

Ламеллярные (смектические) фазы образованы дискообразными мицеллами неопределённого диаметра (ламеллами). Толщина ламеллы на 10—30% меньше удвоенной длины амфифильной молекулы (рис. 12), величина водного промежутка между ламеллами изменяется при их набухании. Если данное вещество образует в Р. гексагональные фазы с мицеллами как нормального, так и обратённого типов, то ламеллярная фаза располагается на фазовой диаграмме в области концентраций, промежуточных между двумя гексагональными фазами.

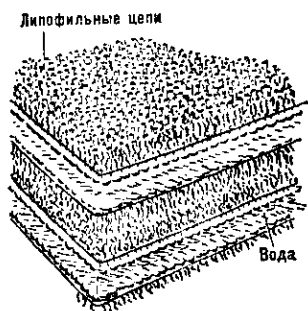


Рис. 12. Схема ламеллярной упаковки амфифильных молекул в воде.

В зависимости от температуры и состава Р. амфифильные молекулы в ламеллах могут находиться в «расплавленном» или «кристаллическом» состоянии. Фаза ламеллярного типа, возникающая при затвердевании парафиновых цепей молекул при повышении темп-ры, носит название фазы г е л я. Толщина ламеллы в этих фазах может составлять одну или две длины полностью вытянутой амфифильной молекулы. Молекулы упакованы в двумерную гексагональную решётку; площадь, приходящаяся на одну молекулу в бислой, близка к минимально возможной (при одной парафиновой цепи в «жирном хвосте» — ок. 20 \AA^2). Длинные оси молекул могут быть наклонены по отношению к нормали амфифильного слоя. Водный промежуток составляет обычно 10—20 \AA , но может возрастать до $\approx 200 \text{ \AA}$ (т. н. неограниченное набухание), если в системе присутствуют ионогенные амфифильные молекулы, подобные молекулам жирных кислот. Т. о., согласно классификации, принятой для термотропных жидких кристаллов, гели соответствуют смектич. фазам типов B_A и B_C .

При добавлении в систему воды ламеллярные фазы втягивают воду — набухают. При этом возможны два типа набухания. В первом случае весь добавленный растворитель проникает в пространство между полярными «головками» амфифильных молекул, что приводит к увеличению уд. площади, приходящейся на одну молекулу в ламелле. Период ламеллярной структуры остаётся примерно постоянным. Во втором случае при набухании происходит увеличение периода структуры, пропорциональное кол-ву добавленной воды, при пост. уд. площади на молекулу. Возможны также промежуточные типы набухания лиотропных смектич. фаз.

Тип набухания не зависит от длины «жирного хвоста» молекулы в гомологич. ряду данного вещества, а определяется гл. обр. видом её полярной «головки» и «обменным» катионом (ионом щелочного металла, входящим в её состав). Напр., уд. площадь, приходящаяся на полярную «головку» молекулы мыла, при прочих равных условиях возрастает в ряду «обменных» катионов Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

Кубические фазы могут возникать при концентрациях Р., промежуточных между концентрациями гексагональной фазы и изотропного мицеллярного Р. либо между концентрациями ламеллярной и гексагональной фаз (рис. 13). Кубич. фазы, обладающие трёхмерной периодичностью, по существу являются не жидкокристаллическими, а относятся к т. н. пластич. кристаллам. Вследствие больших коэф. вязкости ($\eta \approx 10^2$ пуаз) и изотропии оптич. и магн. свойств кубич. фазы наз. также вязкими изотропными фазами. Для фаз, расположенных между гексагональной фазой и мицеллярным Р., наиб. вероятна структура с кубич. плотной упаковкой сферич. ми-

целл (рис. 14), а для фаз, расположенных в области концентраций между гексагональной и ламеллярной фазамп, предложены т. н. биконтинуальные структуры. Для к-рых поверхность, образованная полярными «головками» амфифильных молекул, делит трёхмерное пространство на две взаимопроницающие области — полярную и гидрофобную. На рис. 15 изображена одна из возможных структур такого типа, поверхность полярных групп представляет собой т. н. поверхность Шварца — поверхность, имеющую пост. отрицат. кривизну в каждой точке. Как правило, в бинарных системах определённое амфифильное вещество образует лишь некоторые из перечисленных фаз. В многокомпонентных системах, содержащих кроме амфифильных и др. компоненты, возможно существование не только перечисленных, но и др. фаз (напр., нематических).

Нематические фазы. Нематич. структуры (ориентационно упорядочены е; см. Дальний и ближний порядок) могут быть образованы мицеллами разл. типов: цилиндрическими, дискообразными или имеющими вид трёхосного эллипсоида. В зависимости от типа мицелл различают три типа нематич. структур, два из к-рых являются одноосными, а третий — двухосным. При изменении состава или (и) темп-ры Р. возможны переходы одного типа нематич. упорядочения в другие.

Тензоры диэлектрич. проницаемости ϵ_{ik} и диамагн. восприимчивости χ_{ik} для одноосных нематиков имеют два разл. собств. значения $\epsilon_{\parallel} \neq \epsilon_{\perp}$ и $\chi_{\parallel} \neq \chi_{\perp}$ (соответственно показатели преломления обыкновенной и необыкновенной эл.-магн. волн также различаются, см. Анизотропия). Во внеш. магн. поле ось нематиков, образованных цилиндрич. мицеллами, ориентируется параллельно полю, т. е. они имеют положит. анизотропию диамагн. проницаемости: $\chi_a = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel} > 0$. Анизотропия показателя преломления для этих фаз отрицательна: $n_a = n_{\perp} - n_{\parallel} < 0$. Напротив, выделенная ось нематиков, образованных дисками, ориентируется перпендикулярно магн. полю; в этом случае

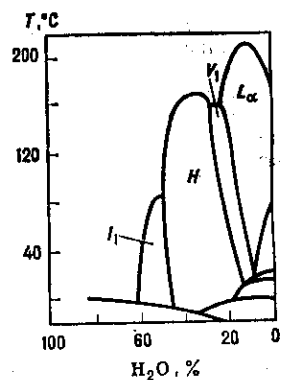


Рис. 13. Фазовая диаграмма раствора хлорида додециламмония в воде. I_1 — кубическая фаза, образованная сферическими мицеллами; H — гексагональная фаза; L_{α} — ламеллярная фаза; V_1 — вязкая изотропная кубическая фаза.

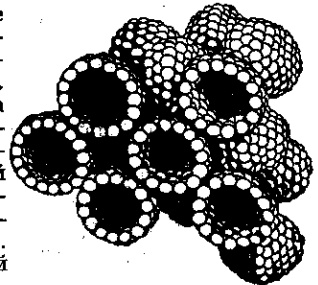


Рис. 14. Схема упаковки сферических мицелл в кубической фазе.

Регулярная биконтинуальная структура в виде поверхности Шварца. Показаны две взаимопроницающие области, разделенные сложной поверхностью Шварца.

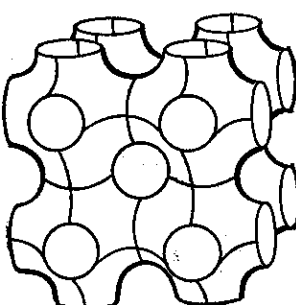


Рис. 15. Регулярная биконтинуальная структура в виде поверхности Шварца.

Тензоры диэлектрич. проницаемости ϵ_{ik} и диамагн. восприимчивости χ_{ik} для одноосных нематиков имеют два разл. собств. значения $\epsilon_{\parallel} \neq \epsilon_{\perp}$ и $\chi_{\parallel} \neq \chi_{\perp}$ (соответственно показатели преломления обыкновенной и необыкновенной эл.-магн. волн также различаются, см. Анизотропия). Во внеш. магн. поле ось нематиков, образованных цилиндрич. мицеллами, ориентируется параллельно полю, т. е. они имеют положит. анизотропию диамагн. проницаемости: $\chi_a = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel} > 0$. Анизотропия показателя преломления для этих фаз отрицательна: $n_a = n_{\perp} - n_{\parallel} < 0$. Напротив, выделенная ось нематиков, образованных дисками, ориентируется перпендикулярно магн. полю; в этом случае