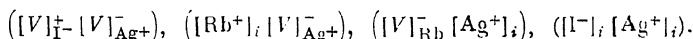


не могут скомпенсировать локальные заряды, связанные с вакансиями и межузельными ионами. Поэтому это экранирование осуществляется благодаря высокой ионной проводимости этих кристаллов ($\sigma \sim 0.3$ (Ом·см)⁻¹). Происходит миграция катионов серебра к вакансиям рубидия $[V]_{\text{Rb}^+}$ и межузельным ионам иода $[I^-]_i$ и возникновение вакансий катионов серебра вблизи межузельных ионов рубидия $[\text{Rb}^+]_i$ и вакансий иода $[V]_i^-$. При этом в кристалле возникают комплексы типа



Изменение концентрации центров люминесценции в результате ионной имплантации образцов RbAg_4I_5 , по-видимому, свидетельствует в пользу того, что часть этих комплексов как раз и может являться центрами, ответственными за люминесценцию низкотемпературной γ -фазы кристалла RbAg_4I_5 .

Л и т е р а т у р а

- [1] *Boyce J. B., Huberman B. A.* Phys. Lett. C, 1979, vol. 51, N 4, p. 189—265.
- [2] *Bauer R. S., Huberman B. A.* Phys. Rev. B, 1976, vol. 13, N 8, p. 3344—3349.
- [3] *Афанасьев М. М., Гоффман В. Г., Компан М. Е.* ЖЭТФ, 1983, т. 84, № 4, с. 1310—1318.
- [4] *Бредилин С. И., Ковалева И. И., Личкова И. В.* ФТТ, 1986, т. 28, № 9, с. 2813—2818.
- [5] *Загороднев В. Н., Корнеев Ю. В., Личкова И. В.* Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1981, т. 17, № 9, с. 1699—1701.
- [6] *Гоффман В. Г., Укше Е. А.* Электрохимия, 1981, т. 17, № 9, с. 1402—1404.
- [7] *Андреев В. Н., Гоффман В. Г.* ФТТ, 1983, т. 25, № 11, с. 3480—3482.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
24 ноября 1986 г.
В окончательной редакции
11 февраля 1988 г.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ЦЕПОЧЕЧНЫХ МОЛЕКУЛ

Л. А. Фишбейн

1. Вопрос о пространственном упорядочении любой молекулярной структуры является одним из важнейших при исследовании ее физических свойств. Чаще всего данные об упорядочении берутся из эксперимента и являются исходным пунктом теоретического анализа. С другой стороны, в ряде теоретических работ [1-5] на основании различных молекулярно-статистических подходов численным образом были рассчитаны пространственные зависимости упорядочения некоторых модельных систем. В статье на основании модифицированного выражения для свободной энергии, предложенного в [1], ищется аналитический вид пространственной зависимости параметра порядка S_i^n , i -сегмента углеводородной цепочки длиной n , образующей бислойную структуру.

2. Запишем выражение для свободной энергии F , добавляя член $-P \sum_{i=1}^n S_i^n$, соответствующий межбислойному взаимодействию молекул. Тогда

$$F = (A/2 - (B/3)Q + (C/4)Q^2)Q^2 - \omega QS_1^n - \omega \sum_{i=1}^{n-1} S_i^n S_{i+1}^n + (W/2) \sum_{i=1}^n (S_i^n)^2 - P \sum_{i=1}^n S_i^n, \quad (1)$$

где Q — параметр порядка, описывающий упорядочение «жесткой» головной группы; $\frac{W}{2} \sum_{i=1}^n (S_i^n)^2$ — часть свободной энергии, аддитивная по вкладам отдельных сегментов; $\omega, \Omega, W, a > 0$; $A = a(T - \bar{T}^*)$; T — температура; \bar{T}^* — нижняя грань области существования ненулевого Q для системы, состоящей только из головных групп молекул. Остальные обозначения общеприняты. Введем два параметра «гибкости»: внутрицепочечный $L = W/\omega$ и в месте присоединения цепочки к головной группе $L_0 = W/\Omega$. Чем больше параметр L (L_0), тем меньше ω (Ω) при постоянном W , т. е.

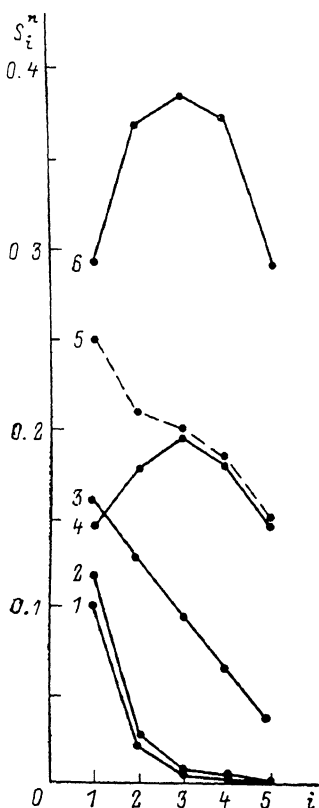


Рис. 1. Пространственная зависимость параметра порядка S_i^n для случая $P=0$ (кривые 1, 2, 3) и $L_0 = \infty$ (кривые 4, 6).

$A/W=0.1, B/W=1.5, C/W=1.8$. 1 — $L=4, L_0=8$; 2 — $L=4, L_0=7$; 3 — $L=2, L_0=8$; 4 — $L=4, P/W=0.1$; 5 — $L=4, L_0=8, P/W=0.1$; 6 — $L=4, P/W=0.2$. Кривая 5 есть приблизительно сумма кривых 1 и 4.

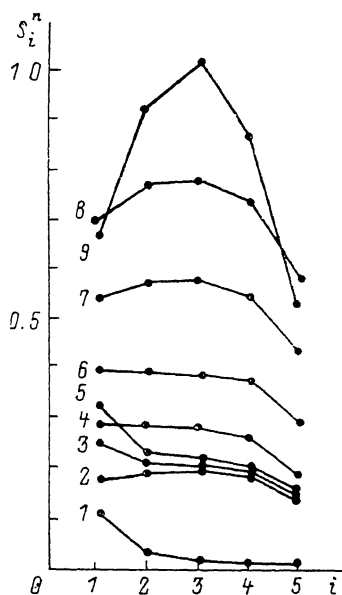


Рис. 2. Пространственная зависимость параметра порядка S_i^n для разных значений L, L_0 и $P' = P/W$.

1 — $L=4, L_0=8, P'=0$; 2 — $L=4, L_0=20, P'=0.1$; 3 — $L=4, L_0=8, P'=0.1$; 4 — $L=3, L_0=8, P'=0.1$; 5 — $L=4, L_0=5, P'=0.1$; 6 — $L=4, L_0=8, P'=0.2$; 7 — $L=4, L_0=8, P'=0.3$; 8 — $L=4, L_0=8, P'=0.4$; 9 — $L=2, L_0=8, P'=0.1$.

слабее связь между сегментами в цепочке (связь цепочки с головной группой). Минимизируя выражение (1) по Q и всем $\{S_i^n\}$, получаем

$$A'Q - BQ^2 + CQ^3 - \frac{PL}{L_0K_n} \sum_{j=0}^{n-1} K_j = 0, \quad A' = A - \frac{WLK_{n-1}}{L_0^2K_n}, \quad (2)$$

$$S_i^n = \frac{LK_{n-i}}{L_0K_n} Q + \frac{PL}{WK_n} f_i^n, \quad (3)$$

$$S_i^n - S_{i+1}^n = \frac{LQ}{L_0K_n} (K_{n-i} - K_{n-i-1}) + \frac{P}{W} \left\{ \begin{array}{l} \sum_{j=i}^{n-i-1} K_j, \quad i \leq n/2, \\ - \sum_{j=n-i} K_j, \quad i \geq n/2, \end{array} \right. \quad (4)$$

$$(S_{i+1}^n - S_{i+2}^n) - (S_i^n - S_{i+1}^n) = - \frac{L(L-2)}{L_0K_n} K_{n-i-1} \left(Q - (P/W) L \frac{K_i + K_{n-i-1}}{(L-2)K_{n-i-1}} \right), \quad (5)$$

где $L \geq 2 (S_i^n \geq 0)$, $K_i = LK_{i-1} - K_{i-3} \geq 0 (K_0 = 1, K_1 = L)$, $f_i^n = f_{n-i+1}^n = K_{n-i} \sum_{j=0}^{n-1} K_j - K_n \sum_{j=0}^{n-i-1} K_j$.

Рассмотрим случай бесконечно слабого межбислойного взаимодействия, т. е. $P=0$. Тогда получаем

$$S_i^n = \frac{LK_{n-i}}{L_0 K_n} Q, \quad S_i^n - S_{i+1}^n > 0, \quad S_{i+1}^n - S_{i+2}^n - (S_i^n - S_{i+1}^n) \leq 0,$$

причем равенство достигается для случая наибольшей «жесткости» цепочки при $L=2$. Таким образом, S_i^n есть монотонно убывающая выпуклая вниз функция номера сегмента i (рис. 1). Рассмотрим случай бесконечно слабой связи цепочки с головной группой, т. е. $L_0 = \infty (\Omega=0)$. Тогда получаем $S_i^n = \frac{PL}{WK_n} f_i^n$ и S_i^n есть колоколообразная, выпуклая вверх функция номера сегмента i , имеющая максимум в центре цепочки рис. 1. В первом случае $\{S_i^n\}$ уменьшаются с увеличением L_0 , во втором — с уменьшением P . Анализируя уравнения (2)—(5) для случая произвольных P и L_0 , отметим, что при $i \geq \frac{n}{2}$, $S_i^n - S_{i+1}^n \geq 0$. Очевидно, также, что при P и $L_0 \ll 1$ $S_i^n \approx \frac{LK_{n-i}}{L_0 K_n} Q$, а при P и $L_0 \gg 1$ $S_i^n \approx \frac{PL}{WK_n} f_i^n$. Из анализа (2)—(5) следует, что $\frac{dS}{dL} < 0$ и $S_i^{n+1} - S_i^n > 0$. Последнее соответствует результатам работ [6, 7].

3. На рис. 2 приведены пространственные зависимости параметра порядка пятисегментной цепочки, построенные для разных значений L, L_0, P' . Рассмотрим кривые 1, 3, 6, 7, 8, соответствующие параметрам $L=4, L_0=8$ и $P'=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$. Как следует из рис. 2 при увеличении P' , вид зависимости S_i^n меняется от монотонно убывающей и выпуклой вниз при $P'=0$ (кривая 1), монотонно убывающей и выпуклой вниз для участков, примыкающих к головной группе и выпуклой вверх на концевых участках для $P'=0.1$ (кривая 3), монотонно убывающей и выпуклой вверх для $P'=0.2$ (кривая 6) до монотонно возрастающей для начальных и монотонно убывающей для конечных и выпуклой вверх для любых i зависимости при $P'=0.3, 0.4$ (кривые 7, 8). При дальнейшем увеличении P' максимум смещается в сторону $i=3$ и уже не превышает этого значения i . Таким образом, с ростом P' в соответствии с общим анализом уравнений (2)—(5) увеличивается значение параметра порядка каждого сегмента цепочки и меняется вид зависимости S_i^n (от $S_i^n \approx \frac{LK_{n-i}}{L_0 K_n} Q$ для малых P' до $S_i^n \approx \frac{PL}{WK_n} f_i^n$ для больших P'). Сравнение кривых 2, 3, 5, соответствующих значениям параметров $L=4, P'=0.1, L_0=20, 8, 5$, показывает уменьшение величины параметра порядка каждого сегмента цепочки с ростом L_0 и стремление зависимости S_i^n к виду $\frac{PL}{WK_n} f_i^n$. Это соответствует определению L_0 , так как при его увеличении уменьшается связь цепочки с головной группой. Кривые 3, 4, 9 соответствуют значениям $L_0=8, P'=0.1, L=4, 3, 2$. Очевидно, что с ростом параметра внутрицепочечной гибкости $\{S_i^n\}$ уменьшаются, а зависимость параметра порядка стремится к виду $\frac{PL}{WK_n} Q$.

Пространственное распределение параметра порядка для цепочечных молекул, образующих монослойные или бислойные структуры, были исследованы в ряде теоретических [1-5] и экспериментальных работ [6-10]. Зависимость S_i^n от латерального давления для монослойной структуры была численным образом рассчитана Марцельи в приближении среднего поля (рис. 3). Отметим аналогию этой зависимости с результатами, полученными в данной работе (кривые 1, 3, 6, рис. 2). На рис. 3 приведены также экспериментальные зависимости параметра порядка, полученные для различных цепочечных структур. Кривые 3 и 4 получены методом

ЭПР при помощи различных спиновых меток для водной дисперсии яичного лецитина и холестерина (2 : 1) [1]. Кривая 6 описывает зависимость S_i^n для мембран полярных липидов, обогащенных пальмитиновой и монофлюоропальмитиновой кислотами, полученную при помощи ЯМР- F^{19} . Кривая 2 есть пространственная зависимость параметра порядка дейтерированной стеариновой кислоты, образующей ламеллярную структуру. Все приведенные выше типы зависимостей качественно верно описываются кривыми рис. 2. Возмущения, имеющие место при внесении ЭПР метки в исследуемую структуру, как следует из рис. 2 и 3, можно описать изменением параметров L_0 , L , P' , т. е. гибкости системы.

Таким образом, в рамках указанных выше приближений вид пространственной зависимости параметра порядка цепочечной молекулы опреде-

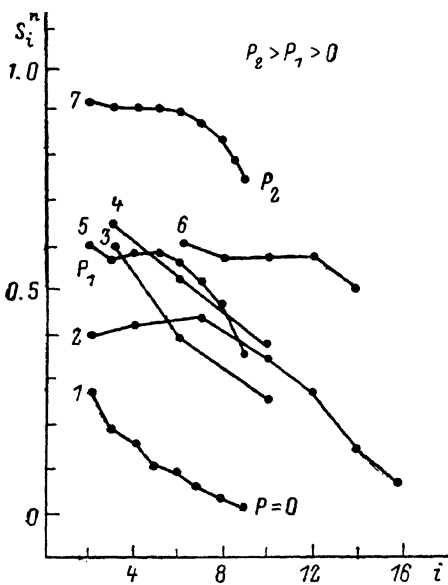


Рис. 3. Экспериментальные зависимости параметра порядка.

1, 5, 7 — теоретический расчет Марцельи [2], 3, 5 — ЭПР [1], 4 — 2H — ЯМР [1], 6 — ^{19}F — ЯМР [10].

ляется в основном конкуренцией воздействия на цепочку головной группы и латерального давления (для монослоя) или взаимодействия с соседним слоем (для бислоя). В то же время необходимо отметить, что в данном расчете не учтены такие важные факторы, как наличие двойных связей и неэквивалентность цепочек, ограничение на конформационную подвижность составляющих их углеводородных сегментов и т. д.

Л и т е р а т у р а

- [1] Kühnel A., Schiele K., Trimper S. Ann. Phys., 1981, vol. 31, N 415, p. 334—342.
- [2] Marčelja S. Bioch. Bioph. Acta, 1974, N 367, p. 165—176.
- [3] Marčelja S. Bioch. Bioph. Acta, 1976, N 455, p. 1—7.
- [4] Meyer B. Jackson. Biochem., 1976, vol. 15, N 12, p. 2555—2556.
- [5] Seeling A. Seeling J. Biochem., 1977, vol. 16, N 1, p. 49—50.
- [6] Богуславский Л. И. Биоэлектрические явления и граница раздела фаз. М.: Наука, 1978. 360 с.
- [7] Исков В. Г., Берестовский Г. Н. Динамическая структура липидного бислоя. М.: Наука, 1981. 293 с.
- [8] Tang W. W. S., Burnell E. E., Higgs T. P. J. Phys. Chem., 1985, vol. 89, N 21, p. 4535—4540.
- [9] Chen D. M., Eujiwara E. Y., Reeves L. W. Can. J. Chem., 1977, vol. 55, N 12, p. 2404—2410.
- [10] Macdonald P. M., Sykes B. D., McElhanev R. N. Can. J. Biochem. cell. biol., 1984, vol. 62, N 11, p. 1134—1150.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
23 июля 1987 г.
В окончательной редакции
11 февраля 1988 г.