

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКНОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ — 1991**МЯГКИЕ ВЕЩЕСТВА***П.-Ж. де Жен*

(Collège de France, Paris)

(Нобелевская лекция по физике. Стокгольм, 12 декабря 1991 г.
Текст Нобелевского комитета от 3 февраля 1992 г.)

Что мы называем мягким веществом? Американцы предпочитают говорить в этом случае о "сложных жидкостях", и действительно два главных свойства таких веществ — это сложность и гибкость.

1. *Сложность.* Упрощая, можно сказать, что исследования в современной биологии сместились от простых модельных систем (бактерии) к сложным многоклеточным организмам (растения, беспозвоночные, позвоночные...). Эта тенденция подобна тому, как бурное развитие атомной физики в первой половине нашего столетия привело, в частности, к появлению науки о мягких веществах — полимерах, сурфактантах, жидких кристаллах и системах коллоидальных частиц.

2. *Гибкость.* Это свойство мне хотелось бы пояснить на примере одного из самых первых опытов с полимерами, начатых индейцами бассейна Амазонки: собирая сок гевеи, они обмазывали этим соком ноги и давали ему подсохнуть. И так они научились делать *обувь*. С микроскопической точки зрения исходным здесь является множество независимых гибких полимерных цепей. Кислород воздуха создает небольшое число мостиков между этими цепями, и это приводит к резкому изменению: от жидкости мы переходим к сетевой структуре, сопротивляющейся приложенной силе, — это то, что мы сегодня называем *каучуком*. Замечательно в этом опыте то, что очень небольшое химическое воздействие приводит к резкому изменению механических свойств — это типично для мягких материалов.

Конечно, с помощью других полимерных систем можно строить более жесткие структуры. Важный пример — ферменты. Молекула фермента — это длинная цепочка аминокислот, сворачивающаяся в компактную глобулу (шарик). Некоторые из этих аминокислот играют критическую роль: они образуют "активный сайт", в котором осуществляется определенный вид катализа (или

распознавания других молекул). Интересен следующий вопрос (поставленный много лет назад Жаком Моно): пусть мы можем выбирать в каждом месте цепочки любую из двадцати аминокислот и пусть мы хотим построить рецептор — сайт, в котором активные единицы расположены в пространстве вполне определенным образом. Мы не можем непосредственно соединить эти активные единицы — они расположатся в пространстве неправильно. Так, в случае только двух активных единиц в сайте для создания их правильной ориентации между ними необходимо поместить вставку — цепочку аминокислот, достаточно длинную, чтобы позволить активным единицам на ее концах занять правильное положение в пространстве. Моно поставил вопрос: какова минимальная длина вставки?

Оказывается, можно дать довольно определенный ответ [1]. Магическое число равно $\sim 13-14$. Если число аминокислот во вставке меньше 14, вы обычно не можете получить нужную конформацию. Если же оно больше 14, вы можете получить ее многими способами. Предположения, сделанные при подсчете этого "магического числа", простые — мы учитываем эффект исключенного объема, но при этом не принимаем во внимание условие, необходимое для существования устойчивого фермента: его внутренняя часть должна быть построена в основном из гидрофобных единиц, а внешняя — из гидрофильных. Однако мне кажется, что учет этих требований изменит магическое число не больше чем на единицу. И действительно, длина вставок в простых глобулярных белках, например в миозине, близка к магическому числу.

Обратимся теперь к гибким полимерам в растворах и опишем кратко их необычные механические свойства. Прекрасный пример — опыт Эндрю Келлера и его соавторов с четырьмя валками [2], в котором разведенный раствор молекул-клубков подвергается деформации чисто продольного сдвига. Если траектория (в плоскости симметрии выходного канала) выбрана правильно, молекулы испытывают достаточно длительное силовое воздействие. При этом оказывается, что, если скорость сдвига $\dot{\gamma}$ превышает определенное пороговое значение $\dot{\gamma}_c$, наблюдается резкий переход, и среда становится двулучепреломляющей. Это то, что я когда-то назвал "переход клубок — отрезок" [3]. Когда напряжение начинает растягивать клубок, поток начинает сильнее воздействовать на него и растягивает еще больше и т.д., что и приводит к резкому переходу. Здесь мы встречаемся с еще одним замечательным свойством мягких материалов — удивительной связью между механическими и конформационными свойствами. В действительности, Келлер показал, что вскоре после перехода (при скоростях сдвига $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$) цепи рвутся примерно посередине — эффектный результат.

Другое интересное свойство разведенных растворов молекул-клубков — их способность уменьшать потери в турбулентных потоках. Сейчас это называют эффектом Томса. Но фактически это явление еще до Томса было обнаружено Каролом Мисельсом [4]. Мне очень приятно, что сегодня он присутствует здесь. М. Табор и я вместе попытались развить теорию подобия для клубка в развитом



Пьер-Жиль де Жен (род. в 1932 г.)
(из "Physics Today", December 1991, p. 17)

турбулентном потоке [5], однако наши друзья-механики думают, что она недостаточно реалистична — будущее покажет, кто прав.

Я много рассказывал о полимерах, и было бы логично рассказать и о коллоидах (как я люблю говорить, — о "сверхрасщепленном веществе"), но я только что делал доклад на эту тему на Нобелевском симпозиуме в Гётеборге и поэтому обойду этот вопрос, несмотря на его огромное практическое значение.

Позвольте перейти к *сурфактантам* — веществам, молекулы которых состоят из двух частей — гидрофильных полярных головок и гидрофобных алифатических хвостов. С сурфактантами замечательный опыт провел еще Бенджамин Франклин: он вылил на поверхность пруда в Клэфем-Коммон немного олеиновой кислоты — природного сурфактанта, образующего на поверхности раздела воздух—вода плотную пленку. Измерив объем олеиновой кислоты, необходимый для того, чтобы покрыть всю поверхность пруда, и зная его площадь, он определил толщину пленки — она оказалась около трех нанометров, если пользоваться современными единицами измерения. И сегодня, когда мы избалованы очень сложными игрушками (такими, как ядерные реакторы или источники синхротронного излучения), особенно приятно рассказывать студентам об опытах, подобных проведенному Франклином.

Сурфактанты мы используем, чтобы защищать водную поверхность и чтобы выдувать (любимое занятие детей) красивые мыльные пузыри. Большой

частью нашего нынешнего понимания поведения мыльных пузырей мы обязаны замечательной группе: Мисельс, Шинода и Франкель, написавшим книгу [6], посвященную этому вопросу. К сожалению, эту книгу сейчас очень трудно найти — надеюсь, ее переиздадут.

Много лет назад Франсуаза Брошар, Жан-Франсуа Лэнон и я заинтересовались системами *бислоев* [7], каждый из которых состоит из двух монослоев сурфактанта, своими головками обращенными к окружающей воде. Похожая (но более сложная) структура существует в красном кровяном шарике (эритроците). Уже издавна было известно, что эти клетки *мерцают*, если их наблюдать в микроскоп в условиях фазового контраста. Иногда говорили, что причина мерцания в нестабильности живой системы, существующей в неравновесных условиях. В конце концов выяснилось, что дело обстоит проще: важным свойством нерастворимых бислоев является тенденция к оптимизации площади при заданном количестве сурфактанта. Следовательно, энергия должна быть стационарной относительно вариаций площади — и тогда поверхностное натяжение обращается в нуль. Это значит, что флуктуации формы таких клеток, или "везикул", громадны: мерцания — это пример броуновского движения чрезвычайно гибкого объекта. Жан-Франсуа измерил пространственно-временные корреляции мерцания, а Франсуаза затем показала, что их можно понять на основе модели, в которой поверхностное натяжение равно нулю, а действуют лишь энергия кривизны поверхности и вязкие силы — еще один хороший пример мягкого вещества.

Это было, по существу, одной из исходных точек для многих исследований по бислоям сурфактантов (начало было положено В. Хельффрихом) и, с более формальной точки зрения, — исследований случайных поверхностей (особенно нужно отметить работы Д. Нельсона). Одно из наибольших успехов в этой области — открытие фазы губки в микроэмульсиях [8, 9]. Но вообще было удивительно узнать от теоретиков о том, что в самых утонченных описаниях элементарных частиц (в теории струн) и в описании мыльных пленок есть много общего!

Перейдем теперь в другой уголок нашего сада — к жидким кристаллам. Здесь прежде всего нужно упомянуть двух великих пионеров прошлого — Жоржа Фриделя, который первым понял, *что* такое жидкие кристаллы и каковы их основные типы, и Шарля Франка, который (вслед за Осееном, первым опубликовавшим ряд работ по этому вопросу) построил теорию упругости нематиков и описал ряд их топологических дефектов ("дисклинаций"). Я буду говорить только о смектиках. Наблюдая некоторые дефекты (конфокальные текстуры) в смектиках, Фридель смог доказать, что эти структуры должны быть системой жидких равноотстоящих деформируемых слоев [10]. Из наблюдений с характерным пространственным размером в сотни микронов он сумел сделать правильный вывод о структуре с характерным размером в десятки ангстремов — это удивительное достижение.

Обсуждая смектики, мы естественно приходим к еще одному свойству

сложных жидкостей: пользуясь ими, сегодня можно *создавать новые формы вещества*. Одним примером служит упоминавшаяся выше фаза губки. Другой яркий пример — это изобретение ферроэлектрических (сегнетоэлектрических) смектиков Р.Б. Мейером (в Орсэ, примерно 1975 г.). Он размышлял о возможности такого расположения винтовых (хиральных) молекул, которое автоматически давало бы некоторую фазу ("С-фазу") с ненулевым электрическим дипольным моментом. Через несколько месяцев наши химики в Орсэ получили нужную молекулу, и первый жидкий сегнетоэлектрик родился! [11]. Сейчас такие материалы могут оказаться очень полезными при создании дисплеев, поскольку они переключаются в 1000 раз быстрее, чем нематики в наручных часах на жидких кристаллах.

Еще один, гораздо менее важный, но забавный пример — это "ферросмектик", сконструированный М. Вейссие и П. Фабром. Здесь одним из исходных компонентов служит феррожидкость — взвесь очень маленьких магнитных частиц (феррожидкости, которые изобрел много лет назад Р. Розенсвейг, обладают удивительными свойствами). Был приготовлен многослойный сэндвич: бислой — феррожидкость — бислой — и т.д. Такая система, будучи помещена в магнитное поле \mathbf{H} , стремится ориентировать слои вдоль поля \mathbf{H} . Поэтому интересно наблюдать в поляризационный микроскоп такой сэндвич в "напряженной" ситуации, когда поле перпендикулярно слоям. При малых полях \mathbf{H} ничего не происходит, но выше небольшого по величине порогового поля H_c в этом поле начинают расти фигуры, похожие на цветы [12]. Мы трактуем это явление как двухступенчатый процесс: а) выше порога развивается химическая ондуляционная неустойчивость; б) затем появляется конфокальная текстура, характерный размер которой навязан ондуляционной неустойчивостью, но которая развивается и в меньших масштабах (это необходимо для правильного заполнения пространства). Такой "коллективный сэндвич" прекрасно детектирует довольно слабое магнитное поле (около 30 Гс).

Позвольте теперь рассказать еще об одном "существе" — о зернах Януса, впервые созданных К. Касагранде и М. Вейссие. У бога Януса было два лица; у зерен же имеются две стороны — неполярная и полярная. Некоторые свойства зерен — такие же, как у сурфактантов. Однако если мы рассмотрим пленки (например, на границе раздела воздух—вода), которые образуются этими зернами, мы обнаружим интересное отличие. Плотная пленка обычного сурфактанта совершенно не проницаема, а в плотной пленке из зерен Януса между зернами всегда имеются "поры", позволяющие проводить химический обмен между обеими ее сторонами — "кожа может дышать". Это свойство, возможно, будет интересно для практики.

Вначале при изготовлении зерен Януса использовались шарики, у которых только одна полусфера была защищена целлюлозным лаком [13]^(1*). Так можно производить только микроскопические количества этого материала. Но группа из "Goldschmidt Research" нашла гораздо лучший способ: взяв множество *пустых* стеклянных шариков, внешнюю, доступную поверхность шарика дела-

ют гидрофобной, после чего шарики ломают, так что у получающихся осколков одна сторона гидрофильная, а другая — гидрофобная. Они имеют неправильную форму и разные размеры, но их можно производить тоннами.

Я хотел бы потратить несколько минут на размышления по поводу стиля исследований мягкого вещества. Главная его черта — это возможность проведения опытов в стиле Бенджамина Франклина. Позвольте привести два примера. Первый касается *смачивания волокон*. Как правило, на волокне, погруженном в жидкость и вынутым из нее, остается цепочка капель, и поэтому некоторое время считалось, что обычное волокно несмачиваемо. Ф. Брошар, проанализировав теоретически равновесие на искривленной поверхности, предположила, что во многих случаях капли на волокне соединены смачивающей пленкой. Дж. М. ди Мельо и Д. Кере выявили существование такой пленки и определили ее толщину, причем сделали это очень элегантно [14]. Они создали рядом на волокне пару капель — большую и маленькую — и изменили скорость паузельева течения (она сильно зависит от толщины пленки), с которой, под действием капиллярных сил, меньшая капля перетекает в *большую*.

Другой элегантный эксперимент по смачиванию относится к коллективным модам контактной линии — края капли, лежащей на твердой подложке. Если каким-либо внешним воздействием создать на этой линии возмущение, она возвратится к равновесному положению со скоростью, зависящей от длины волны возмущения, что мы и хотим исследовать. Но как ввести возмущение? Я обдумывал разные очень сложные способы, например хотел использовать упругие поля испаряющейся металлической гребенки или другие еще более сложные процедуры. Однако Тьерри Ондаркуху нашел простой метод. 1) Сначала он готовил невозмущенную контактную линию, расположив на подложке большую каплю. 2) Затем окунал волокно в ту же жидкость и получал (вследствие рэлеевской неустойчивости) периодическую цепочку капель. 3) Касаясь волокном подложки, он оставлял на ней ряд капелек, параллельный невозмущенной контактной линии. 4) Наклоняя подложку, он сдвигал контактную линию к ряду капелек вплоть до соприкосновения; тогда в результате коалесценции возникала единая возмущенная контактная линия, релаксацию которой и можно изучать [15].

Я говорил больше об эксперименте, чем о теории. Конечно, нам нужна некоторая теория при изучении мягкого вещества. И фактически оказывается, что между мягким веществом и другими областями физики иногда возникают удивительные теоретические аналогии. Один из основных примеров был приведен С.Ф. Эдвардсом [16]: он обнаружил очень красивое соответствие между конформациями гибкой цепи и траекториями нерелятивистской частицы — статистический вес цепи соответствует пропагатору частицы. Во внешнем потенциале обе системы описываются одним и тем же уравнением Шрёдингера. Это наблюдение дало ключ ко всему дальнейшему развитию статистики полимеров.

Другая удивительная аналогия существует между смектиками С и сверх-



La Souffleuse de Savon.

Amour et la Science se trouvent dans le monde, et nous ne pouvons nous en passer. L'un sans l'autre, l'homme est un être imparfait. L'autre sans l'un, l'homme est un être inutile.

проводниками. Она была обнаружена одновременно покойным У. Мак-Милланом (ушедшим от нас большим ученым) и мной. Позднее эта аналогия была мастерски развита Т. Любенски и его коллегами [17]. И здесь мы снова видим, как возникает новая форма вещества. Мы знали, что магнитное поле в сверхпроводниках второго рода существует в форме квантованных вихрей. Аналогом в нашем случае является смектик А, в котором мы растворили хиральные добавки, играющие роль поля. В некоторых благоприятных случаях, как предсказал в 1988 г. Любенски, это порождает смектическую фазу, пронизанную винтовыми дислокациями, — так называемую A^* -фазу. Она была открыта экспериментально, всего лишь год спустя, Пиндаком с соавторами [18] — великолепное искусство.

Позвольте мне закончить это сентиментальное путешествие в область мягких материалов кратким упоминанием моих компаньонов. С одними мы встретились в пути, как с Жан-Жаком, великим изобретателем жидких кристаллов, и с Каролом Мисельсом, несомненным мастером науки о сурфактантах. С другими мы совместно прошли весь путь: это Анри Бенуа и Сэм Эдвардс, обучавшие меня полимерам, Жак де Клуазо и Жерар Жанэнк, написавшие по данному предмету глубокую книгу. И, наконец, ближнее окружение друзей — попутчиков во всех странствиях, по суше и морю: Фил Пинкус, Шломо Александер, Этьен Гийон, Мадлен Вейссие; и особенно Франсуаза Брошар, без которой все было бы не так ^(2*).

Заключительные строки не мои: они следуют из эксперимента с мягкой материей (по Ф. Будэну), изображенного на рисунке. В переводе это может звучать так:

Возвеселись на море и земле!
 Несчастлив будешь в славе
 И богатстве: все это — ложный блеск,
 Он блеску мыльных пузырей подобен...

Ничем лучше сегодня не закончишь.

(Перевод с англ.)

ПРИМЕЧАНИЯ

⁽¹⁾ Защищенная сторона стеклянных шариков оставалась гидрофильной, а другая химически обрабатывалась октадецилтрихлорсиданом $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{17} - \text{SiCl}_3$, что приводило к появлению однородного покрытия из алифатических цепей и обеспечивало гидрофобность этой полусферы. (Разъяснения приведены из [13].) (Примеч. пер.)

⁽²⁾ В лекции последние слова были сказаны автором по-французски: "... sans laquelle les choses ne seraient que ce qu'elles sont". (Примеч. ред.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Последняя версия этой работы: // Introduction to Polymer Dynamics. — Lezione Lincei. — Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1990. — Ch. 2.
2. Odell J.A., Keller A. // Polymer-flow Interactions/Ed. I.Rabin. — New York: AIP, 1985. Keller A., Odell J.A. // Coll. and Polym. Sci. 1985. V. 263. P. 181.
3. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 5030.
4. Исторический обзор: Mysels K. // Chem. Eng. Proc. — Symp. Ser. 1971. V. 67. P. 45.
5. Tabor M., de Gennes P.G. // Europhys. Lett. 1986. V. 2. P. 519. De Gennes P.G. // Physica A. 1986. V. 140. P. 9.
6. Mysels K., Shinoda K., Frankel S. Soap Films. — London: Pergamon Press, 1959.
7. Brochard P., Linnon J.F. // J. de Phys. 1976. T. 36. P. 1035.
8. Porte G., Marignan J., Bassereau P., May R. // Ibidem. 1988. T. 49. P. 511.
9. Roux D., Gates M.E. // Proc. of the 4th Nishinomya — Yukawa Symposium. — Berlin a.o.: Springer-Verlag (to be published).
10. Friedel G. // Ann de Phys. 1922. T. 18. P. 273.
- [11] Meyer R.S., Liebert L., Strzelecki L., Keller P. // J. de Phys. 1975. T. 69.
12. Fabre P., Casagrande C., Veyssié M., Cabuil V., Massart R. Ferrosmeotics: A new magnetic and mesonurphic phase // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 539.
13. Casagrande C., Veyssié M. // C.R. Ac. Sci., Paris. II. 1988. T. 306. P. 1423. Casagrande C., Fabre P., Veyssié V., Raphaël E. // Europhys. Lett. 1989. V. 9. P. 251.
14. Di Meglio J.M. // C.R. Ac. Sci., Paris. II. 1986. T. 303. P. 437.
15. Ondarcuhu T., Veyssié M. // Nature, London. 1991. V. 352. P. 418.
16. Edwards S.F. // Proc. Phys. Soc. London. 1965. V. 85. P. 613.
17. Renn S.R., Lubensky T. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 2132.
18. Goodby J.W., Waush M.A., Stein S.M., Chin E., Pitidak R., Datel J.S. // J Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8119.