верхностных избытков, отнесённых к мембране f. В результате для случая плоскопараллельной ТЖП получаем два фундам. термодинамич. ур-ния — одно для референтной фазы β:

$$d\Omega_\beta = -\sum_i N_{i\beta} d\mu_i - S_\beta dT - P_\beta dV, \qquad (7)$$

другое для мембраны f:

$$d\Omega_f = -\sum_i N_{if} d\mu_i - S_f dT + \gamma dA. \qquad (8)$$

Из ур-ний (7) и (8) получается термодинамич. определение натяжения для плоской мембраны:

$$\gamma = \left.\frac{\partial \Omega_f}{\partial A}\right|_{\mu, T} = \left.\frac{\partial \Omega}{\partial A}\right|_{\mu, T, V}. \qquad (9)$$

Применяя теорему Эйлера об однородных ф-циях, можно получить выражение для поверхностного избытка большого термодинамич. потенциала

$$\Omega_f = \gamma A, \qquad (10)$$

а также *Гиббса — Дюгема уравнение* для мембраны

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_{if} d\mu_i - \eta_f dT, \qquad (11)$$

в к-ром $\Gamma_{if} = N_{if}/A$ и $\eta_f = S_f/A$ — отнесённые к единице поверхности мембраны избытки чисел молей i-ых компонентов (величины адсорбции i-компонентов относительно мембраны) и энтропии соответственно.

нородной среды, какой является ТЖП. В отсутствие внеш. сил ср. значение обобщённого тензора давления должно удовлетворять условию равновесия:

$$\nabla P = 0, \qquad (12)$$

откуда следует, что нормальная к поверхности плоской ТЖП компонента тензора давления $P_n = P_{zz} = P_\beta$ не зависит от координаты z (рис. 3, *а*), а тангенциальная компонента $P_t(z) = P_{xx} = P_{yy}$ является сложной ф-цией координаты z (рис. 3, *б*), причём в объёме фазы имеет место равенство $P_t(z) = P_\beta$.

Для симметричной плоской ТЖП натяжение плёнки γ вычисляется как поверхностный избыток объёмного тензора напряжений, т. е. удельной (отнесённой к единице длины) силе, действующей в плоскости мембраны перпендикулярно ограничивающей её линии:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [P_\beta - P_t(z)] dz. \qquad (13)$$

Для искривлённых ТЖП (в отличие от плоских) натяжение γ зависит от способа локализации разделяющей поверхности (мембраны). В частности, для сферич. ТЖП натяжение γ зависит от произвольно выбранного радиуса R разделяющей поверхности:

$$\gamma = \int_0^R [P_\beta - P_t(r)] \frac{r^2}{R^2} dr + \int_R^{R_\beta} [P_\beta - P_t(r)] \frac{r^2}{R^2} dr, \qquad (14)$$

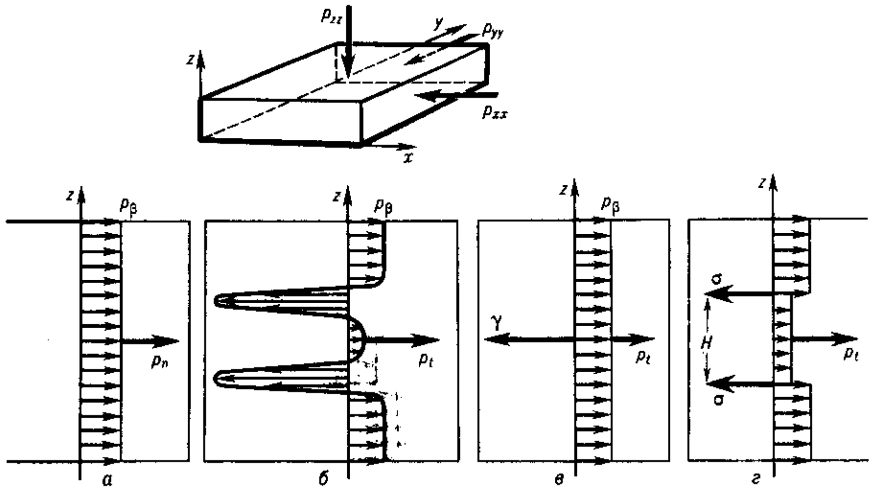

Рис. 3. Связь натяжения γ плёнки и межфазного натяжения σ в плёнке с компонентами обобщённого тензора гидростатического давления: *а* — зависимость нормальной компоненты $P_n = P_{zz}$ тензора давления от z; *б* — зависимость тангенциальной компоненты $P_t = P_{xx} = P_{yy}$ тензора давления от z; *в* — результат замены ТЖП на мембрану нулевой толщины; *г* — результат замены ТЖП на две разделяющие поверхности.

Ур-ние (9) составляет термодинамич. основу для вычисления натяжения мембраны γ, а также др. поверхностных избытков путём дифференцирования *статистических сумм* малого канонического (при постоянных T и N_i) и большого канонического (при постоянных T и μ_i) ансамблей (см. *Гиббса распределения*), выражаемых через потенциалы межмолекулярного взаимодействия и молекулярные ф-ции распределения. При этом учитываются энергия теплового движения атомов, молекул и ионов, энергия ван-дер-ваальсовых сил и сил эл.-статич. взаимодействия ионов и ионогенных групп в молекулах, а также сил борновского отталкивания и водородных связей.

В рамках статистич. механики можно определить γ и прямым вычислением компонентов тензора давления, усреднённых по микроскопич. объёмам жидкостей среды путём суммирования возможных межмолекулярных взаимодействий. Основа метода — представления локальной (микроскопич.) термодинамики (или гидродинамич. приближения), согласно к-рым соотношения макроскопич. термодинамики выполняются в каждом сколь угодно малом микроскопич. элементе объёма анизотропной и неод-

здесь R_β — радиус сферич. поверхности, проведённой в объёме фазы β, где $P_t(R_\beta) = P_\beta$.

В общем случае искривлённой (несферической) мембраны её механич. состояние характеризуется отличными от нуля изгибающим B и скручивающим θ моментами, величины к-рых зависят от способа определения радиуса R мембраны. Фундам. ур-ние механич. равновесия такой мембраны (ур-ние Гиббса — Кельвина, или обобщённое ур-ние Лапласа) имеет вид

$$2k\gamma - B(k^2 + d^2) - 2\theta kd = P_{\beta'} - P_\beta, \qquad (15)$$

где k и d — средняя и дифференциальная (по Гиббсу) кривизны соответственно. Учёт механич. моментов становится существенным при термодинамич. описании ТЖП с низким и сверхнизким значениями γ (напр., для бислойных липидных мембран, образующих оболочки клеточных структур и везикул). В случае сферич. ТЖП $\theta = 0$, и если разделяющая поверхность выбрана т. о., чтобы $B = 0$ (т. н. поверхность натяжения радиуса R_t по Гиббсу), то ур-ние (15) обращается в обычное ур-ние Лапласа: