ориентированы перпендикулярно плоскости упорядочения.

Наиболее часто среди ЛЖК с двумерной периодичностью встречаются так называемые гексагональные фазы H_1 и H_2 (см. рис. 3, 4, 7, 8 и др.). ЛЖК типа H_1 образованы ЦМ кругового сечения, упакованными в двумерную гексагональную решетку (рис. 5, а). Наличие периодичности в пространственном расположении мицелл приводит к появлению четких брэгговских рефлексов на картинах дифракции рентгеновских лучей, что является одним из основных признаков фаз рассматриваемого типа. В оптическом диапазоне H_1 является прозрачной и двулучепреломляющей. Вязкость фаз типа H_1 больше, чем кубических ЛЖК, и меньше, чем ламеллярных: $\eta \sim 20\text{—}45$ пуаз *) ¹.

*) Имеется в виду значение η , усредненное по направлениям.

Объемная доля амфифила в растворе, при которой происходит образование гексагональных фаз, является убывающей функцией отношения осей ЦМ, качественно аналогичной изображенной на рис. 18. Фазовый переход $I_C - H_1$ происходит при достижении параметром анизотропии мицелл L/D некоторого критического значения, что соответствует теориям Флори или Майера — Заупе (см. гл. 4). Более детальную картину поведения вблизи тройной точки $I_C - N_C - H_1$ может, по-видимому, дать обобщение модели Мак-Миллана¹¹⁶ на случай возникновения двумерного упорядочения в плоскости, перпендикулярной направлению длинных осей ЦМ.

Критическое значение отношения L/D для ЦМ существенно зависит от степени гидратации полярных головок АФ молекул: фаза H_1 в растворе бромиды цетилтриметиламмония возникает при значениях объемной доли амфифила $\varphi_N \approx 25\%$ и $L/D \sim 58$, в то время как мицеллы хлорида цетилтриметиламмония остаются практически сферическими вплоть до точки перехода при $\varphi_N \sim 40\%$ ^{1,177}. Малая деформация сферических мицелл наблюдается также в растворах некоторых неионных амфифилов. В¹⁷⁸ обсуждается модель структуры гексагональной фазы, в которой анизотропные агрегаты представляют собой цепочки из нескольких сферических мицелл.

При увеличении содержания растворителя в образце период гексагональной решетки H_1 возрастает, причем в области большого содержания воды расстояние между цилиндрами увеличивается приблизительно пропорционально квадратному корню из концентрации растворителя, что соответствует набуханию ЛЖК без изменения структуры ЦМ. В этой области параметров в образце, помимо воды, связанной на гидрофильных поверхностях мицелл, имеется некоторое количество «свободной» воды.

Величина удельной площади на полярную головку АФ молекулы на поверхности ЦМ в H_1 -фазе меньше, чем аналогичная величина для сферических мицелл; и больше, чем в случае ламелл. На рис. 33 приведены зависимости s от содержания воды в образце^{1,146}. Отметим, что точки, соответствующие АФ молекулам с одинаковыми полярными группами, ложатся на одну прямую вне зависимости от длины углеводородного хвоста. Это обстоятельство находится в соответствии с тем фактом, уже упоминавшимся в предыдущей главе, что характер набухания ЛЖК определяется главным образом структурой полярных головок АФ молекул.

Гексагональные фазы с обращенными мицеллами H_2 в двухкомпонентных растворах обычно возникают в тех случаях, когда в составе амфифила имеется несколько жирных хвостов: например, две углеводородные цепи в случае АОТ (см. рис. 3) или четыре цепи в случае кардиолипина¹⁷⁹. Хотя мезофазы типа H_2 в настоящее время исследованы еще недостаточно подробно, однако общие закономерности набухания рассматриваемых ЛЖК в целом соответствуют изложенной выше картине. Именно, период кристаллической структуры и удельная площадь на полярную головку амфифила падают при увеличении концентрации амфифила в системе¹. Величина площади s в H_2 меньше, чем в ламellarной фазе; например, для АОТ $s = 50-60 \text{ \AA}^2$, в то время как в L_α -фазе $s = 86 \text{ \AA}^2$. Переход

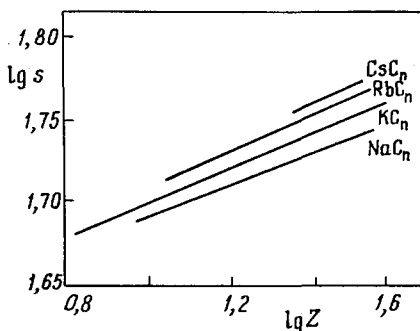


Рис. 33. Зависимость удельной площади на полярную головку мыла в фазе H_1 от содержания воды (Z — число молей воды на моль мыла)¹⁴⁶.

$L_\alpha \rightarrow H_2$ может быть вызван добавлением в систему ионов, легко связывающихся на полярных головках амфифила и уменьшающих степень их гидратации. В случае кардиолипина такими ионами являются двухвалентные катионы кальция¹⁷⁹.

Гексагональные фазы с обращенными мицеллами могут возникать также в трехкомпонентных растворах, содержащих, кроме воды и амфифила, также определенное количество косурфактанта, например деканола¹.

В настоящее время не ясен важный вопрос о структуре фаз, находящихся в равновесии с H_1 со стороны больших концентраций амфифила. По-видимому, в случае некоторых неионных амфифилов¹⁷⁸ такой фазой могла бы быть кубическая, образованная слабо деформированными сферическими мицеллами, упакованными в гранецентрированную решетку. Для ионных АФ веществ типа мыл более вероятна структура, изображенная на рис. 9, б²⁹, либо близкая к ней биконтинуальная модель Скривена³⁰.

б) Х о л е с т е р и к и

Спиральное закручивание директора, возникающее в растворах жестких хиральных частиц, в настоящее время наиболее полно исследовано для синтетических полипептидов типа ПБГ^{11,180}. Растворам АФ молекул, обладающих холестерической сверхструктурой, посвящено лишь несколько работ.

В лиотропной системе холестерическую мезофазу можно получить, либо растворяя в нематике хиральные молекулы³⁹, либо используя нерацемическую смесь лево- и правовращающих АФ молекул⁴⁰. По числу нематических мезофаз в принципе возможно существование трех типов холестериков: N_C^* , N_D^* , N_{Bx}^* , первые два из которых получены экспериментально в растворах определенного состава^{34,36,39-41}.

В случае холестериков типа N_C^* величина оптического вращения может быть, по-видимому, вычислена в модели, развитой в¹⁸¹ для растворов полимеров типа ПБГ (обзор других теорий возникновения холестерического упорядочения в жидких кристаллах см. в¹⁸²). В этой модели причиной спирального закручивания директора являются дальнедействующие ван-дер-ваальсовы силы, величина которых, как известно¹²⁰⁻¹²², выражается через диэлектрические проницаемости растворителя и растворенного вещества. Добавленные в мицеллярный раствор хиральные молекулы сольбилизируются в углеводородных ядрах мицелл, при этом теряется симметрия их восприимчивостей относительно зеркальных отражений и, вероятно, искажается форма ЦМ. В рамках модели¹⁸¹ растворы, содержащие ЦМ, не имеющие указанного элемента симметрии, и спиралевидные молекулы типа ПБГ отличаются лишь количественными характеристиками.

Экспериментально искажения структуры ЦМ, вызванные добавлением в систему хиральных молекул, не исследованы. Текстуры мезофаз N_C^* аналогичны текстурам растворов ПБГ³⁹. В работе⁴⁰ показано, что холестерическая спираль образца типа N_C^* может быть раскручена во внешнем магнитном поле.

Структура холестериков типа N_D^* , по-видимому, наиболее близка к хиральным смектикам, возникающим в термотропных системах⁶. В этом случае наиболее вероятной причиной спирального закручивания поля директора (нормалей к ДМ) представляется возникновение винтообразного искажения ДМ, вызванное добавлением хиральных молекул. В отличие от термотропных смектиков в N_D^* такая деформация разрешена вследствие конечных размеров ДМ.

Подобно тому как изменение состава раствора может приводить к структурному превращению $N_C \rightleftharpoons N_D$ (см. гл. 4), добавление в мезофазу типа N_C^* определенного количества косурфактанта вызывает образование ЛЖК типа N_D^* ³⁴.

Данные о возникновении спиральной структуры в других типах ЛЖК, например в ламеллярных или гексагональных фазах, в настоящее время отсутствуют.

в) Трехкомпонентные системы
вода — амфифил — масло. Микроэмульсии

При добавлении в мицеллярный раствор небольшого количества гидрофобного вещества — масла — молекулы последнего располагаются в углеводородных ядрах мицелл — солюбилизируются. Исследованию этого процесса, имеющего важное значение в различных приложениях, посвящена обширная литература, обзор которой можно найти в ¹⁸³. Мы обсудим лишь результаты некоторых экспериментальных работ, связанных с явлением обращения микроэмульсий, подробно исследованным Шиной, Фрибергом и др. ^{93, 184–188}.

При солюбилизации масла радиус мицелл возрастает, достигая в некоторых случаях нескольких сотен ангстрем ¹⁶⁷. Мицеллярные растворы в этом случае, следуя Мак-Бэну, называют микроэмульсиями. Способность мицелл набухать в масле обычно ограничена, и при достижении некоторой критической концентрации последнее отслаивается в виде отдельной фазы. Радиус мицелл, отвечающих этому значению концентрации, можно оценить из модели, аналогичной рассмотренной в п. в) гл. 3. Именно, представим мицеллу в виде сферической капельки масла, поверхность которой покрыта монослоем амфифила. Площадь поверхности раздела вода — амфифил, приходящаяся на одну полярную головку $s_{w/s}$, определяется из условия минимума свободной энергии взаимодействия амфифила с водой, а удельная площадь АФ молекулы $s_{o/s}$ на поверхности раздела амфифил — масло минимизирует энергию взаимодействия сурфактанта с маслом. Величины $s_{w/s}$ и $s_{o/s}$ зависят от температуры и состава раствора, и их отношение характеризует так называемый гидрофильно-липофильный баланс данного АФ вещества. Поскольку в общем случае $s_{w/s} \neq s_{o/s}$, то поверхность мицеллы должна иметь конечный радиус кривизны. Считая, что размеры полярной и неполярной частей молекулы примерно равны, что справедливо для ряда неионных амфифилов типа $C_{12}E_6$, получим предельное значение радиуса мицеллы

$$R \approx \frac{\sqrt{s_{o/s}} + \sqrt{s_{w/s}}}{\sqrt{s_{w/s}} - \sqrt{s_{o/s}}} l_o, \quad (88)$$

где l_o — полная длина АФ молекулы. Величина $\sqrt{s_{w/s}} - \sqrt{s_{o/s}}$ зависит от температуры и состава раствора, и при некоторых значениях параметров может изменить знак. При этом меняет знак кривизна поверхности мицеллы, т. е. происходит превращение эмульсии типа о/в → в/о («масло в воде» — «вода в масле»). В работах Шины и др. ^{184–186} обращение эмульсии происходило при некоторой критической температуре, называемой температурой инверсии фаз ($T_{иф}$). Вблизи этой температуры мутность раствора резко возрастает, и может наблюдаться явление типа критической опалесценции ^{189, 190}. В узком интервале температур (вблизи $T_{иф}$) наблюдалось возникновение жидкокристаллических фаз, одна из которых (анизотропная) относится к ламеллярному типу с чередующимися слоями масла, амфифила и воды, а вторая является оптически изотропной.

Обсуждение условий возникновения этих фаз и их структурных моделей см. в ¹⁸⁷.

В первых работах Шиномы и др. использовались неионные АФ вещества с полиоксиэтиленовыми полярными головками, взаимодействие которых с водой обладает рядом специфических особенностей, обусловленных строением полярных групп. Однако в более поздних работах, в работах

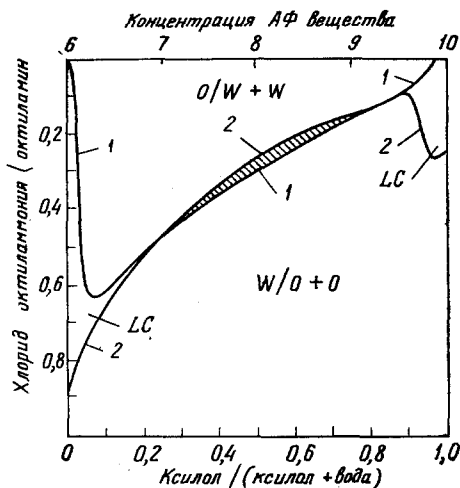


Рис. 34. Фазовая диаграмма раствора хлорид октиламмония/октиламин/вода/ксилол ¹⁸⁸.

Заштрихована трехфазная область.

Шиномы, Фриберга и др. обращение эмульсий было обнаружено в растворах других амфифилов ^{93, 188}, например в системе $C_8NH_3Cl/C_8NH_2/H_2O$ /ксилол (рис. 34). В работе ¹⁸⁸ сообщается также, что поведение раствора, аналогичное рис. 34, наблюдалось при добавлении в систему SDS/вода спирта и соли. Эти факты устанавливают связь между свойствами ионных и неионных веществ.

г) Жидкие кристаллы в биологии

Как уже упоминалось во Введении, интерес к жидкокристаллическим структурам, возникающим в растворах АФ молекул, связан главным образом с биологическими приложениями. Уже довольно давно было замечено, что молекулярная организация многих внутриклеточных органелл и тканей живых организмов близка к структуре жидких кристаллов — смектиков, холестериков и др. ^{2, 4, 191}. Более того, самый термин — «жидкие кристаллы» — был введен в связи с исследованиями оптических свойств эфира холестерина — вещества биологического происхождения.

В последнее время интенсивно исследуются процессы самосборки различных биологических структур ¹⁹²; при этом использование термина «самосборка» отражает тот фундаментальный факт, что ряд надмолекулярных агрегатов в живых клетках не требует для поддержания своего существования затраты энергии, а возникают самопроизвольно в растворах подходящего состава (при определенной температуре) подобно мицеллам в растворах АФ молекул (см. гл. 3). С этой точки зрения образование ДМ-ламелл в растворе представляет собой модель самосборки липидной мембраны, играющей важнейшую роль в функционировании организма ^{193, 194}. Исследование физико-химических свойств искусственных мембран и, в частности, их взаимодействие с белками ¹⁹⁵, которые в живых организмах катализируют биохимические реакции, играет важное значение в изучении жизнедеятельности клеток. Ряд органелл клеток организова-

ны по типу ламеллярных фаз ЛЖК. К ним относятся, в частности, хлоропласты, митохондрии и др.

Как уже указывалось в п. а) гл. 4 ЛЖК нематического типа могут возникать в растворах стержнеобразных частиц биологического происхождения — ВТМ, ДНК и др. В работах Булигана исследована укладка ДНК в хромосомах и показано, что последняя представляет собой, по существу, капельку холестерического жидкого кристалла, причем процесс расщепления хромосомы при делении клетки связан с движением винтовых дислокаций¹⁹¹.

Важное направление исследований составляет изучение возникновения жидких кристаллов в организме человека в результате некоторых заболеваний — атеросклероза, желчнокаменной болезни и др.^{4,196,197}. Возникновение атеросклероза может быть, например, интерпретировано как следствие нарушения обмена веществ, в результате которого концентрация холестерина в клеточных мембранах кровеносных сосудов достигает значения, при котором начинает отслаиваться жидкокристаллическая фаза. Аналогичное объяснение находит выпадение камней при желчнокаменной болезни¹⁹⁶.

В работе¹⁹⁸ обсуждается возможная связь жидкокристаллического состояния клеточных мембран и, в частности, фазовых переходов в них, изменяющих форму клетки, с возникновением раковых заболеваний.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существование многообразных жидкокристаллических структур в растворах амфифильных молекул, описанных выше, в конечном счете связано с наличием в составе АФ молекул двух сильно отличающихся по свойствам частей — гидрофильной и липофильной. Желая подчеркнуть это свойство, АФ молекулы называют также дифильными. В принципе можно получить вещества, молекулы которых содержат большее число разнородных участков, например блок-сополимеры с тремя и более блоками в цепи. В растворах блок-сополимеров также может наблюдаться возникновение жидкокристаллических фаз — кубических, гексагональных и ламеллярных¹⁹⁹. Предельный случай этого класса веществ представляют сополимеры, каждое звено которых имеет определенную степень растворимости в воде и масле — белки. В живых организмах белки построены из двадцати «канонических» аминокислот, последовательность которых в цепи задана генетически. Свойства аминокислот изменяются от крайне гидрофильных до гидрофобных, включая промежуточные случаи. Поэтому белок, помещенный в водный раствор, образует конфигурацию, обеспечивающую минимальный контакт гидрофобных аминокислот с водой, причем перестановка или замещение даже одной аминокислоты может привести к изменению этой конфигурации или, как говорят, третичной структуры белка и изменению его каталитических свойств. Исследование этих и других свойств белков в растворах представляет собой исключительную по сложности и важности для биологии задачу, решение которой необходимо для понимания и управления процессами жизнедеятельности живых организмов.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E k w a l l P. — Adv. Liquid Cryst., 1975, v. 1, p. 1.
2. Lyotropic Liquid Crystals and the Structure of Biomembrans/Ed. by S. Friberg. Adv. Chem. Ser., 1976, p. 152.
3. T i d d y T. J. — Phys. Rept., 58, 1980, v. 58, p. 1.

4. Браун Г., Уолкен Дж. Жидкие кристаллы и биологические структуры.— М.: Мир, 1982.
5. Wennerström H., Lindman B.— *Phys. Rept.*, 1979, v. 52, p. 1.
6. Де Жен П. Физика жидких кристаллов.— М.: Мир, 1977.
7. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы.— М.: Мир, 1980.
8. Де Жё В. Физические свойства жидкокристаллических веществ.— М.: Мир, 1982.
9. Chapman D.— *Proc. Chem. Soc. London*, 1958, p. 784.
10. Luzzati V., Mustacchi, Skoulios A., Husson F.— *Acta Cryst.*, 1960, v. 13, p. 660.
11. Miller W. G.— *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1978, v. 29, p. 519.
12. Де Жен П. Идеи скэйлинга в физике полимеров.— М.: Мир, 1982.
13. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. А. Блюмштейна.— М.: Мир, 1981.
14. Чистяков Н. Г., Чайковский В. М. *Mol. Cryst.— Liquid Cryst.*, 1969, v. 7, p. 269.
15. De Vries A.— *Ibid.*, 1970, v. 10, p. 219.
16. Corkill J. M., Goodman J. F.— *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 1969, v. 2, p. 297.
17. Corti M., Degiorgio V.— *Phys. Rev. Lett.*, 1980, v. 45, p. 1045.
18. Roger J., Winsor P. A.— *J. Colloid and Interface Sci.*, 1969, v. 30, p. 247.
19. Madelmont C., Perron P.— *Bull. Soc. Chim. France*, 1974, p. 425.
20. Lutton E. S.— *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1965, v. 42, p. 1068.
21. Harusawa F., Nakamura S., Mitsui T.— *Colloid and Polymer Sci.*, 1974, v. 252, p. 613.
22. Tardieu A., Luzzati V., Reman F. C.— *J. Mol. Biol.*, 1973, v. 75, p. 711.
23. Ranck J. L., Mateu L., Sadler D. M., Tardieu M., Gulik-Krzywicki T., Luzzati V.— *Ibid.*, 1974, v. 85, p. 249.
24. Vincent J. M., Skoulios A. E.— *Acta Crystallogr.*, 1966, v. 20, p. 432, 441, 447.
25. Larsson K.— *Zs. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, [N. S.], 1967, Bd. 58, S. 173.
26. Krogg N., Larsson K.— *Chem. Phys. Lipids*, 1968, v. 2, p. 129.
27. Larsson K., Lundström I.— *Цит. в ² сб.*— P. 43.
28. Balmbra R. R., Clunie J. S., Goodman J. F.— *Nature*, 1969, v. 222, p. 1159.
29. Luzzati V., Gulick-Crzywicki T., Tardieu A.— *Nature*, 1968, v. 218, p. 1031.
30. Scriven L. E.— *Nature*, 1976, v. 263, p. 123.
31. Lawson K. D., Flault T. J.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 5489.
32. Long R. C. Jr.— *J. Magn. Res.*, 1973, v. 12, p. 216.
33. Charvolin J., Hendrikx Y.— In: *Liquid Crystals One- and Two Dimensional Order: Proc. Conference. Garmish-Partenkirchen.*— Berlin, 1980.— P. 265.
34. Yu. L. J., Saupe A.— *J. Am. Chem. Soc.*— 1980, v. 102, p. 4879.
35. Radley K., Reeves L. W.— *Can. J. Chem.*, 1975, v. 53, p. 2998.
36. Forrest B. J., Reeves L. W.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 1641.
37. Yu L. J., Saupe A.— *Phys. Rev. Lett.*, 1980, v. 45, p. 1000.
38. Forrest B. J., Reeves L. W.— *Mol. Cryst.— Liquid Cryst.*, 1980, v. 58, p. 233.
39. Radley K., Saupe A.— *Mol. Phys.*, 1978, v. 35, p. 1405.
40. Forrest B. J., Reeves L. W., Vist M. R., Rodger C., Marcondes Helene M. E.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 690.
41. Acimis M., Reeves L. W.— *Can. J. Chem.*, 1980, v. 58, p. 1533.
42. Luzzati V.— In: *Biological Membranes*/Ed. by D. Chapman.— Lnd.; N.Y.: Academic Press, 1968.— P. 71.
43. Winsor P. A.— In: *Liquid Crystals and Plastic Crystals*/Ed. G. W. Gray, P. A. Winsor.— Chichester, Ellis Horwood, 1974.— V. 1, p. 199.
44. Kunieda H., Shinoda K.— *J. Phys. Chem.*, 1978, v. 82, p. 1710.
45. Tanford C.— *Hydrophobic Effect.*— N.Y.: Wiley, 1973.
46. Israelachvili J. N., Mitchell D. J., Ninham B. W.— *J. Chem. Soc. Faraday II*, 1976, v. 72, p. 1525.
47. Stillinger F. H., Ben-Naim A.— *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 74, p. 2510.
48. Yang C. N., Lee T. D.— *Phys. Rev.*, 1952, v. 87, p. 404, 410.
49. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров.— М.: Химия, 1965.
50. Волькенштейн М. В. Молекулярная биофизика.— М.: Наука, 1975.
51. Kushner L. M., Hubbard W. D., Parker R. A.— *J. Nat. Bur. Stand.* 1957, v. 59, p. 113.

52. Mazer N. A., Benedek G. B., Carey M. C.— J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 1075.
53. Young C. Y., Missel P. J., Mazer N. A., Benedek G. B., Carey M. C.— Ibid., 1978, v. 82, p. 1375.
54. Hayashi S., Ikeda S.— Ibid., 1980, v. 84, p. 744.
55. Emerson M. F., Holtzer A.— Ibid., 1967, v. 71, p. 1898.
56. Ozeki S., Ikeda S.— J. Colloid and Interface Sci., 1980, v. 77, p. 219.
57. Ikeda S., Ozeki S., Tsunoda M.— Ibid., 1980, v. 73, p. 27.
58. Веденов А. А., Дыхне А. М., Франк-Каменецкий М. Д.— УФН, 1971, т. 105, с. 479.
59. Tiddy G. J. T., Staples E. J.— J. Chem. Soc. Faraday I, 1978, v. 74, p. 2530.
60. Kim J.-S., Kim C. K., Song P.-S., Lee L. M.— J. Colloid and Interface Sci., 1981, v. 80, p. 294.
61. Левченко Е. Б.— Биофизика, 1983, т. 26, с. 1302.
62. Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах.— М.: Наука, 1981.
63. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Гостехиздат, 1957.
64. Freiser M. J.— Phys. Rev. Lett., 1970, v. 24, p. 1041.
65. Alben P.— Ibid., 1973, v. 30, p. 778.
66. Shih C.-S., Alben R.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3055.
67. Straley J. P.— Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 10, p. 1881.
68. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.
69. Israelachvili J. N., Mitchell D. J., Ninham B. W.— Biochim. and Biophys. Acta, 1977, v. 470, p. 185.
70. Mitchell D. J., Ninham B. W.— J. Chem. Soc. Faraday II, 1981, v. 77, p. 601.
71. Wennerström H.— J. Colloid and Interface Sci., 1979, v. 68, p. 589.
72. Balmбра R. R., Clunie J. S., Corkill J. M., Goodman J. F.— Trans. Farad. Soc., 1962, v. 58, p. 1661.
73. Clunie J. S., Corkill J. M., Goodman J. F., Symons P. C., Tate J. R.— Ibid., 1967, v. 63, p. 2839.
74. Herrman K. W., Brushmiller J. G., Courchene W. L.— J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 2909.
75. Shinoda K.— J. Colloid and Interface Sci., 1970, v. 34, p. 278.
76. Stigter D.— J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1323.
77. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления.— М.: Мир, 1973.
78. Onsager L.— Ann. N.Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, p. 627.
79. Flory P. J.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1956, v. 234, p. 60.
80. Flory P. J.— Ibid., p. 73.
81. Meier W., Saure A.— Naturforsch., 1958, Bd. 13a, S. 564.
82. Meier W., Saure A.— Ibid., 1959, Bd. 14a, S. 882.
83. Meier W., Saure A.— Ibid., 1960, Bd. 15a, S. 287.
84. Цветков В. Н.— Acta Physicochim. USSR, 1942, v. 16, p. 132.
85. Amaral L. Q., Pimental C. A., Tavares M. R., Vanin J. A.— J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 2940.
86. Абрагам А. Ядерный магнетизм.— М.: ИЛ, 1963.
87. Lyotropic Liquid Crystals, NMR: Basic Principles and Progress/Eds. P. Diehl, E. Fluck, S. Kosfeld.— Berlin: Springer-Verlag, 1975.
88. Lindblom G., Persson N.-O., Arvidson G.— Цит. в² сб.— P. 121.
89. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
90. Saure A.— Zs. Naturforsch., 1964, Bd. 19a, S. 161.
91. Fujiwara F. Y., Reeves L. W.— J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 653.
92. Robinson C., Ward J. C., Beevers R. B.— Disc. Farad. Soc., 1958, v. 25, p. 29.
93. Ahmad S. I., Shinoda K., Friberg S.— J. Colloid and Interface Sci., 1974, v. 47, p. 32.
94. Mazer N. A., Kwasnik R. F., Carey M. C., Benedek G. B.— In: Micellization, Solubilisation and Microemulsions/Ed. by K. L. Mittal, N.Y.: Plenum Press, 1977.— P. 383.
95. Porter K. R., Tucker J. B.— Sci. Am., April 1981, v. 244, p. 40.
96. Fendler J. H.— J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 1485.
97. Ивков В. Г., Берестовский Г. Н. Динамическая структура липидного бислоя.— М.: Наука, 1981.
98. Saure A.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 5118.

99. Фредерикс В. К., Репьева А.—ЖРФХО. Часть физ., 1927, т. 59, с. 183.
100. Haven T., Armitage D., Saure A.—J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 352.
101. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н.—Цит. в ¹³ сб.—С. 57.
102. Toulouse G.—J. de Phys.-Lett., 1977, t. 38, p. L-67.
103. Fujiwara F. Y., Reeves L. W.—Can. J. Chem., 1978, v. 56, p. 2178.
104. Charvolin J., Hendrikx Y.—J. de Phys.—Lett., 1980, t. 41, p. 597.
105. Guyon E., Meyer R., Salan J.—Mol. Cryst.—Liquid Cryst., 1979, v. 54, p. 261.
106. Isolani P. C., Reeves L. W., Vanin J. A.—Can. J. Chem., 1979, v. 57, p. 1108.
107. Liu M.—Phys. Rev. Ser. A, 1981, v. 24, p. 2720.
108. Brand H., Pleiner H.—Ibid., p. 2777.
109. Jacobsen E. A., Swift J.—Ibid., 1982, v. 25, p. 995.
110. Anianson E. A. G., Wall S. N., Almgren M., Hoffman H. et al.—J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 905.
111. McMillan W. L.—Phys. Rev. Ser. A, 1972, v. 6, p. 936.
112. Halperin B. I., Lubensky T. C., Ma Sh. K.—Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 292.
113. Halperin B. I., Lubensky T. C.—Sol. State Comm., 1974, v. 14, p. 997.
114. Kirkwood J. C., Монрое Е.—J. Chem. Phys., 1940, v. 8, p. 623.
115. Браут Р. Фазовые переходы.—М.: Мир, 1967.
116. McMillan W. L.—Phys. Rev. Ser. A, 1971, v. 4, p. 1238.
117. Дерягин Б. В., Ландау Л. Д.—ЖЭТФ, 1941, т. 11, с. 802.
118. Verwey E. J. W., Overbeek J. Th. G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids.—N.Y.: Elsevier, 1948.
119. Адамсон А. Физическая химия поверхностей.—М.: Мир, 1979.
120. Лифшиц Е. М.—ЖЭТФ, 1955, т. 29, с. 94.
121. Langbein D. Theory of Van der Waals Attraction.—Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1974.
122. Гинзбург В. Л., Бараш Ю. С.—УФН, 1975, т. 116, с. 5.
123. Langmuir I.—J. Chem. Phys., 1938, v. 6, p. 873.
124. Cowley A. C., Fuller N. L., Rand R. P., Parsegian V. A.—Biochem., 1978, v. 17, p. 3163.
125. Веденов А. А., Третьякова Л. И.—Письма в ЖЭТФ, 1982, т. 34, с. 271.
126. Левченко Е. Б.—ЖЭТФ, 1983, т. 85, с. 1995.
127. Le Neveu D. M., Rand R. P., Parsegian V. A., Gingell D.—Nature, 1976, v. 259, p. 60.
128. Le Neveu D. M., Rand R. P., Parsegian V. A., Gingell D.—Biophys. J., 1977, v. 18, p. 209.
129. Israelachvili J. N., Adams G. E.—J. Chem. Soc. Faraday I, 1978, v. 74, p. 975.
130. Horn R. G., Israelachvili J. N.—Chem. Phys. Lett., 1980, v. 71, p. 192.
131. Horn R. G., Israelachvili J. N., Perez E.—J. de Phys., 1981, t. 42, p. 39.
132. Israelachvili J. N.—Phil. Mag. Ser. A, 1981, v. 43, p. 753.
133. Parsegian V. A.—Ann. Rev. Biophys. and Bioenerg., 1973, v. 2, p. 221.
134. Parsegian V. A., Gindell D.—J. Adhes., 1973, v. 4, p. 283.
135. Van Megen W. J., Snook I. K.—J. Chem. Soc. Faraday II, 1975, v. 75, p. 1095; J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 2907; 1981, v. 74, p. 1409.
136. Grimsom M. J., Richmond P.—J. Chem. Soc. Faraday II., 1980, v. 76, p. 1478.
137. Grimsom M. J., Rickayzen G., Richmond P.—Mol. Phys., 1980, v. 39, p. 61.
138. Grimsom M. J.—Chem. Phys. Lett., 1982, v. 86, p. 38.
139. Grimsom M. J., Rickayzen G.—Ibid., p. 71.
140. Evans R.—Adv. Phys., 1979, v. 28, p. 143.
141. Marčelja S., Radič N.—Chem. Phys. Lett., 1976, v. 42, p. 129.
142. Marčelja S., Mitchell D. J., Ninham B. W., Sculley M. J.—J. Chem. Soc. Faraday II, 1977, v. 73, p. 630.
143. Pople J. A.—Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1951, v. 205, p. 163.
144. Pashley R. M.—J. Colloid and Interface Sci., 1981, v. 80, p. 153.
145. Marsden S. S., McBain J. W.—J. Colloid Chem., 1948, v. 52, p. 110.
146. Gallot B., Skoulios A. E.—Kolloid Zs., 1968, Bd. 208, S. 37.
147. Lindman B., Ekwall P.—Mol. Cryst., 1968, v. 5, p. 79.

148. Tiddy G. J. T.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1972, v. 68, p. 379.
149. Skoulios A.— Adv. Colloid and Interface Sci., 1967, v. 1, p. 79.
150. Janiak J. F., Small D. M., Shipley G. G.— Biochemistry, 1976, v. 15, p. 4575.
151. Nagle J. F., Wilkinson D. A.— Biophys. J., 1978, v. 23, p. 159.
152. Vaz N. A. P., Doane W.— Phys. Lett. Ser. A, 1980, v. 77, p. 325.
153. Träuble H., Eibl H.— Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1974, v. 71, p. 214.
154. Verkley A. J., De Kuiff B., Verregaert P. H. J. Th., Tocanne J. F., Van Deenen L. L. M.— Biochim. and Biophys. Acta, 1974, v. 339, p. 432.
155. Copeland B. R., Andersen H. C.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 2536.
156. Pink D. A., Georgallas A., Zuckermann M. J.— Zs. Phys. Ser. B, 1980, Bd. 40, S. 103.
157. Hiroyuki M., Masahiko H.— Intern. J. Quant. Chem., 1980, v. 18, p. 1511.
158. Jahning F.— Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1981, v. 63, p. 157.
159. London E., Feigensohn G. W.— Biochim. and Biophys. Acta, 1981, v. 649, p. 89.
160. Четчин В. Р.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 1463.
161. Toulouse G., Kleman M.— J. de Phys. Lettr. 1976, t. 37, p. L-149.
162. Воловик Г. Е., Минеев В. П.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 2256.
163. Kleman M., Colliex C., Veyssie M.— Цит. в ² сб.— P. 71.
164. Rosevear F. B.— J. Am. Oil Chem. Soc., 1954, v. 31, p. 628.
165. Rosevear F. B.— J. Soc. Cosm. Chem., 1968, v. 19, p. 581.
166. Saure A.— J. Colloid and Interface Sci., 1977, v. 58, p. 549.
167. Stoeckenius W., Schulman J. H., Prince L. M.— Kolloid Zs., 1960, Bd. 169, S. 170.
168. Helfrich W.— Zs. Naturforsch., 1978, Bd. 33a, S. 305.
169. Chan W. K., Webb W. W.— Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 603.
170. Pinto da Silva P.— J. Microsc. (Paris), 1971, v. 12, p. 185.
171. Chan W. K., Webb W. W.— Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 39.
172. Cevc G. et al.— Chem. Phys. Lett., 1981, v. 83, p. 209.
173. Lange Y., Bobo C. C.— J. Gen. Physiol., 1974, v. 63, p. 690.
174. Miller C. A.— Цит. в ² сб.— P. 85.
175. Helfrich W.— Phys. Rev. Lett., 1969, v. 23, p. 372.
176. Le Pesant J. P., Powers L., Pershan P. S.— Proc. Nat. Acad. Sci., 1978, v. 75, p. 1792.
177. Lutton E. S.— J. Am. Oil Chem. Soc., 1965, v. 42, p. 1068.
178. Clunie J. S. et al.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1965, v. 285, p. 520.
179. Rand R. P., Gupta S. S.— Biochim. and Biophys. Acta, 1972, v. 255, p. 484.
180. Самульски Э.— Цит. в ¹³ сб.— С. 182.
181. Samulski T. V., Samulski E. T.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 824.
182. Чилая Г. С., Лиценский Л. Н.— УФН, 1981, т. 134, с. 279.
183. Mittal K. E. (ed.)— Цит. в ⁹⁴ сб.— V. 1, 2.
184. Shinoda K.— J. Colloid and Interface Sci., 1967, v. 24, p. 4.
185. Shinoda K., Saito H.— Ibid., 1968, v. 26, p. 70.
186. Shinoda K., Kunieda H.— Ibid., 1973, v. 42, p. 381.
187. Friberg S., Rydhag L., Doi T.— Цит. в ² сб.— P. 28.
188. Shinoda K. et al.— J. Colloid and Interface Sci., 1981, v. 80, p. 304.
189. Huang J. S., Kim M. W.— Phys. Rev. Lett.— 1981, v. 47, p. 1462.
190. Dorshow R., et al.— Phys. Rev. Lett., 1981, v. 47, p. 1336.
191. Булиган И.— Цит. в ¹³ сб.— С. 276.
192. Поглазов Б. Ф. Самосборка биологических структур.— М.: Наука, 1972.
193. Бергельсон Л. Д. Биологические мембраны.— М.: Наука, 1975; Мембраны, молекулы, клетки.— М.: Наука, 1982.
194. Финен Дж., Колман Р., Мичелл Р. Мембраны и их функции в клетке.— М.: Мир, 1977.
195. Makino S.— Adv. Biophys., 1979, v. 12, p. 131.
196. Small D. M.— J. Colloid Interface Sci., 1977, v. 42, p. 581.
197. Минц Р. И., Кононенко Е. В.— Архив патологии, 1981, т. 7, с. 3; Итоги науки и техники. Сер. Биофизика, т. 13—М., ВИНТИ, 1982.
198. Ambrose A. J.— Цит. в ² сб.— P. 142.
199. Галло Б.— Цит. в ¹³ сб.— С. 206.
200. Forrest B. J., Reeves L. W.— Chem. Rev., 1981, v. 81, p. 1.
201. Forrest B. J., et al.— J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 3241.
202. Ruckenstein E., Schiby D.— Chem. Phys. Lett., 1983, v. 95, p. 435, 439.
203. Israelachvili J., Pashley P.— Nature, 1982, v. 300, p. 341.