

Физика мягкой материи

Е. И. Кац и В. В. Лебедев

В пособии излагаются основы физики “мягкой материи”, которая занимает одно из центральных мест в современной физике конденсированного состояния и имеет многочисленные приложения, от чисто технических до био-медицинских. “Мягкость” означает, что материя в этом состоянии сильно откликается на внешние воздействия, например, на механическое воздействие или электрическое и магнитные поля. Мы включаем в состав мягкой материи жидкости в силу их текучести. Сильный отклик на внешние воздействия наблюдается в жидкокристаллических фазах (нематиках, смектиках, колончатых фазах), которые занимают промежуточное положение между жидкостями и кристаллами. Особенно сильным отклик становится в окрестностях фазовых переходов второго рода и критических точек. К мягкой материи мы относим также лиотропные фазы, растворы и расплавы полимеров, а также суспензии. Все эти вещества в дополнение к “мягкости” характеризуются “медленностью”, то есть большими временами релаксации. К аномальным динамическим явлениям относится стеклование. Мы представляем теорию физических явлений в мягкой материи на макроскопическом уровне в связи с процессами на молекулярном уровне. Рассматриваются процессы рассеяния света, а также нейтронов, электронов и рентгеновского излучения на веществе, при помощи которых изучается микроскопическое строение мягкой материи.

Contents			
		В. Динамика везикулы	33
		С. Лиотропные фазы	34
1. Введение	2	9. Полимеры	35
2. Нематики	4	А. Персистентная длина	36
А. Энергия нематика	5	В. Идеальные и реальные полимерные цепи	38
В. Флексоэлектричество	6	С. Плотные полимерные растворы	40
С. Холестерики	7	10. Коллоидные системы.	40
3. Смектики	8	А. Типы взаимодействия	41
А. Энергия упругости смектиков	8	В. Фазовая диаграмма	43
В. Киральные смектики	10	С. Кинетика суспензий	45
С. Колончатые (дископические) фазы	11	Д. Гели	45
4. Дефекты в упорядоченных фазах	11	11. Структурный фактор	46
А. Вихри в сверхтекучей жидкости	12	А. Упругое рассеяние	47
В. Дефекты в нематике	15	В. Неупругое рассеяние	49
С. Дислокации в смектиках	17	12. Рассеяние света	49
5. Фазовые переходы 1	19	А. Упругое рассеяние	50
А. Разложение Ландау	19	В. Неупругое рассеяние света	51
В. Теория среднего поля	21	С. Эффекты когерентности и локализации	52
С. Низкотемпературная фаза: среднее поле	22	13. Больцмановский фактор в биологии	52
6. Фазовые переходы 2	23	А. Свертывание белков	52
А. Скейлинг	24	В. Денатурация ДНК	53
В. Критическая динамика	25	С. Обратимая полимеризация	55
С. Фазовый переход БКТ	26	14. Заключение	55
7. Эффекты метастабильности	27	А. Случайные блуждания	56
А. Кинетика зародышеобразования	28	В. Задачи	58
В. Стеклование	29	Список литературы	60
8. Липидные бислои	31		
А. Энергия Хельфриха	32		

1. ВВЕДЕНИЕ

Физика “мягкой материи” (по-английски “soft condensed matter”) представляет собой раздел физики конденсированных сред, сформировавшийся в течение нескольких последних десятилетий. Не существует общепринятого и всеобъемлющего определения мягкой материи, поэтому далее мы просто перечислим относящиеся к ней классы веществ и явлений. Однако само название – “мягкая материя”, говорит о том, что речь идет о состоянии вещества, в котором оно сильно откликается на внешние воздействия. Например, в этом состоянии относительно слабые механические воздействия или внешние поля (электрическое и магнитное) могут произвести значительные деформации (изменения состояния) вещества. С другой стороны, “мягкость” среды приводит к тому, что тепловые флуктуации (самопроизвольные изменения параметров среды, связанные с тепловым движением) играют важную роль в физике мягкой материи.

Как известно из курса термодинамики, любые физические системы в состоянии равновесия при постоянных температуре и объёме имеют минимальную свободную энергию $F = E - TS$, где E – внутренняя энергия системы, T – ее температура, а S – ее энтропия. Для твердых тел (точнее, кристаллов) ведущим членом в разности $E - TS$ является внутренняя энергия E . Другими словами, в таких системах хорошо работает низкотемпературное приближение. Для мягкой же материи энтропийный вклад $-TS$ в свободную энергию F обязательно надо принимать во внимание, без него невозможно понять физические свойства вещества. Отметим, что при любом отклонении физической системы от равновесия, связанным с изменением ее энтропии, возникают возвращающие силы, столь же реальные, как и обычные механические силы, пропорциональные градиенту потенциальной энергии.

Логично включить в мягкую материю жидкости, которые, в отличие от твердых тел, не сохраняют своей формы и, вследствие этого, жидкость растекается настолько, насколько ей это позволяют стенки сосуда, в котором она заключена. Жидкость гораздо сильнее, чем твердое тело, откликается на внешние воздействия. Достаточно вспомнить о вызываемых ветром волнах на поверхности океана, которые немислимы для твердого состояния. Особенно “мягкой” становится жидкость вблизи критической точки (окончания кривой равновесия жидкость-пар на диаграмме состояния), которая имеется на фазовой диаграмме любой жидкости. Поведение жидкости вблизи критической точки требует отдельного анализа. Довольно богаты физические явления, связанные с фазовым превращением жидкость-пар. Весьма своеобразны свойства сверхтекучей жидкости, которую мы также включаем в наше рассмотрение.

Вещества, состоящие из (как правило, небольших) молекул простой формы, характеризуются обычно прямым фазовым переходом жидкость – твердое те-

ло (точнее, переходом жидкость – кристалл), который осуществляется при понижении температуры. Примером такого фазового перехода является замерзание воды. В то же время вещества, состоящие из более сложных молекул, имеющих нетривиальную геометрическую форму (вытянутых или дискообразных), обладают рядом фаз, которые занимают промежуточное положение между жидким и кристаллическим состояниями и потому называются жидкокристаллическими. Эти фазы реализуются в температурном интервале между жидкостью и кристаллами, отсюда их альтернативное название – мезофазы. Жидкие кристаллы естественно отнести к мягкой материи, поскольку в жидкокристаллическом состоянии вещество гораздо сильнее откликается на внешнее (механическое, электрическое, магнитное) воздействие, чем в состоянии кристаллическом.

Жидкокристаллические фазы традиционно делятся на нематические, смектические и колончатые. Нематические фазы, в отличие от жидких, являются анизотропными (что проявляется, например, в их двучелупреломлении), но в то же время остаются близкими к жидкости в том отношении, что они текут (то есть растекаются настолько, насколько им это позволяют стенки сосуда). Другими словами, нематик является анизотропной жидкостью.

Смектические фазы обладают средней модуляцией плотности в одном из направлений, то есть являются одномерными кристаллами. Именно это делает их физические свойства промежуточными между жидкостями и кристаллами. Можно сказать, что смектики являются совокупностью жидких (смектических) слоев, упорядоченных в направлении, перпендикулярном к смектическим слоям. При этом сами слои могут быть как изотропными (как в смектике А), так и анизотропными (как в смектике В или смектике С). Следует отметить, что имеется множество фаз, традиционно называемых смектическими, которые являются, строго говоря, кристаллами, но обладают сильно слоистой структурой, то есть близки по своим свойствам к истинным смектикам.

Следующим шагом, по сравнению со смектиками, в направлении кристалла, являются так называемые колончатые фазы, которые реализуются на фазовой диаграмме веществ, состоящих из дискообразных молекул. Отсюда их альтернативное название – дискотики. Колончатая фаза может быть представлена, как совокупность колонок, сформированных дискообразными молекулами. В плоскости, перпендикулярной колонкам, формируется двумерный кристалл (обычно гексагональной симметрии), в то время как в направлении колонок они остаются жидкими, то есть могут свободно проскальзывать относительно друг друга. Таким образом, в колончатых фазах реализуется двумерная модуляция плотности, в то время как в смектиках модуляция плотности является одномерной, а в кристаллах – трехмерной. Это сказывается, например, на числе длинноволновых звуковых мод в

данной фазе и на их законах дисперсии.

Мы заключаем, что жидкокристаллическое состояние характеризуется большим количеством различных фаз. Эти фазы могут переходить друг в друга при изменении параметров системы, например, температуры или относительной концентрации молекул в бинарной смеси. Наибольшее количество таких переходов наблюдается в смектическом состоянии. Особенно интересными с физической точки зрения являются непрерывные фазовые переходы (или, иначе, фазовые переходы второго рода), которые характеризуются нулевой скрытой теплотой, и вблизи которых резко возрастает роль тепловых флуктуаций (то есть самопроизвольных изменений параметров системы за счет теплового движения). Каноническим примером фазового перехода второго рода в жидкокристаллическом состоянии является фазовый переход смектик-А – смектик-С. Вблизи фазового перехода второго рода флуктуации приводят к сингулярному поведению таких характеристик системы, как теплоемкость или восприимчивость по отношению к электрическому или магнитному полю, коэффициентов теплопроводности или диффузии (термодиффузии).

“Мягкость” жидкокристаллических фаз приводит к тому, что вещество в этих фазах очень редко бывает однородным. Его неоднородность вызывают граничные условия, воздействие внешних полей и, как уже было отмечено, тепловые флуктуации. Отдельным источником неоднородности в жидких кристаллах являются разнообразные дефекты, когда упорядочение, свойственное той или иной фазе, оказывается разрушенным в небольших областях пространства (молекулярного размера). Вокруг этих областей возникают сильные неоднородности, которые играют существенную роль в физике жидкокристаллического состояния.

Своеобразны физические свойства растворов липидных молекул, то есть молекул, обладающих полярной “головкой” и углеводородным “хвостом” или несколькими углеводородными хвостами. В растворах липидных молекул наблюдаются разнообразные фазы, называемые лиотропными, и, соответственно, фазовые переходы между этими фазами, которые происходят при изменении температуры, концентрации липидных молекул или концентрации дополнительных ингредиентов. Тенденция к отделению углеводородных хвостов от воды (в силу слабой электрической поляризуемости хвостов) приводит к формированию мицелл (где углеводородные хвосты “спрятаны” внутри мицеллы) или липидных бислоев (где углеводородные хвосты “спрятаны” внутри слоя), являющихся основой биологических мембран, которые служат оболочкой всех живых клеток. Липидный бислой является особой системой, являющейся двумерной пленкой, вложенной в трехмерное пространство, и требует вследствие этого специального анализа.

Отдельным классом систем, относящихся к мягкой материи, являются растворы или расплавы полимер-

ных молекул, состоящих из большого количества звеньев (мономеров), связанных между собой (как правило, за счет ковалентных связей) в длинные цепочки. Количество мономеров в цепочке может достигать десятков миллионов. Такое строение полимерных молекул приводит к ряду важных физических следствий. Одним из таких следствий является медленность релаксации раствора или расплава полимеров, а также широкий спектр времен релаксации таких систем. Другой характерной особенностью полимерных растворов являются их упругие свойства (связанные в основном с энтропией, а не с энергией полимерных молекул), которые приводят к необычным физическим свойствам полимерных растворов. Отметим, что полимерами являются такие важные с биологической точки зрения молекулы, как ДНК (DNA) и белки (proteins).

Еще одним большим классом систем, относящихся к мягкой материи, являются суспензии, то есть взвеси большого числа коллоидных частиц (с размерами от нанометра до микрометра), которые обладают весьма специфическими свойствами. Прежде всего, характерные временные масштабы, связанные с релаксацией суспензии к равновесному состоянию, намного превышают времена релаксации молекул, составляющих частицы суспензии. Это связано с большими размерами частиц суспензии по сравнению с молекулярными. В дополнение к этому, суспензии обладают различными фазовыми состояниями, которые определяются в основном концентрацией коллоидных частиц, а также необычной кинетикой, связанной с большими размерами коллоидных частиц по сравнению с молекулярными. Особо следует отметить нетривиальные оптические свойства суспензий, которые проявляются, если размеры коллоидных частиц сравнимы с длиной волны света.

С макроскопической точки зрения все перечисленные классы веществ имеют дополнительные, по сравнению с жидкостью, макроскопические степени свободы, с которыми и связано богатство физических явлений в мягкой материи. Эти степени свободы обладают медленной (по сравнению с молекулярными движениями) динамикой, что и определяет своеобразие мягкой материи.

В то же время имеется вопрос об устройстве мягкой материи на микроскопическом (молекулярном) уровне и о связи ее микроскопического строения и макроскопических свойств. Понимание этой связи позволяет химическими методами создавать вещества с заданными макроскопическими свойствами. Для того, чтобы исследовать микроскопическое состояние вещества, используются методы, связанные с рассеянием рентгеновских лучей, электронов или нейтронов. Поэтому описание этих методов является неотъемлемой частью физики мягкой материи. Свойства же вещества на промежуточных масштабах (между микроскопическими и макроскопическими масштабами) удобно исследовать при помощи рассеяния света, что

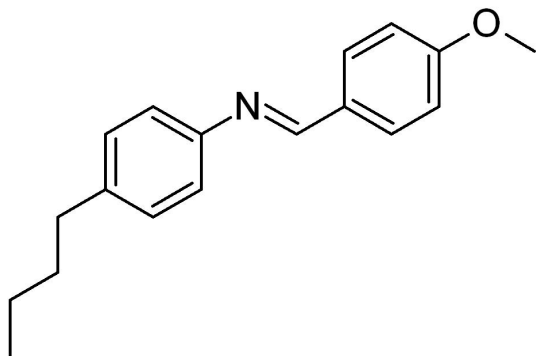


Рис. 1: Химическая формула молекулы МББА.

позволяет получить информацию об устройстве вещества на масштабах порядка длины волны света.

Таким образом, к мягкой материи относятся разнообразные простые вещества и смеси (растворы), которые в определенном интервале параметров проявляют “мягкое” поведение. Оно проявляется в сильном отклике таких веществ на внешние воздействия и “медленности” их кинетики. В этом состоянии в веществах наблюдаются разнообразные фазовые превращения, что делает их фазовые диаграммы весьма богатыми и требует специального исследования фазовых переходов. В настоящем пособии мы ограничиваемся общезначимым анализом свойств мягкой материи, отсылая читателя за деталями к имеющимся в литературе монографиям и обзорам, а также к многочисленным оригинальным статьям в специализированных журналах.

2. НЕМАТИКИ

Нематическая фаза реализуется в некотором интервале температур в веществах, состоящих из анизотропных (как правило, вытянутых) молекул. Классическим примером вещества, обладающего нематической фазой, является так называемое МББА (MBBA), химическая формула молекулы которого приведена на рисунке 1. В отличие от изотропной (жидкой) фазы, где все ориентации молекул вещества являются равновероятными, в нематической фазе имеется преимущественное направление молекул, это положение иллюстрирует рисунок 2. Преимущественное направление молекул характеризуется единичным вектором $\mathbf{n}$, который называется директором. Определение директора иллюстрирует рисунок 3, где молекулы вещества представлены вытянутыми эллипсоидами.

Если молекулы являются симметричными по отношению к отражению относительно плоскости, проходящей через ее центр перпендикулярно главной оси (именно такие молекулы изображены на рисунке 2), то состояния, которое характеризуется директором $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$, являются физически эквивалентными. Но это свойство оказывается справедливым и для несим-

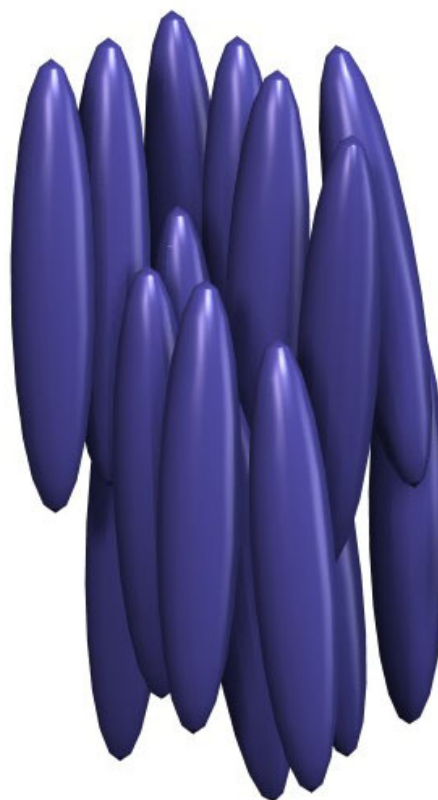


Рис. 2: Расположение молекул в нематической фазе.

метричных молекул, например, молекул МББА, смотри рисунок 1. Дело в том, что любая несимметричная молекула обладает электрическим дипольным моментом, что приводит к сильному электростатическому взаимодействию между молекулами. В результате этого взаимодействия несимметричные молекулы объединяются в димеры (пары молекул), в которых молекулы и, соответственно, их дипольные моменты направлены навстречу друг другу. Именно такие димеры следует рассматривать, как “строительные кирпичики” вещества. Но димер уже является симметричным объектом, что и приводит к утверждению о физической эквивалентности состояний вещества с $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$.

В отличие от жидкости, которая является изотропным состоянием вещества, нематическое состояние является анизотропным. Например, различные коэффициенты преломления света для его поляризаций (направлений электрического поля в электромагнитной волне), продольной и поперечной к директору $\mathbf{n}$. Это ведет к двулучепреломлению света в нематиках, которое отсутствует в жидкости. Именно двулучепреломление является наиболее эффективным экспериментальным тестом для идентификации нематической фазы, свидетельствуя об ее анизотропии.

Можно изучить модель образования нематической фазы, в которой молекулы вещества предполагают-

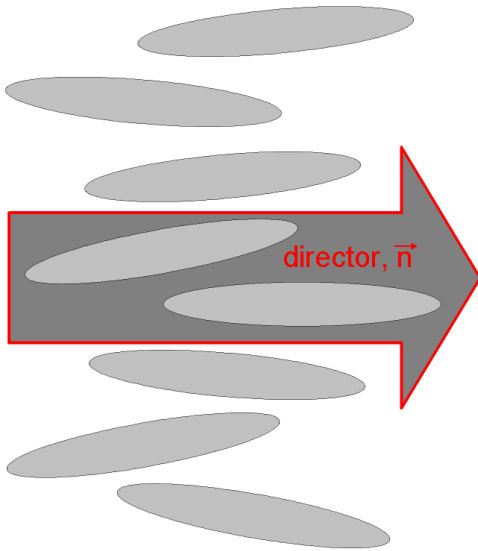


Рис. 3: К определению директора.

ся твердыми (недеформируемыми) стержнями, которые взаимодействуют друг с другом только при прямом контакте. В этом случае при анализе системы надо принимать во внимание геометрические ограничения, связанные с фиксированной формой стержней. Впервые такую модель рассмотрел Онсагер (Onsager, 1949), который показал, что при увеличении концентрации стержней в системе происходит переход из жидкой (изотропной) фазы в нематическую. Заключение Онсагера выглядит удивительным, поскольку в отсутствие взаимодействия поведением системы управляет энтропия, которая, на первый взгляд, уменьшается при переходе из изотропной жидкости в нематик, в котором значительно ограничены ориентационные движения стержней. Разрешение этого парадокса заключается в том, что при переходе системы твердых стержней из жидкой (изотропной) фазы в нематическую уменьшается только ориентационная часть энтропии. Энтропия же трансляционного движения длинных стержней в ориентационно упорядоченной фазе превосходит соответствующую энтропию изотропной жидкости (так как в нематике твердые стержни могут двигаться вдоль своих длинных осей значительно свободнее, чем в изотропной жидкости, где ориентация стержней хаотична). Для достаточно плотной системы стержней увеличение трансляционной энтропии превосходит уменьшение ориентационной энтропии, что и приводит к суммарному выигрышу в энтропии при возникновении нематического порядка.

В модели Онсагера переход из изотропной в нематическую фазу происходит при изменении концентрации стержней и не чувствителен к температуре. Это является прямым следствием нулевой энергии взаи-

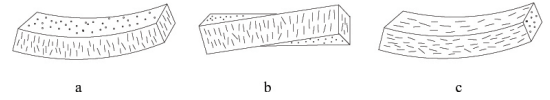


Рис. 4: Деформации поля директора (a) splay, (b) twist, (c) bend.

модействия стержней, то есть в этой модели имеется только вклад $-TS$ в свободную энергию. Более реалистичные модели включают в себя различные типы взаимодействия между молекулами (прежде всего, силы Ван-дер-Ваальса, имеющие электрическое происхождение), а также конечную жесткость молекул, допускающую частичное изменение их формы. В таких моделях энергия системы уже не равна нулю, и взаимная игра энергии и энтропии приводит к появлению различных фазовых переходов, в том числе перехода в нематическую фазу, который контролируется уже изменением температуры.

А. Энергия нематика

Для того, чтобы определить равновесную пространственную структуру поля директора, необходимо найти минимум его свободной энергии. Минимуму объемной свободной энергии системы соответствует простое однородное состояние: не зависящий от координат директор $\mathbf{n}$. Однако в реальных системах весьма существенным фактором являются границы, с которыми связаны определенные граничные условия, которые могут навязывать системе весьма нетривиальные пространственные структуры поля директора. (Такие структуры иногда называют текстурами.) Свою роль в формировании поля директора играют также внешние электрические и магнитные поля.

Мы начнем с анализа объемного вклада в свободную энергию, минимум которой достигается на однородном поле директора. Искажения однородного состояния (когда возникают градиенты поля директора) связаны с некоторой дополнительной свободной энергией, которая называется энергией Франка. Она записывается в следующем виде

$$\mathcal{F}_{nem} = \int dV \left\{ \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2} K_3 [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \right\}, \quad (2.1)$$

где K_1, K_2, K_3 – модули упругости (модули Франка), которые имеют размерность силы. Типичным значением модулей Франка является $10 pN = 10^{-6} dyn$. Выражение (2.1) справедливо, если характерный масштаб, на котором изменяется директор $\mathbf{n}$, намного превышает молекулярную длину.

Существуют конфигурации поля нематика, для которых только одно из слагаемых в энергии Франка (2.1) отлично от нуля. Они называются поперечным

изгибом (splay), кручением (twist) и продольным изгибом (bend). Эти деформации изображены на рисунке 4. Поскольку множители при модулях Франка в энергии (2.1) положительны, должны быть положительными и сами эти модули. В противном случае можно найти неоднородную конфигурацию поля директора, которая имеет меньшую энергию, чем энергия однородного состояния, то есть однородное состояние оказывается неустойчивым. Такие случаи изредка встречаются, но их нельзя описывать в рамках энергии Франка (2.1).

Во внешнем электрическом или магнитном поле возникает дополнительный вклад в свободную энергию нематика, связанный с его анизотропией:

$$\mathcal{F}_{el} = - \int dV \frac{\alpha}{2} (\mathbf{nE})^2, \quad (2.2)$$

$$\mathcal{F}_{mag} = - \int dV \frac{\beta}{2} (\mathbf{nB})^2. \quad (2.3)$$

В нематиках, состоящих из вытянутых молекул, коэффициент α , как правило, положителен (что связано с более высокой продольной поляризуемостью вытянутых молекул). Поэтому внешнее электрическое поле стремится сориентировать директор $\mathbf{n}$ вдоль направления напряженности. Что касается коэффициента β , то он, как правило, также положителен, хотя для некоторых веществ может быть и отрицательным.

Весьма важную роль в физике нематиков и в приложениях играет переход Фредерикса, который заключается в следующем. Пусть нематик заключен между двумя параллельными пластинами, граничные условия на которых требуют определенной ориентации директора, параллельной пластине. Будем считать, что эти направления совпадают, тогда между пластинами реализуется однородное состояние нематика. Если на систему наложено внешнее электрическое $\mathbf{E}$ или магнитное $\mathbf{B}$ поле в направлении, перпендикулярном пластинам, то оно стремится переориентировать директор вдоль себя. Тем не менее, при малых значениях $\mathbf{E}$ или $\mathbf{B}$ поле директора остается однородным. Оно приобретает неоднородность, связанную с появлением компоненты директора вдоль поля, начиная с некоторой критической напряженности, которую можно найти, сравнивая энергию Франка (2.1) с энергией (2.2) или (2.3). В результате мы находим следующие оценки для критических напряженностей

$$E_c \sim \sqrt{K/(\alpha L^2)}, \quad B_c \sim \sqrt{K/(\beta L^2)}. \quad (2.4)$$

Здесь L — расстояние между пластинами, а K представляет характерное значение модулей Франка K_1, K_2, K_3 . При перехода Фредерикса резко меняются оптические свойства системы, на чем основаны многочисленные приложения этого явления.

В. Флексоэлектричество

Во многих технических приложениях используются вещества, обладающие электрическим дипольным моментом. Твердые вещества, обладающие спонтанным (самопроизвольным) электрическим дипольным моментом, называются сегнетоэлектриками. Возникает вопрос о том, могут ли нематики обладать электрическим дипольным моментом? Прежде всего, несмотря на анизотропию, в однородном состоянии нематик не имеет электрического дипольного момента. Действительно, вектор электрической поляризации $\mathbf{P}$ (электрический дипольный момент, приходящийся на единицу объема) не может быть направлен вдоль директора $\mathbf{n}$ в силу того, что директор определен с точностью до знака. Тем не менее, при неоднородной деформации поля директора в нематике возникает ненулевое значение вектора электрической поляризации, это явление называется флексоэлектричеством.

В главном приближении вектор электрической поляризации деформированного нематика может быть записан в следующем виде

$$\mathbf{P} = f_1 \mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) + f_2 \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}), \quad (2.5)$$

где f_1 и f_2 — некоторые факторы, которые называются флексоэлектрическими коэффициентами. Обратим внимание на то, что выражение (2.5) квадратично по $\mathbf{n}$, то есть не меняется при замене $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$, но меняет свой знак при инверсии, то есть при замене знаков всех координат. Таким образом, выражение (2.5) обладает всеми необходимыми трансформационными свойствами, обязательными для вектора электрической поляризации.

Отметим, что намагниченность даже в неоднородных нематиках не возникает. Симметричное объяснение этого факта заключается в том, что выражение типа (2.5) не может давать намагниченность, так как намагниченность обладает иными трансформационными свойствами, чем электрическая поляризация: вектор намагниченности $\mathbf{M}$ (в отличие от $\mathbf{P}$) не меняет знак при инверсии. Поэтому $\mathbf{M}$ не может быть пропорционален комбинациям, стоящим в правой части соотношения (2.5).

Во всех известных жидких кристаллах флексоэлектрические коэффициенты f_1, f_2 не превышают $10 \text{ pC}/m$. Поясним физическую причину этого ограничения. Поляризация нематика возникает за счет механической энергии, запасенной при деформации поля директора. Если он деформирован на масштабе L , то плотность энергии Франка оценивается, как K/L^2 . В свою очередь плотность электрической энергии может быть оценена как $\mathbf{PE} \sim \varepsilon^{-1} \mathbf{P}^2$, где ε — диэлектрическая проницаемость нематика. Подставляя сюда в соответствии с выражением (2.5) $\mathbf{P} \sim f_{1,2}/L$, мы оцениваем плотность электрической энергии как $f_{1,2}^2/(\varepsilon L^2)$. Она не может превосходить плотность энергии Франка K/L^2 , то есть $f_{1,2} \lesssim \varepsilon K$. Имея в виду, что типичные значения $\varepsilon = (10 \div 100) \text{ pF}/m$ и $K \sim 10 \text{ pN}$ мы и

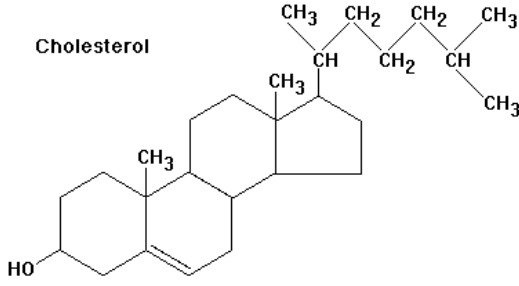


Рис. 5: Химическая формула молекулы холестерина (cholesterol).

приходим к приведенной выше оценке $f_{1,2} \lesssim 10 pC/m$.

С. Холестерики

Некоторые вещества являются киральными, они характеризуются тем, что состоят из киральных молекул, которые отличаются от тех же молекул, отраженных в зеркале. Например, киральной является молекула холестерина, химическая формула которой приведена на рисунке 5. Киральными являются молекулы, закрученные в спираль (ДНК, белки), когда имеется отличие между правой и левой спиралями. Говоря аккуратнее, киральным является вещество, в котором количество левых и правых модификаций молекул отличаются. Если же количества левых и правых молекул совпадают (этот случай называется рацемическим), то вещество не проявляет киральных свойств. При переходе изотропной (жидкой) фазы в анизотропную (которая характеризуется преимущественным направлением молекул и, соответственно, директором $\mathbf{n}$) в киральном веществе реализуется холестерическая фаза, которая является аналогом нематической фазы для некиральных веществ.

В холестерической фазе свободная энергия, связанная с деформацией поля директора, имеет несколько модифицированный по сравнению с выражением (2.1) вид:

$$\mathcal{F}_{chol} = \int dV \left\{ \frac{1}{2} K_2 [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + q_0]^2 + \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \right\}, \quad (2.6)$$

где K_1, K_2, K_3 – модули Франка, такие же, что и в (2.1). Дополнительный по сравнению с выражением (2.1) вклад в (2.6) связан с тем, что энергия кирального вещества не инвариантна по отношению к отражению в зеркале (или инверсии, то есть изменению знака всех координат), и потому вклад в энергию, пропорциональный первой степени градиента директора $\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})$, не запрещен симметрией (в отличие от обычных нематиков). Отметим, что этот член, тем не

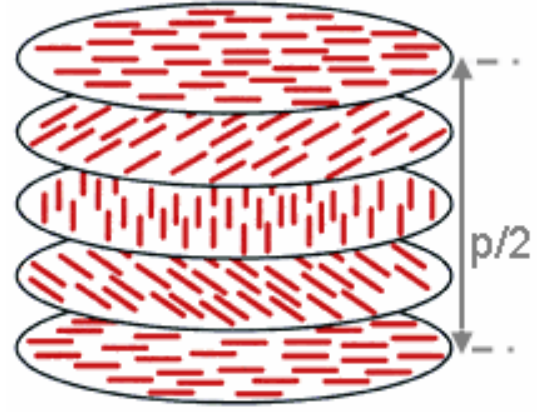


Рис. 6: Поле директора в холестерике.

менее, инвариантен относительно замены $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$, как и должно быть.

Параметр q_0 в (2.6) определяет шаг спирали, в которую закручивается директор $\mathbf{n}$ в основном состоянии холестерика (холестерической фазы). Если направить ось Z вдоль оси спирали, то равновесное поле директора $\mathbf{n}$, соответствующее абсолютному минимуму свободной энергии (2.6), будет иметь следующую координатную зависимость

$$n_x = \cos(q_0 z + \phi_0), \quad n_y = \sin(q_0 z + \phi_0), \quad n_z = 0, \quad (2.7)$$

где ϕ_0 – некоторая фаза. Координатная зависимость директора (2.7) иллюстрируется рисунком 6. Легко непосредственно проверить, что поле (2.7) удовлетворяет соотношениям $\nabla \times \mathbf{n} = -q_0 \mathbf{n}$, $\nabla \mathbf{n} = 0$. Поэтому подстановка выражения (2.7) в выражение (2.6) обращает ее в ноль, что соответствует абсолютному минимуму свободной энергии (поскольку она неотрицательна по построению). Таким образом, выражение (2.7) действительно соответствует основному состоянию холестерика. Структура (2.7) имеет вдоль оси Z период π/q_0 : при сдвиге z на эту величину директор меняет знак, что означает возврат к тому же физическому состоянию.

В большинстве холестериков период π/q_0 довольно большой: $500 - 800 \text{ nm}$, что связано со слабым нарушением инвариантности по отношению к инверсии. В таких веществах при изменении температуры наблюдается прямой переход из изотропного (жидкого) состояния в холестерическое. Однако существуют также коротко-шаговые холестерики (с периодом $\simeq 300 \text{ nm}$), что означает более выраженную киральность. В таких веществах в узком интервале между жидкостью и холестериком наблюдаются дополнительные фазы, которые называются “голубыми” (за их характерный цвет). Оптически голубые фазы изотропны и обладают кубической структурой. Элементарная ячейка этой кубической структуры намного превосходит атомные размеры, ее размеры близки к периоду структуры в лежащей немного ниже по тем-

пературе холестерической фазе. Кроме того (в отличие от обычных кристаллов, где атомы в элементарной ячейке имеют фиксированные позиции) молекулы в голубой фазе мигрируют со временем, и только их ориентации фиксированы кубической симметрией голубой фазы.

Возникновение голубых фаз объясняется тем, что любая пара киральных молекул хотела бы иметь не параллельную (как в обычном нематике) ориентацию длинных осей, а слегка развернутую на некоторый (определенный минимумом парного потенциала взаимодействия молекул) угол. Очевидно, что для однородной системы такое оптимальное упорядочение геометрически невозможно. В голубых фазах локальная ориентация молекул ближе к оптимальной, чем в холестерике, за что приходится платить “нестыковками” при образовании периодической структуры. При этом выигрыш в энергии кубической структуры голубых фаз достигается только в узкой окрестности перехода жидкость-холестерик и только для веществ с сильной киральностью.

3. СМЕКТИКИ

Смектической фазой (смектиком) называют состояние, в котором плотность вещества периодически модулирована (с периодом, который определяется молекулярным размером) вдоль одного из направлений, в то время как в других двух направлениях модуляция плотности отсутствует. В этом заключается основное отличие смектика от кристалла, в котором плотность модулирована во всех трех направлениях. Можно сказать, что смектик состоит из собранных в стопку жидких слоев молекулярной толщины, которые могут свободно проскальзывать друг относительно друга. В равновесии (в минимуме свободной энергии) смектические слои параллельны и эквидистантны. Эту структуру могут нарушать граничные эффекты, а также внешние поля, электрическое и магнитное.

Смектические фазы присутствуют на фазовой диаграмме веществ, которые состоят из вытянутых молекул. При охлаждении таких веществ обычно происходит переход из жидкого (изотропного) состояния в нематик, а затем, при дальнейшем понижении температуры, происходит переход из нематика в смектик. Следует иметь в виду, что существуют различные смектические фазы, которые отличаются внутренним устройством смектических слоев. Поэтому в веществе, находящемся в смектическом состоянии, возможны фазовые переходы между разными смектическими фазами. Перечислим основные типы смектиков, которые традиционно обозначаются заглавными латинскими буквами.

В смектике А молекулы ориентированы преимущественно поперек смектических слоев, то есть директор $\mathbf{n}$ направлен перпендикулярно слоям, а в смектике С

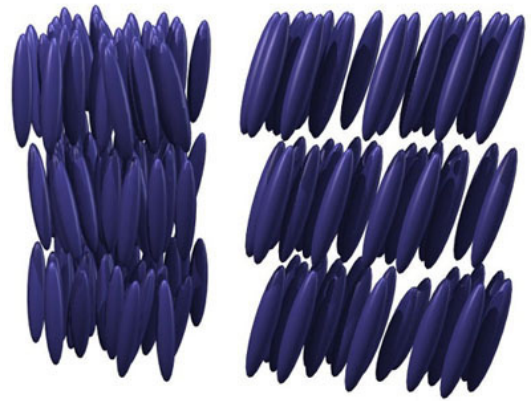


Рис. 7: Расположение молекул в смектике А и смектике С.

молекулы ориентированы наклонно, то есть директор $\mathbf{n}$ направлен под некоторым углом к нормали к смектическим слоям. Это различие иллюстрирует рисунок 7. Смектики В (их альтернативное название – гексатики), как и смектики С, имеют анизотропные смектические слои, однако характер этой анизотропии отличается от смектиков С. А именно, в слое смектика В имеется шесть выделенных направлений (отсюда название – гексатик), вдоль которых преимущественно располагаются молекулы, окружающие данную. Все эти выделенные направления эквивалентны друг другу, а углы между ними равны $\pi/3, 2\pi/3, \dots$. Были также обнаружены смектики, в которых гексагональный ориентационный порядок в слое сосуществует с наклоном длинных молекулярных осей по отношению к нормали к слоям. Такие фазы обозначаются, как смектики F и смектики I.

А. Энергия упругости смектиков

Деформация смектика характеризуется смещением смектических слоев в направлении, перпендикулярном этим слоям, но не смещением вдоль слоев, поскольку последнее не меняет состояние смектика. Таким образом деформацию смектика следует характеризовать скалярной переменной, в то время как деформация кристалла характеризуется трехкомпонентным вектором смещения. Далее мы отсчитываем состояние смектика от некоторого равновесного состояния, в котором смектические слои параллельны и эквидистантны. Сориентируем ось Z в направлении, перпендикулярном равновесной ориентации смектических слоев. Деформацию смектика мы будем характеризовать смещением u смектических слоев вдоль оси Z . В общем случае этот сдвиг зависит от координат x и y , а также от номера смектического слоя, вместо которого при рассмотрении макроскопических деформаций можно взять просто координату z , соответствующую данному слою. Таким образом, u является функцией всех трех координат x, y, z подобно вектору

смещения кристалла.

Ненулевое значение производной $\partial_z u$ означает изменение толщины смектических слоев: растяжение, если $\partial_z u > 0$, и сжатие, если $\partial_z u < 0$. При изгибе смектических слоев возникают ненулевые производные $\partial_x u$, $\partial_y u$. Изгиб смектических слоев приводит к неоднородности единичного вектора $\mathbf{l}$, перпендикулярного смектическому слою. Единичный вектор $\mathbf{l}$ в данной точке следующим образом выражается через смещение u :

$$\mathbf{l} = \left(-\frac{\partial_x u}{s}, -\frac{\partial_y u}{s}, \frac{1 - \partial_z u}{s} \right). \quad (3.1)$$

$$s = \sqrt{1 - 2\partial_z u + (\nabla u)^2}.$$

При слабых деформациях смектика можно использовать линейное по u приближение, что дает

$$\mathbf{l} \approx (-\partial_x u, -\partial_y u, 1). \quad (3.2)$$

При небольших деформациях смектика можно ограничиться квадратичными членами разложения его свободной энергии по смещению u . Главными членами этого разложения являются

$$\mathcal{F}_{sm} = \int dV \left\{ \frac{B}{2} (\partial_z u)^2 + \frac{K}{2} [(\partial_x^2 + \partial_y^2)u]^2 \right\}. \quad (3.3)$$

Здесь первое слагаемое связано с сжатием (растяжением) смектических слоев, а второе – с их изгибом. Поэтому B называется модулем сжатия смектика, а K – модулем изгиба. Модуль сжатия смектических слоев B имеет обычно величину порядка 10^8 erg/cm^3 . Характерным значением модуля изгиба K в смектиках является 10^{-7} erg/cm , что характерно и для модулей Франка нематика.

Несколько комментариев по поводу выражения (3.3). Прежде всего, в него входят только производные от смещения u . Это объясняется тем, что энергия смектика не может изменяться при его сдвиге, как целого, чему соответствует преобразование $u \rightarrow u + \text{const}$. Производные же от u не меняются при этом преобразовании. Более того, энергия смектика не может изменяться при его повороте, как целого. Повороту на малый угол θ вокруг оси Y соответствует преобразование $u \rightarrow u + \theta x$. Выражение (3.3) не меняется при таком преобразовании, поскольку содержит вторую производную $\partial_x^2 u$. Члены же с первой производной $\partial_x u$ в энергии запрещены вращательной симметрией. Это означает, что равен нулю модуль сдвига смектика, который отличен от нуля в кристаллах. Нулевое значение модуля сдвига является следствием того, что смектические слои могут жидким образом проскальзывать друг относительно друга.

Из модулей B и K можно составить комбинацию размерности длины $\lambda = \sqrt{K/B}$. Следует ожидать, что λ имеет молекулярный размер (то есть является величиной порядка толщины смектического слоя). Поэтому теория упругости, которая описывается выражением (3.3), работает на масштабах много боль-

ше λ . С другой стороны, из выражения (3.3) следует оценка $\partial_z \sim \lambda(\partial_x^2 + \partial_y^2)$. Вследствие этого в области применимости выражения (3.3) характерная производная $\partial_z u$ будет много меньше характерных производных $\partial_x u, \partial_y u$. Это объясняет, в частности, почему в выражении (3.3) опущен член, пропорциональный $\partial_z^2 u (\partial_x^2 + \partial_y^2)u$ – он много меньше членов, удержанных в этом выражении.

В смектике А директор $\mathbf{n}$ перпендикулярен смектическим слоям, то есть совпадает с единичным вектором $\mathbf{l}$ (3.1). Отметим, что второе слагаемое в выражении (3.3) восходит к энергии Франка (2.1). Действительно, беря в качестве $\mathbf{n}$ приближенное выражение (3.2), мы находим $\nabla \cdot \mathbf{n} = -(\partial_x^2 + \partial_y^2)u$. Таким образом, первое слагаемое в энергии Франка прямо порождает второе слагаемое в выражении (3.3), причем $K_1 \rightarrow K$. Именно поэтому модуль K имеет то же характерное значение, что и модули Франка в нематиках. Остальные два члена в энергии Франка (2.1) порождают дополнительные вклады в энергию деформации смектика, которые не играют существенной роли. Что же касается первого слагаемого в выражении (3.3), то оно является сугубо смектическим, в нематической фазе его аналог отсутствует.

Представляет интерес энергия взаимодействия смектика с электрическим полем, которую можно записать в том же виде (2.2), как и для нематиков. Поскольку электрическое поле стремится повернуть директор вдоль напряженности поля, а директор в смектиках связан с ориентацией смектических слоев, то внешнее электрическое поле стремится определенным образом сориентировать эти слои. В смектике А оно стремится повернуть их в направлении, перпендикулярном напряженности, а смектиках С – повернуть смектические слои под определенным углом, который определяется углом наклона директора по отношению к смектическим слоям.

Как и в нематиках, наличие внешнего поля (электрического или магнитного) может привести к искажению идеальной смектической структуры. Рассмотрим случай, когда напряженность внешнего поля $\mathbf{E}$ направлена вдоль слоев смектика-А, то есть перпендикулярно директору. Это поле будет стремиться деформировать смектические слои, что приведет к их изгибу, то есть появлению неоднородного смещения u . При малых смещениях проекция директора на напряженность внешнего поля $\mathbf{E}$ равна $-\partial_x u$, где ось X направлена вдоль вектора напряженности $\mathbf{E}$. Таким образом выигрыш в плотности энергии, связанный с появлением деформации, равен $(\alpha/2)E^2(\partial_x u)^2$. В то же время проигрыш в плотности энергии равен $(K/2)(\partial_x^2 u)^2$. В результате взаимной игры этих вкладов возникнет неоднородная деформация $u = u_0 \cos(qx + \phi)$, где волновой вектор q равен

$$q_c = \frac{\alpha E^2}{2K}.$$

Соответствующий выигрыш в плотности энергии оце-

нивается, как

$$\alpha^2 E^4 u_0^2 / K.$$

В то же время появление искажения смектической структуры приводит к проигрышу в энергии сжатия смектических слоев, связанной с граничными условиями. Например, если смектик “зажат” между двумя пластинами и на поверхности этих пластин смектические слои “приклеены” к поверхности, то $u = 0$ на поверхности. Это приводит к проигрышу в плотности энергии порядка Bu_0^2/L^2 , где L – расстояние между пластинами. Сравнивая между собой проигрыш и выигрыш в энергии, мы заключаем, что деформация смектических слоев является энергетически выгодной при $E > E_c$, где

$$E_c^2 \sim \sqrt{KB}/(\alpha L).$$

При увеличении E при $E = E_c$ появляется деформация смектических слоев, это явление называется переходом Хельфриха. Аналогичное явление наблюдается и в магнитном поле.

В гексатиках (смектиках В) имеется дополнительная мягкая длинноволновая степень свободы, связанная с поворотами звезды выделенных направлений между соседними молекулами в плоскости смектического слоя. Будем считать смектик недеформированным (то есть $u = 0$) и введем угол поворота φ звезды выделенных направлений по отношению к оси X . Однородное вращение звезды, $\varphi \rightarrow \varphi + \text{const}$, не меняет энергию гексатика. Поэтому его ориентационная энергия определяется градиентом угла φ :

$$\mathcal{F}_\varphi = \int dV \left\{ \frac{K_{\parallel}}{2} (\partial_z \varphi)^2 + \frac{K_{\perp}}{2} [(\partial_x \varphi)^2 + (\partial_y \varphi)^2] \right\}. \quad (3.4)$$

Эта энергия изотропна в плоскости смектического слоя в силу его высокой (гексагональной) симметрии.

В смектике С директор $\mathbf{n}$ и единичный вектор нормали к смектическим слоям $\mathbf{l}$ не совпадают друг с другом. При этом фиксирован угол наклона ϑ директора $\mathbf{n}$ по отношению к $\mathbf{l}$: $\mathbf{n} \cdot \mathbf{l} = \cos \vartheta$. В тоже время направление проекции директора $\mathbf{n}$ на плоскость смектического слоя, $\mathbf{c} = \mathbf{n} - \mathbf{l}(\mathbf{l} \cdot \mathbf{n})$ не фиксировано. Энергия смектика С не меняется при однородном повороте “директора” $\mathbf{c}$, то есть энергия деформации поля $\mathbf{c}$ зависит, как и энергия Франка (2.1), от производных от $\mathbf{c}$. В главном приближении энергия ориентационная смектика С также записывается в виде (3.4), где φ – угол поворота вектора $\mathbf{c}$ по отношению к оси X . Отметим, что с учетом малости ϑ имеет место оценка $K_{\parallel} \sim K_{\perp} \sim K\vartheta^2$.

Наличие наклона директора $\mathbf{n}$ по отношению к смектическим слоям делает их анизотропными. Поэтому в энергии смектика С наряду со вторым членом в выражении (3.3), который изотропен в плоскости слоя, имеется также дополнительное анизотропное слагаемое. Однако обычно это анизотропное слагаемое мало из-за малости угла наклона ϑ . Поэтому

выражение (3.3) можно использовать и для смектиков С. То же относится и к энергии (3.4): с учетом анизотропии в нем имеются дополнительные члены. Однако, в силу малости угла наклона ϑ они малы по сравнению с удержанными в выражении (3.4).

Упомянутые выше смектики F и смектики I характеризуются как гексатическим порядком, так и наклоном директора по отношению к нормали к смектическим слоям. Они отличаются углами между $\mathbf{c}$ -директором и одним из выделенных направлений (характеризующих взаимное расположение соседних молекул): он равен $\pi/6$ в смектике F и нулю в смектике I. Оба эти типа смектика, как и смектик С, имеют мягкую степень свободы, которая характеризуется углом наклона φ вектора $\mathbf{c}$ по отношению к оси X . Гексатический же порядок “подстраивается” под этот угол наклона, поэтому никакой дополнительной мягкой переменной в смектиках F и смектиках I вводить не надо.

В жидкокристаллическом сообществе (особенно в шестидесятые-восемидесятые годы XX века) активно обсуждались свойства фаз, называемых смектиками E, H, K и так далее, которые обладают выраженной слоистой структурой. Постепенно выяснилось, что все они обладают истинным (трехмерным) кристаллическим порядком. Поэтому, строго говоря, эти фазы должны называться кристаллами. Однако в литературе за ними утвердилось название “кристаллические смектики”, поскольку по своим свойствам они весьма близки к истинным смектикам. Причина этого заключается в том, что модуляция плотности в смектическом слое кристаллического смектика гораздо слабее, чем модуляция в направлении, перпендикулярном слоям. Это приводит, например, к тому, что модуль сдвига в этих фазах гораздо меньше модуля сжатия B .

В. Киральные смектики

Киральные смектики являются смектическими фазами киральных веществ, в которых по тем или иным причинам нарушена симметрия по отношению к пространственной инверсии (и в которых поэтому может реализовываться холестерическая фаза). Киральные смектики обозначаются также, как и соответствующие centrosymmetrichnye смектики, но с добавлением звездочки. Так, например киральный смектик, в котором длинные молекулярные оси ориентированы в направлении нормали $\mathbf{l}$ к смектическим слоям обозначается, как смектик A^* , а киральный смектик, в котором молекулы наклонены по отношению к нормали, обозначается, как смектик C^* . Смектики C^* имеют нетривиальные и весьма важные в приложениях электро-оптические свойства.

С точки зрения упругих или флексоэлектрических свойств смектик A и смектик A^* не отличаются друг от друга, поскольку в смектике A^* , как и в смекти-

ке $\mathbf{A}$, директор $\mathbf{n}$ совпадает с единичным вектором $\mathbf{l}$, перпендикулярным смектическим слоям. Тем не менее, физические свойства смектика $\mathbf{A}$ и смектика $\mathbf{A}^*$ отличаются. Например, из-за отсутствия центра инверсии в смектике $\mathbf{A}^*$ имеется ненулевая оптическая активность (вращение плоскости поляризации света при его прохождении через вещество). Однако по оптическая активность смектика $\mathbf{A}^*$ не является специфичной для смектической фазы, по величине оптическая активность смектика имеет тот же порядок, как и в изотропной (жидкой) фазе этого же вещества.

Иначе обстоит дело с киральными наклонными смектиками $\mathbf{C}^*$. Из-за отсутствия симметрии по отношению к пространственной инверсии эти смектики обладают макроскопическим дипольным моментом даже в основном состоянии, то есть смектики $\mathbf{C}^*$ являются сегнетоэлектриками. Дипольный момент смектика $\mathbf{C}^*$ (на единицу объема) может быть записан в следующем виде

$$\mathbf{P} = P_0 \mathbf{n} \times \mathbf{l} = P_0 \mathbf{c} \times \mathbf{l}, \quad (3.5)$$

где P_0 – множитель, зависящий от степени киральности вещества и дипольного момента составляющих его молекул. Подчеркнем, что выражение (3.5) не запрещено симметрией по отношению к замене $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$, поскольку мы зафиксировали угол ϑ между векторами $\mathbf{n}$ и $\mathbf{l}$, что нарушило эту симметрию. Отметим, что дипольный момент смектика $\mathbf{C}^*$ не является спонтанным (самопроизвольным), а навязан внутренним устройством этой фазы. Такие фазы называются *несобственными сегнетоэлектриками*.

Как и в холестерике, директор $\mathbf{n}$ в основном состоянии смектика $\mathbf{C}^*$ не является однородным. Он образует так называемую геликоидальную структуру, когда проекция $\mathbf{n}$ на нормаль $\mathbf{l}$ фиксирована, а его проекция на плоскость смектического слоя вращается при движении вдоль оси Z :

$$n_x = \sin \vartheta \cos(q_0 z), \quad n_y = \sin \vartheta \sin(q_0 z), \quad n_z = \cos \vartheta. \quad (3.6)$$

Отметим, что $\mathbf{c}$ -директор (проекция директора $\mathbf{n}$ на плоскость смектического слоя), поворачивается при смещении вдоль оси Z в полной аналогии с директором в холестерике, смотри (2.7). Соответственно, поворачивается при движении вдоль оси Z и дипольный момент (3.5).

После открытия и экспериментального изучения киральных смектиков стало ясно, что их фазовая диаграмма может включать и другие типы упорядочения молекулярных ориентаций и дипольных моментов. В сегнетоэлектрической фазе $\mathbf{C}^*$ дипольный момент меняется на больших по сравнению с толщиной смектического слоя масштабах q_0^{-1} , то есть направления дипольного момента в соседних слоях почти совпадают (об этом говорят, как о синклинности). Но иногда реализуется и анти-сегнетоэлектрическая фаза смектика $\mathbf{C}_A^*$, в которой дипольные моменты в соседних слоях направлены почти навстречу друг другу, то есть направление $\mathbf{P}$ меняется на противоположное от слоя к

слою (об этом говорят, как об антиклинности). Возможны (и в настоящее время уже идентифицированы экспериментально) и более замысловатые типы смектического упорядочения киральных веществ, промежуточные между смектиками $\mathbf{C}^*$ и $\mathbf{C}_A^*$.

С. Колончатые (дископтические) фазы

Жидкие кристаллы можно определить, как системы, сохраняющие свойства жидкости (например, пространственно однородную плотность и текучесть) по крайней мере в одном из трех пространственных направлений. Нематики остаются в этом отношении жидкими во всех трех измерениях, тогда как смектики являются жидкими только в двух измерениях. Долгое время существование жидких кристаллов, сохраняющих жидкие свойства только в одном направлении, было открытым вопросом, хотя теоретически они обсуждались еще с двадцатых годов XX века. Экспериментально такие фазы были открыты только в конце семидесятых годов XX века. Они называются колончатыми жидкими кристаллами, поскольку их можно представить себе, как систему колонн (столбиков), которые образуют двумерную кристаллическую решетку (в перпендикулярной к столбикам плоскости). Обычно этот кристалл является гексагональным, смотри рисунок 8 (на нем снизу показано расположение колонок в плоскости, перпендикулярной колонкам). Столь позднее экспериментальное открытие колончатых фаз связано с тем, что они не образуются в веществах с вытянутыми молекулами, а, наоборот, только в веществах с дискообразными молекулами. Именно из стопок дисков формируются столбики колончатых фаз. Эта особенность объясняет используемое иногда альтернативное название колончатых фаз – дискотики.

4. ДЕФЕКТЫ В УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗАХ

Как мы уже объяснили, при понижении температуры многие вещества переходят из жидкого состояния в нематическое, а затем в смектическое или колончатое. В то время, как жидкое состояние является полностью разупорядоченным, нематики, смектики или колончатые фазы обладают той или иной степенью упорядочения. Например, в нематиках имеется ориентационное упорядочение, то есть существует преимущественное направление молекул, которое характеризуется директором $\mathbf{n}$. В смектиках и колончатых фазах имеется упорядочение, связанное с модуляцией плотности. В смектических фазах наблюдаются различные комбинации ориентационного и смектического упорядочений. Специальным типом упорядочения (не связанным с модуляцией плотности) является сверхтекучее состояние. Поэтому мы включаем сверхтекучую жидкость (наряду с нематиками, смектиками

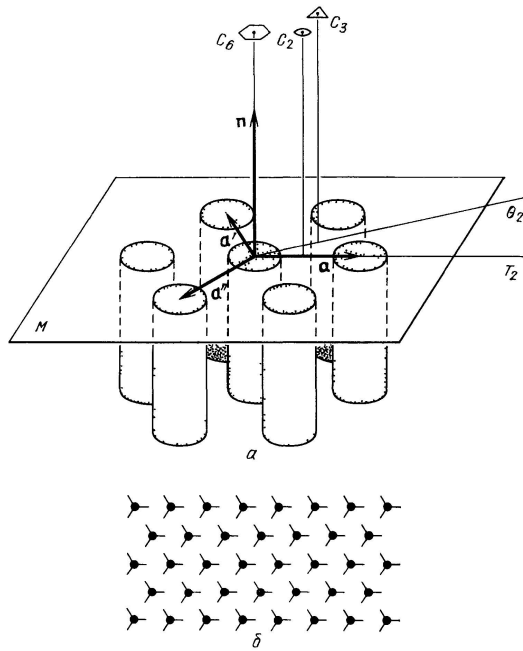


Рис. 8: Колонки гексагональной колончатой фазы.

и колончатыми фазами) в наше рассмотрение.

Для того, чтобы определить равновесную пространственную структуру образца упорядоченного вещества, необходимо найти минимум его свободной энергии. Минимуму объемной свободной энергии соответствует, как правило, простое однородное состояние: не зависящий от координат директор, параллельные и эквидистантные смектические слои и так далее. В реальных системах весьма существенным фактором являются границы, с которыми связаны определенные граничные условия, которые могут навязывать системе весьма нетривиальные пространственные структуры, скажем, поля директора или смектических слоев. Неоднородности упорядочения могут производить также внешние электрическое и магнитное поля.

Задачу нахождения состояния упорядоченного вещества осложняет возможность, связанная с появлением дефектов упорядочения. Наличие дефекта означает, что упорядочение разрушено в небольшой области пространства вблизи некоторой точки (точечный дефект) или некоторой линии (линейный дефект). Как правило, размер области, где разрушено упорядочение, невелик, он может быть оценен, как несколько молекулярных размеров. Эта область называется кором (ядром) дефекта. Хотя наличие дефекта связано с дополнительной свободной энергией, дефекты обычно не исчезают со временем сами по себе за счет теплового движения. Причина этого заключается в том, что для уничтожения дефекта требуется преодоление потенциального барьера, высокого по сравнению с $k_B T$ (где $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ — постоянная Больцмана).

Возможное присутствие дефектов делает задачу определения состояния упорядоченной фазы весьма

нетривиальной и, более того, неоднозначной. Причиной этого является неопределенность в числе и расположении дефектов в образце. С формальной точки зрения это означает, что свободная энергия обладает множеством локальных минимумов, соответствующих той или иной конфигурации дефектов. С физической точки зрения это значит, что стационарное состояние системы не является однозначно определенным, а зависит от предыстории, поскольку созданные, скажем, за счет какого-либо внешнего воздействия дефекты, как правило, являются долго живущими. Дефекты почти неизбежно возникают при росте зародыша упорядоченной фазы, который имеет место при фазовых переходах.

В настоящем разделе мы рассмотрим линейные дефекты (квантовые вихри, дисклинации и дислокации) и точечные дефекты (“ежи”). Такие дефекты возникают в объеме соответствующих фаз и существенно влияют на их макроскопические свойства. Помимо этого, существуют разнообразные дефекты, коры которых находятся на поверхности образцов (например, нематика), влияя на их поверхностные свойства. Такие дефекты требуют отдельного рассмотрения, которое выходит за рамки настоящего курса.

А. Вихри в сверхтекучей жидкости

Мы начнем наше изложение со сверхтекучей жидкости, где дефектами являются так называемые квантовые вихри. Это позволит нам установить основные особенности линейных дефектов в наиболее прозрачной ситуации. Каноническим примером сверхтекучей жидкости является жидкий ^4He , который находится в сверхтекучем состоянии при температурах ниже двух градусов Кельвина. Именно сверхтекучий ^4He мы будем в основном иметь в виду в дальнейшем, говоря о сверхтекучей жидкости.

При переходе гелия в сверхтекучее состояние образуется Бозе-конденсат, то есть в сверхтекучем состоянии конечная доля атомов ^4He оказывается в одном и том же квантово-механическом состоянии. Иногда это состояние называют когерентным. Как и всякое квантово-механическое состояние, когерентное состояние характеризуется своей амплитудой и фазой ϕ . Как известно, квантово-механическое состояние не меняется при сдвиге фазы волновой функции на константу. Поэтому состояние системы может зависеть только от градиента фазы когерентного состояния $\nabla\phi$ (и абсолютного значения волновой функции). Если фаза ϕ медленно меняется на атомных масштабах, то она медленно релаксирует к равновесию. Поэтому $\nabla\phi$ следует включить в число макроскопических переменных, от которых зависит свободная энергия системы.

Главный вклад в свободную энергию сверхтекучей жидкости записывается, как интеграл

$$F_s = \int dV \frac{\rho_s}{2} v_s^2, \quad (4.1)$$

где ρ_s – так называемая сверхтекучая плотность жидкости, а $\mathbf{v}_s$ – сверхтекучая скорость. Для сверхтекучего ^4He она следующим образом связана с градиентом фазы когерентного состояния:

$$\mathbf{v}_s = \frac{\hbar}{m} \nabla \phi, \quad (4.2)$$

где $\hbar$ – постоянная планка, а m – масса атома ^4He . Если сверхтекучая скорость не равна нулю, то в сверхтекучей жидкости имеется поток массы, плотность которого равна $\rho_s \mathbf{v}_s$.

В равновесии (стационарном состоянии) свободная энергия любой системы имеет (локальный) минимум. Найдем условие экстремума энергии (4.1) относительно вариаций фазы ϕ . Учитывая выражение (4.2) и варьируя по фазе ϕ , мы находим следующее условие экстремума

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_s = 0. \quad (4.3)$$

При выводе этого соотношения мы считали сверхтекучую плотность массы ρ_s не зависящей от координат. Уравнение (4.3) имеет вид условия несжимаемости сверхтекучего движения. Соотношение (4.3) является необходимым условием для того, чтобы в сверхтекучей жидкости осуществлялось стационарное сверхтекучее движение.

Общее выражение для потока массы сверхтекучей жидкости может быть записано в виде $\rho_s \mathbf{v}_s + \rho_n \mathbf{v}_n$, где ρ_n – так называемая нормальная плотность массы, а $\mathbf{v}_n$ – нормальная скорость. Таким образом, сверхтекучая жидкость характеризуется двухскоростной гидродинамикой, то есть двумя скоростями, $\mathbf{v}_s$ и $\mathbf{v}_n$. Сумма нормальной и сверхтекучей плотностей масс равна полной плотности жидкости: $\rho_s + \rho_n = \rho$. При температуре перехода сверхтекучая плотность ρ_s равна нулю, она растет при понижении температуры и при абсолютном нуле становится равной полной плотности ρ . Нормальная же плотность ρ_n , наоборот, совпадает с ρ при температуре перехода, уменьшается при ее понижении и обращается в ноль при абсолютном нуле.

Выражение (4.2) говорит нам, что сверхтекучая скорость является потенциальной. Это означает, что сверхтекучее движение не может быть соленоидальным, то есть соответствовать завихренному потоку. Однако эксперимент показывает, что сверхтекучая компонента может совершать (как и нормальная компонента) завихренное движение, которое возникает, например, при вращении сосуда, в котором находится сверхтекучий гелий. Это кажущееся противоречие разрешается, если принять во внимание, что в сверхтекучей жидкости могут возникать линейные дефекты, которые называются квантовыми вихрями. Как мы увидим, сверхтекучее движение вокруг квантового вихря является вращательным.

Рассмотрим некоторый замкнутый контур в объеме сверхтекучей жидкости и найдем изменение фазы ϕ при движении вдоль этого контура с возвратом

в исходную точку. Разумеется, это изменение может быть равно нулю. В то же время фаза ϕ при движении вдоль замкнутого контура может возрасти или уменьшиться на 2π , что означает возврат к тому же значению волновой функции когерентного состояния и потому не запрещено. Деформируем теперь немного наш контур. При такой деформации приращение фазы (ее изменение при движении вдоль замкнутого контура) меняться не может. Отсюда следует, на первый взгляд, что приращение фазы не может быть равно 2π , поскольку контур можно постепенно уменьшить и в конечном счете стянуть в точку, для которой приращение фазы, очевидно, равно нулю. Но это рассуждение справедливо только в том случае, если когерентное состояние нигде не разрушено. Если же имеется линия, где оно разрушено (и на которой фаза не определена), то приращение фазы при обходе вокруг этой линии может быть равно 2π . Именно такая линия и называется вихревой.

Обратим внимание на то, что вихревая линия не может заканчиваться внутри сверхтекучей жидкости. Действительно, если бы это произошло, то охватывающий вихревую линию контур можно было бы непрерывно (и не пересекая вихревую линию) деформировать в ту область, где вихревая линия отсутствует, после чего контур уже может быть стянут в точку. Это означало бы, что приращение фазы при обходе вокруг вихревой линии не может быть отлично от нуля. Таким образом, вихревая линия должна начинаться и заканчиваться на границах сосуда, в котором находится сверхтекучая жидкость, либо быть замкнутой. В остальном форма вихревой линии является произвольной.

Приращение фазы ϕ вдоль некоторого контура можно записать, как интеграл по этому контуру от градиента фазы. Поэтому изменение фазы на 2π при движении по замкнутому контуру записывается в следующем виде

$$\oint d\mathbf{r} \nabla \phi = 2\pi. \quad (4.4)$$

Вспоминая теперь определение (4.2), мы заключаем, что циркуляция сверхтекучей скорости по замкнутому контуру, который охватывает вихревую линию, равна

$$\oint d\mathbf{r} \mathbf{v}_s = 2\pi\hbar/m. \quad (4.5)$$

Как известно, ненулевая циркуляция скорости по замкнутому контуру означает наличие завихренного движения. Таким образом, наличие квантовых вихрей действительно приводит к закручиванию сверхтекучей компоненты.

Поясним устройство квантового вихря на простейшем примере прямой вихревой линии, вдоль которой мы направим ось Z . В этом случае из соображений симметрии ясно, что сверхтекучая скорость должна

быть направлена вдоль окружностей, параллельных плоскости $X - Y$, и имеющих центры на оси Z . Зависимость же величины скорости от расстояния до оси Z можно найти из условия (4.5). В результате получается

$$v_{sx} = -\frac{\hbar}{m} \frac{y}{x^2 + y^2}, \quad v_{sy} = \frac{\hbar}{m} \frac{x}{x^2 + y^2}. \quad (4.6)$$

На оси Z , при $x, y \rightarrow 0$, сверхтекучая скорость (4.6) стремится к бесконечности. Именно это является формальным выражением того факта, что фаза ϕ не определена на вихревой линии. Легко проверить, что скорость (4.6) удовлетворяет условию равновесия (4.3).

Найдем энергию линейного вихря. Для этого подставим выражение (4.6) в энергию (4.1) и проинтегрируем по объему образца. В результате получается логарифмический интеграл по $r = \sqrt{x^2 + y^2}$, главный вклад в который легко найти, просто подставив в аргумент логарифма отношение пределов интегрирования. В нашем случае нижним пределом интегрирования является размер кора a , внутри которого перестает работать выражение для энергии (4.1), а верхним – размер сосуда R_* . В результате мы находим энергию вихря

$$\mathcal{F}_{\text{vortex}} = \pi \rho_s L \frac{\hbar^2}{m^2} \ln(R_*/a), \quad (4.7)$$

где L – длина вихревой линии.

Заметим, что в силу слабой зависимости энергии вихря от масштаба, на котором заканчивается логарифмическое интегрирование, формулу (4.7) можно применять и для изогнутых вихрей. Надо только понимать, какая длина является верхним пределом в логарифмическом интегрировании. Например, энергия вихревого кольца радиуса R может быть записана в виде

$$\mathcal{F}_{\text{vortex}} = 2\pi^2 R \rho_s \frac{\hbar^2}{m^2} \ln(R/a),$$

где в качестве длины вихря мы подставили $2\pi R$. В данном случае верхний предел в логарифмическом интегрировании дается радиусом вихря R , так как только на расстояниях от вихревой линии меньших, чем R , ее можно считать приблизительно прямолинейной.

Вообще говоря, при обходе вокруг вихревой линии фаза ϕ может изменяться на $2\pi k$, где k – целое число. (При этом условии волновая функция когерентного состояния не меняется.) Сверхтекучая скорость такого прямолинейного вихря имеет по сравнению с (4.6) дополнительный множитель k . Тогда в выражении для энергии вихря появится дополнительный по сравнению с (4.7) множитель k^2 . Таким образом, вихрям с $|k| > 1$ энергетически выгодно развалиться на k единичных вихрей, приращение фазы каждого из которых равно 2π . Поэтому в сверхтекучей жидкости существуют только единичные вихри.

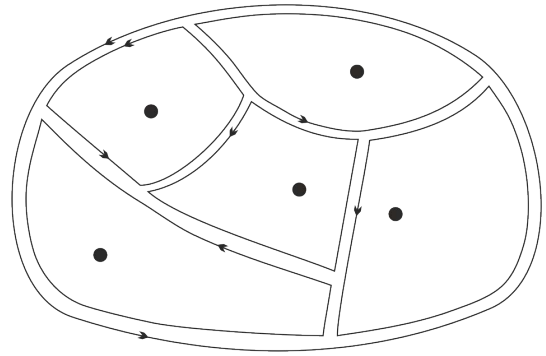


Рис. 9: Разбиение контура, охватывающего несколько вихрей.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда в сверхтекучей жидкости имеется много (единичных) вихрей. В этом случае проведенный внутри жидкости контур может охватывать несколько вихрей. Тогда выражение (4.5) заменяется на

$$\oint dr \, \mathbf{v}_s = 2\pi N \hbar / m. \quad (4.8)$$

Здесь N – число вихрей, проходящих через выбранный нами контур с учетом их знака (то есть N равно разности чисел вихрей с положительным и отрицательным приращением фазы). Для доказательства этого утверждения преобразуем интеграл по выбранному нами контуру в сумму интегралов по контурам, охватывающих отдельные вихри, рисунок 9. Эти интегралы уже будут равны $\pm 2\pi \hbar / m$, а их сумма сведется к правой части соотношения (4.8).

При равномерном вращении сосуда со сверхтекучей жидкостью вокруг оси Z с угловой скоростью Ω в жидкости возникает система вихрей, параллельных оси Z . Эти вихри возникают самопроизвольно (на что требуется некоторое время), после чего сверхтекучая компонента начинает вращаться, как целое, с той же угловой скоростью Ω , что соответствует минимуму свободной энергии. Конечно, вращение с угловой скоростью Ω , которому соответствует скорость $(-\Omega y, \Omega x, 0)$ (так называемое твердотельное вращение), является усредненным по масштабам, большим расстояния между вихрями. На его фоне в сверхтекучей скорости имеются особенности, связанные с вихрями, которые вблизи вихрей описываются выражением (4.6). Тем не менее, именно совокупность вихрей являются источником твердотельного вращения. Это позволяет связать число вихрей с угловой скоростью вращения.

Пусть n – плотность вихрей, то есть число вихрей, приходящихся на единицу площади в плоскости $X - Y$. Выберем некоторую площадку в плоскости $X - Y$ и найдем циркуляцию $\mathbf{v}_s$ по границе этой площадки:

$$\oint dr \, \mathbf{v}_s = 2\pi n S \hbar / m, \quad (4.9)$$

где S – площадь площадки. Результат (4.9) получается из соотношения (4.8), если учесть, что $N = nS$. Сравнивая циркуляцию (4.9) с циркуляцией скорости твердотельного вращения $(-\Omega y, \Omega x)$, мы находим

$$n = \frac{m}{\pi \hbar} \Omega. \quad (4.10)$$

Таким образом, плотность вихрей растет пропорционально угловой скорости вращения жидкости.

Сверхтекучая скорость произвольной системы вихрей определяется условием равновесия (4.3) и соотношением (4.8) для циркуляции сверхтекучей скорости. Мы видим прямую аналогию с магнитным полем системы тонких проволок с током: роль индукции магнитного поля играет сверхтекучая скорость (которая, как и индукция, бездивергентна), роль проволок играют вихревые линии, а роль токов (как следует из соотношения для циркуляции $\mathbf{v}_s$) играют величины $\pm \hbar/m$. Единственное отличие от магнитостатики заключается в том, что текущие по вихрям “токи” квантуются, они могут принимать только два (отличающиеся знаком) значения.

Используя указанную аналогию, мы можем при помощи формулы Био-Савара-Лапласа записать выражение для сверхтекучей скорости вокруг вихря произвольной формы:

$$\mathbf{v}_s = \frac{\hbar}{2m} \int d\boldsymbol{\xi} \times (\mathbf{r} - \boldsymbol{\xi}) |\mathbf{r} - \boldsymbol{\xi}|^{-3}. \quad (4.11)$$

Здесь $\mathbf{r}$ – радиус-вектор точки, в которой вычисляется сверхтекучая скорость, а интегрирование идет вдоль вихревой линии, то есть $\boldsymbol{\xi}$ – точка на вихревой линии. Интегрирование по $\boldsymbol{\xi}$ идет в направлении завихренности. Скажем, для прямолинейной вихревой линии, совпадающей с осью Z , интегрирование идет вдоль оси Z для вихря с положительной завихренностью и в противоположном направлении для вихря с отрицательной завихренностью. Чтобы найти сверхтекучую скорость системы вихрей, надо сложить выражения (4.11) для всех вихрей и добавить также чисто потенциальный вклад, который определяется граничными условиями.

В. Дефекты в нематике

В этом подразделе мы рассмотрим дефекты в нематике. Его состояние характеризуется полем директора $\mathbf{n}$, которое не может быть однородным в присутствии дефекта. Поэтому с дефектом обязательно связана некоторая дополнительная по сравнению с идеальным (однородным) состоянием энергия, которая определяется той же энергией Франка (2.1). Чтобы найти энергию дефекта, необходимо установить пространственную зависимость директора вокруг него.

Мы начнем наше рассмотрение с линейного дефекта – дисклинации. Рассмотрим сначала линейную дисклинацию, и направим вдоль нее ось Z . При некото-

рых условиях (достаточно большом модуле K_2) равновесный директор $\mathbf{n}$ параллелен плоскости $X - Y$ и может быть охарактеризован углом наклона ϕ по отношению к оси X : $\mathbf{n} = (\cos \phi, \sin \phi, 0)$. Угол ϕ играет примерно ту же роль, что и фаза когерентного состояния в сверхтекучей жидкости. Следует только помнить о том, что директор определен с точностью до знака, и потому уже изменение угла ϕ на π приводит к исходному значению директора (вместо 2π в сверхтекучей жидкости). Дисклинации как раз и соответствует изменение направления директора на угол π при движении вдоль контура, охватывающего линию дисклинации. Поскольку директор определен с точностью до знака, для дисклинаций отсутствует разделение по знаку, которое было характерно для квантовых вихрей.

В равновесии ϕ зависит только от угла φ между радиус-вектором (x, y) и осью X . Это поведение совместимо с требованием изменения угла ϕ на π при обходе вокруг линии дисклинации. Но на оси Z (при $x = y = 0$) такой директор не определен. Это означает, что нематический порядок около оси Z разрушен. Другими словами, вдоль оси Z тянется кор (ядро) дисклинации, который можно представлять себе, как жидкий цилиндр радиусом в несколько молекулярных размеров.

Подставляя $\mathbf{n} = (\cos \phi, \sin \phi, 0)$ в энергию Франка (2.1) и считая ϕ функцией только φ , мы находим энергию дисклинации

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} L \ln(R_*/a) \int d\varphi [K_1 \cos^2(\phi - \varphi) + K_3 \sin^2(\phi - \varphi)] (d\phi/d\varphi)^2. \quad (4.12)$$

Здесь, как и для вихря, a – размер кора дислокации, L – длина дислокационной линии, а R_* определяет размеры области, где работает обсуждаемое приближение. Для единичной дисклинации R_* – размер сосуда.

Зависимость угла поворота директора ϕ от угла φ определяется минимизацией энергии (4.12). В аналитическом виде эту зависимость найти затруднительно, но можно установить, что имеется два сорта дисклинаций, эллиптические и гиперболические. В эллиптической дисклинации угол ϕ меняется на $+\pi$ при изменении полярного угла φ от 0 до 2π , а в гиперболической дисклинации угол ϕ меняется на $-\pi$. Разницу между этими случаями иллюстрируют рисунки 10а и 10б, где изображено поле директора эллиптической и гиперболической дисклинаций, соответственно. На этих рисунках поле директора представлено “силовыми” линиями, к которым касателен директор $\mathbf{n}$.

Задача решается аналитически, если модули Франка K_1 и K_3 совпадают. Тогда энергия (4.12) пропорциональна интегралу от $(d\phi/d\varphi)^2$, и минимизация энергии приводит к линейной зависимости ϕ от угла φ . Имеется два решения, которые удовлетворяют условию изменения ϕ на $\pm\pi$ при изменении φ на 2π : $\phi = \varphi/2$ и $\phi = -\varphi/2$. Первое решение соответствует

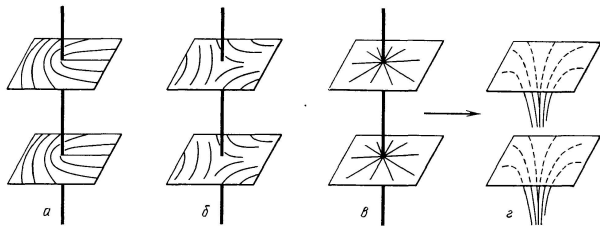


Рис. 10: Поле директора для различных типов дисклинаций.

эллиптической дисклинации, а второе – гиперболической. В случае $K_1 = K_3$ эти дисклинации имеют одинаковые энергии. Как следует из выражения (4.12),

$$\mathcal{F} = \frac{\pi}{4} K_1 L \ln(R_*/a), \quad (4.13)$$

аналогично энергии квантового вихря (4.7). В общем случае, при $K_1 \neq K_3$, выражение (4.13) дает оценку энергии дисклинации.

Дисклинационная линия, вообще говоря, может иметь произвольную форму. Она не может только оканчиваться в какой-то точке внутри нематика. (Аргументация здесь аналогична той, которая была приведена для квантового вихря в сверхтекучей жидкости.) Другими словами, дисклинационная линия должна заканчиваться на границе образца или быть замкнутой. Но в любом случае выражение $\mathbf{n} = (\cos \phi, \sin \phi, 0)$ дает поле директора вблизи дисклинации на расстояниях много меньше радиуса кривизны этой линии. Изменение же директора при движении вдоль замкнутого контура, охватывающего дисклинационную линию, должно приводить к изменению его направления.

Вообще говоря, мыслима ситуация, когда при движении вдоль контура, охватывающего дисклинационную линию, директор возвращается к своей исходной ориентации. На таком решении для прямой дисклинационной линии угол ϕ меняется при ее обходе на 2π , а не на π . Однако такое поле директора может быть деформировано с выигрышем энергии в поле с ненулевым n_z , причем n_z стремится к единице на дислокационной линии, смотри рисунок 10в,г. В результате исчезает сингулярность в поле директора, которое становится гладким, то есть возникает конфигурация, которая не является дефектом. Таким образом, даже если мы навязем за счет граничных условий изменение направления директора на 2π , скажем, на поверхности цилиндрического сосуда, то сингулярности в поле директора не возникнет.

Теперь мы переходим к рассмотрению точечного дефекта, который называется ежом. Его название связано с видом поля директора около этого дефекта, который торчит во все стороны от некоторой точки, смотри рисунок 11а. Если поместить начало координат в эту точку, то поле директора будет определяться вы-

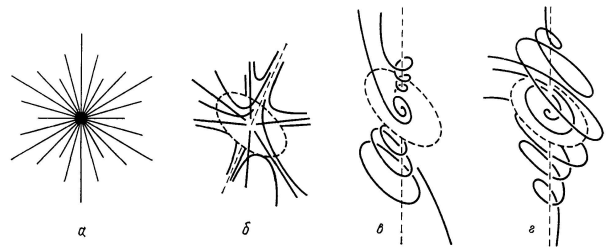


Рис. 11: Поле директора для различных типов ежей.

ражением

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{r} = \frac{(x, y, z)}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (4.14)$$

В начале координат директор $\mathbf{n}$ не определен, именно здесь происходит разрушение нематического порядка и находится кор ежа. Его можно представлять себе, как небольшую жидкую каплю (размером в несколько молекулярных размеров).

Будем считать, что еж помещен в центр шаровой полости, на границе которой директор перпендикулярен границе. Тогда выражение (4.14) для $\mathbf{n}$ справедливо вплоть до границы полости. Подставляя его в энергию Франка (2.1), легко найти энергию ежа

$$E_1 = 8\pi K_1 R, \quad (4.15)$$

где R – радиус полости. Выражение (4.15) не чувствительно к устройству поля директора вблизи кора. Более того, энергия ежа набирается на масштабах порядка размеров образца. Это означает, например, что энергия ежа весьма чувствительна к форме сосуда и граничным условиям для поля директора.

С учетом разных значений модулей Франка может оказаться энергетически более выгодной другая конфигурация поля директора вблизи сингулярности. Например, может реализовываться так называемый гиперболический еж. Поле директора вблизи такого ежа показано на рисунке 11б. Другие, еще более нетривиальные, конфигурации, показаны на рисунках 11в,г.

Сингулярность, связанную с ежом, невозможно устранить из поля директора путем непрерывного деформирования поля директора. Попробуем понять причины, приводящие к такой устойчивости. Для этого проведем сферу с центром в точке расположения ежа. Как следует из выражения (4.14), при движении по этой сфере директор “заметет” все возможные направления. Ситуация же со сферой, проведенной в области, где поле директора регулярно, существенно иная. Для однородного поля при движении по сфере мы обнаружим только одно направление директора. Если же поле директора неоднородно, то набор его направлений будет несколько больше. Но при стремлении радиуса сферы к нулю эти направления стягиваются в одно направление. В то же время при

сколь угодно малом радиусе сферы, проведенной вокруг ежа, директор все равно “заметет” все возможные направления директора. Эта качественная разница и объясняет устойчивость ежа, которая называется топологической.

Можно сформулировать и формальный критерий, который характеризует устройство ежа. Снова проведем сферу с центром в точке расположения ежа и введем на этой сфере полярный и азимутальный углы φ и θ . Тогда взятый по этой сфере интеграл

$$N = \frac{1}{4\pi} \int d\theta d\varphi \mathbf{n} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \theta} \times \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \varphi} \right), \quad (4.16)$$

будет равен единице. Интеграл (4.16) задает, как говорят, степень отображения выбранной сферы на единичную сферу, которую составляют направления директора. И потому число N всегда целое, его называют топологическим зарядом. Для ежа (как радиального, так и гиперболического) оно равно 1 или, что то же самое, -1 : интеграл (4.16) меняет знак при изменении $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$, в то время как физическое состояние при этом не меняется. Для сферы же, проведенной в области регулярного поведения директора, $N = 0$.

Вообще говоря, мыслимы конфигурации директора, соответствующие $|N| > 1$. Однако они требуют для своего создания большей энергии, чем для ежей с $|N| = 1$. И потому реально ежи с $|N| > 1$ в нематике не возникают.

Определение топологического заряда (4.16) можно обобщить на произвольную замкнутую поверхность. В этом случае θ и φ служат просто для параметризации точек этой поверхности. В общем случае, когда внутри замкнутой поверхности находится несколько ежей, то интеграл (4.16) дает суммарный топологический заряд системы ежей, который равен сумме топологических зарядов отдельных ежей. Действительно, подобно тому, как это делалось для контура, охватывающего несколько квантовых вихрей, интеграл по поверхности, внутри которой содержится несколько ежей, можно преобразовать в сумму интегралов по поверхностям, каждая из которых содержит внутри одного ежа, что и доказывает сделанное утверждение.

Следует иметь в виду, что, хотя топологический заряд отдельного ежа и определен с точностью до знака, относительный топологический заряд ежей определен уже однозначно. Поэтому при вычислении топологического заряда системы ежей их заряды следует складывать с учетом знаков. В частности, система ежей может иметь нулевой топологический заряд. Тогда возможна аннигиляция ежей этой системы, которая приведет к устранению сингулярностей из поля директора. Поле двух ежей, которые имеют противоположный топологический заряд (и, следовательно, могут проаннигилировать) показано на рисунке 12.

Для полноты картины упомянем здесь о возможных процессах с поглощением и испусканием ежей дисклинацией.

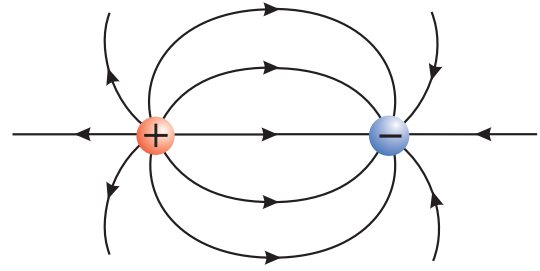


Рис. 12: Поле директора двух ежей с противоположными топологическими зарядами.

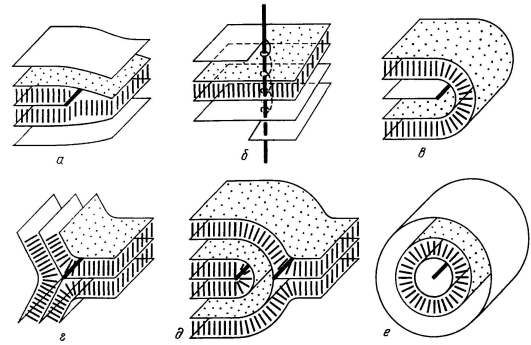


Рис. 13: Различные типы линейных дефектов в смектиках.

С. Дислокации в смектиках

В данном подразделе мы рассмотрим дефекты в смектиках. Мы будем анализировать простейший случай смектика А, когда отсутствуют дополнительные эффекты, связанные с ориентационным порядком в смектическом слое. Для смектика характерно наличие линейных дефектов. На рисунке 13 показано устройство возможных линейных дефектов в смектиках. Вблизи особых линий смектический порядок разрушен, размер этой области (кора или ядра дефекта) обычно может быть оценен, как несколько длин молекул.

Рассмотрим подробнее так называемую краевую дислокацию в смектике, смотри рисунок 13а. Это прямолинейная дислокация, образующаяся в результате “вдвигания” в смектик дополнительного смектического слоя, который обрывается на некоторой линии, которая и является дислокационной линией. Направим вдоль дислокационной линии ось Y , а ось Z , как и раньше, направим перпендикулярно смектическим слоям. В этой геометрии дополнительный смектический (полу)слой занимает полуплоскость, определяемую условиями $z = 0, x < 0$.

Наличие дислокации вызывает в смектике искажение идеальной смектической структуры, которую следует описывать при помощи смещения u смектических слоев вдоль оси Z . Будем отсчитывать u от положения, которое смектические слои занимали до вдвигания дополнительного слоя. В этом случае смещение

u будет испытывать скачок на дополнительном слое (полуплоскости $z = 0, x < 0$), равный толщине смектического слоя b . Это условие можно записать в следующем виде

$$\oint dr \nabla u = b, \quad (4.17)$$

где замкнутый контур интегрирования идет вокруг дислокационной линии против часовой стрелки.

Поле смещения u вокруг дислокации подчиняется уравнению

$$[B\partial_z^2 - K(\partial_x^2 + \partial_y^2)]u = 0, \quad (4.18)$$

которое получается, как условие экстремума упругой энергии (3.3). Мы должны найти решение уравнения (4.18), удовлетворяющее условию (4.17). Для нашей геометрии смещение зависит только от x, z . Не вдаваясь в детали вывода, дадим окончательный ответ

$$\partial_x u = -\frac{b \operatorname{sign}(z)}{4\sqrt{\pi} \lambda^{1/2} |z|^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda|z|}\right), \quad (4.19)$$

$$\partial_z u = \frac{bx}{8\sqrt{\pi} \lambda^{1/2} |z|^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda|z|}\right), \quad (4.20)$$

где $\lambda = \sqrt{K/B}$. Мы привели здесь выражения для производных от смещения u , которые не имеют, в отличие от самого поля u , скачков вне дислокационной линии.

Условием применимости уравнения (4.18) является относительная слабость деформации, что справедливо не слишком близко к кору дислокации. Естественно ожидать, что размер кора дислокации оценивается, как b , и что тот же порядок имеет длина λ . Строго говоря, в этом случае следует принимать во внимание ангармонические члены в энергии смектика, а выражения (4.19,4.20) справедливы, если $\lambda \gg b$ (это неравенство выполняется, например, вблизи перехода нематик – смектик). Но даже с учетом ангармонизмов выражения (4.19,4.20) качественно правильно отражают особенности деформации, которую вызывает краевая дислокация. Мы видим, что основная деформация сосредоточена внутри параболы $x^2 \lesssim \lambda|z|$. Поскольку λ имеет молекулярный размер, область, где сосредоточена деформация, весьма узка.

Выражения (4.19,4.20) позволяют оценить энергию краевой дислокации, используя выражение для плотности энергии (3.3). Мы приходим к выводу, что основная энергия дислокации сосредоточена вблизи ее кора. Считая, что размер кора определяется величиной $\lambda \sim b$, мы приходим к оценке энергии дислокации $E_{\text{disl}} \sim BLb^2$, где L – длина дислокации.

Рассмотрим теперь так называемую винтовую дислокацию, рисунок 13б. При наличии винтовой дислокации смектик можно представить себе, как единый смектический слой, закрученный в спираль (винт) вокруг некоторой оси, которая и является дислокационной линией. Винтовую дислокацию можно получить

из идеальной смектической структуры, если ее мысленно разрезать по полуплоскости, опирающейся на линию дислокации, сдвинуть края разреза друг относительно друга на толщину смектического слоя b и снова склеить. Эта “склейка” даст непрерывные вне кора дислокации смектические слои. Описанная процедура означает, что, отсчитывая смещение искаженной структуры от идеальной, мы снова столкнемся со скачком смещения u , равным b . Поэтому для винтовой дислокации выполняется то же условие (4.17), что и для краевой.

Направим ось Z вдоль линии дислокации, это как раз направление, перпендикулярное к равновесному направлению смектических слоев. Смещение u , характеризующее винтовую дислокацию, должно удовлетворять условию (4.17) и уравнению (4.18). Для винтовой дислокации такое решение выглядит совсем просто:

$$u = b\varphi/(2\pi), \quad (4.21)$$

где φ – угол между радиус-вектором (x, y) и осью X . Смещение (4.21) не зависит от z , и его двумерный лапласиан равен нулю в силу $(\partial_x^2 + \partial_y^2)\varphi = 0$. Поэтому (4.21) является решением уравнения (4.18). Более того, на этом решении равны нулю отдельные члены упругой энергии смектика (3.3), то есть она не дает вклада в энергию винтовой дислокации. Чтобы найти эту энергию, надо учесть нелинейные члены в упругой энергии смектика. Соответствующий анализ показывает, что основная энергия винтовой дислокации сосредоточена вблизи ее кора, что, как и для краевой дислокации, дает оценку $E_{\text{disl}} \sim BLb^2$, где L – длина дислокации.

Краевая и винтовая дислокации представляют собой два предельных случая. В общем случае дислокационная линия в смектике может быть наклонена на произвольный угол по отношению к смектическим слоям и, более того, иметь произвольную форму. Также, как и для краевой и винтовой дислокаций, в общем случае поле смещения u дислокации определяется условием (4.17) и уравнением (4.18). Это рассуждение показывает, что винтовая дислокация может быть непрерывно переведена в краевую путем поворота дислокационной линии. При этом при малых углах поворота на малых расстояниях поле u похоже на поле винтовой дислокации, а на больших расстояниях – на поле краевой дислокации.

В смектике может содержаться большое количество дислокаций. Можно поставить вопрос о поле u системы дислокаций. Оно по-прежнему должно удовлетворять уравнению (4.18), а условие (4.17) следует обобщить. Для произвольного контура в правой части этого условия стоит сумма по дислокационным линиям, которые охватывает этот контур. Следует только иметь в виду, что сумму надо брать с учетом знака, поскольку для единичной дислокации интеграл в левой части (4.17) может быть равен $\pm b$.

Помимо дислокаций, в смектиках могут существовать и более сложные линейные особенности, чем дислокации. Примеры таких особенностей приведены на рисунках 13в-е. Они производят более существенные (на больших расстояниях) деформации смектика, чем дислокации, и потому их труднее произвести. Более того, в смектике возможен и точечный дефект. В этом случае смектические слои являются сферами (разных радиусов) с центром в точке расположения дефекта. Такого рода “луковичную” структуру могут иметь маленькие капли смектиков.

5. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ 1

В конденсированном состоянии при изменении температуры (или давления) происходит множество фазовых переходов. Традиционно они делятся на фазовые переходы первого рода (с конечной скрытой теплотой) и фазовые переходы второго рода (с нулевой скрытой теплотой), последние называются еще непрерывными. Эта классификация отнюдь не является исчерпывающей, но достаточна для большинства практических нужд. Мы приступаем к изложению теории фазовых переходов второго рода, в окрестности которых наблюдаются сильные флуктуации (самопроизвольные изменения со временем) различных физических величин. Эта теория в значительной мере применима также к окрестностям критических точек (таких, как критическая точка на диаграмме газ-жидкость).

Основы теории фазовых переходов второго рода были заложены Ландау (Landau 1937). Центральным понятием в теории Ландау является так называемый параметр порядка, который мы будем обозначать φ . Параметр порядка связан с симметрией природой фазовых переходов второго рода. А именно, при понижении температуры в точке фазового перехода происходит спонтанное (самопроизвольное) нарушение (понижение) симметрии системы, связанное с появлением ненулевого среднего значения параметра порядка φ .

Параметр порядка φ может иметь различную физическую природу. Примерами параметров порядка являются намагниченность (для ферромагнитного фазового перехода), волновая функция Бозе-конденсата атомов (для сверхтекучего перехода) или электронных пар (для сверхпроводящего перехода), взаимное смещение подрешеток кристалла (для сегнетоэлектрического перехода). В окрестности критической точки системы газ-жидкость роль, аналогичную роли параметра порядка для фазовых переходов второго рода, играет отклонение плотности вещества от ее критического значения. В приведенных примерах число компонент параметра порядка n варьируется от одного до трех. А именно, $n = 1$ для одноосного сегнетоэлектрического перехода, $n = 2$ для сверхтекучего или сверхпроводящего перехода (в этом случае параметр порядка является комплексным, что эквива-

лентно двум компонентам), $n = 3$ для ферромагнитного перехода. Бывают случаи, когда параметр порядка имеет еще больше компонент. В качестве примеров непрерывных фазовых переходов в жидкокристаллическом состоянии упомянем переходы нематик – смектик А и смектик А – смектик С. В первом случае параметром порядка является модуляция плотности (ее амплитуда и фаза), а во втором – проекция директора на смектический слой $\mathbf{c}$, то есть для обоих переходов $n = 2$.

А. Разложение Ландау

По своему смыслу параметр порядка φ является макроскопической величиной, связанной с коллективными свойствами атомов (молекул), составляющих среду. Поэтому параметр порядка может изменяться в пространстве, но только на масштабах, намного превышающих атомный (молекулярный) размер. Вообще говоря, параметр порядка является также функцией времени t . Эволюция параметра порядка связана с макроскопическими процессами и является поэтому медленной по сравнению с атомными движениями.

Свободная энергия F имеет сингулярность в точке фазового перехода второго рода. В отличие от свободной энергии, функционал Ландау $\mathcal{F}$, который определяет энергию, связанную с данным значением параметра порядка φ , является аналитической функцией φ , поскольку получается при исключении микроскопических степеней свободы на фоне данного (достаточно медленно меняющегося в пространстве и времени) параметра порядка φ . Сингулярность же в F возникает за счет длинноволновых флуктуаций параметра порядка. Аналитичность функционала Ландау $\mathcal{F}$ по параметру порядка позволяет использовать его разложение в ряд по φ , которое хорошо работает в окрестности фазового перехода (где параметр порядка мал). В результате функционал Ландау $\mathcal{F}$ записывается в виде суммы $\mathcal{F}_{reg} + \mathcal{F}_{add}$, где $\mathcal{F}_{reg}$ – некоторая регулярная функция температуры T , независимая от φ , а $\mathcal{F}_{add}$ представляет собой разложение по φ .

Предположим, что нечетные члены функционала Ландау отсутствуют в силу той или иной симметрии (что характерно именно для фазовых переходов второго рода). Тогда первые два члена разложения этого функционала для скалярного параметра порядка имеют вид

$$\mathcal{F}_a = \int d^3r \frac{a}{2} \varphi^2, \quad (5.1)$$

$$\mathcal{F}_\lambda = \int d^3r \frac{\lambda}{24} \varphi^4. \quad (5.2)$$

Здесь a и λ – некоторые коэффициенты (которые являются функциями температуры и давления). Параметр a может иметь различный знак, в то время как параметр λ предполагается положительным (в про-

тивном случае надо принимать во внимание более высокие члены разложения функционала Ландау по φ). Локальность приведенных выражений связана с тем, что параметр порядка “живет” на больших (макроскопических) масштабах, в то время как функционал Ландау формируется за счет исключения микроскопических степеней свободы.

Если $a > 0$ и a не содержит никакой специальной малости, то флуктуации параметра порядка связаны с большой энергией и потому сильно подавлены. В этом случае, который соответствует температуре существенно выше точки фазового перехода, четверной член (5.2) оказывается несущественным. При температурах существенно ниже точки перехода параметр порядка не является малым, и потому нельзя ограничиваться первыми членами разложения функционала Ландау (5.1, 5.2) по параметру порядка. Поэтому рассмотрение системы в терминах (5.1, 5.2) возможно только при малых $|a|$, то есть в окрестности точки фазового перехода T_c , где a обращается в ноль. Вблизи температуры перехода величина a может быть разложена по $T - T_c$, главный член этого разложения имеет вид

$$a = \alpha(T - T_c). \quad (5.3)$$

Обычно $\alpha > 0$ в соответствии с тем, что коэффициент a положителен выше температуры перехода T_c и отрицателен ниже этой температуры. Впрочем, изредка встречаются случаи, когда фазовый переход с образованием ненулевого среднего параметра порядка происходит при повышении температуры, такие переходы называются возвратными (reentrant), для них $\alpha < 0$.

Теперь мы учтем энергию неоднородности параметра порядка. Такого сорта неоднородность может быть навязана внешним воздействием, и неизбежно возникает флуктуационно, а потому связанный с ней вклад в функционал Ландау обязательно должен быть принят во внимание. Квадратичным по параметру порядка вкладом, который чувствителен к неоднородности параметра порядка, является градиентный член

$$\mathcal{F}_{grad} = \int d^3r \frac{b}{2} (\nabla \varphi)^2, \quad (5.4)$$

который следует включить в разложение функционала Ландау $\mathcal{F}$ по φ , наряду с вкладами (5.1, 5.2). Отметим, что градиентный член (5.4) является первым членом разложения функционала Ландау по отношению атомного (молекулярного) размера к характерному масштабу неоднородности параметра порядка. Это отношение по самому смыслу параметра порядка является малым, так как параметр порядка определен на масштабах, намного превышающих атомный. Формальная причина, по которой малую поправку (5.4) следует принимать во внимание наряду с (5.1), заключается в малости a , то есть оправдано только в окрестности фазового перехода. Далее мы полагаем $b > 0$ (в противном случае следует принимать во внимание

более высокие члены разложения функционала Ландау по градиентам).

Выше мы считали, что параметр порядка является скалярной величиной, то есть число его компонент n равно 1. Если же число компонент параметра порядка n больше единицы, то φ^2 в выражении (5.1) следует понимать как $\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \dots$, а φ^4 в (5.2) следует понимать, как $(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \dots)^2$. Соответственно, $(\nabla \varphi)^2$ в (5.4) следует понимать, как $(\nabla \varphi_1)^2 + (\nabla \varphi_2)^2 + \dots$. Вообще говоря, такие выражения подразумевают, что система обладает некоторой симметрией, приводящей к инвариантности функционала Ландау относительно вращений в пространстве компонент параметра порядка. Например, для волновой функции Бозе-конденсата, которая является параметром порядка для сверхтекучего фазового перехода, инвариантность энергии относительно сдвига фазы этой волновой функции приводит к тому, что действительная и мнимая части волновой функции (которые и являются двумя компонентами параметра порядка) равноправно входят во все выражения. Далее, если специально не оговорено обратное, мы подразумеваем приведенные выше выражения для многокомпонентного параметра порядка.

Отметим, что для упомянутых нами непрерывных фазовых переходов нематик – смектик А и смектик А – смектик С градиентная энергия имеет более сложный (анизотропный) вид, чем энергия (5.4). Поэтому поведение системы вблизи этих фазовых переходов требует дополнительного анализа. Тем не менее, общие качественные заключения, касающиеся изотропного случая, относятся и к переходам нематик – смектик А и смектик А – смектик С.

Если число компонент n параметра порядка равно 2, то вместо двух действительных компонент удобно ввести комплексное поле

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + i\varphi_2) = |\psi| \exp(i\phi), \quad (5.5)$$

где ϕ – фаза ψ . Именно такое представление наиболее естественно для сверхпроводящего и для сверхтекучего фазовых переходов. В этих случаях функционал Ландау должен быть инвариантен относительно сдвига фазы параметра порядка $\phi \rightarrow \phi + \text{const}$, что и объясняет отсутствие в этом функционале нечетных по ψ членов разложения. После подстановки представления (5.5) в слагаемые (5.1, 5.2, 5.4) мы получаем функционал Ландау

$$\mathcal{F} = \int d^3r [a|\psi|^2 + b(\nabla|\psi|)^2 + \lambda|\psi|^4/6 + b|\psi|^2(\nabla\phi)^2]. \quad (5.6)$$

Это выражение прямо применимо для перехода жидкого ^4He в сверхтекучее состояние, в то время как для сверхпроводящего перехода требуется включить в рассмотрение взаимодействие Бозе-конденсата электронных пар с электромагнитным полем. Соответствующий функционал называют обычно функционалом Гинзбурга-Ландау.

Окрестность критической точки газ-жидкость может быть изучена аналогично окрестности фазового перехода второго рода. Для критической точки роль параметра порядка φ играет отклонение плотности вещества от ее значения в критической точке. В этом случае присутствуют нечетные члены разложения $\mathcal{F}$ по φ . Первые (главные) члены этого разложения имеют вид

$$\int d^3r \left(-h\varphi - \frac{\mu}{6}\varphi^3 \right), \quad (5.7)$$

где h и μ – коэффициенты разложения. Вклад (5.7) должен быть добавлен к (5.1,5.2), что дает новое (расширенное) выражение для $\mathcal{F}_{add}$. Член третьего порядка может быть устранен из $\mathcal{F}_{add}$ простым сдвигом $\varphi \rightarrow \varphi + \mu/\lambda$. Тогда мы приходим к следующему функционалу Ландау

$$\mathcal{F}_{add} = \int d^3r \left[-h\varphi + \frac{a}{2}\varphi^2 + \frac{b}{2}(\nabla\varphi)^2 + \frac{\lambda}{24}\varphi^4 \right], \quad (5.8)$$

с переопределенными (несколько сдвинутыми по сравнению с исходными выражениями) значениями a и h . Разложение (5.8) справедливо, если характерное значение φ мало, для этого как a , так и h в (5.8) должны быть малы. Таким образом, речь идет об окрестности некоторой точки на $P - T$ диаграмме вещества, которая определяется условиями $a = 0$ и $h = 0$, и является не чем иным, как критической точкой (окончанием линии фазовых переходов первого рода). Для сравнения заметим, что для фазовых переходов второго рода на $P - T$ диаграмме имеется целая линия фазовых переходов (которая определяется условием $a = 0$).

Аналогичным выражению (5.8) функционалом Ландау описывается ферромагнетик во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}$. В этом случае параметром порядка является, как мы уже отмечали, намагниченность $\mathbf{M}$. Во внешнем магнитном поле имеется дополнительный вклад в энергию ферромагнетика с плотностью $-\mathbf{H}\mathbf{M}$, который надо включить в функционал Ландау. Таким образом, как и в выражении (5.8), в функционале Ландау возникает линейный по параметру порядка вклад.

В. Теория среднего поля

В этом разделе мы рассматриваем так называемую теорию среднего поля. Она соответствует случаю, когда флуктуации параметра порядка φ около своего среднего значения слабы. В свою очередь, равновесное значение φ в теории среднего поля определяется абсолютным минимумом функционала Ландау. Поэтому, в частности, (в пренебрежение поверхностными эффектами) равновесное значение φ является однородным, поскольку его неоднородность в соответствии с (5.4) приводит к появлению дополнительного

положительного вклада в энергию. В теории среднего поля вклад в свободную энергию, связанный с параметром порядка, прямо определяется функционалом Ландау: $F = \mathcal{F}(\varphi)$.

Рассмотрим окрестность точки фазового перехода второго рода. Подставляя однородное значение φ в (5.1,5.2), мы находим следующее выражение

$$\mathcal{F}(\varphi) = \mathcal{F}_{\text{reg}} + V \left(\frac{a}{2}\varphi^2 + \frac{\lambda}{24}\varphi^4 \right), \quad (5.9)$$

где V – объем системы. Чтобы найти равновесное значение φ , мы должны найти минимум выражения (5.9). Этот минимум достигается при $\varphi = 0$, если $a > 0$, и при $|\varphi| = \sqrt{6|a|/\lambda}$, если $a < 0$. Мы видим, что $|\varphi| \propto \sqrt{|a|}$ и, следовательно, значение параметра порядка действительно оказывается малым вблизи точки перехода (которая соответствует $a = 0$). Подстановка найденного значения φ в (5.9) показывает, что в приближении среднего поля $F = \mathcal{F}_{\text{reg}}$, если $a > 0$, и

$$F = \mathcal{F}_{\text{reg}} - \frac{3a^2}{\lambda}V = \mathcal{F}_{\text{reg}} - \frac{3\alpha^2}{2\lambda}(T - T_c)^2V, \quad (5.10)$$

если $a < 0$. Вычисляя энтропию $S = -\partial F/\partial T$ и, далее, теплоемкость $C_V = T\partial S/\partial T$, мы заключаем, что в точке перехода $T = T_c$ теплоемкость испытывает скачок, равный

$$\Delta C_V = 3V\alpha^2 T_c/\lambda. \quad (5.11)$$

Теперь мы переходим к рассмотрению окрестности критической точки, которая может быть изучена при помощи выражения (5.8). Значение φ в теории среднего поля определяется абсолютным минимумом $\mathcal{F}(\varphi)$. Подставляя однородное значение φ в (5.8) и варьируя результат по φ , мы получаем следующее условие экстремума

$$a\varphi + \lambda\varphi^3/6 = h. \quad (5.12)$$

Приведем решение уравнения (5.12) в различных предельных случаях. Если $a^3 \gg \lambda h^2$, то $\varphi = h/a$, если $\lambda h^2 \gg |a|^3$, то $\varphi = (6h/\lambda)^{1/3}$. Если a отрицательно и $|a|^3 \gg \lambda h^2$ то $\varphi = \pm\sqrt{6|a|/\lambda}$, где знак определяется знаком h . Мы приходим к выводу, что при $h = 0$ (и $a < 0$) значение φ испытывает скачок, равный $2\sqrt{6|a|/\lambda}$. Наличие такого скачка соответствует фазовому переходу первого рода. Таким образом, мы приходим к фазовой диаграмме, изображенной на рисунке 14. Фазовая диаграмма на плоскости $P - T$ будет иметь такую же топологию (общее устройство), хотя линия фазовых переходов первого рода уже не будет прямой. Мы заключаем, что критическая точка (где $a = h = 0$) завершает линию фазовых переходов первого рода (между паром и жидкостью).

Аналогичный вид имеет фазовая диаграмма ферромагнетика во внешнем магнитном поле на плоскости $H - T$. Только теперь фазовые переходы первого

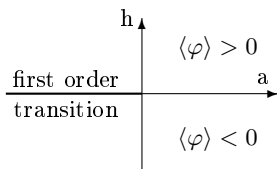


Рис. 14: Фазовая диаграмма на плоскости $a - h$.

рода (соответствующие скачку намагниченности) при $T < T_c$ происходят при нулевом значении реального магнитного поля H . Во избежание недоразумений отметим здесь следующее. Во-первых, при изменении магнитного поля возможно явление гистерезиса, то есть фазовый переход (скачок намагниченности) при $T < T_c$ может реально происходить при ненулевом поле. Гистерезис связан с возможной метастабильностью (когда реализуется состояние системы, не отвечающее абсолютному минимуму свободной энергии), метастабильность вообще характерна для фазовых переходов первого рода. Во-вторых, сказанное относится к монодоменному ферромагнетику, точнее к случаю, когда его собственным магнитным полем можно пренебречь, что справедливо в некоторой окрестности точки Кюри T_c . Условия применимости этого приближения требуют дополнительного анализа.

С. Низкотемпературная фаза: среднее поле

В низкотемпературной фазе, которая реализуется при $a < 0$ (то есть при $T < T_c$) параметр порядка отличен от нуля. В общем случае он является неоднородным. Зависимость параметра порядка от координат может быть вызвана внешним воздействием (например, неоднородным внешним полем) или дефектами, а также влиянием границ (стенок). Неоднородность параметра порядка может возникнуть и спонтанно (самопроизвольно). При наличии неоднородности вступает в игру градиентная энергия (5.4). Сравнивая между собой вклады (5.4) и (5.1), мы заключаем, что имеется характерная длина

$$r_c = \sqrt{b/|a|}, \quad (5.13)$$

которая входит в пространственную зависимость параметра порядка в теории среднего поля. Величину r_c называют корреляционной длиной или корреляционным радиусом. Отметим, что в соответствии с (5.13) корреляционная длина r_c неограниченно растет при приближении к точке перехода.

На масштабах больше корреляционной длины поведение системы существенно зависит от числа компонент параметра порядка n . Для случая $n = 1$ градиентная энергия (5.4) на этих масштабах мала, и поэтому параметр порядка близок к равновесному значению $|\varphi| = \sqrt{6|a|/\lambda}$, которое определяется минимумом (5.9). Другими словами, вариации параметра по-

рядка на масштабах больше корреляционной длины сильно подавлены, там φ остается практически постоянным. В то же время для $n > 1$ на масштабах больше корреляционной длины разделяются абсолютная величина параметра порядка, которая “замерзает” (как и для случая $n = 1$), и “направление” параметра порядка, которое остается “мягкой” величиной. Поясним сказанное на конкретных примерах, проанализировав характерные неоднородности параметра порядка для различных значений n .

Мы начнем со случая $n = 1$. Тогда равновесное значение параметра порядка определено с точностью до знака: $\varphi = \pm\sqrt{6|a|/\lambda}$. Поэтому возможна такая ситуация, когда в разных областях пространства φ имеет разные знаки. Эти области разделяются поверхностью, где φ равно нулю, при этом φ существенно изменяется на длине порядка r_c вблизи этой поверхности. Такую структуру (по аналогии с ферромагнетиками) можно назвать доменной стенкой, ее толщина определяется радиусом корреляции r_c . С доменной стенкой связана избыточная (по сравнению с однородным состоянием) энергия, которую можно характеризовать коэффициентом поверхностного натяжения σ . Оценку для этой величины можно получить из функционала Ландау. Учтя, что избыточная энергия связана с неоднородностью параметра порядка и то, что толщина доменной стенки равна r_c , мы находим

$$\sigma \sim b(\varphi/r_c)^2 r_c \sim |a|^{3/2} b^{1/2} \lambda^{-1}.$$

Обратимся к механизму изменения знака φ , которое может быть вызвано, например, наложением слабого поля h (то есть изменением параметров системы вблизи критической точки). Это практически невозможно сделать одновременно во всем образце, поскольку для этого требуется преодоление огромного потенциального барьера. Гораздо выгоднее сделать это за счет процесса, когда на фоне данного однородного значения φ появляется зародыш с другим знаком, который затем распространяется на весь объем за счет движения доменной стенки. Такой процесс предполагает преодоление гораздо меньших потенциальных барьеров, чем при одновременном изменении знака φ во всем образце.

Рассмотрим теперь параметр порядка с числом компонент $n = 2$. Нам удобно будет иметь дело с комплексным представлением, введенным (5.5). На масштабах больше, чем r_c , “замерзает” абсолютная величина среднего значения параметра порядка, но не его фаза ϕ . Причина этого заключается в инвариантности энергии системы относительно однородного сдвига $\phi \rightarrow \phi + \text{const}$. Поэтому энергия, связанная с параметром порядка, зависит только от градиента ϕ . Главный вклад в эту энергию на масштабах больших, чем r_c , можно записать в следующем виде

$$\mathcal{F}_{\text{long}} = \int d^3r \frac{K_s}{2} (\nabla\phi)^2, \quad (5.14)$$

этот вклад происходит из градиентной энергии (5.4), в

которой абсолютное значение параметра порядка следует считать константой. Подставляя $|\varphi| = \sqrt{6|a|/\lambda}$, мы находим $K_s = b|\varphi|^2 = 6|a|b\lambda^{-1}$. Таким образом, модуль K_s стремится к нулю при приближении к точке фазового перехода пропорционально $T_c - T$.

Как мы уже объяснили в разделе 4, в сверхтекучей жидкости имеются характерные линейные дефекты – квантовые вихри. Практически все соображения, справедливые для квантовых вихрей, могут быть перенесены и на произвольную низкотемпературную фазу, которая характеризуется двухкомпонентным параметром порядка, например, смектик С. Следует только иметь в виду, что связь градиента фазы ϕ с течением жидкости характерно только для сверхтекучей жидкости. Скажем, в том же смектике С наличие градиента фазы никакого движения смектика не вызывает. Особенностью линейных дефектов вблизи точки фазового перехода является также тот факт, что размеры кора определяются корреляционной длиной (5.13), которая неограниченно возрастает вблизи точки перехода.

Аналогичная схема может быть сформулирована для параметра порядка с числом компонент больше двух. Запишем его среднее в следующем виде

$$\varphi = |\varphi|\mathbf{n}, \quad (5.15)$$

где $\mathbf{n}$ – единичный вектор (число компонент которого определяется числом компонент параметра порядка). Например, для ферромагнетика $\mathbf{n}$ является единичным вектором в направлении намагниченности. На масштабах больше, чем r_c , абсолютное значение параметра порядка “замерзает” и функционал Ландау сводится к

$$F_{long} = \int d^3r \frac{K_s}{2} [(\partial_x \mathbf{n})^2 + (\partial_y \mathbf{n})^2 + (\partial_z \mathbf{n})^2]. \quad (5.16)$$

Как и для двухкомпонентного параметра порядка, $K_s = b|\varphi|^2 = 6|a|b\lambda^{-1}$.

Направление намагниченности в ферромагнетике аналогично директору. Однако аналогия эта неполна. В то время, как директор определен с точностью до знака (то есть физическое состояние системы не изменяется при изменении знака директора), разные направления намагниченности соответствуют разным состояниям системы. Поэтому в ферромагнетиках отсутствуют дисклинации. (Напоминаем, что при обходе вокруг дисклинационной линии директор меняет знак, что означает возвращение к исходному состоянию, в ферромагнетике же это невозможно.) А вот ежи в ферромагнетиках присутствуют. Их можно характеризовать топологическим зарядом (4.16), который в ферромагнетике однозначно определен (в то время как в нематике топологический заряд определен с точностью до знака). Как и в нематике, в ферромагнетике возможна аннигиляция ежей с топологическими зарядами +1 и –1. Размер кора ежа вблизи точки перехода определяется той же корреляционной длиной (5.13).

6. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ 2

Вблизи фазового перехода второго рода существенную роль играют флуктуации параметра порядка, то есть его самопроизвольные изменения со временем, вызванные тепловым движением. Относительная роль этих флуктуаций растет при приближении к точке перехода. Упомянем в этой связи явление критической опалесценции, которое наблюдается вблизи критической точки, и связанное как раз с сильными флуктуациями плотности вещества.

В некоторой окрестности точки фазового перехода второго рода тепловые флуктуации разрушают простую картину среднего поля. Это происходит, если $|T - T_c|/T_c < Gi$. Здесь Gi – так называемое число Гинзбурга, которое определяется следующим образом:

$$Gi = \frac{k_B^2 T_c \lambda^2}{(4\pi)^2 \alpha b^3}. \quad (6.1)$$

Таким образом, для существования области применимости теории среднего поля необходимо, чтобы число Гинзбурга было мало. Это действительно так для классических (низкотемпературных) сверхпроводников, и потому теория Гинзбурга-Ландау имеет для них широкую область применимости. Однако для сверхтекучего перехода в ^4He или для критических точек простых жидкостей число Гинзбурга оказывается порядка единицы, то есть для них отсутствует область применимости теории среднего поля.

Объясним происхождение критерия Гинзбурга. Рассмотрим ситуацию ниже точки перехода. Флуктуации параметра порядка ведут к его неоднородности, то есть связаны с увеличением энергии системы. В то же время имеется огромное число конфигураций, связанных с флуктуациями, то есть флуктуации ведут к увеличению энтропии системы. Поэтому мы должны сравнить между собой проигрыш в энергии и выигрыш в энтропии. Очень трудно создать неоднородность параметра порядка на масштабах меньше корреляционной длины r_c . Поэтому следует рассмотреть флуктуации с масштабом порядка r_c . Можно сказать, что типичная флуктуация разбивает весь объем исследуемого образца на ячейки размера r_c , каждую из которых можно рассматривать, как отдельную степень свободы. Энтропия такой степени свободы оценивается, как k_B . Избыточная же энергия на одну такую ячейку может быть оценена, как σr_c^2 , где σ – поверхностное натяжение доменной стенки, поскольку эта избыточная энергия связана с различным значением параметра порядка в соседних ячейках. Таким образом условием применимости теории среднего поля является $k_B T < \sigma r_c^2$. Подставляя сюда $r_c = \sqrt{b/|a|}$, $\sigma \sim |a|^{3/2} b^{1/2} \lambda^{-1}$, $a = \alpha(T - T_c)$ и заменяя T на T_c , мы и приходим к критерию Гинзбурга. Численный множитель в выражении (6.1) возникает из количественного решения задачи о флуктуациях. Приведенные выше рассуждения работают и выше точки пере-

хода, где флуктуации порождают ненулевое значение параметра порядка, неоднородное в пространстве.

Физическое поведение системы в области сильных флуктуаций весьма необычно, нетривиальны и ее статистические свойства. Мы знаем только главные особенности поведения системы в области сильных флуктуаций, эта информация происходит в основном из экспериментальных данных и результатов численного моделирования. Сформулируем, какие особенности простой картины среднего поля сохраняются и с учетом флуктуаций параметра порядка, а какие должны быть модифицированы.

Прежде всего, остается в силе то фундаментальное свойство, что выше точки перехода второго рода среднее значение параметра порядка равно нулю, а ниже точки перехода возникает ненулевое среднее значение. Это утверждение требует, однако, уточнения. Скажем, для $n = 1$ ниже точки перехода в функционале Ландау имеется два симметричных минимума, соответствующих разным знакам φ . Если наблюдать систему в течении длительного временного интервала, то в каждый данный момент она будет находиться в состоянии, определяемом окрестностью одного из минимумов, изредка переходя в состояние, соответствующее другому минимуму. При усреднении по временам много большим, чем время переброса между минимумами, среднее значение параметра порядка будет равным нулю и в низкотемпературной фазе. Однако для реальных образцов время между перебросами оказывается настолько большим, что никаких перебросов за время наблюдения не происходит, и потому система все время наблюдения находится в состоянии, соответствующему флуктуациям около одного из минимумов, тогда среднее значение параметра порядка не равно нулю. Разумеется, с учетом флуктуаций параметра порядка его среднее, которое мы будем обозначать $\langle \varphi \rangle$, оказывается отличным от своего среднеполевого значения.

Пространственные изменения параметра порядка в области сильных флуктуаций также можно характеризовать корреляционной длиной r_c , которая стремится к бесконечности при приближении к точке перехода. Однако зависимость r_c от температуры в области сильных флуктуаций отлична от (5.13). Как и в теории среднего поля, характер пространственных изменений параметра порядка сильно отличается на разных масштабах. На масштабах меньше r_c он меняется, как “единое целое”, а на больших масштабах модуль параметра порядка “замерзает” и выживают только изменения его “направления”. Далее, теплоемкость системы, которая в рамках теории среднего поля испытывает скачок в точке перехода, за счет флуктуаций приобретает более сингулярное поведение: либо сама теплоемкость, либо ее производная по температуре (в зависимости от числа компонент параметра порядка) стремится к бесконечности при приближении к точке перехода. Сильно модифицируют флуктуации и отклик системы на изменение поля h .

А. Скейлинг

Как показывает эксперимент и численное моделирование, в области сильных флуктуаций сингулярное поведение различных величин можно связать друг с другом, причем эта связь дается степенными зависимостями. Об этом явлении говорят, как о скейлинге, который реализуется вблизи фазовых переходов второго рода. Например, среднее значение параметра порядка $\langle \varphi \rangle$ (возникающее ниже точки фазового перехода) степенным образом зависит от близости к точке перехода:

$$|\langle \varphi \rangle| \propto (T_c - T)^\beta, \quad (6.2)$$

где β – некоторое число. Такого сорта показатели называют критическими индексами или критическими экспонентами. Их значения зависят от числа компонент параметра порядка.

Пространственное поведение параметра порядка характеризуется критическим радиусом r_c , который является длиной, определяющей пространственное поведение параметра порядка. Например, r_c определяет толщину доменной стенки, а также размеры кора квантового вихря и дефектов другого типа (дисклинаций, ежей и так далее). Критический радиус r_c также степенным образом зависит от близости к температуре перехода:

$$r_c \propto |T - T_c|^{-\nu}. \quad (6.3)$$

Здесь ν – еще один критический индекс. Его значение положительно, то есть критический радиус стремится к бесконечности при приближении к точке перехода.

В области развитых флуктуаций сингулярный вклад в теплоемкость ведет себя следующим образом

$$C_{sing} \propto |T - T_c|^{-\alpha}. \quad (6.4)$$

Здесь α – еще один критический индекс. Если $\alpha > 0$, то в соответствии с (6.4) теплоемкость системы стремится к бесконечности при приближении к точке перехода. Разумеется, никакая физическая величина, характеризующая конечную систему, не может обратиться в бесконечность. В частности при $T \rightarrow T_c$ закон (6.4) будет наблюдаться только до тех пор, пока корреляционная длина не дорастет до размеров системы, а далее теплоемкость будет оставаться приблизительно постоянной.

Предположим теперь, что на систему наложено “внешнее поле” h , с которым связан дополнительный член

$$\mathcal{F}_h = - \int d^3r h \varphi \quad (6.5)$$

в функционале Ландау $\mathcal{F}$. Напомним, что такого рода слагаемое появляется в функционале Ландау для критической точки или для магнетика во внешнем магнитном поле. Среднее значение $\langle \varphi \rangle$, индуцированное

при $T > T_c$ ($a > 0$) слабым однородным “внешним полем” h , записывается в следующем виде

$$\langle \varphi \rangle_h = \chi h, \quad \chi \propto |T - T_c|^{-\gamma}. \quad (6.6)$$

Здесь введен еще один критический индекс γ .

Имеется ряд соотношений между критическими индексами. Чтобы вывести эти соотношения, можно использовать модель, согласно которой в области сильных флуктуаций пространство разбивается на ячейки размером r_c , внутри каждой из которых флуктуации параметра порядка происходят коррелированно (то есть его значение в разных точках совпадают). Таким образом, ячейка имеет одну степень свободы и ее свободную энергию можно оценить, как $k_B T$. Флуктуации же внутри разных ячеек можно считать независимыми друг от друга. Тогда для сингулярного вклада в свободную энергию мы получаем оценку $F_{sing} \sim k_B T V / r_c^3$, что есть произведение $k_B T$ на число ячеек в объеме V . Подставляя сюда закон пропорциональности (6.3) и учитывая, что в соответствии с (6.4) $F_{sing} \propto |T - T_c|^{2-\alpha}$, мы находим $\alpha = 2 - 3\nu$. Далее, ниже точки перехода флуктуационную энергию, связанную с параметром порядка, можно оценить, как $V \chi^{-1} \langle \varphi \rangle^2$. Приравнявая эту величину к F_{sing} и подставляя сюда законы пропорциональности (6.3, 6.6), мы находим соотношение $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$. Таким образом, введенные нами четыре критических индекса могут быть сведены к двум. Эта ситуация является общей: только два критических индекса являются независимыми, а остальные могут быть к ним сведены.

Та же модель позволяет найти и оценку для “модуля упругости” K_s , характеризующего мягкие степени свободы параметра порядка (с числом компонент $n > 1$) в низкотемпературной фазе, и введенного соотношениями (5.14, 5.16). Используя эти выражения, мы заключаем, что энергия флуктуаций ϕ или $\mathbf{n}$ на масштабе r_c оценивается, как $K_s r_c$. Та же энергия (в области сильных флуктуаций) может быть оценена как $k_B T$. Отсюда мы заключаем $K_s \sim k_B T / r_c$ и, следовательно,

$$K_s \propto (T_c - T)^\nu. \quad (6.7)$$

Сказанное применимо, в частности, к сверхтекучей жидкости, которая характеризуется двухкомпонентным параметром порядка. В соответствии с (4.1, 4.2) для сверхтекучей жидкости $\rho_s = K_s m^2 / \hbar^2$. Поэтому закон пропорциональности (6.7) определяет поведение сверхтекучей плотности ρ_s вблизи точки сверхпроводящего перехода.

Приведем значения критических индексов, извлеченные из лабораторного эксперимента и численного счета [7]

MF	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
α	0	0.11	-0.01
β	0.5	0.34	0.35
γ	1	1.24	1.32
ν	0.5	0.63	0.67

Для сравнения в левой колонке этой таблицы приведены значения соответствующих индексов в теории среднего поля. Обсуждавшиеся выше соотношения $\alpha = 2 - 3\nu$ и $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ удовлетворительно выполняются для значений, касающихся флуктуационной области.

При достаточно сильном “внешнем поле” h именно от него начинают зависеть сингулярные вклады в различные величины при $T \rightarrow T_c$. Этот случай называется режимом сильного поля. Дополнительные индексы, связанные с сильным “внешним полем” h , вводятся посредством следующих соотношений:

$$C_V \propto |h|^{-\epsilon}, \quad \langle \varphi \rangle^\delta \propto h, \quad r_c \propto |h|^{-\mu}. \quad (6.8)$$

Связь с основными индексами дается следующими формулами:

$$\beta + \gamma = \beta\delta, \quad \epsilon(\beta + \gamma) = \alpha, \quad \mu(\beta + \gamma) = \nu. \quad (6.9)$$

Эти соотношения можно получить, если потребовать, чтобы степенные законы (6.8) переходили в введенные выше при $h \sim \langle \varphi \rangle / \chi \propto |T - T_c|^{\beta+\gamma}$.

Отметим особенности фазовых переходов нематик – смектик А и смектик А – смектик С. Последний, несмотря на анизотропию, вписывается в общие закономерности фазовых переходов с двухкомпонентным параметром порядка. В частности, характеризующие его величины описываются стандартными критическими индексами. Что же касается перехода нематик – смектик А, то он в области фазовых переходов обладает необычным поведением, связанным с нетривиальным взаимодействием флуктуаций директора и параметра порядка (который определяет смектическую модуляцию плотности). Современные экспериментальные данные говорят о том, что в результате этого взаимодействия возникает так называемый анизотропный скейлинг, который характеризуется двумя разными корреляционными длинами: вдоль директора и в направлениях, перпендикулярных директору. Эти корреляционные длины степенным образом зависят от близости к точке перехода, но с разными критическими индексами.

В. Критическая динамика

Вблизи точки фазового перехода аномально медленной является релаксация параметра порядка к своему равновесному значению, которая наблюдается в том случае, если система за счет внешнего воздействия выводится из равновесия, а затем внешнее воздействие выключается. Релаксацию параметра порядка можно характеризовать временем релаксации τ , которое стремится к бесконечности при $T \rightarrow T_c$. Зависимость времени релаксации от близости к точке фазового перехода определяется степенным законом $\tau \propto |T - T_c|^{-\zeta}$, характерным для режима скейлинга.

Здесь ζ – новый критический индекс, который называют динамическим. То же самое относится к динамике системы вблизи критической точки, которая называется критической динамикой. Этот термин распространяют и на окрестность фазовых переходов второго рода.

Во избежание недоразумений подчеркнем, что далеко не всегда динамику параметра порядка можно считать релаксационной и характеризовать только в терминах времени релаксации τ . Например, весьма сложной является динамика параметра порядка вблизи точки перехода ^4He в сверхтекучее состояние, для характеристики которой надо вводить несколько характерных времен. И вообще, критическая динамика не является столь универсальной, как статика. Если статические свойства системы в области развитых флуктуаций характеризуются набором критических индексов, значения которых зависят только от числа компонент параметра порядка, то динамические свойства разных веществ вблизи точки перехода могут оказаться весьма различными даже при совпадающих числах компонент параметра порядка.

Аномальная медленность релаксации параметра порядка вблизи точки перехода сказывается и на других динамических свойствах вещества. Например, обычно вблизи точки перехода второго рода (и вблизи критической точки) стремится к бесконечности вязкость вещества. А это означает, в свою очередь, что растет затухание звука. За счет медленности процессов релаксации вещество может долго оставаться в неравновесном состоянии вблизи критической точки или точки перехода второго рода.

С. Фазовый переход БКТ

В тонких пленках (которые могут считаться двумерными системами) такие дефекты, как квантовые вихри, дислокации и дисклинации являются точечными объектами и могут поэтому производиться за счет теплового движения (в то время, как в трехмерных системах породить, скажем, дислокацию или вихрь за счет теплового движения практически невозможно). Энергия такого единичного дефекта пропорциональна логарифму размера образца. Поэтому при низких температурах производятся только связанные пары дефект-антидефект, так как энергия этой пары конечна (не зависит от размера образца). При возрастании же температуры плотность пар дефект-антидефект растет. Наряду с этим растет энтропия единичного дефекта, которая также пропорциональна логарифму размера образца. Поэтому при некоторой температуре T_c произведение TS (где S – энтропия дефекта) становится больше, чем энергия дефекта. Выше T_c в пленке спонтанно возникают одиночные дефекты, которые разрушают дальние корреляции параметра порядка в пленке. Поэтому при $T = T_c$ происходит фазовый переход, например, переход сверхтекучая-нормальная

жидкость в пленке гелия-4. Этот переход был впервые изучен Березинским, а затем исследован Костерлицем (Kosterlitz) и Таулессом (Thouless). По первым буквам фамилий упомянутых авторов мы называем его переходом БКТ (ВКТ). Теми же характеристиками обладает фазовый переход в двумерных планарных магнетиках (где вектор намагниченности лежит в плоскости пленки). Отметим, что фазовые переходы того же типа должны наблюдаться при нагреве двумерных кристаллов. А именно, сначала кристалл должен превращаться в так называемую гексатическую фазу, которая затем плавится в жидкость. Эти переходы связаны с появлением распаренных дислокаций и дисклинаций, соответственно.

Фазовый переход БКТ обладает свойствами, не характерными для рассмотренных нами трехмерных фазовых переходов. Этот фазовый переход является непрерывным, то есть равна нулю его скрытая теплота. Но в низкотемпературной фазе не появляется среднего значения параметра порядка. Эта фаза характеризуется скейлинговыми показателями, которые зависят от температуры. Теплоемкость же системы в точке фазового перехода хотя и имеет сингулярность, но почти ненаблюдаемую: как теплоемкость, так и все ее производные по температуре остаются непрерывными в точке перехода.

Для определенности мы будем говорить о переходе сверхтекучая-нормальная жидкость. Сверхтекучая скорость гелия-4 равна $v_s = \hbar \nabla \phi / m$, где ϕ – фаза параметра порядка, а m – масса атома гелия-4. Вокруг вихря, расположенного в начале координат, сверхтекучая скорость следующим образом зависит от координат

$$v_{sx} = \mp \frac{\hbar y}{mr}, \quad v_{sy} = \pm \frac{\hbar x}{mr}, \quad (6.10)$$

где $r = \sqrt{x^2 + y^2}$, а разные знаки соответствуют вихрям с положительной и отрицательной завихренностью. Сверхтекучая скорость (6.10) имеет ту же зависимость от координат, что и вокруг прямолинейного вихря в обычном трехмерном образце (4.6).

Энергия, связанная со сверхтекучей скоростью, записывается в следующем виде

$$\mathcal{F}_s = \int d^2r \frac{\rho_{2s}}{2} v_s^2, \quad (6.11)$$

где ρ_{2s} – двумерная сверхтекучая плотность. Она определяется, как произведение обычной сверхтекучей плотности ρ_s на толщину пленки. Как и ρ_s , двумерная сверхтекучая плотность является функцией температуры: при $T = 0$ значение ρ_{2s} совпадает с полной двумерной плотностью массы пленки, а при увеличении температуры ρ_{2s} уменьшается. Как и в трехмерном случае, выражение (6.11), предполагающее однородность абсолютной величины параметра порядка $|\psi|$, перестает работать вблизи точки расположения вихря. Об этой области говорят, как о коре вихря.

Обратимся к физической картине перехода, связанной с возможностью спонтанного появления одиночных вихрей. Как следует из (6.10, 6.11), энергия единичного вихря равна

$$E = \frac{\pi \rho_{2s} \hbar^2}{m^2} \ln(L/a),$$

где L – размер образца, a – атомный размер. Энтропию же вихря S можно оценить следующим образом. Вихрь может занимать любую из $(L/a)^2$ “клеточек” образца, а его энтропия равна k_B , умноженному на логарифм числа клеточек, то есть $S = 2k_B \ln(L/a)$. При $\rho_{2s} > 2m^2 k_B T / (\pi \hbar^2)$ свободная энергия вихря $E - TS$ положительна, и потому одиночные вихри не могут возникать за счет теплового движения. При меньших же значениях ρ_{2s} одиночные вихри могут спонтанно рождаться, что означает неустойчивость сверхтекучего состояния жидкости. Поэтому сверхтекучее состояние с $\rho_{2s} < 2m^2 k_B T / (\pi \hbar^2)$ оказывается неосуществимым.

Таким образом, при увеличении температуры двумерная сверхтекучая плотность ρ_{2s} сначала уменьшается, оставаясь конечной (что соответствует сверхтекучей фазе), а затем, достигнув при некоторой температуре T_c величины

$$\rho_{2s} = \frac{2m^2 k_B T_c}{\pi \hbar^2}, \quad (6.12)$$

скачком обращается в ноль. Это соответствует переходу в нормальное состояние при $T = T_c$. Несмотря на то, что при переходе БКТ наблюдается скачок сверхпроводящей плотности, он характеризуется нулевой скрытой теплотой.

7. ЭФФЕКТЫ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ

Термодинамика утверждает, что в равновесии должна реализовываться структура (фаза) вещества с наименьшей свободной энергией. Однако достижение равновесия требует времени, иногда весьма значительного. Поэтому при изменении внешних условий вещество иногда оказывается в метастабильном состоянии, которое соответствует некоторому минимуму свободной энергии, но не ее абсолютному минимуму. Такой, как говорят, локальный минимум свободной энергии определяет состояние, к которому система возвращается, если ее состояние слабо возмущается (за счет внешнего воздействия или флуктуаций). Переход же системы из метастабильного состояния в состояние с абсолютным минимумом энергии зачастую требует преодоления значительного потенциального барьера, что и объясняет редкость таких событий.

Вещество часто оказывается в метастабильном состоянии в окрестности фазового перехода первого рода. Например, при охлаждении жидкости ее можно

переохладить ниже температуры равновесного перехода в твердое тело (кристалл), которая (температура) определяется тем, что свободные энергии твердого тела и жидкости равны. При температурах ниже температуры равновесного перехода в жидкости возникают зародыши твердой фазы, которые при своем росте “захватывают” весь объем вещества. Это сопровождается выделением энергии, связанной со скрытой теплотой перехода. Легче всего зародыши твердой фазы образуются вблизи стенок или на примесных частицах. Скажем, при переохлаждении воды центрами конденсации льда могут служить пылинки или даже микроорганизмы. Поэтому значительного переохлаждения обычно достигнуть нельзя.

Однако при некоторых условиях (очень чистое вещество, гладкие стенки сосуда или отсутствие стенок) образование зародышей низкотемпературной фазы затруднено, и тогда при отводе тепла от высокотемпературной фазы она переохлаждается до температуры существенно ниже температуры равновесного перехода в низкотемпературную фазу. Например, это происходит при так называемом “ледяном дожде”, когда капли дождя (в которых вода очень чистая) падают в воздухе с отрицательной температурой (по Цельсию). При этом капли переохлаждаются, и потому при ударе о землю, ветки деревьев, крышу (что создает условия образования зародышей льда) быстро превращаются в лед, формируя ледяную корку на тех поверхностях, куда падает “ледяной дождь”.

Переохлажденная жидкость находится в метастабильном состоянии, то есть ее свободная энергия выше, чем энергия твердого тела при той же температуре. Однако чистая жидкость может достаточно долго оставаться в этом переохлажденном состоянии, так как зародыши твердой фазы возникают только за счет тепловых флуктуаций, и весьма редко возникают зародыши, достаточно большие для того, чтобы вырасти и “захватывать” новый объем вещества. Это приводит к весьма нетривиальной кинетике перехода переохлажденной жидкости в твердое тело (или, более общо, кинетике перехода переохлажденной фазы в равновесную).

Спрашивается, что будет происходить, если продолжать охлаждать переохлажденную жидкость? В этом случае растут характерные времена релаксации в этой жидкости, и она становится все более вязкой. Заканчивается этот процесс превращением жидкости в стекло, которое обладает ненулевыми сдвиговыми модулями (напоминая в этом отношении твердое тело), хотя и не обладает никаким трансляционным порядком (модуляцией плотности), характерным для кристаллов. Например, оконное стекло получается при охлаждении расплава песка (диоксида кремния). Стеклование является универсальным процессом, который может наблюдаться в любой жидкости, хотя предосторожности, которые необходимо предпринять для его осуществления, различны для разных жидкостей. Например, очень легко переохла-

дить и превратить в стекло глицерин, в то время как переохлаждение простых жидкостей надо проводить с большой осторожностью. Очень важным с технической точки зрения является стеклование полимерных растворов и расплавов.

А. Кинетика зародышеобразования

Рассмотрим случай, когда в веществе отсутствуют естественные центры формирования низкотемпературной фазы. В этом случае при охлаждении вещества ниже температуры равновесного перехода в ней образуется переохлажденная фаза (обозначим ее В), которой энергетически выгодно перейти в низкотемпературную фазу (обозначим ее А). Однако это возможно только через образование зародышей фазы А внутри фазы В, которые в рассматриваемой ситуации возникают за счет тепловых флуктуаций. Изучим этот процесс подробнее, проведя энергетический анализ образования и существования зародыша.

Температура равновесного перехода из В в А определяется тем, что свободные энергии этих фаз равны между собой. При температуре ниже температуры равновесного перехода свободная энергия фазы А меньше, чем энергия фазы В. В то же время при образовании зародыша фазы А возникает граница раздела между фазами, которая обладает некоторой избыточной энергией. Поэтому образование слишком маленьких зародышей энергетически невыгодно, поскольку связанный с этим выигрыш в энергии пропорционален объему, то есть кубу размера, а проигрыш пропорционален площади раздела, то есть квадрату раздела. С этим связаны интересные особенности процесса образования и эволюции зародышей.

В дальнейшем мы для определенности рассматриваем процесс формирования зародышей жидкой фазы в переохлажденном паре. Обозначим разность энергий жидкой (А) и газовой (В) фазы на единицу объема жидкой фазы объема μ . Предположим, что внутри газовой фазы возник сферический зародыш жидкой фазы радиуса R . При этом выделится энергия $4\pi\mu R^3/3$, однако возникнет граница раздела между фазами, которая имеет энергию $4\pi\sigma R^2$, где σ – поверхностное натяжение этой границы. Таким образом, энергия зародыша равна

$$F_R = 4\pi R^3(\sigma/R - \mu/3). \quad (7.1)$$

В дальнейшем мы анализируем только сферические зародыши, поскольку их поверхностная энергия минимальна (при данном объеме), и потому зародыш любой формы быстро релаксирует к сферической.

Энергия (7.1), как функция R , имеет максимум при $R_c = 2\sigma/\mu$, и далее она неограниченно убывает с ростом R . Поэтому зародыши с радиусами $R > R_c$ будут расти, так как это энергетически выгодно. Однако, до этого радиус зародыша должен вырасти с нуля до R_c , что энергетически невыгодно, так как требует

энергии $F_c = (16\pi/3)\sigma^3/\mu^3$. Тем не менее, образование критических зародышей с $R = R_c$ возможно за счет тепловых флуктуаций. Разумеется, такие события будут случаться достаточно редко, если энергия F_c превосходит характерную энергию тепловых флуктуаций $k_B T$. Именно поэтому возможно существование переохлажденных жидкостей. Тем не менее, рано или поздно за счет тепловых флуктуаций в переохлажденной газовой фазе возникают растущие зародыши жидкой фазы.

Далее мы будем говорить об образовании тумана, то есть капелек воды из переохлажденного пара. Другими словами, речь идет о паре с плотностью большей, чем плотность равновесного пара при данной температуре, то есть о пересыщенном паре. После того, как зародыши образовались и начали расти, значительная часть молекул H_2O сосредоточивается именно в каплях (в силу того, что вода имеет плотность гораздо больше пара), и плотность пара начинает уменьшаться. Это означает, что степень пересыщения уменьшается и, соответственно, уменьшается μ . Установим закон роста капель воды в тумане в случае, когда большинство молекул H_2O уже сосредоточено в каплях.

Около поверхности каждой капли плотность пара является почти равновесной, то есть определяется экстремумом энергии (7.1), что дает значение $\mu_R = 2\sigma/R$. Если объемное значение μ больше μ_R , то зародыш растет, а если меньше – то убывает. Механизмом, который обеспечивает этот процесс роста/убывания, является диффузионный поток молекул H_2O на каплю или от капли. Этот поток на единицу площади пропорционален $D(\mu - \mu_R)/R$, где D – коэффициент диффузии молекул H_2O , а $(\mu - \mu_R)/R$ – градиент μ вблизи поверхности капли. Учитывая, что число молекул в капле пропорционально R^3 , и приравнявая производную по времени от этой величины потоку (который получается произведением потока на единицу площади и площади поверхности $4\pi R^2$) мы приходим к соотношению

$$\frac{dR}{dt} \propto \frac{1}{R} \left(\mu - \frac{2\sigma}{R} \right). \quad (7.2)$$

Уравнение (7.2) означает, что маленькие капли (с радиусами $R < R_c$) схлопываются (испаряются), а большие капли (с радиусами $R > R_c$) растут. Можно сказать, что большие капли пожирают маленькие, но не непосредственно, а за счет обмена молекулами воды через разделяющий их пар. При этом растущая капля может перейти в разряд схлопывающихся, если скорость роста критического радиуса R_c превышает скорость роста радиуса капли R (что и происходит с каплями, размер которых ненамного превышает R_c). Таким образом, со временем увеличивается средний размер капель, а их число уменьшается.

В пределе, когда почти все избыточные молекулы H_2O сосредоточены в каплях, разность свободных энергий фаз μ степенным образом уменьшается со временем. При этом степенным образом со време-

нем растет средний размер капель, который с точностью до множителя совпадает с критическим размером $R_c = 2\sigma/\mu$, а число капель степенным образом уменьшается со временем. Степени в этих законах можно установить, исходя из уравнения (7.2). Требуя, чтобы все слагаемые в этом уравнении вели себя одинаково со временем t , мы получаем

$$R_c \propto t^{1/3}, \quad \mu \propto t^{-1/3}. \quad (7.3)$$

Отсюда следует, что число капель N ведет себя как $N \propto R_c^{-3} \propto t^{-1}$. (Закон $N \propto R_c^{-3}$ следует из того, что мы рассматриваем режим, когда почти вся вода сосредоточена в каплях.)

Несколько замечаний о применимости законов (7.3), которые были установлены Лифшицем и Слёзовым. Время t в соотношениях (7.3) отсчитывается с того момента, когда растущие капли тумана сосредоточивают в себе значительную часть избыточных молекул H_2O . Как следует из этих законов, дальнейшая эволюция происходит медленнее, чем начальный этап формирования зародышей. Для тумана действие законов (7.3) заканчивается тогда, когда капли становятся достаточно большими для того, чтобы существенной стала гравитация, которая приводит к оседанию капель на земле, траве, листьях.

Изложенные соображения применимы к таким фазовым переходам, в которых концентрация зерен фазы А достаточно мала для того, чтобы считать их непосредственно невзаимодействующими. Помимо рассмотренного выше процесса образования жидкости можно упомянуть процесс образования нематика или смектика из пересыщенного пара. Другим примером служит кристаллизация (скажем, соли) из пересыщенного раствора. В этих случаях надо учитывать анизотропию низкотемпературной фазы, которая сказывается на деталях, но не меняет общих закономерностей кинетики фазового перехода первого рода. Отметим, что если гравитация не играет существенной роли (что может осуществляться, например, при кристаллизации из пересыщенного раствора), то эволюция продолжается вплоть до образования единственного (большого) зерна фазы А, которое уже будет находиться в равновесии с раствором. Другими словами, эволюция, описываемая законами (7.3), заканчивается, когда R_c достигает размеров этого большого зерна.

В. Стеклование

При охлаждении жидкости ниже температуры кристаллизации вещество может остаться в жидком состоянии, которое называется переохлажденной жидкостью. Это состояние является метастабильным: если зафиксировать температуру и подождать достаточно долгое время, то переохлажденная жидкость кристаллизуется, то есть переходит в состояние, в котором атомы образуют правильную кристаллическую

решетку (иначе говоря, расположение атомов в кристалле обладает дальним порядком). Но если непрерывно, не делая длительных остановок, понижать температуру переохлажденной жидкости, то при достижении определенной температуры резко меняются ее физические характеристики, и она переходит в состояние, которое называется стеклом. Этот процесс называется стеклованием (vitrification), он занимает, как правило, интервал в несколько градусов.

Стеклообразное состояние, хотя и является твердым по макроскопическим признакам (то есть имеет отличный от нуля модуль сдвига), существенно отличается от кристаллического.

Во-первых, стеклообразное состояние не обладает дальним порядком в расположении атомов, то есть стекло – не кристаллическое, а аморфное состояние. Также, как и в жидкости, в расположении атомов стекла обнаруживается ближний порядок, то есть значительная часть атомов оказывается сгруппированной в небольшие кристаллические кластеры. В жидкости состав этих кластеров непрерывно меняется: одни разрушаются, другие образуются, и средний размер кластеров зависит от температуры. В стекле же взаимное расположение атомов почти не меняется со временем. Строение стекла можно кратко охарактеризовать, как замороженный слепок той структуры, которой обладала жидкость в начале процесса стеклования.

Во-вторых, стеклообразное состояние не является равновесным, и даже (в отличие от переохлажденной жидкости) не является метастабильным. Поэтому состояние стекла постепенно меняется со временем, приближаясь к метастабильному. Правда, характерные времена этого изменения чрезвычайно велики, причем они тем больше, чем дальше температура стекла отстоит от температуры стеклования. Поэтому изменение состояния стекла можно наблюдать только при температурах вблизи температуры стеклования. Кроме того, может наблюдаться переход из стеклообразного состояния в кристаллическое, что также происходит только на очень больших временных интервалах. Обратный же переход кристалла в стекло невозможен, поскольку при обсуждаемых температурах кристалл является стабильным состоянием, соответствующим абсолютному минимуму свободной энергии.

Таким образом, стеклообразное состояние вещества существенно отличается от кристаллического. Получение стекол различного состава и с различными свойствами, а также обеспечение их устойчивости по отношению к кристаллизации являются важной технологической задачей, для решения которой используются разнообразные физико-химические методы. Мы отвлекаемся здесь от технологических проблем, связанных с производством стекол, рассматривая стеклование, как физическое явление.

Возможность получения стеклообразного состояния вещества определяется тем, насколько легко происходит его кристаллизация. По этому признаку ве-

щества можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся полимерные жидкости. Их кристаллизация затруднена из-за малой подвижности длинных полимерных молекул, находящихся в сложном переплетенном состоянии. Поэтому даже при медленном охлаждении такой жидкости она не кристаллизуясь до температуры, при которой происходит ее стеклование. Подобным поведением обладают, например, многие природные смолы. Вторую группу образуют вещества, которые хорошо поддаются как кристаллизации (при медленном темпе охлаждения), так и стеклованию (при более быстром охлаждении). Классическим примером веществ второго типа является глицерин. Для таких веществ можно производить измерение характеристик как кристалла, так и переохлажденной жидкости при одинаковых температурах, что важно для понимания физической природы стеклования. Жидкости первой и второй групп называют стеклообразующими. К третьей группе относятся легко кристаллизующиеся вещества, для которых существование стеклообразного состояния долго считалось невозможным. Классическим примером таких веществ являются чистые металлы и различные металлические сплавы. Однако при сверхбыстром охлаждении удается получить аморфное (стеклообразное) состояние многих из них.

Стеклование по внешним признакам напоминает фазовый переход. Поэтому для стеклования часто используют понятие “переход” (glass transition) и определяют температуру этого перехода, как температуру стеклования T_g . (Следует только помнить, что процесс стеклования происходит в некотором интервале температур, что вносит неопределенность в определение T_g .) Эта температура, как и в случае обычного фазового перехода, является функцией внешнего давления. Однако, несмотря на внешнее сходство, стеклование не является фазовым переходом в обычном смысле этого слова, поскольку оно является не равновесным, а динамическим переходом. Стеклование происходит тогда, когда темп охлаждения вещества сравнивается со скоростью релаксации переохлажденной жидкости, после чего структура вещества “замерзает”, то есть перестает отслеживать изменение температуры. Это и есть стекло. Поэтому температура стеклования T_g зависит от темпа охлаждения: чем больше скорость понижения температуры, тем выше температура стеклования. Структура и свойства получающегося при переходе стекла также зависят от темпа охлаждения.

Таким образом, стеклование связано с быстрым возрастанием времени релаксации τ переохлажденной жидкости при уменьшении ее температуры. Закон, по которому происходит это возрастание, описывается различными эмпирическими формулами, среди которых наиболее известна формула Фогеля-Фулчера-Таммана

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{B}{T - T_0} \right). \quad (7.4)$$

Главная особенность этого поведения – экспоненциально быстрый рост времени релаксации при приближении к некоторой температуре T_0 . Параметры B и T_0 для данного вещества определяются из сравнения формулы (7.4) с экспериментальными данными. Обычно T_0 оказывается на 30–50 градусов ниже температуры стеклования. Отметим, что по такому же закону изменяется и вязкость переохлажденной жидкости

$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{B}{T - T_0} \right), \quad (7.5)$$

что связано с прямой пропорциональностью η и τ .

Сам процесс релаксации вещества в переохлажденных жидкостях имеет необычный характер. Обычно существование определенного времени релаксации τ означает, что при небольших отклонениях от равновесного состояния система приближается к равновесию по экспоненциальному закону: $g = g_0 \exp(-t/\tau)$ (g – отклонение какого-либо параметра системы от его равновесного значения). В переохлажденной же жидкости релаксация неплохо описывается так называемой растянутой экспонентой (stretched exponent):

$$g = g_0 \exp \left[-(t/\tau)^\beta \right]. \quad (7.6)$$

Параметр β медленно изменяется от значения около 1/2 вдалеке от температуры стеклования до значения около 1/3 вблизи этой температуры. Выражение (7.6) с $\beta < 1$ означает, что (на больших временах) релаксация происходит медленнее, чем по простому экспоненциальному закону $g = g_0 \exp(-t/\tau)$. Это можно интерпретировать, как наличие в переохлажденных жидкостях широкого спектра времен релаксации, причем на больших временах t выживают только степени свободы с временами релаксации порядка или больше, чем t .

Многие авторы предпринимали попытки теоретического вывода эмпирических формул (7.5, 7.6). Однако эти попытки нельзя признать удовлетворительными, так что последовательная теория переохлажденных жидкостей и процесса стеклования до сих пор отсутствует. В частности, оказались неудачными попытки построения теории стеклования в духе критической динамики, которые основывались на аналогии с критическим замедлением (время релаксации параметра порядка стремится к бесконечности при приближении к точке перехода). Эта аналогия не работает в силу того, что в переохлажденных жидкостях при понижении температуры не наблюдается существенного возрастания корреляционного радиуса, что характерно для окрестности фазового перехода второго рода.

Как мы уже объяснили, в стекле перестройка расположения атомов становится слишком медленной, чтобы успевать подстраиваться к изменениям температуры. Поэтому вещество оказывается в неравновесном “замороженном” состоянии, в котором происходят в основном колебания атомов около их локальных положений равновесия и, возможно, небольшие

перестройки взаимного положения соседних атомов. Поэтому термодинамические величины стекла заметно отличаются от тех же величин в переохлажденной жидкости. Например, при стекловании существенно изменяется зависимость теплоемкости и сжимаемости от температуры. Поскольку зависимость времени релаксации от температуры носит резкий (экспоненциальный) характер, то эти изменения происходят на температурном интервале всего в несколько градусов. Именно поэтому процесс стеклования столь напоминает фазовый переход.

Как известно, энтропия любого вещества, находящегося в термодинамическом равновесии, стремится к нулю при приближении к нулю абсолютной температуры T . Это связано с тем, что при абсолютном нуле вещество находится в основном микроскопическом состоянии, в котором достигается минимальная энергия. Поэтому оказывается равной нулю и вычисленная по формуле Больцмана энтропия $S = k_B \ln W$, где W – число микроскопических состояний, соответствующих данному макроскопическому состоянию вещества. Неравновесность стекла проявляется в том, что его энтропия не стремится к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю. Это означает, что стекло характеризуется большим числом микроскопических состояний, отличающихся по энергии меньше, чем $k_B T$, при сколь угодно низкой температуре T . Обычно это свойство стекол связывают с существованием в них локализованных двухуровневых состояний (которые отличаются разным расположением соседних атомов), разница энергий в которых может быть сколь угодно малой.

8. ЛИПИДНЫЕ БИСЛОИ

Как известно, в растворах липидных молекул в воде часто образуются липидные бислои. Эти бислои составляют основу биологических мембран, которые являются оболочкой всех живых клеток, а также основой многих органелл (образований внутри клетки). Помимо липидных молекул, биологические мембраны содержат разнообразные белки, холестерин и другие включения, обеспечивающие функционирование клетки. Поэтому свойства биологических мембран весьма сложны и являются отдельным предметом изучения. Здесь же мы рассмотрим свойства простых бислоев.

Липиды (от греческого слова *λίπος*, что означает жир) – жирные кислоты, а также их производные. Липидная молекула состоит из хорошо поляризуемой “головки” (содержащей, например, ОН-группы) и углеводородного “хвоста”, который обладает низкой поляризуемостью. Пример такой молекулы приведен на рисунке 15. Липидные молекулы, которые входят в состав биологических мембран, содержат два углеводородных “хвоста”. В их состав также обязательно входит фосфор, поэтому такие липиды называют фосфо-

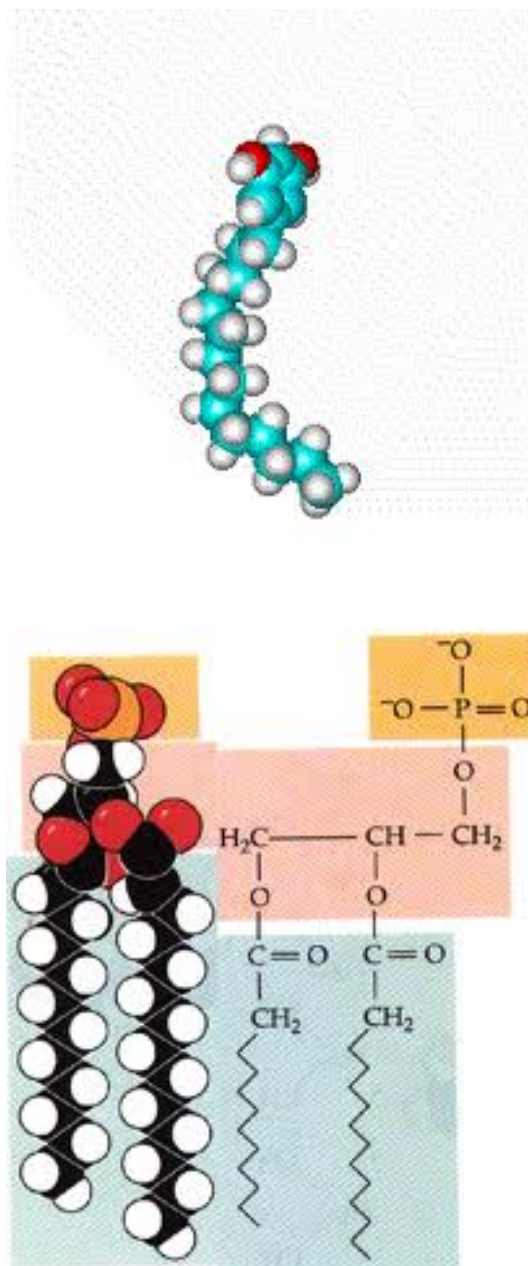


Рис. 15: Примеры липидной и фосфолипидной молекул.

липидами. Именно пример фосфолипидной молекулы приведен на рисунке 15.

Поскольку вода имеет значительную статическую диэлектрическую проницаемость ϵ (более 80), липидной молекуле энергетически выгодно погрузить в воду свою хорошо поляризуемую голову, но совершенно не выгодно погружать в нее свой плохо поляризуемый хвост. Поэтому в водном растворе липидные молекулы собираются в различные структуры, которые характеризуются тем, что их хвосты спрятаны внутрь, а головы торчат наружу (соприкасаются с водой). Примеры таких структур показаны на рисунке 16, где головы липидных молекул обозначены белым цветом,

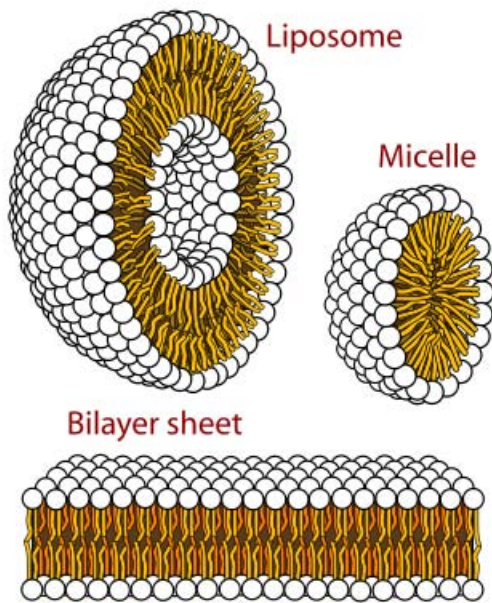


Рис. 16: Схематическое изображение различных структур, которые образуют липидные молекулы.

а хвосты — желтым. На рисунке приведены схематические изображения небольшой везикулы, мицеллы и бислоя. Везикулу можно рассматривать, как замкнутый бислой, который отделяет от основного объема внутреннюю часть везикулы (которая также содержит воду).

А. Энергия Хельфриха

Мы будем рассматривать физические свойства бислоев на масштабах, много больших, чем их толщина. Тогда бислои могут рассматриваться, как бесконечно тонкие пленки, погруженные в жидкость, и их физические свойства определяются размерами и геометрической формой пленки. Основной особенностью бислоев является аномально малое значение поверхностного натяжения, поскольку их плотность близка к равновесной, при которой площадь бислоя соответствует минимуму свободной энергии. В этом состоянии производная от свободной энергии по площади, то есть поверхностная энергия, равна нулю. Поэтому следует принимать во внимание энергию пленки, связанную с их кривизной, то есть с отклонением ее формы от плоской.

Для симметричных бислоев основной вклад в энергию бислоя, деформированного на масштабах много больше его толщины, может быть записан в виде следующего интеграла

$$\mathcal{F}_{mem} = \int dS \left\{ \frac{1}{2} \kappa \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^2 + \frac{\bar{\kappa}}{R_1 R_2} \right\}. \quad (8.1)$$

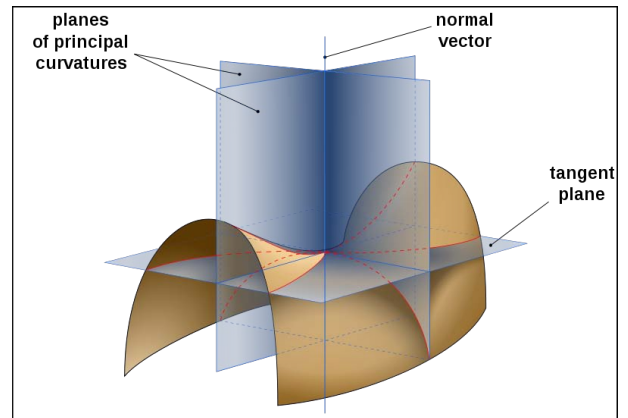


Рис. 17: К определению локальных радиусов кривизны поверхности.

Здесь интегрирование идет по поверхности, задающей пространственную форму бислоя. В формуле (8.1) R_1 и R_2 — локальные радиусы кривизны бислоя, а $\kappa, \bar{\kappa}$ — некоторые константы, которые называют модулями Хельфриха. Определение локальных радиусов кривизны поверхности иллюстрирует рисунок 17. Выражение (8.1) называется энергией Хельфриха. Сумма $1/R_1 + 1/R_2$ называется средней кривизной, а $(R_1 R_2)^{-1}$ — гауссовой кривизной поверхности. Для несимметричных бислоев к энергии (8.1) следует добавить член, линейный по средней кривизне $1/R_1 + 1/R_2$.

Для замкнутой (односвязной) поверхности справедливо соотношение

$$\int dS \frac{1}{R_1 R_2} = 4\pi(1 - g), \quad (8.2)$$

где g — род (генус) поверхности. Соотношение (8.2) называется теоремой Гаусса-Бонне. Генус g принимает целочисленные значения, $g = 0, 1, \dots$. Для сферы генус равен нулю, точно такое же значение генус имеет для поверхностей, которые можно получить непрерывной деформацией из сферы, например, для эллипсоида, смотри рисунок 18. Примеры поверхностей с ненулевым генусом приведены на рисунке 19, для них генус равен $g = 1, 2, 3$. Эти поверхности уже нельзя непрерывно деформировать в сферу. Приведенный рисунок иллюстрирует наглядную интерпретацию генуса: это число “ручек”, которые надо добавить к сфере, чтобы получить поверхность с данным генусом. Дальнейшая непрерывная деформация поверхности генус уже не меняет. Часто говорят, что поверхности, которые можно непрерывным образом деформировать одна в другую, обладают одинаковой топологией.

В силу теоремы Гаусса-Бонне для замкнутых поверхностей второй вклад в энергии Хельфриха (8.1) не меняется при непрерывных деформациях поверхности (которые не затрагивают ее топологии). Например, одинаковым будет этот вклад в энергию для сферы и эллипсоида, смотри рисунок 18, поскольку эти

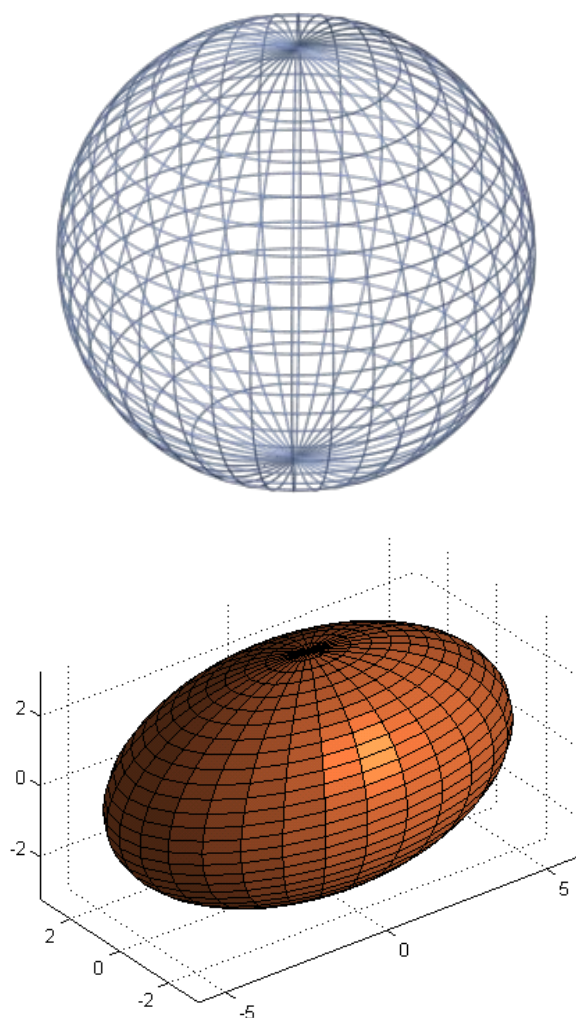


Рис. 18: Сфера и эллипсоид, поверхности с генусом $g = 0$.

поверхности имеют одинаковый генус ($g = 0$). Таким образом, энергия, связанная с гауссовой кривизной, не играет роли при непрерывных деформациях бислоя.

В. Динамика везикулы

Равновесной формой одиночной замкнутой везикулы простейшей топологии является сфера. Однако, везикула может релаксировать к сферической форме достаточно долго (так как это происходит за счет просачивания воды через бислой, при этом надо принимать во внимание также осмотическое давление молекул, растворенных в воде), и потому имеет смысл рассматривать динамику несферических везикул. Особый интерес представляет динамика везикул с избыточной площадью, которая моделирует поведение красных кровяных телец и, вообще, поведение биологических клеток (органелл) в жидкой среде. Такие везикулы, которые имеют обычно эллипсоидаль-



Рис. 19: Поверхности с различными значениями генуса (числа ручек), $g = 1, 2, 3$.

ную форму, ориентируются во внешнем потоке, выстраиваясь вдоль направления растяжения. Они могут проявлять различные типы поведения во внешнем сдвиговом потоке: “кувыркание”, вращение бислоя без изменения формы везикулы, “покачивание”. Все эти особенности важны для объяснения реологических свойств таких биологических жидкостей, как

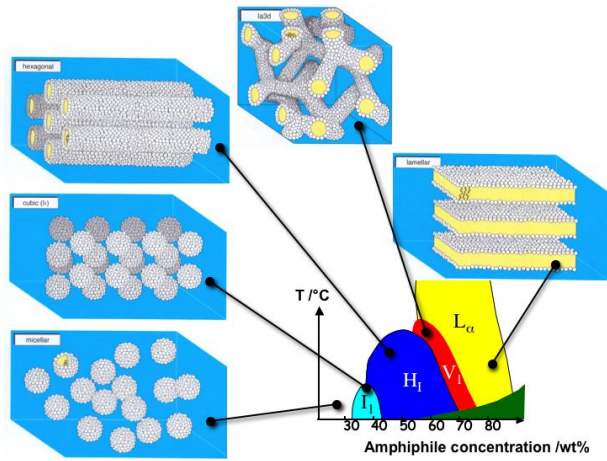


Рис. 20: Типичная фазовая диаграмма лиотропной системы.

кровь или лимфа.

Рассмотрим везикулу размера R , имеющую равновесную эллипсоидную форму. Предположим, что мы исказили ее геометрическую форму. Тогда везикула будет релаксировать к равновесию, этот процесс управляется энергией Хельфриха. Мы можем оценить время релаксации везикулы к равновесию τ , сравнивая энергию Хельфриха с вязкой диссипацией. Если относительная деформация везикулы оценивается, как ϵ , то запасенная при такой деформации энергия оценивается, как $\kappa\epsilon^2$. Диссипация же энергии за время τ оценивается, как $\eta R^3(\epsilon/\tau)^2\tau$, где ϵ/τ – характерная скорость убывания деформации. Приравнявая запасенную и диссипировавшую энергию, мы находим

$$\tau \sim \eta R^3 \kappa^{-1}. \quad (8.3)$$

Обратим внимание на то, что время релаксации быстро растет с увеличением размера везикулы.

С. Лиотропные фазы

Растворы липидных (или, иначе, амфифильных) молекул с возможным добавлением других веществ (например, соли) называются лиотропными системами. В этих системах реализуются различные фазы. На рисунке (20) приведена типичная фазовая диаграмма лиотропной системы, которая изображена на плоскости с осями, которые определяются температурой и концентрацией липидных молекул.

При определенных параметрах в липидной системе образуется ламеллярная фаза, которая в самом грубом приближении может рассматриваться, как система неограниченных параллельных бислоев (ламелл). На рисунке 20 приведено схематическое изображение ламеллярной фазы. Ламеллярная структура наблюдается и в (гигантских) липосомах, где бислои являются замкнутыми и “вложенными” друг в друга (как

в луковице). По своим макроскопическим свойствам ламеллярная лиотропная фаза является смектиком. Следовательно, ее упругие свойства следует характеризовать модулями B и K , смотри выражение (3.3).

Реализуются концентрированная и разбавленная ламеллярные фазы. В концентрированной фазе расстояние между ламеллами определяется балансом сил притяжения и отталкивания. Силы притяжения обусловлены взаимодействием Ван-дер-Ваальса, а силы отталкивания связаны с тепловыми флуктуациями на молекулярных масштабах. В концентрированной фазе расстояние между ламеллами l порядка толщины бислоев, то есть концентрации воды и липидов в ней сравнимы. В разбавленной фазе расстояния между ламеллами l гораздо больше толщины бислоев, то есть концентрация воды в этой фазе гораздо больше концентрации липидов.

Найдем оценки для модулей B и K в разбавленной фазе, где бислои слабо взаимодействуют друг с другом. За счет теплового движения ламеллы флуктуируют (самопроизвольно меняют свою форму), смотри рисунок 21, и время от времени “стукаются” друг о друга, что приводит к ограничению энтропии системы, то есть к эффективному отталкиванию ламелл друг от друга, которое играет основную роль в разбавленной фазе. Именно с этим отталкиванием связана величина модуля B , который вследствие флуктуационного происхождения эффекта должен быть пропорционален температуре T , а также числу столкновений ламелл на единицу площади, которое в свою очередь пропорционально T и обратно пропорционально κ . Добавляя также необходимую степень l (обеспечивающую правильную размерность), мы приходим к оценке

$$B \sim \frac{(k_B T)^2}{\kappa l^3}. \quad (8.4)$$

Что касается модуля K , то он характеризует изгибные флуктуации ламелл, и потому напрямую связан с модулем Хельфриха κ : $K = \kappa/l$.

Если знак второго модуля Хельфриха $\bar{\kappa}$ положителен, то энергетически выгодным оказывается образование “ручек”. В этом случае в лиотропной системе образуется кубическая фаза, в которой формируется единственный бислой, пронизывающий все пространство и обладающий периодической структурой, где на каждый период приходится несколько “ручек”. Существует несколько типов кубических фаз, на рисунке 22 представлена одна из возможностей, так называемая поверхность Шварца. Интересно, что в этом случае бислой делит пространство на две несвязные области (пройти из одной в другую можно, только проникнув сквозь мембрану), взаимно пронизывающих друг друга, смотри рисунок 22. Поэтому такую фазу называют еще биконтинуальной. Для больших (по сравнению с толщиной бислоя) значений периода периодическая кубическая структура разрушается тепловыми флуктуациями, и тогда в растворе реализуется “губ-

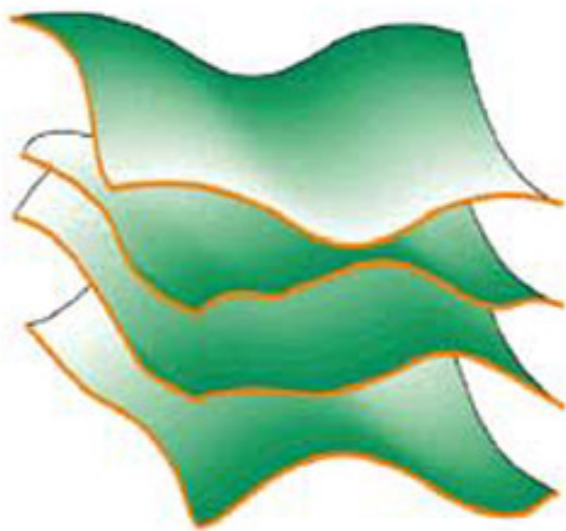


Рис. 21: Флуктуирующие ламеллы.

чатая” фаза (sponge phase), смотри рисунок 23, губчатая фаза для лиотропной системы является аналогом аморфного твердого вещества.

9. ПОЛИМЕРЫ

Полимерами называются длинные молекулы, построенные из повторяющихся строительных блоков — мономеров, связанных химически в единую цепочку. Если все мономеры в полимерной молекуле одинаковы, то такой полимер называется гомополимером, а если полимерная молекула составлена из мономеров различных типов, то такой полимер называется гетерополимером. Гетерополимерами являются, например, белки и ДНК. Примеры химического строения полимеров приведены на рисунках 24 и 25. На рисунке 24 представлены примеры мономеров, а на рисунке 25 представлены примеры гомополимеров. На рисунке 26 представлены примеры пространственного расположения атомов в гомополимерах.

Полимеры играют важную роль во многих промышленных процессах и бытовых приложениях. Кроме того, они являются важнейшим элементом биологических систем. Достаточно упомянуть белки и ДНК — главные компоненты всех живых клеток. Все ферменты (энзимы), осуществляющие и контролирующие разнообразные процессы жизнедеятельности живых клеток, являются белками. Гемоглобин, обеспечивающий транспорт различных элементов в клетку и из нее, тоже является белком. Волосы и кожа построены из белка — кератина, наши мускулы из другого белка — миозина, а кости — из белка коллагена. Весьма разнообразны натуральные и синтетические полимеры, ис-

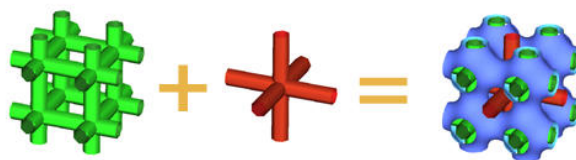
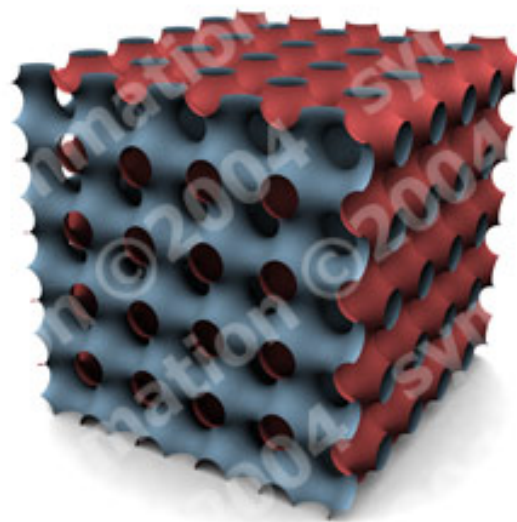


Рис. 22: Схематическое изображение кубической фазы и иллюстрация разбиения мембранного пространства на две несвязные области.

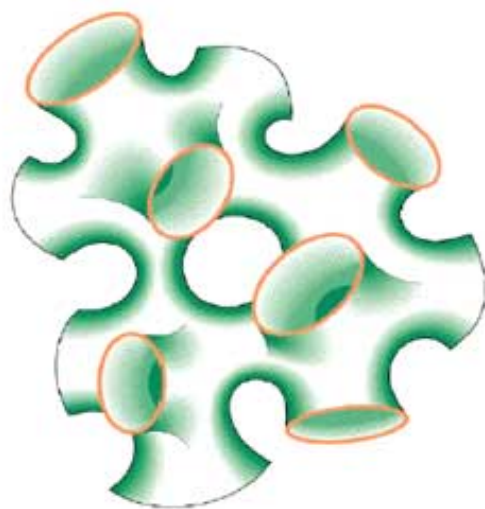


Рис. 23: Типичная форма мембраны в “губчатой” фазе.

пользуемые в промышленности, такие как целлюлоза, полиэтилен и многие другие. Данное перечисление можно продолжать и дальше, но для наших целей достаточно ограничиться уже сказанным.

Далее мы сосредоточимся на фундаментальных свойствах полимеров, которыми они обладают вне

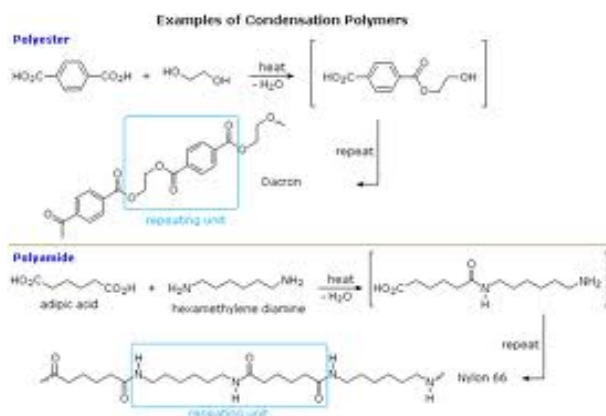


Рис. 24: Примеры химических формул полимерных молекул, выделены отдельные мономеры.

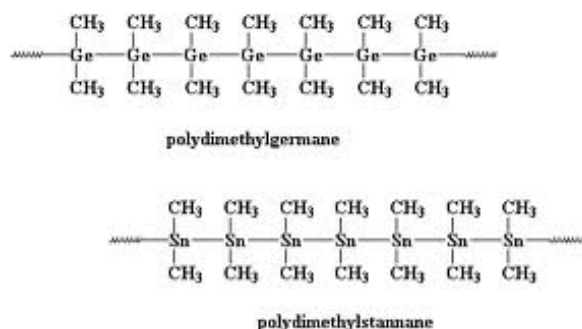


Рис. 25: Примеры химических формул гомополимеров.

зависимости от своего состава. Важнейшей физической характеристикой любого полимера является число мономеров в полимерной молекуле, называемое степенью полимеризации. Это число обычно является очень большим. Например, в типичном промышленном полимере полистироле степень полимеризации превосходит 10^5 . В белках степень полимеризации может быть еще больше. Поразительно, как биологическая клетка может производить без ошибок такие гигантские последовательности. Для сравнения упомянем, что индустриальное производство полимеров с большой степенью полимеризации потребовало существенного прогресса в органической химии и было достигнуто только во второй половине двадцатого века.

До сих пор мы обсуждали простые линейные полимеры. Для полноты картины упомянем, что в природе встречаются и полимеры со сложной ветвистой структурой. Их рассмотрение выходит за рамки нашего пособия.

А. Персистентная длина

Рассмотрим простейшую ситуацию, которая реализуется в слабых растворах полимеров, когда полимер-

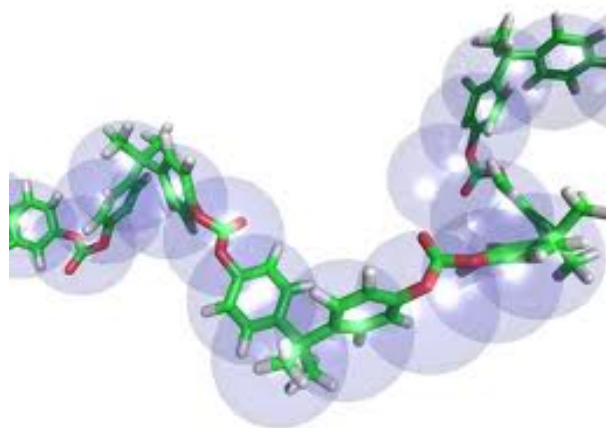
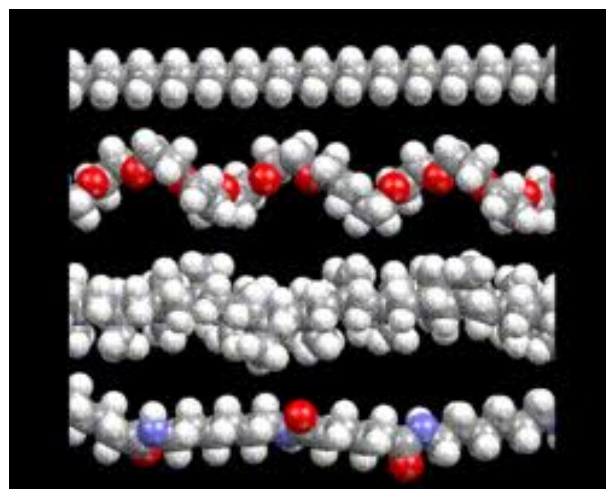


Рис. 26: Примеры пространственного расположения атомов в гомополимерах.

ные молекулы помещены в некоторую среду (растворитель) и расположены достаточно далеко друг от друга. В этом случае можно считать, что полимерные молекулы независимы друг от друга, и изучать свойства отдельной полимерной молекулы, которым и будет в основном посвящено дальнейшее изложение.

Важной физической характеристикой полимерной цепочки является ее гибкость. Полимерную молекулу надо представлять себе не как длинную “палку”, вытянутую вдоль одного направления, а как “нить”, причудливо извивающуюся в пространстве и формирующую нечто вроде клубка. Это утверждение иллюстрирует рисунок 27, на котором показано пространственное расположение фрагмента полимерной молекулы. Геометрическая форма полимерной молекулы постоянно меняется со временем вследствие теплового движения. В то же время на небольших масштабах полимерная молекула остается в основном прямой. Длина, на которой полимерную молекулу можно приблизительно считать прямой, называют персистентной длиной и обозначают l_p . Отрезок полимерной молекулы длины l_p называют статистическим сегментом. Величина персистентной длины зависит от жесткости по-



Рис. 27: Пример пространственного положения фрагмента полимерной молекулы.

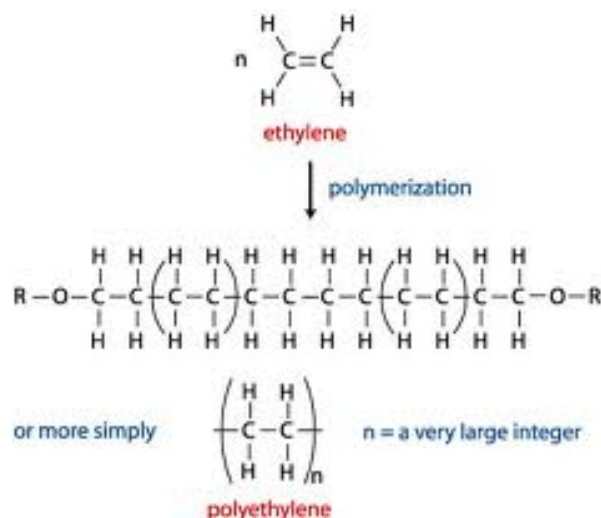


Рис. 29: Способ получения полиэтилена из этилена.

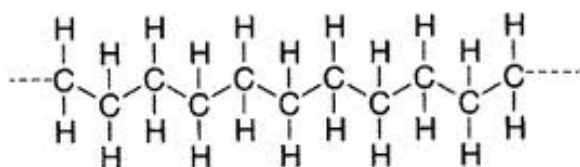


Рис. 28: Химическая формула молекулы полиэтилена.

лимерной молекулы. Например, для ДНК она относительно велика (много больше ее диаметра), а для более простых полимеров статистический сегмент гораздо меньше, что означает большую гибкость по сравнению с ДНК. Например, в полиэтилене l_p составляет несколько длин мономеров. Такие полимеры называют гибкими.

Но даже для полиэтилена утверждение о малости его персистентной длины требует уточнения. Полиэтилен представляет собой один из простейших по строению полимеров, который состоит из повторяющихся углеводородных групп CH_2 , смотри рисунок 28. Рисунок 29 иллюстрирует способ получения полиэтилена из этилена. Угол между последовательными углеродными связями (примыкающими к одному атому углерода) жестко фиксирован ковалентной химической связью. Однако угол между направлениями связей, расположенными через одну, может принимать уже три значения. Эти конформации (различные пространственные расположения атомов) традиционно называются гош (gauche) и транс (trans): имеются две симметричные гош-конформации, соответствующие углам $\pm 2\pi/3$, и одна транс-конформация, при которой этот угол равен нулю. Разницу между этими конформациями иллюстрирует рисунок 30. Транс-конформация имеет энергию меньшую, чем гош-конформации, разность их энергий равна $\Delta E \approx 26 \text{ mev}$ (здесь mev — тысячная доля электрон-вольта,

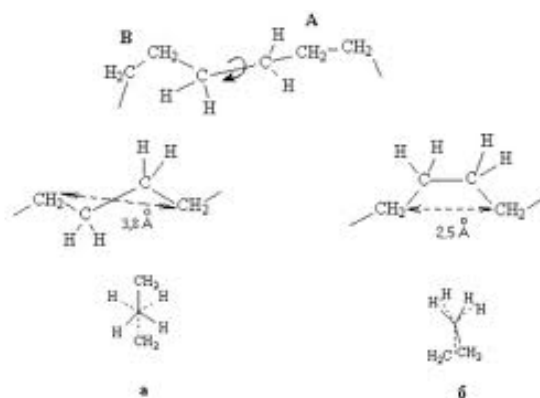


Рис. 30: Разница между транс- и гош- трансформациями.

$1 \text{ ev} = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$). Относительная величина ΔE и $k_B T$ определяет статическую гибкость полимера. При комнатных температурах $k_B T$ почти совпадает с ΔE , так что транс и гош конформации почти равновероятны. Поэтому персистентная длина составляет несколько длин мономеров, что и означает хорошую гибкость молекулы полиэтилена.

Однако при понижении температуры относительная вероятность транс-конформаций растет и при условии $\Delta E \gg k_B T$ (то есть при низких температурах) становится подавляющей. В этом случае молекула полиэтилена является гораздо более жесткой, чем при высоких температурах, что соответствует большей (по сравнению с размером мономера) персистентной длине l_p . Ее значение может быть оценено, как среднее расстояние между гош-конформациями, вероятность возникновения которых определяется больцмановским фактором $\exp[-\Delta E/(k_B T)]$. Таким образом, мы приходим к оценке

$$l_p \sim l_0 \exp[\Delta E/(k_B T)] , \quad (9.1)$$

где l_0 – длина мономера. Выражение (9.1) показывает, что персистентная длина быстро растет с уменьшением температуры T .

Динамические свойства полиэтилена могут быть охарактеризованы временем перехода между транс и гош конформациями (называемое временем персистентности). Оно оценивается, как

$$\tau_p = \tau_0 \exp[U/(k_B T)] , \quad (9.2)$$

где τ_0 – характерное микроскопическое время (которое можно оценить, как 10^{-11} s), а U – высота потенциального барьера, разделяющего транс и гош конформации, U в несколько раз больше ΔE . Если $U \leq k_B T$, то барьер между транс и гош конформациями не важен и переходы между ними (называемые изомеризацией) происходят очень быстро. Если же высота барьера много больше тепловой энергии, $U \gg k_B T$, то время персистентности τ_p будет большим по сравнению с τ_0 .

На масштабах, превосходящих размер мономера, но меньше персистентной длины полимерная молекула представляет собой слабо изогнутую линейную структуру, свойства которой можно описывать в рамках теории упругости стержней. (Для гибких полимеров такая область масштабов отсутствует.) А на масштабах больше персистентной длины любой полимер сильно изгибается, причем его геометрическая форма непрерывно меняется со временем вследствие теплового движения. Поэтому форму полимерной молекулы можно охарактеризовать, как случайный клубок, который обладает сложной внутренней динамикой. Тем не менее, этот клубок обладает хорошо определенными статистическими свойствами, которые получаются усреднением по временам, большим по сравнению с характерными временами флуктуаций его формы (временем персистентности). Это усреднение можно понимать также, как среднее по конформациям полимера, поскольку за большое время реализуются все его возможные конформации.

Клубок является изотропным, то есть его средняя плотность зависит только от расстояния до центра клубка. Можно ввести радиус гирации R_g , который является корнем квадратным от среднеквадратичного расстояния мономеров от центра тяжести полимерной молекулы. Эту величину можно рассматривать, как “радиус” полимерного клубка. Зависимость радиуса гирации R_g от степени полимеризации и размера статистического сегмента l_p является предметом специального анализа.

В. Идеальные и реальные полимерные цепи

Нас будут интересовать свойства полимеров на масштабах больше персистентной длины l_p . Тогда можно считать, что полимерная молекула состоит из большого количества элементов длины l_p , которые называют статистическими сегментами. Мы будем полагать,

что полимерная молекула содержит $N \ll 1$ статистических сегментов. Это число равно отношению полной длины полимерной молекулы L к персистентной длине l_p и пропорционально степени полимеризации полимерной молекулы.

Рассмотрим модель, в которой полимерная молекула представляется, как цепочка N жестких стержней длины l_p , шарнирно связанными между собой. Такое сочленение допускает свободное вращение соседних сегментов и не ограничивает их возможные взаимные ориентации. Введем вектор $\mathbf{s}$, соединяющий начало и конец полимерной молекулы

$$\mathbf{s} = \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i , \quad (9.3)$$

где $\mathbf{a}_i$ – вектор, задающий длину и ориентацию i -того сегмента. Поскольку длина всех сегментов предполагается равной персистентной длине, то $|\mathbf{a}_i| = l_p$. Установим статистические свойства вектора $\mathbf{s}$.

Представим себе, что мы постепенно “выстраиваем” полимерную цепочку, добавляя один за другим ее сегменты, ориентированные случайным образом. В результате получается так называемая идеальная (или Гауссова) цепь. При выстраивании идеальной цепи ее текущий конец будет совершать случайные блуждания, подобные блужданиям броуновской частицы, смотри приложение А. Исходя из этой аналогии, можно установить статистические свойства вектора $\mathbf{s}$. Прежде всего, можно найти среднеквадратичную флуктуацию $\langle \mathbf{s}^2 \rangle = N l_p^2$. Следовательно, типичное расстояние между концами полимерной цепочки определяется величиной

$$R_{id} = l_p N^{1/2} , \quad (9.4)$$

Той же величиной оценивается и средний размер клубка, образуемого идеальной полимерной цепью, то есть ее радиус гирации.

Можно найти и вероятность различных значений s . Чтобы оценить эту вероятность, мы снова используем аналогию со случайными блужданиями (смотри приложение А), в силу которого эта вероятность будет определяться Гауссовой функцией, логарифм которой квадратично зависит от расстояния s . Этот логарифм определяет проигрыш в энтропии цепочки при расхождении ее концов на расстояние s , который оценивается, как $-k_B s^2 / R_{id}^2$. Пересчитывая это значение в свободную энергию, мы находим оценку

$$F \sim k_B T s^2 / R_{id}^2 . \quad (9.5)$$

Выражение (9.5) справедливо, если $s \ll L$. При этом s может намного превосходить радиус гирации (9.4).

Свободная энергия (9.5) имеет такую же квадратичную зависимость от растяжения, как и механическая упругая энергии пружины, со всеми вытекающими отсюда последствиями для силы отклика сжатого полимера, аналогичными таковым для деформированной

пружины. Например, если приложить к концам цепочки растягивающую силу $\mathbf{f}$, то удлинение цепочки под действием этой силы будет равно

$$\langle \mathbf{s} \rangle \sim \mathbf{f} \frac{R_{id}^2}{k_B T}. \quad (9.6)$$

В этом выражении стоит среднее значение $\mathbf{s}$ (обозначаемое угловыми скобками), поскольку внешняя сила не фиксирует однозначно расстояние между концами цепочки, которое продолжает флуктуировать вследствие теплового движения. Обратим внимание на то, что $\langle \mathbf{s} \rangle = 0$, если $\mathbf{f} = 0$. Действительно, в отсутствие внешней силы направление $\mathbf{s}$ хаотически меняется со временем, что и приводит к нулевому значению среднего.

Конечно, рассмотренная модель цепочки независимо ориентирующихся сегментов не очень хорошо работает для реальных полимеров. Основной причиной этого является стерическое взаимодействие, то есть отталкивание различных фрагментов полимерной молекулы при их столкновениях, которое ограничивает свободу изменений полимерной молекулы. На языке используемой нами модели это означает, что мы должны исключить из рассмотрения конформации цепи с самопересечениями, что приводит к модификации статистических свойств цепи по сравнению с идеальным случаем, поскольку уменьшает число возможных состояний полимерной цепи, и, следовательно, ее энтропию.

Учет стерического взаимодействия приводит к замене оценки среднего размера полимерного клубка $R_{id} \sim l_p N^{1/2}$ на другую степенную зависимость $R_g \sim l_p N^\nu$, где ν – некоторый универсальный (не зависящий от химического состава полимера) индекс. Поскольку стерическое взаимодействие фрагментов носит отталкивательный характер, его включение приводит к “разбуханию” идеального полимерного клубка, то есть $\nu > 0.5$. Значение индекса ν зависит от размерности пространства d , в котором “живет” полимер. Например, при $d = 1$ очевидным образом $\nu = 1$, для размерностей же $d = 2, 3$ индекс ν лежит между 0.5 и 1.

Приближенное значение индекса ν было найдено Флори (Flory). Аргументы, предложенные Флори, таковы. Если полимер образует клубок радиуса R_g , то при случайном расположении статистических сегментов вероятность столкновения одного из них с другим оценивается, как концентрация сегментов $N l_p^3 / R_g^3$. Умножая это число на число сегментов N , мы находим число столкновений $N^2 l_p^3 / R_g^3$. Считая, что каждое такое столкновение уменьшает число степеней свободы на единицу, то есть уменьшает энтропию на k_B , мы находим следующую оценку для вклада в свободную энергию, связанного со столкновениями фрагментов:

$$F_{col} \sim k_B T N^2 l_p^3 / R_g^3. \quad (9.7)$$

Расстояние между концами полимерной молекулы в

рассматриваемой ситуации также определяется величиной R_g , и потому разбухание клубка до размера R_g приводит к дополнительному по сравнению с идеальным случаем вкладу в свободную энергию. Оценим этот вклад в соответствии с энергией упругости (9.5)

$$F_{id} \sim k_B T R_g^2 / (N l_p^2), \quad (9.8)$$

где мы подставили выражение (9.4) и оценили s как R_g . Минимизируя сумму энергий (9.7) и (9.8) по R_g , мы находим $R_g \sim l_p N^\nu$ с индексом $\nu = 3/5$. Повторяя это рассуждение для произвольной размерности пространства d , мы получаем индекс Флори

$$\nu = \frac{3}{d+2}. \quad (9.9)$$

Эта формула приводит к правильному значению $\nu = 1$ при $d = 1$, хотя и дает для $d = 2$ и $d = 3$ значения, несколько отличающиеся от величин ν , найденных с помощью численного моделирования. Это отличие связано с тем, что выражение (9.8), строго говоря, неприменимо с учетом стерического отталкивания. Тем не менее, выражение Флори (9.9) дает неплохую оценку индекса ν , отличающуюся от реальных значений для $d = 2$ и $d = 3$ всего на несколько процентов.

Отличие характерного размера реального полимерного клубка от радиуса идеального клубка делает необходимым коррекцию формулы (9.5), вместо нее следует принять

$$F = k_B T \chi(s/R_g), \quad (9.10)$$

где χ – некоторая безразмерная функция, значение которой в нуле, $\chi(0)$, порядка единицы. Выражение (9.10) отражает тот факт, что свободная энергия клубка имеет чисто энтропийное происхождение (отсюда множитель $k_B T$), а также то обстоятельство, что R_g является единственным параметром длины, который характеризует полимерный клубок. Подчеркнем, что выражение (9.10) предполагает отсутствие взаимодействия между фрагментами полимера (за исключением чисто стерического отталкивания). Поэтому, например, учет взаимодействия Ван-дер-Ваальса приведет к появлению поправок к этому выражению.

Оценим теперь время релаксации τ , которое необходимо полимерному клубку размера R_g для того, чтобы возвратиться к равновесной форме, если она была нарушена за счет внешнего воздействия. Соответствующая динамическая модель была разработана Зиммом (Zimm) и потому называется зиммовской динамикой. Зимм заметил, что возвращающая сила, которая возникает при снятии внешнего воздействия, порождает гидродинамическое движение внутри клубка, поскольку все фрагменты полимерной молекулы движутся вместе с растворителем, в который они погружены. Другими словами, возвращающая сила компенсируется вязкими силами. Предположим, что первоначальная деформация клубка характеризуется растяжением $s \sim R_g$. Тогда в соответствии с (9.10) в

процессе релаксации диссипирует свободная энергия $\sim k_B T$. Ее диссипация осуществляется за счет вязкого движения на масштабе R_g . Суммарная диссипация энергии может быть оценена, исходя из того, что она происходит за время τ , а характерный градиент скорости равен τ^{-1} . Это дает для диссипируемой энергии оценку $\eta R_g^3 \tau \tau^{-2}$, где η – коэффициент динамической вязкости растворителя. Приравняв диссипируемую энергию к $k_B T$, мы находим

$$\tau \sim \frac{\eta R_g^3}{k_B T} \propto N^{3\nu}. \quad (9.11)$$

В приближении Флори $\tau \propto N^{9/5}$. Мы заключаем, что время релаксации полимерного клубка быстро растет с увеличением степени полимеризации. Обратим внимание на то, что время релаксации растет также с увеличением вязкости растворителя η . Поэтому в эксперименте τ можно увеличить, например, просто добавив сахар в воду, если она служит растворителем для полимеров.

С. Плотные полимерные растворы

До сих пор мы рассматривали отдельную полимерную цепь. В реальности в растворе находится много полимерных молекул. Важным физическим параметром такого раствора является объемная доля ϕ , занимаемая полимерными молекулами. Найдем критическую объемную долю ϕ_* , при которой полимерные клубки (размера R_g) начинают перекрываться. Значение ϕ_* можно оценить, как объемную долю полимера внутри одиночного клубка размера R_g :

$$\phi_* \sim N l_0^2 R_g^{-3} \propto N^{1-3\nu}, \quad (9.12)$$

где l_0 – толщина полимерной цепочки. В приближении Флори $N^{1-3\nu} = N^{-4/5}$, то есть критическая объемная доля ϕ_* падает с ростом степени полимеризации.

В концентрированных (плотных) растворах полимеров, когда $\phi \gg \phi_*$, происходит сильное взаимное проникновение полимерных молекул, так что ни о каких отдельных клубках говорить уже не приходится. Та же ситуация характерна и для расплавов полимерных молекул. Концентрированные растворы характеризуются длиной корреляции ξ флуктуаций плотности полимеров. На расстояниях $r < \xi$ эти корреляции носят степенной характер, а на расстояниях $r > \xi$ корреляции экспоненциально спадают. Оценим длину корреляции ξ . Прежде всего, заметим, что при $\phi \gg \phi_*$ в силу сильного перекрытия полимерных молекул длина корреляции ξ не может зависеть от N , а зависит только от ϕ . С другой стороны, при $\phi \sim \phi_*$ длина корреляции ξ совпадает, очевидно, с R_g . Отсюда находим следующую степенную зависимость

$$\xi = R_g \left(\frac{\phi_*}{\phi} \right)^{\nu/(3\nu-1)}, \quad (9.13)$$

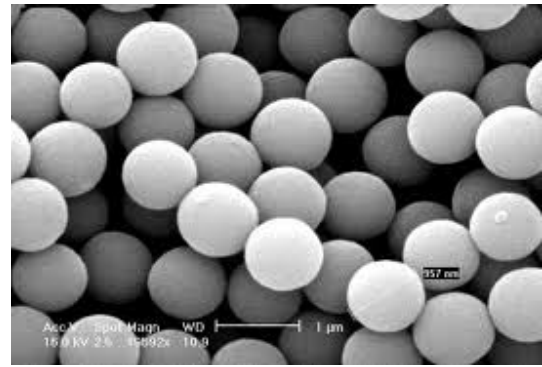


Рис. 31: Фотография коллоидной системы.

где мы использовали скейлинг $R_g \propto N^\nu$ и закон (9.12). В приближении Флори мы находим $\xi \propto \phi^{-3/4}$. Таким образом, длина корреляции ξ падает с ростом концентрации полимеров.

10. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ.

Коллоидными системами или дисперсиями (именуемыми еще и суспензиями) называются смеси, образованные при взвешивании (или, как иногда говорят, диспергировании) различного рода мелких частичек в жидкости (или газе), которую мы будем называть растворителем. Наиболее распространенным растворителем, используемым для приготовления суспензий, является вода. Коллоидные частицы могут быть как твердыми, так и жидкими (или газообразными). Фотография суспензии, коллоидные частицы которой имеют шарообразную форму, приведена на рисунке 31. Суспензии разного типа широко распространены в природе. Например, сложной коллоидной системой является кровь. Суспензиями являются многие пищевые продукты (молоко, майонез), а также важные в индустрии материалы (краски, чернила и т.п.). Суспензии широко используются в различных технологических процессах, их конкретный состав диктуется решаемыми задачами.

С физической точки зрения суспензии могут рассматриваться, как совокупность большого числа взаимодействующих частиц, подобно тому, как являются совокупностью взаимодействующих молекул обычные жидкости или кристаллы. Однако размеры коллоидных частиц намного больше молекулярных, что приводит к относительной слабости их взаимодействия. Характерный масштаб энергии взаимодействия коллоидных частиц, как и их кинетической энергии, оценивается обычно, как $k_B T$. Поэтому энтропия конфигураций коллоидных частиц играет заметную роль в физике суспензий, что характерно именно для мягкой материи. Коллоидные суспензии твердых частиц являются мягкими и в бытовом значении этого слова, поскольку, скажем, их модуль сжатия определяет-

ся средним расстоянием между коллоидными частицами, которое намного больше молекулярного размера. Поэтому модуль сжатия суспензии оказывается на много порядков меньше, чем у обычных веществ с ковалентными связями. По той же причине (мягкость суспензий) характерные времена, которые характеризуют динамику коллоидных систем, на много порядков превосходят характерные молекулярные времена.

Имеются определенные ограничения на размер частиц, взвесь которых относят к суспензиям. Снизу их размеры ограничены размерами порядка 1 nm . Взвесь частиц меньшего размера является фактически обычным молекулярным раствором и не обладает такими особенностями коллоидных систем, как медленность их динамики. Коллоидные частицы не должны быть также слишком большими. В противном случае существенной оказывается сила тяжести, сумма которой и Архимедовой силы действует вниз для коллоидных частиц с плотностью больше плотности растворителя и вверх для частиц с плотностью меньше плотности растворителя. Вследствие этого происходит седиментация (осаждение) или всплывание этих частиц. Другими словами, суспензии крупных частиц оказываются неустойчивыми. Отсюда следует ограничение на размеры коллоидных частиц сверху, которое можно оценить, как $1\text{ }\mu\text{m}$. Обоснуем это ограничение.

Как известно, вследствие теплового движения маленькие частицы перемещаются в пространстве хаотическим образом, это явление называется Броуновским движением. Далее для определенности считаем, что коллоидные частицы плотнее растворителя. Как известно, кинетическая энергия Броуновской частицы оценивается, как $k_B T$. Поэтому во внешнем поле с потенциалом U типичное расстояние Броуновской частицы от дна сосуда можно найти из оценки $U \sim k_B T$, где U – потенциальная энергия частицы, отсчитываемая от дна. Для шарообразной коллоидной частицы радиуса R ее потенциальная энергия $U = mgh$ выражается через избыточную массу $m = (\rho - \rho_0)4\pi R^3/3$, где ρ – плотность массы коллоидной частицы, ρ_0 – плотность массы жидкости, g – ускорение свободного падения, а h – высота частицы, отсчитываемая от дна. Отсюда получаем следующую оценку для типичной высоты, на которую поднимается коллоидная частица за счет Броуновского движения

$$h \sim \frac{k_B T}{(\rho - \rho_0)gR^3}. \quad (10.1)$$

Мы видим, что высота (10.1) быстро уменьшается с ростом размера частицы R . Требуя, чтобы h было размера порядка сантиметра, мы и находим для типичных параметров (комнатной температуры, плотности порядка 1 g/cm^3 , $g = 10^3\text{ cm/s}^2$) верхнюю границу размеров коллоидных частиц порядка $1\text{ }\mu\text{m} = 10^{-4}\text{ cm}$. Для сравнения приведем значение высоты (10.1) для “кирпича” весом в один килограмм, которое оказывается порядка 10^{-20} cm !

Отметим, что в выражение (10.1) входит, помимо

температуры T , ускорение свободного падения g и разность плотностей $\rho - \rho_0$. Это означает, что условие гравитационной устойчивости суспензии существенно зависит от условий эксперимента. Например, максимальный размер коллоидных частиц уменьшается с ростом ускорения g , что происходит, например, при центрифугировании. Наоборот, в невесомости ограничение на максимальный размер коллоидных частиц значительно ослабляется. Зависимость h от $\rho - \rho_0$ означает, что можно ослабить приведенное выше ограничение на максимальный размер коллоидных частиц, подбирая близкие плотности растворителя и коллоидных частиц.

Заметим, что длины волн видимого света находятся как раз внутри диапазона размеров коллоидных частиц, которые лежат от 1 nm до $1\text{ }\mu\text{m}$. Именно поэтому суспензии обычно хорошо рассеивают свет. Как иллюстрацию этого положения, достаточно вспомнить непрозрачность и белый цвет молока, что свидетельствует о хорошем отражении от коллоидных частиц (в данном случае шариков жира) электромагнитных волн всех длин волн в видимом диапазоне.

А. Типы взаимодействия

Физические свойства суспензий до некоторой степени подобны свойствам систем атомов или молекул. Это связано с тем, что физика суспензий определяется эффективным потенциалом взаимодействия между коллоидными частицами, который в общих чертах подобен потенциалу взаимодействия атомов или молекул. Следует только иметь в виду, что эффективный потенциал взаимодействия коллоидных частиц зависит не только от их характеристик (состава, заряда, качества поверхности и т.п.), но и от температуры растворителя, а также от концентрации растворенных в этой жидкости веществ (например, соли), которые могут добавляться к чистому растворителю для придания суспензии тех или иных свойств. Особого рассмотрения требуют сложные суспензии, содержащие несколько типов коллоидных частиц.

Взаимодействие между коллоидными частицами может вызываться различными механизмами. Перечислим те из них, которые играют ведущую роль в физике суспензий.

Стерическое отталкивание. Обычно коллоидные частицы характеризуются вполне определенным размером и формой, и состоят из достаточно твердых материалов (например, из кварца или полистирола). Такие твердые частицы не могут проникать одна в другую, что означает возникновение значительных сил отталкивания при их столкновениях. Этот тип взаимодействия – стерическое отталкивание, можно назвать контактным, поскольку оно возникает только при соприкосновении частиц. Стерическое отталкивание почти не зависит от свойств жидкости, в которой взвешены коллоидные частицы, а также от свойств

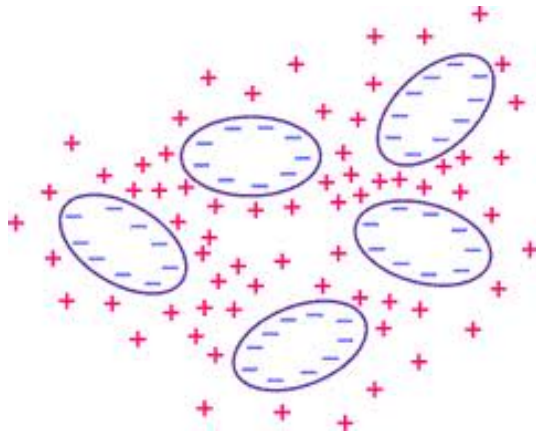


Рис. 32: Расположение противоионов вокруг заряженных коллоидных частиц.

этих частиц. В этом смысле оно является универсальным.

Кулоновское взаимодействие. Коллоидные частицы зачастую бывают заряженными и, вследствие этого, взаимодействуя по Кулону, отталкиваются друг от друга, имея заряд одного знака. Однако следует иметь в виду, что в природе (в силу большой величины электрического взаимодействия) практически не бывает заряженных сред, то есть ненулевой заряд коллоидных частиц предполагает наличие в растворителе противоионов (то есть ионов, имеющих заряд, противоположный по знаку заряду коллоидных частиц), заряд которых компенсирует заряд коллоидных частиц. Это утверждение иллюстрирует рисунок 32. Другими словами, в рассматриваемом случае растворитель является электролитом, в котором имеет место Дебаевская экранировка кулоновского взаимодействия коллоидных частиц. С ее учетом потенциал взаимодействия точечных зарядов Q в электролите имеет вид

$$U = Q^2(\epsilon r)^{-1} \exp(-\kappa r), \quad (10.2)$$

где r – расстояние между частицами, а ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя.

Напомним, что обратный радиус Дебаевского экранирования κ в электролите (в системе единиц СГС) определяется следующим выражением

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\epsilon k_B T} \sum n_i q_i^2, \quad (10.3)$$

где n_i – число ионов сорта i в единице объема и q_i – заряд ионов сорта i . Как следует из выражения (10.3), электростатическим потенциалом взаимодействия коллоидных частиц можно управлять, просто добавляя в раствор соль, что приводит к появлению в растворе дополнительных ионов и, в соответствии с выражением (10.3), к уменьшению радиуса экранирования. Это эффективно уменьшает величину кулоновского отталкивания коллоидных частиц.

Определение энергии электрического взаимодействия заряженных коллоидных частиц требует учета

их конечного размера. Считая, что коллоидные частицы являются шарами радиуса R и что заряд Q распределен по коллоидной частице равномерно, можно найти следующий потенциал взаимодействия двух сферических коллоидных частиц

$$U_C = \left[\frac{Q \exp(\kappa R)}{1 + \kappa R} \right]^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{\epsilon r}, \quad (10.4)$$

где r – расстояние между центрами частиц. Формула (10.4) была впервые получена Дерягиным, Ландау, Вербью и Овербеком (Deryagin, Landau, Verweij, Overbeek) и носит название потенциала DLVO. При $R \rightarrow 0$ выражение (10.4) переходит, как и следует, в выражение (10.2).

Дисперсионное притяжение. Дисперсионные силы называют еще силами Ван-дер-Ваальса, они действуют между нейтральными частицами из-за флуктуаций их дипольного момента, которые возникают как за счет квантовых эффектов, так и за счет теплового движения (при комнатной температуре квантовые флуктуации оказываются более существенными). Как известно, энергия взаимодействия двух точечных диполей обратно пропорциональна третьей степени расстояния между ними. Однако возникающие за счет флуктуаций дипольные моменты частиц хаотически меняются со временем, и потому их прямое дипольное взаимодействие обращается в ноль при усреднении по времени. Поэтому для нахождения средней энергии дипольного взаимодействия частиц следует учесть дипольный момент, индуцированный дипольным моментом одной частицы на другой. Этот индуцированный момент также обратно пропорционален третьей степени расстояния между точечными частицами, то есть с учетом обратной пропорциональности третьей степени расстояния дипольного взаимодействия мы приходим к выводу, что потенциал дисперсионного взаимодействия точечных частиц обратно пропорционален шестой степени расстояния между ними. Это взаимодействие всегда приводит к притяжению между частицами.

Поскольку дисперсионное притяжение связано с поляризуемостью, то для малых частиц энергия этого взаимодействия пропорционально произведению их объемов

$$U_H = -\frac{A}{\pi^2} \frac{V_1 V_2}{r^6}. \quad (10.5)$$

Здесь r – расстояние между частицами (которое считается много большим их размеров), V_1 и V_2 – их объемы, а A – некоторая константа, которая называется константой Гамакера (Hamaker) в честь ученого, который установил приведенную формулу. (Численный множитель π^2 в ней вводится в силу исторических причин.) Учет конечного размера частиц дает следующий потенциал взаимодействия для двух однородных шаров радиуса R

$$U_H = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right], \quad (10.6)$$

где r – расстояние между центрами шаров. Выражение (10.6) было впервые получено тем же Гамакером. При малых R выражение (10.6) переходит в (10.5), где надо подставить $V_1 = V_2 = 4\pi R^3/3$.

Отметим, что константа Гамакера A пропорциональна второй степени разности поляризуемостей растворителя и вещества, из которого сделаны коллоидные частицы. То есть дисперсионное взаимодействие отсутствует, если эти поляризуемости равны. Действительно, в этом случае флуктуации дипольного момента коллоидной частицы не отличаются от флуктуаций поляризации растворителя и не ведут на их фоне к каким-либо эффектам взаимодействия. Таким образом, подбирая близкие значения поляризуемостей растворителя и коллоидных частиц, можно добиться ослабления их дисперсионного взаимодействия.

Осмотическое притяжение. Это притяжение имеет чисто энтропийное происхождение и происходит из ограничений на тепловое (Броуновское) движение коллоидных частиц, которые накладывает присутствие других частиц. В англоязычной литературе энтропийные осмотические силы называются *depletion forces* – силы обеднения. Поясним происхождение осмотического притяжения на примере сложной суспензии, состоящей из сферических частиц типа A и сферических частиц типа B . За счет Броуновского движения частицы B оказывают на поверхность частиц A (осмотическое) давление $p_O = k_B T c$, где c – концентрация частиц B (число частиц на единицу объема).

Из-за стерического отталкивания центры частиц B не могут приблизиться к поверхности коллоидных частиц A ближе, чем на расстояние R_B , где R_B – радиус частиц B . Это создает вокруг каждой частицы A “мертвую зону” для частиц B . Если две коллоидные частицы типа A подойдут достаточно близко друг к другу, так что расстояние между их поверхностями окажется меньше $2R_B$, то суммарный объем мертвой зоны несколько уменьшится. Таким образом, за счет осмотического давления частиц B будет совершена работа $p_O \Delta V$, где ΔV – уменьшение объема “мертвой зоны” для частиц B . Эта работа равна выигрышу в свободной энергии при сближении частиц типа A ,

$$U_{dep} = -k_B T c \Delta V, \quad (10.7)$$

что и выражает наличие притяжения между частицами A . Подчеркнем, что это эффективное притяжение обусловлено исходным чисто отталкивательным стерическим взаимодействием частиц A и B . Эффект осмотического притяжения оказывается тем сильнее, чем больше размер частиц B (этому размеру пропорционально ΔV) и чем больше их концентрация c .

Вообще говоря, роль частиц B играют и молекулы растворителя, так что энтропийное осмотическое притяжение имеет место даже в чистом растворителе. Однако этот эффект является очень слабым из-за малых размеров молекул растворителя. Поэтому для достижения заметного осмотического эффекта в ка-

честве частиц B следует использовать другие коллоидные частицы или же полимерные молекулы.

Потенциал осмотического притяжения (10.7) может быть явно найден для сферических частиц с чисто стерическим взаимодействием. В этом случае уменьшение “мертвой зоны” имеет место, если расстояние r между центрами двух частиц типа A меньше $2(R_A + R_B)$, где R_A – радиус частиц типа A , а R_B – радиус частиц типа B . С другой стороны, r не может быть меньше $2R_A$. В этом интервале, $2R_A < r < 2(R_A + R_B)$, уменьшение объема “мертвой зоны”, ΔV , равно

$$\frac{4\pi(R_A + R_B)^3}{3} \left[1 - \frac{3r}{4(R_A + R_B)} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R_A + R_B} \right)^3 \right].$$

На больших же расстояниях $\Delta V = 0$.

Отметим, что за счет дисперсионного или осмотического притяжения коллоидные частицы могут “слипаться” при соударениях, что ведет к образованию гелей (смотри далее). Чтобы предотвратить процесс гелеобразования, коллоидные частицы специальным образом обрабатывают. Например, к их поверхности можно химически “пришить” полимерные молекулы, которые образуют на поверхности коллоидных частиц своеобразную полимерную щетку. При соприкосновении (и частичном взаимопроникновении) этих щеток возникает отталкивание между частицами, связанное с энтропийным фактором (при перекрытии полимерных молекул уменьшается число их возможных конформаций). Этот эффект предотвращает “слипание” коллоидных частиц, что стабилизирует суспензию.

В. Фазовая диаграмма

Суспензии могут находиться в различных состояниях (фазах), переходы между которыми происходят при изменении температуры и концентрации коллоидных частиц. Последнюю принято характеризовать объемной долей коллоидных частиц ϕ , которая для сферических частиц радиуса R равна

$$\phi \equiv \frac{4\pi R^3 N}{3V}, \quad (10.8)$$

где V – объем системы, а N – полное число коллоидных частиц.

Простейшей моделью коллоидной системы является суспензия, образованная твердыми сферическими частицами (шарами), не взаимодействующими между собой (исключая стерическое отталкивание). Эта модель должна сопоставляться с реальными суспензиями, коллоидные частицы которых не заряжены (или кулоновское взаимодействие которых сильно экранировано), а их дисперсионное и осмотическое взаимодействия слабы. Фазовая диаграмма дисперсии твердых шаров известна из данных численного моделирования и реального эксперимента. Так как в идеальной системе из твердых шаров никакой энергии

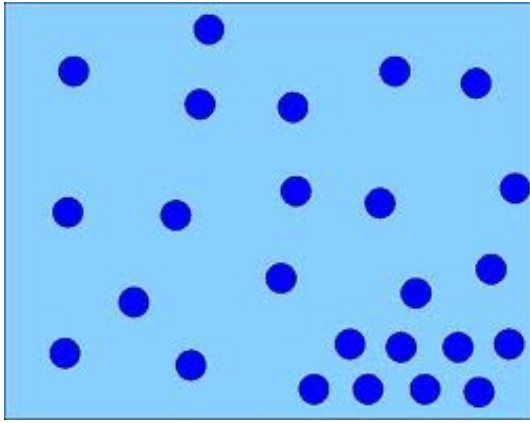


Рис. 33: Разреженное состояние суспензии (газовая фаза).

взаимодействия нет (а имеется только чисто геометрическое условие, запрещающее центрам шаров сближаться на расстояние меньше их диаметра), то равновесная фазовая диаграмма определяется максимумом энтропии и не может зависеть от температуры. Поэтому единственным физическим параметром, контролирующим фазовую диаграмму дисперсии твердых шаров, является объемная доля коллоидных частиц в дисперсии (10.8).

При увеличении ϕ от малых значений вплоть до $\phi = \phi_F$, где $\phi_F \approx 0.494$, дисперсия остается в однородном и изотропном состоянии, которое можно называть газовой или жидкой (fluid) фазой. Газовое состояние суспензии (соответствующее малым ϕ) иллюстрирует рисунок 33. При концентрациях $\phi > \phi_F$ происходит расслоение суспензии на кристаллическую и жидкую фазы. Разницу между жидким и кристаллическим состоянием суспензии иллюстрирует рисунок 34. При увеличении ϕ доля кристаллической фазы растет и при $\phi = \phi_M$, где $\phi_M \approx 0.545$, кристаллическая фаза заполняет весь объем образца. То же справедливо и для больших значений ϕ . Кристаллическая фаза рассматриваемой суспензии соответствует так называемой грани-центрированной кубической (ГЦК) структуре. Упаковка с $\phi = \pi/\sqrt{18} \approx 0.74$ является предельно возможной (плотной) для одинаковых твердых шаров (это утверждение было сформулировано, как гипотеза, еще Кеплером и Гауссом, но строго доказано совсем недавно).

Сказанное выше относится к равновесному состоянию суспензии. Однако ее кристаллическая фаза довольно хрупка и простое встряхивание содержащей дисперсию ячейки разрушает кристаллический порядок, переводя систему в неравновесное состояние. Для $\phi_F < \phi < \phi_M$ после возбуждения (встряхивания) дисперсия релаксирует к тому же кристаллическому состоянию, которым она обладала до встряхивания. При $\phi_M < \phi < \phi_G$, где $\phi_G \approx 0.58$, дисперсия после возбуждения релаксирует к поликристаллическому состоянию, в котором можно наблюдать границы кри-

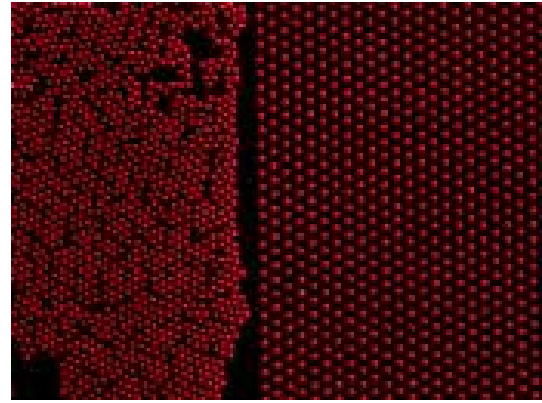


Рис. 34: Разница в расположении коллоидных частиц в жидкой фазе (слева) и в кристаллической фазе (справа).

сталлитов. При $\phi > \phi_G$ после встряхивания дисперсия остается в визуально однородном состоянии (отличающемся по виду от кристаллического), которое является стеклом. В стекловое состояние можно попасть и из жидкой фазы за счет быстрого увеличения ϕ до значения больше ϕ_G .

Заслуживает специального комментария факт кристаллизации суспензии твердых шаров. Так как эта система управляется только энтропией, последняя при кристаллизации должна увеличиваться. В то же время как трансляционная, так и ориентационная энтропия уменьшаются при формировании кристалла, так как в этой фазе сильно ограничено тепловое движение частиц. Поэтому на первый взгляд кристаллизация системы твердых шаров кажется невозможной. Разрешение этого парадокса заключается в том, что помимо трансляционной и ориентационной энтропии в плотной системе имеется также энтропия колебательного движения твердых сфер. Оказывается, энтропия колебаний в решетке ГЦК превышает энтропию локальных колебаний в жидкой фазе (впервые это было показано численно и относительно недавно). Суммарный выигрыш в полной энтропии в некоторой области параметров и приводит к кристаллизации твердых шаров. Отметим, что похожая ситуация реализуется в модели жестких стержней Онсагера (смотри раздел 2).

Взаимодействие между коллоидными частицами приводит к тому, что состояние системы становится зависящим уже не только от объемной доли коллоидных частиц ϕ , но и от температуры, поскольку в игру вступает параметр, который является отношением характерной энергии взаимодействия коллоидных частиц к $k_B T$. Это делает фазовые диаграммы реальных коллоидов богаче, чем фазовая диаграмма твердых шаров.

Экспериментально неплохо изучены суспензии, где наряду с коллоидными частицами присутствует нейтральный полимер, контролирующий энтропийное осмотическое притяжение между частицами. В этом

случае радиус действия сил притяжения коллоидных частиц можно менять, изменяя размер (точнее, радиус гирации) полимерных молекул. Если радиус гирации больше размера коллоидных частиц, то фазовая диаграмма коллоида напоминает фазовую диаграмму обычной жидкости, на ней представлены следующие фазы: газ, жидкость (относительно плотная изотропная фаза) и ГЦК-кристалл. При этом переход в кристаллическое состояние происходит уже при малом значении концентрации $\phi \sim 10^{-2}$. Для более короткодействующего притяжения (радиус гирации порядка 0.3 размера коллоидных частиц) жидкая фаза исчезает с фазовой диаграммы (она становится метастабильной). При еще меньшем радиусе взаимодействия (меньше, чем 0.05 размера коллоидных частиц) жидкость перестает быть даже метастабильной фазой. При этом на фазовой диаграмме возникает ряд кристаллических фаз: гране-центрированная кубическая (ГЦК), гексагональная плотно упакованная (ГПУ) и объемо-центрированная кубическая (ОЦК). Отметим, что разница в свободных энергиях между этими кристаллическими фазами исключительно мала, порядка $10^{-3} k_B T$ на частицу. Это существенно затрудняет наблюдение переходов между кристаллическими фазами.

Несколько слов о проблеме кристаллизации дисперсии глобулярных белков, растворы которых могут рассматриваться, как специальный тип суспензий. Такая суспензия может быть закристаллизована (при повышении концентрации белков) только в довольно узком диапазоне температур. Если температура слишком высока, кристаллизация очевидным образом не происходит вообще. При слишком низкой температуре система проявляет стекловое поведение, то есть все процессы релаксации в ней чрезвычайно замедлены. В этой ситуации вместо кристаллизации происходит образование аморфного осадка. И только в узком интервале температур формируются хорошего качества кристаллы белков. Темп кристаллизации определяется скоростью преодоления энергетического барьера, отделяющего кристалл от жидкой фазы. При этом оказывается весьма существенным уровень флуктуаций плотности глобул. Повышение уровня этих флуктуаций (например, в окрестности критической точки) ведет к значительному (на несколько порядков!) ускорению кристаллизации.

С. Кинетика суспензий

Кинетика разбавленных суспензий определяется в основном тепловым (Броуновским) движением коллоидных частиц. Характерное расстояние, на которое Броуновская частица сдвигается за время t , оценивается, как $(Dt)^{1/2}$, где D — коэффициент диффузии этой частицы. Для сферической частицы радиуса R согласно формуле Эйнштейна (смотри приложение А)

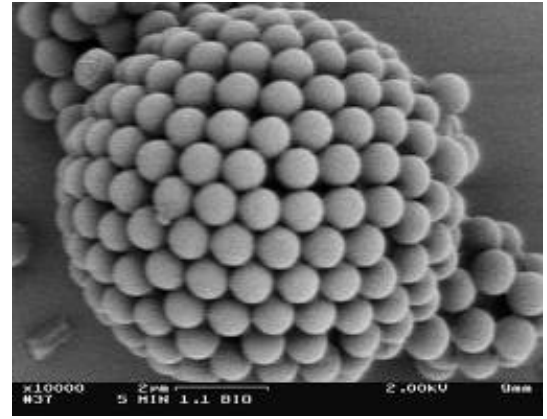


Рис. 35: Образование агрегата коллоидных частиц.

коэффициент диффузии равен

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (10.9)$$

где R — радиус частицы, а η — коэффициент (динамической) вязкости растворителя.

С макроскопической точки зрения тепловое движение коллоидных частиц воспринимается, как их диффузия, которая ведет, в частности, к “рассасыванию” флуктуаций плотности коллоидных частиц ρ . Процесс диффузии описывается диффузионным уравнением $\partial_t \rho = D \nabla^2 \rho$. Для разбавленных суспензий сферических частиц входящий в это уравнение коэффициент диффузии D дается формулой Эйнштейна (10.9). Коэффициент диффузии (10.9) обычно гораздо меньше типичных значений коэффициента диффузии молекулярных смесей в силу того, что коллоидные частицы гораздо больше молекул. Поэтому именно диффузия коллоидных частиц является обычно самым медленным динамическим процессом в суспензиях.

В плотных суспензиях (в жидком состоянии) коэффициент диффузии становится еще меньше, поскольку включаются эффекты взаимодействия между коллоидными частицами, которые препятствуют их диффузии. При переходе в кристаллическое или стекловое состояние диффузия коллоидных частиц практически прекращается. В этих состояниях должны существовать “звуковые” моды, связанные с колебаниями коллоидных частиц около их равновесных положений. Однако в силу слабости взаимодействия коллоидных частиц частота этого “звука” настолько мала, что в реальном эксперименте эти моды не наблюдаются.

Д. Гели

Гелями называются дисперсии, в которых коллоидные частицы образуют сложные агрегаты или, как еще говорят, кластеры. Примером гелей являются

аэрозоли, образующиеся из микроскопических твердых частиц (например, продуктов неполного сгорания топлива) в газовой среде. Агрегация коллоидных частиц имеет место, когда они соединяются вместе за счет необратимых физических или химических процессов (например, из-за дисперсионного взаимодействия или за счет химической реакции, “сшивающей” коллоидные частицы). Образование агрегатов коллоидных частиц иллюстрирует рисунок 35. Зачастую кластеры являются весьма запутанными и разветвленными структурами.

Процесс образования крупных кластеров происходит в несколько этапов. Большие кластеры могут формироваться из уже возникших кластеров меньшего размера (агрегация кластер – кластер) или за счет присоединения отдельных частиц к уже существующим кластерам (агрегация частица – кластер). Скорость процесса агрегации определяется процессом присоединения, для которого всегда требуется преодоление некоторого потенциального барьера. Если этот барьер не превышает $k_B T$, то само по себе присоединение протекает очень быстро, и тогда скорость агрегации определяется процессами диффузии коллоидных частиц. В противном случае скорость кластерообразования определяется высотой этого потенциального барьера.

Особого внимания заслуживают гели, обладающие так называемыми фрактальными свойствами. В таких гелях имеются кластеры самых разных размеров, которые варьируются в широких пределах. Введем плотность n_R (число на единицу объема) кластеров размера R . Во фрактальных кластерах эта плотность степенным образом зависит от размера кластера:

$$n_R \propto R^{d_F - d}, \quad (10.10)$$

где $d = 3$ – размерность пространства, а d_F – так называемая фрактальная размерность. Всегда имеет место неравенство $d_F < d$, то есть с ростом размера кластера их число в единице объема убывает. Фракталы часто образуются при процессах напыления и фильтрации или при электролитических реакциях.

В ряде случаев в результате гелеобразования возникают макрокластеры, охватывающие весь объем (или его значительную часть). Примером такого геля является аэрогель, который формируется из микрокапель стекла. К этому же классу относятся полимерные гели, возникающие из обычных полимерных растворов в присутствии молекулярных комплексов (скажем, ионов Ca^{++} или атомарной серы), способных к образованию мостиков или сшивок между полимерными молекулами. Всем известным гелем такого типа является пищевой желатин. Как правило, макрокластер обладает сложной внутренней структурой, зачастую фрактальной.

11. СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР

Одним из самых мощных методов исследования структуры вещества является рассеяние на нем различных волн или частиц, в частности рассеяние электромагнитных волн различной длины волны, электронов, ионов и нейтронов. Рассеянию света посвящен специальный раздел настоящего курса. В данном разделе мы сосредоточимся на структуре вещества на атомных (молекулярных) масштабах. Для исследования этой структуры используются рентгеновские волны (электромагнитное излучение с длиной волны порядка атомных размеров), электроны или нейтроны. Рентгеновские волны рассеиваются в основном на электронах (поскольку они гораздо легче ядер), в то время как нейтроны рассеиваются на ядрах (за счет сильного взаимодействия). Таким образом, их рассеяние определяется электронной и ядерной плотностями, соответственно. Электроны же рассеиваются как на ядрах, так и на электронах, поскольку их рассеяние определяется кулоновским взаимодействием с заряженными частицами.

На атомных масштабах электронная и ядерная плотности связаны друг с другом, так как большая часть электронов (электроны внутренних орбит атомов) следуют за ядром в его смещениях. Поэтому все три типа рассеяния определяются в конечном счете ядерной плотностью или плотностью массы, поскольку именно ядро несет в себе основную массу атома. Это, разумеется, не значит, что все виды рассеяния дают одинаковые результаты, но они связаны друг с другом. Отметим, что эта связь зависит от атомного номера элементов, из которых построено исследуемое вещество. Например, нейтроны рассеиваются сильнее на легких элементах, тогда как рентгеновские лучи, наоборот, на тяжелых элементах. Встречаются также ядра, на которых нейтроны рассеиваются аномально сильно, например, ядра дейтерия. Поэтому дейтерирование (замена обычных атомов водорода на химически эквивалентные им атомы дейтерия) является одним из способов повысить интенсивность рассеяния нейтронов на веществе, в химический состав которого входит водород.

Рассеянные частицы (волны) регистрируются специальными датчиками, данные с которых накапливаются в течении некоторого времени, необходимого для надежного измерения так называемого сечения рассеяния, которое характеризует его интенсивность. Время измерения заведомо намного превосходит характерные времена молекулярного движения. Поэтому полученные характеристики вещества носят характер усредненных по времени величин. Помимо этого, при подобного рода измерениях фактически производится и пространственное усреднение, так как рассеяние происходит во всем объеме образца. Таким образом, данные рассеяния дают статистические характеристики вещества.

Типичной постановкой эксперимента по рассеянию

рентгеновских волн, электронов или нейтронов является рассеяние излучения данной частоты (пучка частиц данной энергии), движущегося в определенном направлении и падающего на исследуемый образец. Измеряется же интенсивность рассеяния на различные углы. Обычно интенсивность рассеянного излучения гораздо меньше интенсивности падающего излучения, которое в основном проходит через образец без рассеяния. Поэтому падающее излучение коллимируют (то есть ограничивают его ширину), что достигается при помощи специального экрана. В этом случае проходящее через образец излучение наблюдается только в узком интервале углов и не мешает, следовательно, исследовать основную часть рассеянного излучения.

Различают упругое и неупругое рассеяние, последнее характеризуется тем, что частота рассеянной волны отличается от частоты падающей волны, причем она может отличаться как в положительную, так и в отрицательную сторону. Упругое рассеяние дает информацию о статических характеристиках структуры вещества, в то время как неупругое рассеяние несет информацию о его динамических свойствах.

Как правило, в экспериментах по рассеянию размеры исследуемого образца меньше ширины падающего пучка и гораздо меньше расстояния до детекторов, которые фиксируют рассеянное излучение. (Это позволяет ограничить интервал углов, в котором наблюдается прошедшее без рассеяния излучение.) В такой геометрии можно говорить о падающей плоской волне (скажем, рентгеновского излучения) и плоской рассеянной волне. Эти волны (падающая и рассеянная) характеризуются своими волновыми векторами $\mathbf{k}_i$ и $\mathbf{k}_f$. Напомним, что по абсолютной величине волновой вектор $\mathbf{k}$ равен $2\pi/\lambda$ (λ – длина волны), а его направление определяет направление распространения волны. Если речь идет о пучках частиц (электронов или нейтронов), то для них также можно ввести волновые вектора, которые связаны обычным квантовомеханическим соотношением, $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, с импульсами падающих и рассеянных частиц. Для упругого рассеяния абсолютные величины $\mathbf{k}_i$ и $\mathbf{k}_f$ совпадают.

Процесс рассеяния характеризуется переданным импульсом $\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i$ фотона, нейтрона, электрона или же, на волновом языке, переданным волновым вектором $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$. Для упругого процесса рассеяния, когда абсолютные величины $\mathbf{k}_i$ и $\mathbf{k}_f$ совпадают, абсолютное значение переданного волнового вектора определяется соотношением

$$q^2 = 2k^2(1 - \cos \theta), \quad (11.1)$$

где θ – угол рассеяния (угол между $\mathbf{k}_i$ и $\mathbf{k}_f$), а k – абсолютная величина $\mathbf{k}_i$ или $\mathbf{k}_f$. Как следует из выражения (11.1), при малых углах рассеяния θ (когда $\cos \theta$ близок к единице) переданный волновой вектор q много меньше k . Этот случай, называемый малоугловым рассеянием, обычно оказывается наиболее интересным, поскольку именно такие q дают наиболее

подробную информацию о строении вещества.

А. Упругое рассеяние

Как мы уже объяснили, интенсивность рассеяния фотонов, нейтронов или электронов на веществе определяется его плотностью, точнее, ее вариациями на атомном масштабе. При описанном выше процессе рассеяния интенсивность рассеянного излучения пропорциональна квадрату Фурье-компоненты плотности $\rho(\mathbf{q})$ с переданным волновым вектором $\mathbf{q}$, который для упругого рассеяния определяется выражением (11.1). Поскольку данные рассеяния накапливаются со временем, интенсивность излучения с данным переданным волновым вектором $\mathbf{q}$ пропорциональна так называемому структурному фактору $S(\mathbf{q})$, который определяется следующим образом

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \langle |\rho(\mathbf{q})|^2 \rangle, \quad (11.2)$$

$$\rho(\mathbf{q}) = \int dV \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (11.3)$$

Здесь угловые скобки означают усреднение по времени, а интеграл идет по всему объему образца. Фактор $1/V$ (V – объем образца) введен в определение структурного фактора (11.2) с тем, чтобы сделать его независимым от размеров образца.

Плотность массы любого вещества ρ можно представить в виде $\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(t, \mathbf{r})$, где $\rho_0(\mathbf{r})$ – равновесная плотность массы, соответствующая минимуму свободной энергии вещества, а $\delta\rho(t, \mathbf{r})$ – флуктуации вблизи этого значения. В жидкости или нематике $\rho_0(\mathbf{r})$ является константой, не зависящей от координат, в то время как в кристалле $\rho_0(\mathbf{r})$ является периодической функцией во всех трех направлениях. Таким образом, в жидкости или нематике рассеяние происходит на флуктуациях плотности $\delta\rho(t, \mathbf{r})$, в то время как в кристалле рассеяние происходит как на равновесной плотности $\rho_0(\mathbf{r})$, так и на флуктуациях. В смектике плотность $\rho_0(\mathbf{r})$ модулирована только в одном направлении (перпендикулярном к смектическим слоям), а в колончатых фазах плотность модулирована в двух направлениях (перпендикулярных направлениям колонок). Это является выражением промежуточного положения смектических и колончатых фаз между жидкостями и кристаллами. Как мы уже отмечали, стекло представляет собой замерзшую жидкость, то есть наряду с однородным вкладом в плотность в стекле имеется флуктуационная часть плотности $\delta\rho(\mathbf{r})$, которая практически не меняется со временем.

Как известно, кристалл представляет собой систему атомов, совершающих колебания около равновесных положений, которые находятся в узлах правильной кристаллической решетки. Таким образом, усредненная по времени плотность массы (или заряда) кристалла представляет собой периодическую в пространстве функцию. Рассеяние, скажем, рентгенов-

ских лучей на такой периодической структуре подобно рассеянию света на дифракционной решетке, когда, как известно, за счет интерференции свет рассеивается только в определенных направлениях. То же самое относится к рассеянию рентгеновских лучей на кристалле, когда они рассеиваются в определенных направлениях, которые задаются соотношением длины волны рентгеновского излучения и периода кристаллической решетки, а также ее симметрией. Поэтому на угловой зависимости интенсивности от угла наблюдаются характерные пики, которые называются Брэгговскими. То же самое относится к рассеянию нейтронов и электронов. Брэгговские пики соответствуют переданным волновым векторам $\mathbf{q}$, которые содержатся в разложении средней плотности кристалла в ряд Фурье:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_i a_i \cos(\mathbf{q}_i \mathbf{r} + \phi_i), \quad (11.4)$$

где $\mathbf{q}_i$ – так называемые вектора обратной решетки, набор которых определяется симметрией кристалла и его периодом, a_i – амплитуды соответствующих гармоник, а ϕ_i – их фазы. Амплитуды a_i определяют интенсивность рассеяния с передачей волнового вектора $\mathbf{q}_i$, которая пропорциональна $|a_i|^2$.

Для идеального бесконечного кристалла Брэгговский пик является бесконечно узким, то есть рассеяние идет только в определенных направлениях. В реальности Брэгговские пики имеют конечную ширину. Конечная ширина будет наблюдаться уже из-за конечного размера образца. Однако основной вклад в ширину пика вносят различные дефекты (несовершенства) кристалла (например, дислокации). Более того, обычно образцы состоят из множества кристаллитов, оси которых хаотически ориентированы в пространстве. Каждый из кристаллитов будет порождать свои Брэгговские пики, наложение которых превратит каждый Брэгговский пик в конус с углом раствора θ , который определяется формулой (11.1). Если рентгеновское рассеяние фиксируется при помощи фотопленки, то эти конусы порождают на пленке характерные кольца.

В жидкости молекулы совершают хаотические движения, которые, в отличие от кристалла, не ограничены в пространстве и не “привязаны” к точкам кристаллической решетки (около которых происходят колебания атомов кристалла). Другими словами, средняя (по времени) плотность ρ_0 в жидкостях является однородной (то есть не зависит от координат). Поэтому Брэгговских пиков при рассеянии на жидкостях не наблюдается. Это не означает, конечно, что никакого рассеяния не наблюдается вообще. Просто в жидкостях рассеяние идет на флуктуациях плотности $\delta\rho$, которые возникают за счет теплового движения. Поэтому рассеяние на жидкостях гораздо слабее и, соответственно, требуется большее время для исследования структуры жидкости при помощи упомянутых типов рассеяния. Поскольку жидкость является изотропной

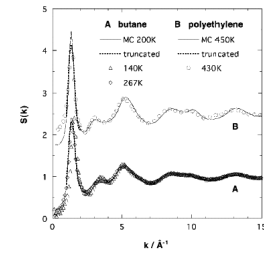


Рис. 36: Структурный фактор бутана.

средой, ее структурный фактор зависит только от абсолютной величины волнового вектора $\mathbf{q}$.

Как известно, в жидкостях имеется ближний порядок, то есть расположение ближайших атомов в жидкости почти такое же, как и в кристалле, а по мере увеличения расстояния между атомами корреляция между их положениями теряется. Поэтому в структурном факторе жидкости наблюдаются пики, которые находятся примерно там же, что и в кристаллической фазе того же вещества. Точнее говоря, наблюдаются такие же кольца, как и при рассеянии на системе кристаллитов, поскольку различные элементы жидкости хаотически ориентированы друг относительно друга. Кольца соответствуют максимумам в структурном факторе $S(q)$. Но, в отличие от Брэгговских пиков, пики в структурном факторе жидкости сильно “размыты”, то есть они довольно широкие. Типичный структурный фактор жидкости приведен на рисунке 36. Мы видим, что наиболее выражен первый пик, а амплитуды остальных намного меньше.

В нематике, как и в жидкости, средняя по времени плотность является однородной, и потому рассеяние рентгеновских лучей, нейтронов и электронов на нематике имеет такой же характер, как и в жидкости. Следует только иметь в виду, что нематик является анизотропной средой. Это означает, например, что рассеяние в направлениях, параллельном и перпендикулярном директору, будет иметь различную интенсивность. То есть его структурный фактор зависит не только от абсолютной величины передаваемого волнового вектора $\mathbf{q}$, но и от взаимной ориентации $\mathbf{q}$ и директора $\mathbf{n}$. Если ориентация директора различна в разных частях образца, то это приводит к дополнительному “размытию” структурного фактора, так как в этом случае происходит наложение друг на друга вкладов, соответствующих разным ориентациям директора.

Как мы уже отмечали, в смектиках и колончатых фазах средняя плотность модулирована в одном или в двух направлениях. Поэтому при рассеянии на этих жидких кристаллах Брэгговские пики наблюдаться будут. Однако в силу интенсивного характера теплового движения в жидких кристаллах модуляция средней плотности в смектиках и колончатых фазах гораздо меньше, чем в “нормальных” кристаллах. Соответственно, и интенсивность Брэгговских пиков будет

гораздо меньше, чем для кристаллов.

Поскольку смектик обладает одномерной модуляцией плотности, то при рассеянии на нем должны наблюдаться Брэгговские пики, соответствующие волновым векторам, направленным перпендикулярно смектическим слоям и равным $2\pi n/l$, где n – целое число, а l – период (толщина смектического слоя). Однако флуктуации смектических слоев (точнее, их ориентации) приводят к “размытию” этих Брэгговских пиков, у них возникают степенные “крылья”. Тем не менее пики в структурном факторе смектика остаются хорошо выраженными. При рассеянии на колончатой фазе наблюдаются Брэгговские пики, соответствующие волновым векторам, лежащим в плоскости, перпендикулярной колонкам, и определяемые разложением средней плотности в ряд Фурье, подобно (11.4).

Рассеяние рентгеновских лучей, нейтронов и электронов может быть использовано и для изучения структуры лиотропных фаз. Например, при рассеянии на плотной ламеллярной фазе, которая обладает периодической модуляцией плотности в направлении, перпендикулярном ламеллам, наблюдаются такие же Брэгговские пики, как и в обычных смектиках. Следует только иметь в виду, что период модуляции плотности в ламеллярной фазе обычно существенно превосходит атомный размер. Поэтому для ее исследования приходится использовать уже упомянутое нами малоугловое рассеяние, чувствительное как раз к большим периодам модуляции плотности.

Весьма своеобразно рассеяние на фрактальных гелях. Рассеяние с данной передачей волнового вектора $\mathbf{q}$ происходит в основном на блоках размера $R \sim q^{-1}$. Следовательно, закону 10.10 соответствует закон $S(q) \propto q^{-d_F}$. Мы учли здесь, что вклад кластера в структурный фактор пропорционален его массе (объему), откуда возник дополнительный по сравнению с (10.10) множитель R^3 .

В. Неупругое рассеяние

Как мы уже говорили, неупругим называется рассеяние с изменением энергии (частоты) падающих на образец частиц (фотонов, электронов, нейтронов), когда некоторая энергия частиц передается флуктуациям плотности вещества или, наоборот, отнимается у таких флуктуаций. Интенсивность неупругого рассеяния определяется динамическим структурным фактором $S(\omega, \mathbf{q})$, который, как и статический, определяется средним квадратом Фурье-компоненты плотности. Но только теперь Фурье-преобразование берется также и по времени:

$$S(\omega, \mathbf{q}) = \frac{1}{t_0 V} \langle |\rho(\omega, \mathbf{q})|^2 \rangle, \quad (11.5)$$

$$\rho(\omega, \mathbf{q}) = \int dt dV \exp(i\omega t - i\mathbf{q}\mathbf{r}) \rho(t, \mathbf{r}), \quad (11.6)$$

где t_0 – время наблюдения. Динамический структурный фактор зависит как от передаваемого волнового вектора $\mathbf{q}$, так и от передаваемой частоты ω (которая может быть как положительной, так и отрицательной). Из определения 11.5 следует следующая связь между статическим и динамическим структурными факторами:

$$S(\mathbf{q}) = \int \frac{d\omega}{2\pi} S(\omega, \mathbf{q}).$$

Характерные частоты ω в динамическом структурном факторе определяются процессами релаксации плотности к своему равновесному значению. Поскольку среднее ρ_0 по определению от времени не зависит, динамический структурный фактор определяется только флуктуационной частью плотности $\delta\rho$. Самые низкочастотные процессы релаксации, вносящие вклад в динамический структурный фактор, связаны с длинноволновыми (гидродинамическими) модами: звуком, термодиффузионной модой и другими модами, имеющимися в той или иной фазе в зависимости от ее симметричных свойств. Такого рода вклады трудно изучать при рассеянии рентгеновских волн или нейтронов именно в силу малости соответствующих частот. (Отметим, что низкочастотные процессы можно изучать при помощи рассеяния света, см. раздел 12.) В то же время процессы релаксации для волновых векторов порядка обратного атомного расстояния при рассеянии нейтронов, рентгеновских волн или электронов наблюдать можно.

Приведем здесь выражение для динамического структурного фактора, считая, что флуктуация плотности с данным волновым вектором, $\delta\rho(\mathbf{q})$, линейно релаксирует с коэффициентом затухания (декрементом) $\gamma(\mathbf{q})$:

$$S(\omega, \mathbf{q}) = \frac{2\gamma}{\omega^2 + \gamma^2} S(\mathbf{q}), \quad (11.7)$$

где $S(\mathbf{q})$ – статический структурный фактор. Зависимость от частоты в формуле (11.7) называется Лоренцианом. Часто используют также так называемую промежуточную функцию рассеяния (intermediate scattering function, ISF), которая является обратным Фурье-образом динамического структурного фактора $S(\omega, \mathbf{q})$:

$$\tilde{S}(t, \mathbf{q}) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \exp(-i\omega t) S(\omega, \mathbf{q}).$$

Для Лоренциана (11.7) мы находим

$$\tilde{S}(t, \mathbf{q}) = \exp(-\gamma|t|) S(\mathbf{q}),$$

где $S(\mathbf{q})$ – статический структурный фактор.

12. РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Рассеяние света широко используется для исследования структуры и динамики различных материалов.

Как известно, длина волны света много больше атомных масштабов. Поэтому при изучении распространения света в конденсированной среде, где молекулы вещества плотно прилегают друг к другу, можно использовать приближение непрерывной среды, которая характеризуется некоторым показателем преломления, зависящим от частоты. Следует только иметь в виду анизотропию таких сред, как нематики или смектики, вследствие которой показатель преломления зависит как от направления распространения световой волны, так и от ее поляризации. Например, в нематике по любому направлению могут распространяться две волны, называемые обыкновенной и необыкновенной волнами.

В однородной среде никакого рассеяния света не происходит, имеет место только преломление света на ее границах. В то же время наличие разного рода неоднородностей среды приводит к рассеянию света. Как мы уже обсуждали, неоднородность среды может быть вызвана внешним воздействием или внутренними причинами (дефектами структуры, инородными включениями и тому подобное). Рассеивается свет и на тепловых флуктуациях, которые ведут к пространственной неоднородности показателя преломления. (Последний механизм особенно важен для мягкой материи, когда, как мы уже отмечали, тепловые флуктуации играют весьма существенную роль.) Таким образом, рассеяние света несет богатую информацию об устройстве вещества и его состоянии.

А. Упругое рассеяние

Упругое рассеяние света происходит без изменения его частоты. Его часто называют Рэлеевским. Это рассеяние несет информацию о статических неоднородностях среды. Например, в нематиках и смектиках упругое рассеяние определяется в основном (малопо-движными) дефектами: дисклинациями, ежами и дислокациями. Неоднородности, связанные с внешними воздействиями, как правило, дают меньший вклад в рассеяние, так как изменяются на масштабах больше длины волны света. Впрочем, такие неоднородности могут давать существенный вклад в малоугловое рассеяние, чувствительное именно к крупномасштабным неоднородностям.

В исследованиях рассеяния света обычно используется та же постановка эксперимента, что и при нейтронном или рентгеновском рассеянии: свет данной частоты падает в определенном направлении на образец и измеряется интенсивность рассеянного света, как функция угла рассеяния θ . В этом случае можно ввести совпадающие по величине волновые вектора падающего и рассеянного света, а также переданный волновой вектор $bm\mathbf{q}$, величина которого связана с углом рассеяния θ соотношением (11.1), где k — абсолютная величина волнового вектора падающего (или рассеянного) света. Амплитуда рассеяния све-

та с переданным волновым вектором $\mathbf{q}$ определяется Фурье-компонентой показателя преломления с волновым вектором $\mathbf{q}$.

В нематике имеется изотропный вклад в показатель преломления, который определяется плотностью среды, и анизотропный вклад, который определяется директором $\mathbf{n}$. Как правило, вариации плотности нематика незначительны, в то время как директор может значительно меняться в пространстве. Поэтому рассеяние света на нематике связано в основном именно с неоднородностями директора (текстурами). Методами оптического рассеяния можно получать детальную информацию о текстурах.

То же относится и к смектикам — рассеяние света на смектике определяется в основном неоднородностями директора. При конкретном анализе следует помнить о связи директора с ориентацией смектических слоев в данной фазе смектика (скажем, в смектике А директор перпендикулярен смектическим слоям). Другими словами, из рассеяния света можно извлекать информацию об устройстве смектических слоев. Хотя в смектических фазах и имеется модуляция плотности, она практически не сказывается на рассеянии света, поскольку период модуляции определяется молекулярным размером, который много меньше длины света. Поэтому соответствующий волновой вектор $\mathbf{q}$ слишком велик и не удовлетворяет соотношению (11.1).

В противоположность нематикам, рассеяние света на суспензиях связано в основном с вариациями показателя преломления, который имеет разные значения в жидкости-растворителе и взвешенных в ней коллоидных частицах. Мы будем обсуждать рассеяние с волновым вектором $\mathbf{q}$, который меньше обратного расстояния между коллоидными частицами. В этом случае рассеяние света определяется вариациями показателя преломления, которые пропорциональны плотности коллоидных частиц. Другими словами, при указанных условиях упругое рассеяние света определяется структурным фактором суспензии, смотри выражения (11.2, 11.3).

Проанализируем структурный фактор разбавленной суспензии, плотность которой (число частиц на единицу объема) мы будем обозначать n_0 . Выделим некоторую коллоидную частицу и рассмотрим ее окружение. В силу взаимодействия между коллоидными частицами это окружение будет неоднородным. Среднюю отклонение плотности частиц от n_0 вокруг выделенной нами частицы можно записать в виде $\delta n = -n_0 U / (k_B T)$, где U — эффективный потенциал, который возникает за счет взаимодействия между частицами, и который мы считаем слабым (гораздо меньше $k_B T$). Потенциал U складывается из потенциала, который создает выбранная нами частица и частицы вокруг нее

$$U(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int dV_1 \delta n(\mathbf{r}_1) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1),$$

где $V(\mathbf{r})$ – парный потенциал взаимодействия между коллоидными частицами. Подставляя сюда $\delta n = -n_0 U/(k_B T)$ и переходя к Фурье-компонентам, мы находим

$$\tilde{U}(\mathbf{q}) = \frac{\tilde{V}(\mathbf{q})}{1 + n_0 \tilde{V}(\mathbf{q})(k_B T)^{-1}}.$$

Теперь мы можем пересчитать этот результат в плотность (где надо учесть вклад в плотность, связанный с выбранной нами частицей). В результате находим величину

$$\tilde{n}(\mathbf{q}) = \frac{1}{1 + n_0 \tilde{V}(\mathbf{q})(k_B T)^{-1}},$$

которая определяет среднее распределение плотности вокруг любой коллоидной частицы. Этой величине и будет пропорционален структурный фактор суспензии:

$$S(\mathbf{q}) \propto \frac{1}{1 + n_0 \tilde{V}(\mathbf{q})(k_B T)^{-1}}. \quad (12.1)$$

Как следует из (12.1), структурный фактор разбавленной суспензии зависит от потенциала взаимодействия между коллоидными частицами. Таким образом, рассеяние света на разбавленных суспензиях позволяет извлечь информацию о характере взаимодействия между коллоидными частицами.

Рассмотрим в качестве примера Кулоновское взаимодействие между частицами. Для Кулоновского потенциала $V = Q^2/(\epsilon r)$ Фурье-преобразование равно $\tilde{V} = 4\pi Q^2(\epsilon q^2)^{-1}$. При подстановке в выражение (12.1) мы получаем, что $S \rightarrow 0$ при $q \rightarrow 0$. Конечно, более реалистично вместо Кулоновского потенциала подставить экранированный Дебаевский потенциал (10.2), для которого $\tilde{V} = 4\pi Q^2 \epsilon^{-1}(q^2 + \kappa^2)^{-1}$. Тогда S останется конечным при $q \rightarrow 0$. Тем не менее, и в этом случае S уменьшается с уменьшением q , эта особенность характерна для электростатического взаимодействия между коллоидными частицами.

В. Неупругое рассеяние света

Неупругим называется рассеяние света с изменением частоты. Это рассеяние надо характеризовать как переданным волновым вектором $\mathbf{q}$, так и переданной частотой ω . Неупругое рассеяние света характеризуют интенсивностью рассеянного света $I(\omega, \mathbf{q})$. Эта величина несет информацию о динамических (релаксационных) процессах в среде. Как правило, неупругое рассеяние связано с передачей энергии световой волны различным коллективным возбуждениям вещества. В силу относительной малости частоты света эти возбуждения связаны с крупномасштабными модами среды: звуковыми, диффузионными и термодиффузионными. В случае со звуком можно говорить о рождении или поглощении светом фононов.

Для чисто релаксационных процессов (например, диффузии или термодиффузии) интенсивность неупругого рассеяния света имеет Лоренцевский вид

$$I(\omega, q) \propto \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (12.2)$$

где $\gamma(q)$ – соответствующий коэффициент затухания (обратное время релаксации). В этом случае динамический структурный фактор дает профиль с центром, не смещенным по отношению к упругому рассеянию (которое дает пик на $\omega = 0$). Заметим, что в этом случае

$$\tilde{I}(\omega, q) \propto \exp(-\gamma|t|), \quad (12.3)$$

где $\tilde{I}(t) = \int d\omega (2\pi)^{-1} \exp(-i\omega t) I(\omega)$.

Если неупругое рассеяние осуществляется на звуке, положение пика интенсивности рассеяния сдвигается по сравнению с упругим Релевским

$$I(\omega, q) \propto \frac{1}{(\omega - c_s q)^2 + \gamma_s^2} \quad (12.4)$$

где c_s скорость звука, а $\gamma_s(q)$ – коэффициент затухания. Такое рассеяние на акустических фононах называется Бриллюэновским. Для случая оптических фононов (частота которых не стремится к нулю при уменьшении их волнового вектора) соответствующее неупругое рассеяние называется Рамановским, в этом случае $c_s q$ в (12.4) следует заменить на частоту оптического фонона, слабо зависящую от q для световых волновых векторов.

Рассмотрим подробнее процесс диффузии, которое описывается диффузионным уравнением $\partial_t \rho = D \nabla^2 \rho$, что дает коэффициент затухания $\gamma = D q^2$. Таким образом, в соответствии с (12.3)

$$\tilde{I} \propto \exp(-D q^2 |t|). \quad (12.5)$$

Мы заключаем, что неупругое рассеяние света позволяет определить коэффициент диффузии среды. Если теперь обратиться к разбавленным суспензиям, где коэффициент диффузии коллоидных частиц определяется формулой Эйнштейна (10.9), то мы заключаем, что из данных по неупругому рассеянию света можно извлечь информацию о размере коллоидных частиц. Те же соображения применимы и к полимерным растворам, где полимерные клубки характеризуются радиусом гирации R_g . Этот радиус определяет и гидродинамические характеристики полимерного клубка, то есть коэффициент диффузии полимерного клубка может быть оценен, как $D \sim k_B T/(\eta R_g)$. Таким образом, в соответствии с (12.5) неупругое рассеяние на полимерном растворе несет информацию о радиусе гирации.

Упомянем здесь также, что неупругое рассеяние света позволяет извлекать информацию о критической динамике, то есть динамике, связанной с параметром порядка вблизи точек фазовых переходов второго рода или вблизи критических точек.

С. Эффекты когерентности и локализации

Важное отличие видимого света, например, от нейтронных источников связано с обеспечиваемой лазерной техникой возможностью иметь когерентное излучение. В этом случае электрическое поле в данной точке образца коррелировано с полем в других удаленных точках. За счет эффектов когерентности возникают временные флуктуации интенсивности рассеянного света. Физической причиной этих динамических флуктуаций интенсивности рассеяния (называемые спеклами) является интерференция электромагнитного поля рассеянного от разных областей исследуемого образца.

Относительно большая (по сравнению, например, с нейтронами) величина амплитуды рассеяния, приводит к тому, что процессы рассеяния света практически всегда (за исключением очень малых образцов) являются многократными. Когерентность света приводит к конструктивной интерференции процессов многократного рассеяния вдоль некоторого пути (траектории) рассеяния и вдоль того же самого пути пройденного в обратном направлении. Результатом этого является двойное увеличение интенсивности рассеяния света “назад”, то есть в направлении противоположном направлению падающего света. Этот эффект называется когерентным обратным рассеянием. По аналогии с электронной физикой твердых тел эффекты такого типа называются эффектами слабой локализации. Так как эффект когерентного обратного рассеяния связан с обратимостью траектории многократного рассеяния света, то упомянутый эффект разрушается магнитным полем (можно сказать, что эффект Фарадея убивает эффект когерентного обратного рассеяния).

13. БОЛЬЦМАНОВСКИЙ ФАКТОР В БИОЛОГИИ

Несмотря на специфику биологических явлений, детальное описание которых требует основательного знания биологии и химии, некоторые важные черты биологических процессов могут быть поняты на основании общезначимых соображений. Ниже мы проиллюстрируем такой подход, используя информацию о вероятности p_i реализации некоторого состояния i физической (биологической) системы. Во избежание недоразумений подчеркнем, что речь идет о микроскопическом состоянии системы, которое подразумевает фиксацию (квантовых) состояний всех составляющих систему атомов.

В соответствии с распределением Гиббса, в тепловом равновесии вероятность p_i пропорциональна Больцмановскому фактору $\exp[-E_i/(k_B T)]$, где E_i — энергия рассматриваемого микроскопического состояния. Удобнее иметь дело даже не с самими вероятностями p_i , а с отношением вероятностей реализации

двух различных микроскопических состояний i и j . Согласно распределению Гиббса

$$\frac{p_i}{p_j} = \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{k_B T}\right). \quad (13.1)$$

Соотношение (13.1) является одним из важнейших законов физики с многочисленными приложениями к самым разнообразным системам и явлениям.

Мы будем анализировать поведение различных молекул (биополимеров), важных с биологической точки зрения. Экспериментально вероятность p_i можно определить, наблюдая интересующую нас молекулу в течении продолжительного времени. Эта вероятность будет определяться относительным временем, в течении которого молекула находилась в состоянии i . Если же исследователь имеет дело с большим числом молекул, то вероятность p_i можно определить, измерив число молекул n_i , находящихся в состоянии i в данный момент времени. В этом случае вероятность p_i пропорциональна n_i , то есть

$$p_i = n_i \left(\sum_i n_i \right)^{-1}.$$

Коэффициент пропорциональности здесь определен из условия $\sum p_i = 1$, которое означает единичную суммарную вероятность.

Разумеется, биологические системы не являются равновесными, в них постоянно происходят процессы с привлечением внешней энергии (которую внутри клетки переносят молекулы АТФ — АТР в латинской транскрипции), что и приводит к сильной неравновесности внутриклеточной среды. Однако отдельные подсистемы биологических систем могут находиться в равновесии (если время установления этого равновесия достаточно мало). В дальнейшем мы будем иметь в виду именно такую ситуацию.

А. Свертывание белков

Белки играют исключительно важную роль во всех проявлениях жизни на Земле. Как известно, любая белковая молекула строится, как линейная цепочка аминокислот, то есть является (гетеро)полимером. Имеется 20 различных аминокислот, которые могут следовать в белковой молекуле в произвольном порядке. Поэтому, в отличие от классических гомополимеров, белковая молекула является неоднородной, то есть ее отдельные отрезки могут вести себя совершенно различно. Кроме того, в белковых молекулах важную роль играет взаимодействие между аминокислотами, расположенными в разных местах цепочки (что ведет, например, к образованию водородных связей), это также отличает белки от классических гомополимеров.

Белковая молекула может находиться в разных макроскопических состояниях. Одно из таких состояний, называемое развернутым (unfolded), означает, что белковая молекула (подобно классическому полимеру) причудливым образом извивается в пространстве, причем ее геометрическая форма непрерывно меняется со временем вследствие тепловых флуктуаций. Развернутое состояние белка соответствует громадному числу микроскопических состояний, каждое из которых определяется той или иной конкретной формой белковой молекулы. При изменении внешних условий (температуры, давления, концентрации растворенных веществ) белок может трансформироваться из развернутого состояния в компактное или свернутое (folded) состояние, которое уже является уникальным микроскопическим состоянием. Геометрическая форма белковой молекулы в свернутом состоянии хорошо определена, хотя и обладает сложной пространственной структурой, определяемой взаимодействием между различными отрезками белковой молекулы. Отметим, что переход белка из свернутого в развернутое состояние является примером явления, которое в химии называется реакцией изомеризации (когда какая-либо молекула меняет свою конфигурацию при изменении внешних условий).

Свернутое состояние белка энергетически (но не энтропийно) выгоднее развернутого, поскольку в свернутом состоянии устанавливаются устойчивые связи большого числа аминокислот. Поэтому переход белка из свернутого состояния в развернутое должен осуществляться при повышении температуры, когда роль энтропийного фактора растет. Мы можем, используя формулу (13.1), связать между собой определенные характеристики развернутого и свернутого состояний белка, что может быть полезным как для анализа экспериментальных наблюдений, так и для проверки выводов теоретических моделей.

Обозначим энергию свернутого состояния молекулы белка E_f , а энергию его развернутого состояния E_u , как мы объяснили, $E_u > E_f$. Развернутое состояние осуществляется через множество микросостояний, обозначим их число (фактор вырождения) g , для полимера это большое число, $g \gg 1$. Мы можем ввести вероятности P_f и P_u того, что молекула белка находится в свернутом или развернутом состоянии. Величины P_f и P_u связаны согласно формуле (13.1)

$$P_u = gP_f \exp[-\Delta E/(k_B T)], \quad (13.2)$$

где $\Delta E = E_u - E_f$ и мы учли тот факт, что развернутое состояние белка соответствует набору g микроскопических состояний. Альтернативно, если в растворе находится в среднем n_u белков в развернутом состоянии, а n_f белков находятся в свернутом состоянии, то эти числа могут быть связаны соотношением $n_u = gn_f \exp[-\Delta E/(k_B T)]$.

Переход между свернутым и развернутым состояниями происходит, когда P_u сравнивается с P_f , то есть когда $\ln g = \Delta E/(k_B T)$, как следует из соотношения

(13.2). Величину $\ln g$ можно грубо оценить, как число N аминокислот в молекуле белка. Поэтому переход происходит при условии $\Delta E \sim Nk_B T$. Естественно ожидать, что число связей в свернутом состоянии растет с ростом N быстрее, чем первая степень N , поэтому ΔE растет с ростом N быстрее, чем первая степень N . Это означает, что температура перехода из свернутого в развернутое состояние должна расти с увеличением N . Это предсказание подтверждается экспериментальными данными.

Возможна ситуация, когда реализуется несколько фракций развернутых состояний белковой молекулы (в которых некоторые фрагменты молекулы находятся в свернутом состоянии). Тогда выражение (13.2) справедливо для каждой фракции, которая характеризуется своими собственными значениями энергии и фактора вырождения. Энергия белковой молекулы в частично развернутом состоянии будет ниже, чем энергия полностью развернутого состояния E_u , но выше, чем E_f , а ее фактор вырождения будет меньше, чем g , так как часть степеней свободы в таком состоянии “выключена” по сравнению с полностью развернутым состоянием.

В. Денатурация ДНК

Обсудим еще один биологически важный процесс, принадлежащий к классу реакций изомеризации полимерных молекул, а именно денатурацию молекул ДНК. (Иногда процесс денатурации называют, несколько неудачно, плавлением ДНК.) Денатурация является переходом из зацепленной (двухнитевой) конформации молекулы ДНК (zipped, или ds-DNA) к расцепленной (однонитевой) конформации (unzipped, или ss-DNA), который происходит при повышении температуры. При понижении температуры происходит обратный переход ss→ds (то есть соединение двух гомологичных цепей ДНК в двойную спираль).

Вообще говоря, ДНК может находиться в состояниях с различным количеством расплетенных пар. Если наблюдать молекулу ДНК в течении достаточно большого времени, то будут наблюдаться состояния с произвольным числом расплетенных пар, но вероятности их реализации будут различны. Обозначим P_N вероятность наблюдения молекулы ДНК с N расплетенными парами. Эта величина равна относительно времени, в течении которого молекула ДНК находится в состоянии с N расплетенными парами. При достаточно большом времени наблюдения реализуются статистические закономерности, которые позволяют связать между собой величины P_N , основываясь на соотношении (13.1).

Для оценок можно считать, что энергия связи всех пар одинакова, то есть что $E_N - E_{N-1} = \Delta E$ не зави-

сит от N . Тогда по формуле Больцмана (13.1)

$$\frac{P_N}{P_{N-1}} = \frac{g_N}{g_{N-1}} \exp\left(-\frac{E_N - E_{N-1}}{k_B T}\right), \quad (13.3)$$

где, как и выше, g_N – фактор вырождения. Как и для обычных полимеров, следует ожидать, что g_N в главном приближении экспоненциально зависит от N , то есть можно считать отношение g_N/g_{N-1} не зависящей от N константой q (порядка единицы). В соответствии с соотношением (13.3)

$$\ln \frac{P_N}{P_{N-1}} \simeq -\frac{\Delta E}{k_B T} + \ln q \equiv -\frac{\Delta F}{k_B T}. \quad (13.4)$$

Величина $\Delta F = \Delta E - k_B T \ln q$ играет роль свободной энергии, необходимой для того, чтобы расцепить одну пару оснований. Как следует из соотношения (13.4), при $\Delta F > 0$ молекулы ДНК находятся большую часть времени в зацепленном состоянии, а при $\Delta F < 0$ – в расплетенном состоянии. Таким образом, денатурация происходит при $\Delta F = 0$, то есть при $\Delta E = k_B T \ln q$.

Альтернативно, можно говорить о совокупности большого количества одинаковых молекул ДНК, каждая из которых частично денатурирована, то есть представляет собой сочетание нормальной двойной спирали и связанных с ней расплетенных одонитевых хвостов. В каждый данный момент времени число молекул ДНК с N расплетенными парами n_N пропорционально P_N .

Рассмотрим процесс денатурации ДНК с динамической точки зрения. Изменение состояния молекулы ДНК с расплетенными концами происходит через ряд элементарных процессов, в каждом из которых разрывается связь одной пары или, наоборот, образуется одна дополнительная связь. Обозначим темп распада связи (вероятность разрыва связи в единицу времени) k_+ , а темп образования связи (вероятность образования связи в единицу времени) k_- . Тогда можно сформулировать динамическое уравнение для количества молекул ДНК с данным числом расплетенных пар

$$\frac{dn_N}{dt} = -(k_+ + k_-)n_N + k_+n_{N-1} + k_-n_{N+1}. \quad (13.5)$$

Первые два слагаемых в правой части уравнения (13.5) обусловлены элементарными процессами $N \rightarrow N+1$ и $N \rightarrow N-1$, соответственно, а третье и четвертое слагаемые в правой части уравнения (13.5) обусловлены элементарными процессами $N-1 \rightarrow N$ и $N+1 \rightarrow N$, соответственно. Уравнение типа (13.5) называется уравнением Смолуховского. Система уравнений (13.5) имеет смысл для $N > 0$, поскольку соотношение полностью и частично расплетенных молекул ДНК определяется не только процессами разрыва-образования связей, но и другими факторами. Например, пространственным распределением одонитевых ДНК.

В равновесии производная по времени в уравнении (13.5) равна нулю и, следовательно, $k_+ + k_- = k_+n_{N-1}/n_N + k_-n_{N+1}/n_N$. Это означает экспоненциальную зависимость n_N от N , как и предсказывает распределение Гиббса-Больцмана. Используя выражение (13.4), мы находим соотношение

$$k_+ = k_- \exp[-\Delta F/(k_B T)], \quad (13.6)$$

которое связывает между собой динамические константы k_+ и k_- . Подчеркнем, что соотношение (13.6) относится как к равновесию, так и к неравновесной ситуации, когда числа n_i меняются со временем. При этом предполагается, что характеристики среды (цитоплазмы) не чувствительны к состоянию молекулы ДНК (в противном случае нельзя считать k_+ , k_- константами).

Энергия связи пары молекулы ДНК ΔE определяется несколькими водородными связями и, следовательно, может быть оценена, как $2 \div 4 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$. Используя соотношение $\Delta E = k_B T \ln q$, мы заключаем, что температура денатурации должна составлять несколько тысяч градусов. Это означает, что при тех температурах, при которых существуют живые организмы, молекула ДНК (но не РНК!) всегда должна быть в зацепленном состоянии. Однако молекулу ДНК необходимо расцеплять при таких жизненно важных процессах, как митоз (деление клетки, когда ДНК удваивается) или при транскрипции (считывании с ДНК транспортных РНК). Как же происходит это расщепление (которое происходит без повышения температуры клетки)?

Для расщепления ДНК биологическая клетка использует хеликазу, которая является одним из белковых моторов. Белковые моторы осуществляют разнообразные операции, необходимые для правильной работы клетки. Хеликаза может садиться на одонитевый участок частично расплетенной ДНК, после чего она перемещается к ss/ds границе, то есть к границе между двухнитевым участком ДНК и одонитевыми участками. Это перемещение связано с тем, что вероятность движения хеликазы в одном из направлений вдоль нити ДНК существенно больше, чем в другом. Оказавшись на ss/ds границе, хеликаза блокирует образование связей между основаниями ДНК. В случае же расщепления прилегающей к ss/ds границе пары оснований хеликаза с подавляющей вероятностью сдвигается на одну позицию вслед за сдвигом ss/ds границы, делая невозможным обратное зацепление пары. Таким образом, в присутствии хеликазы ДНК с подавляющей вероятностью будет расщепляться. Такие молекулярные процессы, идущие только в одном направлении, называются Броуновскими процессами с храповиком (Brownian ratchet).

Подчеркнем, что нормальная работа хеликазы возможна только при потреблении ею энергии, которая высвобождается при гидролизе основного клеточного топлива, молекулы АТФ. (Иначе невозможно обеспечить различные вероятности движения хеликазы в

двух направлениях вдоль нити ДНК.) Наличие источника энергии (АТФ) означает сильную неравновесность внутриклеточной среды, когда ни о каком тепловом равновесии не может быть и речи. В частности, в этих условиях не работает и соотношение Больцмана (13.4). В то же время процесс расщепления пары оснований со сдвигом хеликазы на одну позицию можно описать динамическим уравнением (13.5). Соответствующее условие равновесия, которое обращает в ноль правую часть уравнения (13.5), можно интерпретировать в рамках Больцмановского соотношения (13.6), если включить в энергетический баланс потребляемую хеликазой энергию. Это приводит к эффективному уменьшению энергии связи пар оснований ДНК ΔE , что и сдвигает равновесие в сторону расщепленного ДНК.

С. Обратимая полимеризация

Упругость оболочки (мембраны) эукариотических клеток обеспечивает так называемый цитоскелет, состоящий из полимерных молекул актина и тубулина и связывающих их промежуточных филаментов. Рост (или деградация) полимерных молекул актина и тубулина приводит к изменению формы клеточной мембраны, то есть определяет подвижность клетки. Отличие актина (или тубулина) от обычных полимеров заключается в том, что процесс их полимеризации является обратимым, то есть, в зависимости от условий внутри клетки, возможен как рост полимерных молекул, так и их деградация. Именно это делает актин и тубулин удобными инструментами, которые определяют форму клетки и ее подвижность. Другой особенностью этих полимеров является очень большая величина статистического сегмента. То есть их молекулы можно в главном приближении считать прямыми.

Рассмотрим модельную ситуацию, когда в растворе имеется большое количество мономеров, которые могут связываться в полимеры произвольной длины. Для описания динамики системы полимеров можно использовать то же уравнение Смолуховского (13.5), в котором n_N обозначает число полимеров с N мономерами, k_+ – темп (вероятность в единицу времени) присоединения мономера к полимерной молекуле, а k_- – темп (вероятность в единицу времени) потери мономера молекулой полимера. Отметим, что темп k_+ пропорционален концентрации мономеров в растворе, в то время как темп k_- слабо зависит от этой концентрации. По своему смыслу N больше или равен 2. Для $N = 2$ система уравнений (13.5) должна быть дополнена уравнением

$$\frac{dn_2}{dt} = -(k_+ + k_-)n_2 + k_-n_3 + m, \quad (13.7)$$

где величина m определяется процессами слияния мономеров в димер.

Соотношения (13.5) дают стационарное решение $n_N \propto A^{-N}$. Подставляя это выражение в соотношение

(13.5) и решая получившееся квадратное уравнение, мы находим $A = k_-/k_+$. Таким образом, при $k_- > k_+$ величина n_N экспоненциально убывает с ростом N . Это означает, что в растворе содержатся в основном небольшие молекулы. Если же $k_- < k_+$, то значение A оказывается больше единицы. Физически это означает, что формируются длинные полимеры, в которых сосредоточивается большая часть мономеров. Формирование длинных полимеров приводит к уменьшению концентрации мономеров и, соответственно, к уменьшению константы k_+ (которая связана с процессами присоединения мономера к полимеру). В результате устанавливается равновесие, в котором $k_+ = k_-$.

Если известны (например, из экспериментальных данных) константы k_+ и k_- , то, исходя из соотношения (13.6), можно определить свободную энергию присоединения мономера $\Delta F = -k_B T \ln(k_+/k_-)$ к полимеру. Актин и тубулин характеризуются энергией порядка $\Delta F \sim k_B T$, что и делает обратимым процесс их полимеризации. Условие $\Delta F \sim k_B T$ означает, что константы k_+ и k_- не очень сильно отличаются друг от друга. Именно это дает возможность управлять ростом/деградацией полимера, изменяя ΔF за счет изменения условий внутри клетки.

Мы пришли к выводу, что в неограниченной системе в равновесии $k_+ \leq k_-$. Однако в ограниченном объеме (например, в биологической клетке или в какой-то ее части) можно обеспечить условие $k_+ > k_-$ (за счет изменения концентрации тех или иных химических агентов). В этом случае рост длины полимеров будет ограничиваться размерами системы. Поэтому возникнет давление на ее границу, которое легко найти. При сдвиге границы системы на Δx увеличивается доля объема, занятого полимером. Это приводит к выигрышу энергии $c\Delta F\Delta x$ на единицу площади, где c – концентрация мономеров в полимерных молекулах (общее число мономеров в полимерных молекулах на единицу объема). Поэтому полимеры оказывают на границу давление

$$P = -c\Delta F. \quad (13.8)$$

Именно такого сорта давление обеспечивает упругость мембраны биологической клетки, а также возможность ее передвижения.

14. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы провели рассмотрение основных явлений, связанных с физикой мягкой материи. Несмотря на некоторую неоднородность материала, изложение объединено несколькими сквозными идеями. Это прежде всего “мягкость”, с которой связано своеобразие физических явлений в изучаемых фазах. С этим же связана большая роль флуктуаций и дефектов структуры в разнообразных состояниях вещества, относимых к мягкой материи. Далее, особенностью мягкой материи является разнообразие и “медленность” дина-

мических явлений. Это приводит, в частности, к значительной роли неравновесных явлений. Мы уделили значительное внимание связи микроскопических и макроскопических характеристик мягкой материи, которая позволяет объяснить многие ее физические особенности и определяет направления поиска новых веществ с заданными свойствами.

Наше изложение имеет общезначимый характер и не претендует на исчерпывающий анализ физики мягкой материи. Читателя, интересующегося деталями, мы отсылаем к специальной литературе, то есть к статьям в физических, химических и биологических журналах. Но прежде, чем изучать оригинальные статьи, мы рекомендуем читателю ознакомиться с посвященными теме монографиями и обзорами. Их краткий список приведен в нашем пособии. Для углубления понимания материала, приведенного в пособии, мы рекомендуем читателю решить задачи, приведенные в приложении В к нашему пособию.

Приложение А: СЛУЧАЙНЫЕ БЛУЖДЕНИЯ

Как известно, помещенные в раствор Броуновские частицы испытывают случайные блуждания (random walks), вызванные тепловым движением. Установим основные статистические закономерности этих блужданий. Речь идет о средних величинах, которые можно извлечь из экспериментальных данных усреднением по траекториям разных Броуновских частиц или усреднением по различным отрезкам траектории одной Броуновской частицы, если она наблюдается в течение длительного времени. С теоретической точки зрения такие средние получаются усреднением по различным траекториям, по которым может двигаться Броуновская частица.

Случайные блуждания можно представлять себе, как дискретный процесс, на каждом шаге которого частица сдвигается на расстояние a в случайном направлении, причем направление сдвига на каждом следующем шаге никак не связано с направлением предыдущего шага. Тогда смещение частицы за N шагов может быть записано в виде суммы

$$\mathbf{s} = \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i, \quad (\text{A1})$$

где $\mathbf{a}_i$ – вектор смещения частицы на i -том шаге. Возведем выражение (A1) в квадрат и произведем усреднение, которое мы обозначаем угловыми скобками

$$\langle s^2 \rangle = Na^2 + \sum_{i \neq j} \langle \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j \rangle. \quad (\text{A2})$$

В силу независимости смещений частицы на разных шагах перекрестное среднее в выражении (A2) равно нулю. Поэтому мы находим

$$\langle s^2 \rangle = Na^2. \quad (\text{A3})$$

Соотношение (A3) отражает тот факт, что в среднем за N шагов Броуновская частица смещается на расстояние, пропорциональное $\sqrt{N}$.

Отдельные “шаги” Броуновской частицы совершаются за очень короткое время, характерное для атомных движений ($\sim 10^{-11}$ с). Соответственно, очень малы и значения ее смещений на каждом шаге. Поэтому при изучении движения частицы на масштабах много больше атомного имеет смысл перейти к макроскопическому описанию, при котором время отдельного шага τ предполагается бесконечно малым. Для этого мы сначала перепишем соотношение (A3) в виде

$$\langle s^2 \rangle = 6Dt, \quad D = a^2/(6\tau). \quad (\text{A4})$$

Здесь t – время наблюдения и мы подставили очевидное соотношение $t = N\tau$. Коэффициент D в (A4) является не чем иным, как коэффициентом диффузии Броуновской частицы. Коэффициент диффузии является величиной, характеризующей макроскопические свойства движения Броуновской частицы, поскольку время t в (A4) может намного превосходить микроскопическое время.

Среднее значение (A4) относится к типичным, наиболее вероятным событиям. В то же время можно, например, поставить вопрос о том, какова вероятность того, что за время t Броуновская частица сместится на расстояние много большее, чем $\sqrt{Dt}$. Чтобы уметь отвечать на подобные вопросы, необходимо ввести вероятность того, что частица окажется в той или иной точке пространства. Точнее, в непрерывном пределе надо говорить о вероятности того, что частица окажется в данной области пространства. Эта вероятность представляется в виде интеграла по выбранной области $\int dV P(\mathbf{r})$, где $P(\mathbf{r})$ – некоторая функция, которая называется плотностью вероятности. Поскольку вероятность найти частицу хоть в какой-то области пространства равна, очевидно, единице, интеграл от $P(\mathbf{r})$ по всему пространству должен быть равен единице. Это так называемое условие нормировки плотности вероятности. Понятно, что помимо зависимости от координат, плотность вероятности P зависит также и от времени t .

Чтобы найти плотность вероятности $P(\mathbf{r})$, необходимо сформулировать определяющее эту функцию уравнение. Для этого мы снова обратимся к обсуждавшейся выше пошаговой процедуре. Плотность вероятности в точке $\mathbf{r}$ в момент времени t определяется событиями, связанными с возможными смещениями частицы в точку $\mathbf{r}$ из точек сферы радиуса a с центром в $\mathbf{r}$. Эти события должны быть взвешены с вероятностью нахождения частицы в различных точках сферы в момент времени $t - \tau$. Таким образом, мы получаем соотношение

$$P(t, \mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{o}}{4\pi} P(t - \tau, \mathbf{r} + \mathbf{a}), \quad (\text{A5})$$

где интегрирование идет по всем направлениям вектора $\mathbf{a}$, а $d\mathbf{o}$ означает элемент соответствующего телесного угла.

Поскольку время τ и смещение a предполагаются малыми по сравнению с характерными временами и пространственными масштабами, на которых изменяется плотность вероятности $P(t, \mathbf{r})$, правую часть соотношения (A5) можно разложить в ряд по τ и a . Первый член разложения по a обращается в ноль после интегрирования по углам, поэтому правую часть соотношения (A5) надо раскладывать до второго порядка по a . В результате мы находим

$$\tau \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial r_i \partial r_j} \overline{a_i a_j},$$

где черта означает усреднение по углам. Это среднее равно

$$\overline{a_i a_j} = \frac{1}{3} a^2 \delta_{ij},$$

где δ_{ij} – символ Кронекера, элементы которого равны 1 при $i = j$ и нулю в противном случае. Собирая все вместе, мы находим уравнение

$$\partial_t P = D \Delta P, \quad (\text{A6})$$

где $\Delta = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$ – оператор Лапласа. Как и следует, в непрерывном пределе мы получили уравнение, в которое входит только макроскопическая величина – коэффициент диффузии.

Обратим внимание на то, что после интегрирования по частям мы находим из уравнения (A6) закон сохранения

$$\partial_t \int dV P = 0.$$

Это означает, что сохраняется (равная единице) суммарная вероятность найти частицу в какой-либо точке пространства. В этом смысле уравнение (A6) является самосогласованным.

Решение уравнения (A6), соответствующее нахождению частицы в начальный момент времени $t = 0$ в начале координат, имеет вид

$$P(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right). \quad (\text{A7})$$

Прямой подстановкой в уравнение (A6) можно убедиться, что (A7) является его решением. Множитель в выражении (A7) выбран таким образом, чтобы интеграл от P по всему объему был равен единице. При $t \rightarrow 0$ плотность вероятности (A7) стремится к нулю везде, кроме начала координат, что и означает нахождение частицы в начале координат в момент времени $t = 0$. С ростом t плотность вероятности (A7) “расплывается” шире и шире, что соответствует увеличению среднего расстояния частицы от начала координат.

Плотность вероятности (A7) позволяет найти не только среднеквадратичное расстояние частицы от

начала координат, но и высшие моменты этого расстояния:

$$\langle r^{2n} \rangle = \int dV r^{2n} P = (2Dt)^n (2n+1)!!, \quad (\text{A8})$$

где двойной факториал означает произведение всех нечетных чисел от 1 до $2n+1$. При $n = 1$ мы возвращаемся к выражению (A4). Обратим внимание на то, что $\langle r^{2n} \rangle > \langle r^2 \rangle^n$, что является общим свойством моментов положительной величины.

До сих пор мы считали, что Броуновская частица движется в трехмерном пространстве. Приведенную схему легко обобщить на пространство произвольной размерности. Физически интересные случаи соответствуют размерностям $d = 1, 2$, которые реализуются, если по каким-либо причинам ограничено движение Броуновской частицы в одном или в двух направлениях. Приведем аналогии плотности вероятности (A7) для этих случаев:

$$P(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{4Dt}\right), \quad d = 2,$$

$$P(t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad d = 1.$$

Они соответствуют нахождению частицы в начале координат при $t = 0$.

Представим теперь себе, что, помимо смещения в случайном направлении, Броуновская частица смещается на каждом шаге на некоторое фиксированное расстояние вдоль оси Z , что соответствует поведению Броуновской частицы с учетом силы тяжести. Будем считать, что это смещение направлено вниз, такой случай реализуется, если плотность Броуновской частицы больше плотности жидкости, в которую она погружена. С макроскопической точки зрения регулярное смещение означает наличие средней скорости частицы, которую мы обозначим v . Повторяя шаги, ведущие к уравнению (A6), мы находим его обобщение на рассматриваемый случай:

$$\partial_t P = D \Delta P + v \partial_z P. \quad (\text{A9})$$

Легко также найти обобщение решения (A7), которое имеет вид

$$P = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{x^2 + y^2 + (z + vt)^2}{4Dt}\right]. \quad (\text{A10})$$

Решение (A10) соответствует равномерному движению частицы вниз со скоростью v , которое сопровождается диффузионным распылением.

При стремлении времени t к бесконечности устанавливается стационарное решение уравнения (A9), которое имеет вид

$$P \propto \exp\left(-\frac{v}{D} z\right). \quad (\text{A11})$$

Это решение получается, если пренебречь в (A9) производной по времени и считать, что P зависит только от z . С другой стороны, для частицы с избыточной массой m (которая получается при вычитании из реальной массы частицы массы вытесненной ей жидкости) стационарное распределение по высоте в соответствии с формулой Больцмана пропорционально $\exp[-mgz/(k_B T)]$. Таким образом

$$v = D \frac{mg}{k_B T}. \quad (\text{A12})$$

Формула (A12) связывает между собой среднюю скорость падения Броуновской частицы в поле тяжести и ее коэффициент диффузии D .

Далее, мы используем установленную Стоксом связь между силой f , действующей на сферическую частицу радиуса R , и скоростью ее движения v под действием этой силы:

$$f = 6\pi R \eta v. \quad (\text{A13})$$

Подставляя сюда силу гравитации $f = mg$ и сравнивая (A13) с (A12), мы находим соотношение

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta R}, \quad (\text{A14})$$

которое называется соотношением Эйнштейна. Оно связывает между собой коэффициент диффузии Броуновской частицы и коэффициент вязкости раствора, в котором она находится.

До сих пор мы считали, что Броуновская частица движется в неограниченном пространстве. При движении ее в сосуде надо принимать во внимание ограничения, накладываемые на это движение стенками сосуда. Если они непроницаемы для Броуновской частицы, то производная от плотности вероятности P в направлении, перпендикулярном стенке, должна быть равна нулю (что соответствует нулевому потоку вероятности на границу). Это граничное условие надо добавить к уравнению (A6) или (A9), чтобы исследовать поведение Броуновской частицы в ограниченном сосуде, что сразу делает задачу гораздо сложнее. Тем не менее, в реальной ситуации необходимо решать именно эту задачу.

Приложение В: ЗАДАЧИ

ПЕРВОЕ ЗАДАНИЕ

Задача 1.1

Нематик помещен между двумя одинаковыми параллельными протяженными плоскими пластинами, поверхности которых разделены расстоянием L . На границе пластины директор ориентирован параллельно границе вдоль некоторого направления на поверхности пластины. Найти энергию деформации поля директора, если угол между его направлениями на пластинах равен θ . Каковы возможные значения этой

энергии? Найти момент силы (на единицу площади), действующий на пластину.

Задача 1.2

Нематик помещен между двумя параллельными протяженными плоскими пластинами, поверхности которых разделены расстоянием L . На границе пластины директор $\mathbf{n}$ ориентирован параллельно границе, причем для обеих пластин его ориентация одинакова. Найти значение электрического поля, направленного перпендикулярно пластинам, при котором нарушается параллельная структура поля директора (переход Фредерикса).

Задача 1.3

Цилиндрический сосуд радиуса R и высотой H наполнен холестериком, причем фиксирована ориентация директора $\mathbf{n}$ на дне и крышке сосуда, в обоих случаях директор направлен вдоль поверхности, его направления на дне и крышке параллельны. Найти энергию деформации холестерика, считая $H \ll R$.

Задача 1.4

Рассмотрим шарообразную каплю смектика радиуса R , в которой смектические слои имеют сферическую форму (как в луковице). Найти упругую энергию этой капли. То же для смектического цилиндра радиуса R и длины $L \gg R$, где смектические слои имеют цилиндрическую форму.

Задача 1.5

Холестерик при деформациях на масштабах больше q_0^{-1} ведет себя, как смектик. Найти модуль сжатия B этого смектика.

Задача 1.6

Смектик-А помещен между двумя параллельными протяженными плоскими пластинами, поверхности которых разделены расстоянием L . На границе пластины смектические слои параллельны этой поверхности. Найти значение электрического поля, направленного вдоль поверхности пластин, при котором нарушается параллельная структура смектических слоев (переход Хельфриха).

Задача 1.7

Найти сверхтекучую скорость в точках оси вихревого кольца радиуса R .

Указание. Использовать аналогию с законом Био-Савара-Лапласа.

Задача 1.8

Найти силу взаимодействия двух одинаковых параллельных кольцевых вихрей радиуса R , находящихся на расстоянии L друг от друга в двух предельных случаях: $L \ll R$ и $L \gg R$. В первом случае найти полную формулу, а во втором – оценку. При каких условиях вихри будут притягиваться, а при каких отталкиваться?

Задача 1.9

Найти энергию прямолинейной дисклинации в нематике для случаев $K_1 \gg K_3$ и $K_3 \gg K_1$.

Задача 1.10

Найти поверхностное натяжение доменной стенки для однокомпонентного параметра порядка в рамках

теории среднего поля. Функционал Ландау для параметра порядка φ имеет вид

$$\mathcal{F} = \int d^3r \left[\frac{a}{2} \varphi^2 + \frac{b}{2} (\nabla \varphi)^2 + \frac{\lambda}{24} \varphi^4 \right].$$

Задача 1.11

Ниже критической температуры имеется кривая равновесия жидкость-пар. Найти скрытую теплоту фазового перехода вблизи критической точки в рамках теории среднего поля, а также зависимость скрытой теплоты от $T_c - T$ в области развитых флуктуаций.

Указание. Скрытая теплота перехода связана с зависимостью от температуры параметра h в функционале Ландау

$$\mathcal{F} = \int d^3r \left[-h\varphi + \frac{a}{2} \varphi^2 + \frac{b}{2} (\nabla \varphi)^2 + \frac{\lambda}{24} \varphi^4 \right].$$

и выражается через производную $\partial h / \partial T$.

Задача 1.12

Из раствора амфифильных молекул формируется Ленгмюровская пленка на поверхности воды. Процесс идет через образование зародышей пленки – островков на поверхности, и их дальнейшую эволюцию. Найти закон изменения среднего размера островка со временем.

Указание. Воспользоваться теорией Лифшица-Слезова.

ВТОРОЕ ЗАДАНИЕ

Задача 2.1

Лиотропная ламеллярная фаза состоит из параллельных эквидистантных мембран, по симметрии она является смектиком. Изгибный модуль K этого смектика выражается через модуль Хельфриха мембран и период структуры l : $K = \kappa/l$. Вывести это выражение.

Задача 2.2

Найти генус (число “ручек”) на единицу объема в кубической лиотропной фазе с периодом l , где бислой имеет геометрию поверхности Шварца. Оценить модуль сжатия этой структуры. Оценить предельно возможный период кубической фазы.

Примечание. Модулем сжатия E называется коэффициент в энергии деформации кубической структуры

$$(E/2)(\Delta V)^2/V,$$

где V – ее равновесный объем, а ΔV – отклонение от этого равновесного объема. (В этом выражении предполагается, что $\Delta V \ll V$.)

Задача 2.3

Полимерная молекула помещена в узкий капилляр с радиусом R много меньше ее радиуса гирации R_g . Оценить продольные размеры L области в капилляре, которую будет занимать полимерная молекула и ее избыточную энергию по сравнению с состоянием в неограниченном растворе.

Задача 2.4

Оценить растяжение s полимерной молекулы, помещенной в растягивающий поток, который характеризуется скоростью течения $v_x = \alpha x$, $v_y = -\alpha y/2$, $v_z = -\alpha z/2$, где темп растяжения α предполагается меньшим, чем обратное время Зиммовской релаксации. Что произойдет, если α окажется больше времени Зиммовской релаксации?

Задача 2.5

Броуновская частица в начальный момент времени находится на высоте h над дном сосуда. Найти плотность вероятности распределения этой частицы в пространстве в момент времени t , считая, что сосуд является достаточно широким для того, чтобы влиянием стенок можно было пренебречь. Коэффициент диффузии частицы D считать известным, гравитационными силами пренебречь. Рассмотреть два случая. В первом случае считать, что частица упруго отражается от дна. Во втором случае считать, что частица, коснувшись дна, к нему прилипает.

Задача 2.6

Найти дисперсионный потенциал взаимодействия коллоидной частицы с массивным предметом с плоской поверхностью в случае, когда расстояние h от частицы до предмета много больше размеров частицы.

Задача 2.7

Оцените модуль сдвига коллоидного кристалла для суспензии сферических частиц радиуса R , если они взаимодействуют только стерически. Как изменится этот ответ, если частицы заряжены (имеют заряд в один заряд электрона e)?

Примечание. Модулем сдвига μ кристалла называется коэффициент пропорциональности между силой f , действующей в касательном направлении на его поверхность, площадью этой поверхности S и углом наклона θ , который описывает деформацию кристалла под действием силы f : $f = \mu S \theta$.

Задача 2.8

Идеальная смектическая модуляция плотности $\delta \rho \propto \cos(q_0 z)$ содержит только две Фурье-гармоники и порождает, следовательно, два Брэгговских пика с волновыми векторами $(0, 0, q_0)$ и $(0, 0, -q_0)$. Как изменится эта картина при наличии винтовой дислокации?

Задача 2.9

Найти зависимость структурного фактора фрактальной структуры в случае, когда масса кластера размера R степенным образом зависит от этого размера $m_R \propto R^\zeta$.

Задача 2.10

На поверхность холестерика, ось спирали которого направлена вдоль поверхности, перпендикулярно поверхности падает белый свет. Какой цвет рассеянного света будет наблюдаться? Какова будет поляризация рассеянного света?

Задача 2.11

Определить закон, по которому возрастает интенсивность рассеяния света вблизи фазового перехода смектик-А–смектик-С. Считать, что длина волны све-

та больше корреляционной длины.

Задача 2.12

В растворе в равновесии находятся мономеры актина и составленные из них полимеры разной длины. Полимерная молекула, находящаяся в G-состоянии, может потерять концевой мономер (с некоторой вероятностью в единицу времени k_-) или присоединить к себе мономер из раствора (с другой вероятностью

в единицу времени k_+). Полимерная молекула актина может также перейти из G-состояния в F-состояние (с некоторой вероятностью в единицу времени k), в котором она уже не может присоединять к себе мономеры из раствора (и потому постепенно деградирует). Как зависит относительное число полимеров в G-состоянии, состоящих из N мономеров, от N ?

-
- [1] Л. М. Блинов, Жидкие кристаллы, URSS, 2013.
 - [2] M. Mitov, Sensitive Matter: Foams, Gels, Liquid Crystals and Other Miracles, Harvard University Press, 2012.
 - [3] J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, 2010.
 - [4] М. Клеман, О. Д. Лаврентович, Основы физики частично упорядоченных сред, ФизМатЛит, Москва, 2007;
M. Kleman and O. D. Lavrentovich, Soft Matter Physics: An Introduction, Springer, 2003.
 - [5] T. A. Witten, Structured Fluids: Polymers, Colloids, Surfactants, Oxford, 2004.
 - [6] R. A. L. Jones, Soft Condensed Matter, Oxford University Press, Oxford, 2002.
 - [7] A. Pelissetto, E. Vicari, Critical phenomena and renormalization-group theory, Physics Reports **368**, 549–727, 2002.
 - [8] I. Hamley, Introduction to Soft Matter (2nd edition), J. Wiley, Chichester, 2000.
 - [9] M. Daoud, C.E. Williams (editors), Soft Matter Physics, Springer Verlag, Berlin, 1999.
 - [10] P. Chaikin and T. Lubensky, Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge University Press, 1995.
 - [11] А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, Статистическая физика макромолекул, Наука, М., 1989;
 - A. Yu. Grosberg, A. R. Khokhlov, Statistical Physics of Macromolecules, American Institute of Physics, New York, 1994.
 - [12] S. A. Safran, Statistical thermodynamics of surfaces, interfaces, and membranes, Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1994.
 - [13] E. I. Kats and V. V. Lebedev, Fluctuational Effects in the Dynamics of Liquid Crystals, Springer-Verlag, New York, 1993.
 - [14] П. Де Жен, Физика жидких кристаллов, Мир, Москва, 1977;
P. G. de Gennes, J. Prost, The physics of liquid crystals, Clarendon Press, Oxford, 1993.
 - [15] S. Chandrasekhar, Liquid Crystals, Cambridge University Press, New York, 1992.
 - [16] М. В. Курик, О. Д. Лаврентович, Дефекты в жидких кристаллах, УФН, **154**, 381, 1988.
 - [17] Пикин С. А., Структурные превращения в жидких кристаллах, Наука, Москва, 1981.
 - [18] P. G. de Gennes, Scaling concepts in polymer physics, Cornell University press, 1979.