Письма в ЖЭТФ, том 64, вып.8, стр.575 - 580 © 1996г. 25 октября

УПАКОВКА МОЛЕКУЛ И ОБРАЗОВАНИЕ ДЫРОК В ЛИОТРОПНЫХ СИСТЕМАХ

В.Л.Голо[+,*], *Е.И.Кац*[□], *Г.Порт*[*1)]

[+] *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова*
119899 Москва, Россия

[*] *Университет Монпелье - 2*
34095 Монпелье, Франция

[□] *Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау РАН*
117940 Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 сентября 1996 г.

Для описания структур лиотропных фаз, построенных из мембран, вводится векторное поле $\mathbf{q}$ (параметр порядка упаковки молекул), описывающее упаковку (в частности, ориентацию) образующих мембраны амфифильных молекул. В общем случае $\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}\neq 0$ (где $\mathbf{n}$ - единичный вектор нормали) и потому сингулярности поля $\mathbf{q}$ не определяются однозначно топологией поверхности. Условие $\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}=0$ означает нарушение упаковки молекул, что и соответствует дыркам, которые могут образовываться в мембранах при разбавлении лиотропных систем. В качестве иллюстрации рассмотрен простейший тип таких сингулярностей, в которых распределение поля $\mathbf{q}$ вокруг дырки описывается частью инстантона с единичным топологическим зарядом. Показано, что такое распределение обеспечивает существование локального минимума энергии при условии малости энергии линейного натяжения λ границы дырки по сравнению с энергией деформации поля $\mathbf{q}$: $\lambda h/K \ll 1$ (K – модуль ориентационной упругости поля $\mathbf{q}$, h – толщина мембраны). При этом радиус образующейся дырки $L \approx 2.52\,(K/\lambda h)^{1/3}$, а энергия $E \approx 59.79K\,(\lambda h/K)^{1/3}$.

PACS: 05.40.+j, 64.60.Ht, 82.70.-y,

1. В настоящее время хорошо установлено, что образующие лиотропные системы растворы амфифильных молекул в воде самоагрегируются в бислойные мембраны, которые сохраняются в виде больших (теоретически бесконечных и двумерных) поверхностей даже в очень разбавленных растворах [1,2]. С другой стороны, несомненно, что в любом случае конечным результатом разбавления должна стать фаза, представляющая собой дисперсию везикул или мицелл малого радиуса, так как, разумеется, в пределе достаточно большого разведения энтропия такой дисперсии обязательно превысит энергию связи молекул в бесконечном бислое. Существуют, однако, многочисленные данные (см., например, [3–5] и ссылки в этих работах), что это разрушение мембран происходит через промежуточную фазу, в которой в бесконечных мембранах имеются дырки (то есть области, заполненные водой, а не построенные, как сам бислой, из молекул амфифила).

В литературе предложено три типа моделей для описания возникновения или структуры дырок. В работах [3–5] введен стерический фактор $\nu = v_c/a_0^2 h$, где a_0^2 - поверхность мембраны, приходящаяся на полярную головку молекулы амфифила, v_c - эффективный объем, занимаемый углеводородными хвостами, h - толщина бислоя. Чисто геометрически параметр ν должен быть согласован с кривизной мембраны. Например, при $\nu = 1$ кривизна должна быть

[1)] G.Porte, Université Montpellier-2, France нулевой и это соответствует ламелярной фазе L_α. Если же согласование ν и геометрико-топологических характеристик поверхности отсутствует, то сплошная упаковка амфифильных молекул невозможна, что и означает образование дырок. Близкая модель была рассмотрена Де Женом [6].

Вторая модель была предложена впервые в работе [7]. В ней образование дырок связывается со спонтанным нарушением симметрии бислоев по отношению к изменению знака локальной нормали. Соответствующий скалярный параметр порядка описывается моделью Изинга, в которой фазовый переход 2-го рода происходит при увеличении разбавления лиотропной системы.

Наконец, в третьей модели [8] (см. также [1]) предполагается, что линейное натяжение λ, связанное с существованием границ дырок, достаточно мало. Поэтому при значениях λ, меньших некоторого критического, конфигурационная энтропия больших дырок становится больше линейной энергии ее границы. В этих условиях начинается спонтанное увеличение размера дырок, аналогичное фазовому переходу полимеризации.

Каждая из описанных выше моделей имеет свою область применимости и свои наборы экспериментальных данных описываемых и не описываемых в рамках модели (см. [1–5]). В данной работе мы предлагаем, если так можно выразиться, композиционную модель, включающую в себя основные элементы всех трех существующих моделей.

2. Для описания построенной из мембран лиотропной системы используется обычно так называемая энергия Хельфрича [9], представляющая собой главные члены разложения по кривизне:

$$E_H = \int dA \left[\frac{1}{2}\kappa(C_1 + C_2)^2 + \bar{\kappa} C_1 C_2\right]. \tag{1}$$

Здесь κ и $\bar{\kappa}$ – коэффициенты разложения (модули упругости), C_1, C_2 – главные кривизны поверхности ($C_1 + C_2$ – средняя кривизна, $C_1 \cdot C_2$ – гауссовская кривизна) и dA – элемент площади мембраны. Однако, как мы видели выше, для описания дырок в мембране энергии (1) недостаточно. Необходимо ввести также параметры, характеризующие упаковку амфифильных молекул, и параметр порядка, возникающий при нарушении симметрии по отношению к изменению знака локальной нормали. Минимальным образом такой набор параметров может быть ассоциирован с некоторым локальным векторным полем $\mathbf{q}$. Удобно считать этот вектор единичным и его компоненту (q_3) вдоль локальной нормали $\mathbf{n}$ к мембране (то есть $q_3 = \mathbf{q} \cdot \mathbf{n}$) сопоставить с введенным выше параметром упаковки ν.

При наличии поля $\mathbf{q}$ к энергии Хельфрича (1) должна быть добавлена энергия поля $\mathbf{q}$, а также (в случае существования дырок) энергия линейного натяжения границы дырки. Последняя имеет вид

$$E_L = \lambda \int ds, \tag{2}$$

где λ – коэффициент линейного натяжения (предполагаемый постоянным), а интеграл в (2) берется по периметру границы дырки.

В главном приближении энергия поля $\mathbf{q}$ может быть записана в виде

$$E_q = \int dA \frac{K}{2} (\partial_i \mathbf{q})^2. \tag{3}$$

Здесь K - модуль упругости, описывающий в гармоническом приближении энергию деформации поля q.

Таким образом, задача описания структуры лиотропных систем, построенных из мембран, сводится в простейшем модельном случае к изучению локальных минимумов (то есть метастабильных состояний) полной энергии, включающей (1), (2) и (3). В качестве иллюстрации возможного механизма образования дырок в лиотропных системах рассмотрим простейший тип сингулярного распределения поля q.

3. Наша задача в этом разделе, следовательно, найти локальный минимум выражений (2) и (3), соответствующий какому-либо сингулярному распределению поля q (то есть, физически, дырке в мембране). На границе дырки мы должны положить $q_3 = 0$ (что и означает, согласно физической интерпретации поля q, отсутствие амфифильных молекул) или, по нашей терминологии, сингулярность поля q. В этой работе мы интересуемся только процессом образования дырок (а не кинетикой их роста). Поэтому мы рассматриваем именно энергию, а не свободную энергию, включающую конформационную энтропию границы дырки. Предположим, что дырка представляет собой окружность радиуса L, линейная энергия (2), следовательно, имеет вид

$$E_L = 2\pi L\lambda. \tag{4}$$

Предположим, что кривизна мембраны мала и ею можно пренебречь (это означает, что мы интересуемся масштабами ξ, малыми по сравнению с обратной кривизной C). В этом случае энергия Хельфрича (квадратичная по кривизне) может быть опущена. Для плоского бислоя модель, описываемая функционалом энергии (3) сводится к хорошо изученной в теории поля двумерной σ-модели [10,11]. Как известно, нетривиальные топологически конфигурации поля, обеспечивающие локальные минимумы классического действия, задаются так называемыми инстантонами [12,13]. В нашем случае из-за наличия дырки, на которой $q_3 = 0$, мы должны рассматривать только часть инстантона, осуществляющего отображение части плоскости (вне дырки) на полусферу, задаваемую условием $q_3 \geq 0$.

Рассмотрим такую комбинацию (часть инстантона+дырка) для случая единичного топологического заряда инстантона. Такое решение (приведенное ниже) может рассматриваться как пробная вариационная функция, дающая локальный минимум полной энергии и соответствующая инстантону заряда 1/2. Физически, рассматриваемая конфигурация бислоя есть плоскость с вырезанным кругом (дыркой радиуса L).

Удобно вместо вектора q, который, согласно условию $\mathbf{q}^2 = 1$, задает поверхность единичной сферы, ввести декартовы координаты W_1, W_2 стереографической проекции этой сферы на плоскость. Полезно также построить комплексную величину $W = W_1 + iW_2$. Инстантон единичного заряда характеризуется следующей функцией W [12,13]:

$$W(z) = \frac{z - z_0}{R}. \tag{5}$$

Здесь $z = u_1 + iu_2$; z_0 – не существенная для нас константа (положение центра инстантона), а R - параметр, задающий "размер" инстантона.

Энергия инстантона задается интегралом

$$E_q = K \int du_1 du_2 \frac{|dW/dz|^2}{(1+(1/4)|W|^2)^2}, \tag{6}$$

где интегрирование ведется по плоскости с вырезанным кругом радиуса L с центром z_0 (то есть наша пробная функция является только частью инстантона, ограниченного дыркой радиуса L). С учетом этого обстоятельства из (4) и (6) получаем

$$E = 2\pi L\lambda + \frac{4\pi K}{1+(L^2/4R)^2}. \tag{7}$$

Минимизация энергии E, рассматриваемой как функция L и R, показывает, что минимум достигается при $R = h$ (толщина мембраны) и $L \geq h$. При этом условии

$$\frac{\lambda}{K} h = \frac{L/h}{(1+1/4(L^2/h^2))^2}. \tag{8}$$

Рассмотрим случай, когда линейное натяжение края дырки мало:

$$\frac{\lambda h}{K} \ll 1.$$

Нетрудно найти, что при этом радиус дырки равен

$$L = h\left(\frac{16K}{\lambda h}\right)^{1/3} \approx 2,52h\left(\frac{K}{\lambda h}\right)^{1/3}, \tag{9}$$

а энергия такой минимальной конфигурации поля q

$$E = 4\pi K(6/^3\sqrt{2})\left(\frac{\lambda h}{K}\right)^{1/3} \approx 59,79K\left(\frac{\lambda h}{K}\right)^{1/3}. \tag{10}$$

Для того, чтобы энергия конфигурации с дыркой была бы меньшей энергии $4\pi K$ полного инстантона единичного заряда, мы должны иметь

$$\frac{\lambda h}{K}^{1/3} < (6/^3\sqrt{2}) \approx 4,76.$$

4. Обсудим возможность наблюдения поля q. Существенно, что дополнительное поле q может приводить к наблюдаемым физическим следствиям только при условии, что $\mathbf{q}\cdot\mathbf{n} \neq 1$ (то есть $q_3 \neq 1$). При $q_3 = 1$, с точки зрения симметрии, мембрана остается жидкой, а также (согласно с проведенным выше рассмотрением) дырки в ней отсутствуют.

Если же $q_3 \neq 1$, то, как мы видели выше, возможны сингулярные распределения поля q, соответствующие дыркам, а с другой стороны, в плоскости, касательной к мембране, появляется выделенное направление (или направления) и, значит, с точки зрения симметрии, мембрана является не жидкой, а жидкокристаллической (или гексатической). Отметим, что обычно говоря о гексатическом порядке в мембранах (см., например, [14]), подразумевают существование тангенциального к мембране ориентационного порядка, при котором "вытекание" в третье измерение поля q невозможно. В нашем случае, однако, это не так. В текстуре поля q существуют точки, в которых $\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}=1$, и потому, например, возможны распределения поля q без особенностей даже на поверхности с топологией сферы. Такой ориентационный порядок может быть назван мягким.

Разумеется, при наличии дырок текстура q может быть достаточно сложной и, в частности, такой, что на масштабах, характерных для оптических исследований лиотропных систем ($\sim 10^{-4}$ см), в среднем, тангенциальная компонента поля q отсутствует и мембрана выглядит, в среднем, жидкой.

В так называемой губчатой изотропной фазе лиотропных систем существует еще один механизм эффективного разрушения дальнего порядка в поле q. Дело в том, что эта фаза характеризуется неупорядоченной системой пор, образованных бесконечной мембраной сложной топологии (см., например, [1,2]), что означает случайное распределение поля нормалей n. В свою очередь, это поле n влияет на поле q как внешнее случайное поле. Однако, согласно известному результату Имри и Ма [15], случайное поле разрушает дальний порядок во всех системах с размерностью $d \leq 4$.

В результате действия этого случайного поля вместо бесконечного радиуса корреляции в поле q возникает некоторый характерный размер монодоменной области r_m. Последний может быть найден с помощью рассмотрения аналогичного [15]:

$$r_m \simeq \frac{l^{4/3}}{\xi^{1/3}{}_0} \tag{11}$$

где l - так называемая интерполяционная длина (определяемая отношением упругой энергии поля q и энергией его взаимодействия со случайным полем), а ξ_0 - характерный размер пор. При $l \gg \xi_0$ размер монодоменной области может быть достаточно большим, хотя и конечным.

Отметим в связи со сказанным выше недавнюю работу [16], в которой на основании экспериментальных данных по диэлектрической релаксации в разбавленных губчатых фазах делается утверждение о возможности существования дырок в таких структурах и нетривиальной зависимости времени релаксации от концентрации мембран, то есть характерного масштаба структуры. Самосогласованному описанию обоих этих фактов с помощью введенного выше параметра порядка упаковки молекул q будет посвящена отдельная работа.

Работа была осуществлена при частичной финансовой поддержке гранта INTAS 94-40-78, а также поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 96-02-16207а. Один из авторов (В.Г.) признателен Университету Монпелье - 2 за гостеприимство, а J.F.Berret и C.Ligoure – за многочисленные плодотворные дискуссии по физике лиотропных систем, и M.Holmes за полезную переписку.

---

1. M.Filali, G.Porte, J.Appell, and P.Pfeuty, J. Phys. 2 France 4, 349 (1994).
2. G.Porte, J.Appell, P.Bassereau et al., Physica A 176, 168 (1991).
3. S.T.Hyde, J. Phys. Chem. 93, 1458 (1989).
4. M.C.Holmes and J.Charvolin, J. Phys. Chem. 88, 810 (1984).
5. J.Burgoyne, M.C.Holmes, and G.J.T.Tiddy, J. Phys. Chem. 99, 6054 (1995).

6. P.G. de Gennes, C.R. Acad. Sc. Paris **304**, ser. II, 259 (1987).
7. D.Roux, M.E.Cates, U.Olsson et al., Europhys. Lett. **11**, 229 (1990).
8. D.Huse and S.Leibler, Phys. Rev. Lett. **66**, 1709 (1991).
9. W.Helfrich, Z. Naturforsch **B103**, 67 (1975).
10. A.M.Polyakov, *Gauge Fields and Strings*, Harwood Academic Publishers, (1987).
11. Е.А.Дубровин, С.П.Новиков, А.Е.Фоменко, *Современная геометрия*, М.: Наука, 1979.
12. А.М.Поляков, А.А.Белавин, Письма в ЖЭТФ **22**, 245 (1975).
13. R.Rajaraman, *Solitons and Instantons*, North Holland, Amsterdam, 1989.
14. J.Park, T.C.Lubensky, and F.C.MacKintosh, Europhys. Lett. **20**, 279 (1992).
15. Y.Imry and S.Ma, Phys. Rev. Lett. **35**, 1399 (1975).
16. M.E.Cates, P. van der Schoot, and C.Y.Lu, Europhys. Lett. **29**, 669 (1995).