

ВЛИЯНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ НА ФАЗОВУЮ ДИАГРАММУ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Е. И. Кац

*Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 11 февраля 2018 г.

Предложена теоретическая модель, описывающая экспериментально наблюдаемую фазовую диаграмму коллоидных дисперсий из дискообразных полидисперсных частиц. В рамках феноменологической теории фазовых переходов показано, что если дискообразные частицы имеют сравнимую по величине полидисперсность по толщине и диаметру дисков, то по мере увеличения объемной доли ϕ частиц следует ожидать следующую последовательность фазовых переходов: изотропная жидкость (I)–нематический жидкий кристалл (N), в котором директор \mathbf{n} задает преимущественную ориентацию нормалей к дискам и дискотическую (также называемую колончатой (columnar)) фазу (C), в которой дискообразные молекулы агрегируются в жидкие колонны и последние образуют гексагональный двумерный кристалл из жидких столбиков (колон). Однако в случае, когда частицы, образующие коллоидную дисперсию, не имеют никакой полидисперсности по толщине (но сохраняется полидисперсность по диаметру частиц) имеет место другая последовательность фазовых переходов, в которой колончатая фаза замещается на смектический жидкий кристалл (S), т. е. дискообразные частицы формируют систему эквидистантных жидких слоев. В работе предложены и обсуждаются механизмы такого поведения и следующие из рассмотрения новые предсказания.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 85-летию Л. П. Питаевского

DOI: 10.1134/S0044451018110159

1. ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Для меня (как и для любого автора) получить приглашение представить работу в специальный выпуск журнала, посвященный 85-летию Льва Петровича Питаевского, является одновременно почетной и приятной задачей. Научные интересы Л. П. Питаевского настолько обширны (с учетом его роли в издании и переиздании курса теоретической физики Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица, правильнее сказать — всеобъемлющи), что практически любые научные сюжеты допустимы в таком специальном выпуске журнала. В данной работе с учетом такой свободы выбора темы будет предложена теоретическая интерпретация экспериментальных наблюдений [1] фазовой диаграммы коллоидных дисперсий, построенных из полидисперсных дискообразных частиц.

Прежде всего необходимо сказать, почему вообще интересны коллоидные дисперсии и дискообразные коллоидные частицы. Дело в том, что именно

такую форму имеют частицы, образующие многие индустриально важные суспензии, такие как глиноземы, асфальтены или жидкокристаллические элементы солнечных батарей. Имеется также обширная литература (см., например, обзоры, монографии, и цитированную в них литературу [2–5]), описывающая свойства многих интересных для фундаментальной физики суспензий из дискообразных частиц. Совсем недавно (см., [6, 7]) оказалось, что дискообразные магнитные наночастицы, диспергированные в нематическом жидком кристалле, могут приводить к ферромагнитному порядку (явление теоретически давно обсуждаемое в литературе [8,9], но ранее никогда не реализованное экспериментально). Дискообразные частицы встречаются также в биологически важных дисперсиях. Таковы, например, липидные нанодиски, удерживаемые соответствующим белком, которые типичны для болезни Альцгеймера, или красные кровяные тельца.

Поскольку мотивация данной работы — это объяснение экспериментальных наблюдений, естественно начать с описания этих наблюдений. В экспери-

менте [1] проводилось оптическое и рентгеновское изучение структуры коллоидных суспензий, образуемых при диспергировании в воде дискообразных частиц α -фосфата циркония. Метод приготовления частиц позволяет получать их либо полидисперсными как по толщине l , так и по диаметру D (со стандартным отклонением σ обоих размеров в пределах 0.32), либо практически монодисперсными по толщине l (в работе [1], $l = 2.68$ нм) и полидисперсными по диаметру (в работе [1], $D = 2295$ нм, $\sigma_D \approx 0.3$). Фазовые превращения в таких системах происходят при изменении концентрации (объемной доли ϕ) коллоидных частиц. При увеличении ϕ в дисперсии остается все меньше свободного объема и, следовательно, частицы обязаны переходить в менее подвижные и более упорядоченные, чем жидкость или газ, состояния.

В работе [1] (так же, как в предшествующих, см., например, [10–12]) было установлено, что в тех случаях, когда дискообразные коллоидные частицы, формирующие суспензию, были полидисперсны и по радиусу, и по толщине, то типичная последовательность фазовых переходов при увеличении объемной доли частиц ϕ такова:

- Изотропная жидкость I при малой объемной доле коллоидных частиц $\phi < \phi_{c1}$.
- Сосуществование нематического жидкого кристалла N и изотропной жидкости: $N + I$ при $\phi_{c1} \leq \phi \leq \phi_{c2}$. Нематический жидкий кристалл характеризуется отрицательной величиной модуля, $s < 0$, квадрупольного параметра порядка $Q_{ik} = s(n_i n_k - (1/3)\delta_{ik})$, где \mathbf{n} — директор, определяемый преимущественной ориентацией нормалей к дискообразным коллоидным частицам.
- При еще больших значениях объемной доли, $\phi_{c2} \leq \phi \leq \phi_{c3}$, стабильна нематическая фаза N , за которой следует область сосуществования нематика и колончатого жидкого кристалла, $N + C$.
- Наконец при $\phi \geq \phi_{c3}$ стабильна фаза C .

Конкретные значения критических значений объемной доли коллоидных частиц зависят от энергии межчастичного взаимодействия. Для достаточно разбавленных суспензий критические доли определяются вторым вириальным коэффициентом, который для твердых стержней равен $\beta_2^{rods} \approx \pi l^2 D/4$, а для твердых дисков в пределе $D \gg l$ вообще не зависит от толщины дисков:

$$\beta_2^{disk} = \pi^2 D^3 / 16.$$

Общая тенденция такова, что чем более дальнедействующим является потенциал взаимодействия, тем меньше эти критические значения. Для монодисперсных твердых дисков (взаимодействие определяется геометрическим исключенным объемом, см., [13,14]) $\phi_{c1} \propto l/D$ (отметим, что для твердых стержней критическая объемная доля пропорциональна D/l).

Сам факт наличия областей стабильности с сосуществующими фазами указывает на то, что фазовые переходы являются фазовыми переходами первого рода. Еще одно важное для дальнейшего обстоятельство заключается в том, что имеется максимально возможное значение объемной доли ϕ_{max} . Это отличает рассматриваемые в настоящей работе атермальные переходы от обычных термодинамических фазовых переходов, где такого рода ограничений температуры перехода нет. Например, для монодисперсных твердых дисков это максимальное значение (впервые найденное в XVII веке Кеплером, а строгое математическое доказательство этого утверждения было представлено только в конце XX века) в трехмерном пространстве равно

$$\phi_{max} = \left(\pi / \sqrt{18} \right) \approx 0.7405,$$

а если допустима только упаковка в плоскости (двумерное пространство) это критическое значение

$$\phi_{max} = \left(\pi / \sqrt{12} \right) \approx 0.9069.$$

Для полидисперсных частиц ϕ_{max} немонотонным образом зависит от полидисперсности σ (см., например, [15]). При небольшой полидисперсности, $\sigma \leq 1/3$, ϕ_{max} убывает с ростом σ , а при $\sigma \geq 1/3$ величина ϕ_{max} растет с увеличением полидисперсности. Качественное объяснение такого поведения довольно прозрачно: при малой полидисперсности в суспензии остается слишком мало свободного объема для частиц большего размера (и потому порог для плотной упаковки понижается), в то время как при достаточно большой полидисперсности остающиеся между большими частицами свободные места уже достаточны для помещения в них частиц малого размера.

В отличие от этих исследований в работе [1] были также изучены коллоидные дисперсии, состоящие из монодисперсных по толщине дискообразных частиц (в то время как для диаметров частиц распределение их размеров оставалось в прежних пределах). Оказалось, что в этих условиях область ста-

бильности фазы C вообще исчезает, и при увеличении объемной доли коллоидных частиц возникает следующий каскад фазовых переходов первого рода:

$$I - (N + I) - N - (N + S) - S,$$

где S обозначает смектический жидкий кристалл (эквидистантную систему жидких слоев).

Конкретной целью и результатом настоящей работы является теоретическое объяснение такой зависимости фазового поведения от полидисперсности частиц. Имеется также и более общая мотивация настоящей работы — популяризация идеи, что в коллоидных дисперсиях существует дополнительный параметр, управляющий фазовым поведением и свойствами системы (и отсутствующий в молекулярных или атомных жидкостях) — полидисперсность σ составляющих дисперсию частиц.

В разд. 2 в духе теории фазовых переходов Ландау [16] будет предложена феноменологическая модель для свободной энергии полидисперсной коллоидной жидкости. В разд. 3 в рамках этой модели проанализированы возможные последовательности фазовых переходов. Результаты работы суммированы в заключительном разд. 4, где также обсуждаются дальнейшие перспективы и возможные обобщения теоретической модели.

2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Жидкими кристаллами называются системы с нарушенной ориентационной симметрией (характеризуемой одной из подгрупп полной вращательной группы симметрии $O(3)$), но которые не являются трехмерными кристаллами. Простейший и самый распространенный тип жидких кристаллов называется нематиком (N). Одноосная симметрия N -фазы $D_{\infty h} \times T(3)$, задается единичным вектором (директором) \mathbf{n} ($T(3)$ означает полную трехмерную трансляционную симметрию). При понижении температуры N -фаза обычно превращается в смектический жидкий кристалл, в котором кроме ориентационной симметрии нарушена также и одномерная трансляционная симметрия. Вследствие этого смектики представляют собой систему эквидистантных слоев. Если слои смектического жидкого кристалла изотропны (симметрия $D_{\infty h}$ с осью бесконечного порядка в направлении нормали к слоям), то такой смектик называется смектиком A [13, 14].

В молекулярных жидкостях из анизотропных молекул (в которых разумеется отсутствует полидисперсность) при понижении температуры (или

увеличении плотности частиц) возможны фазовые переходы и в другие подгруппы $O(3)$, соответствующие, например, двухосным нематикам D_{2h} или все еще иллюзорным нематическим фазам с осью симметрии четвертого или шестого порядка, D_{4h} или D_{6h} (см., например, [13, 14, 17, 18]). Поскольку мы интересуемся коллоидными суспензиями, в дальнейшем будут рассмотрены только атермальные переходы, когда параметром, контролирующим поведение системы, является объемная доля коллоидных частиц.

Фазовый переход $I-N$ качественно слабо чувствителен к полидисперсности частиц (см., например, публикацию [2]). За счет полидисперсности частиц расширяется область сосуществования фаз, но не появляются новые стабильные состояния (см., [19, 20]). Поведение определяется просто средними размерами частиц, их концентрацией и чисто геометрическими факторами (в пределе не слишком плотных дисперсий — вторым вириальным коэффициентом, который для сильно анизотропных частиц ($\langle D \rangle \gg \langle l \rangle$) имеет вид $\beta_2^{disk} = \pi^2 D^3 / 16$, что ведет, как уже было отмечено выше, к предсказанию перехода $I-N$ при $\phi_{c1} \propto \langle l \rangle / \langle D \rangle$). Такая простая формула для второго вириального коэффициента (отсутствие зависимости от толщины дисков) имеет место только в изотропной фазе. В нематической, а также в частично трансляционно упорядоченных жидких кристаллах S и C , конечная толщина дисков (и полидисперсность по толщине) оказываются весьма существенными факторами. Легко увидеть, например, что в идеально ориентационно-упорядоченных бесконечно тонких дисках исключенный объем вообще равен нулю и поэтому нет никакого энтропийного стимула для образования фаз S и C . В этом не физическом и мало интересном пределе, единственным возможным остается переход $I-N$.

В дальнейшем в настоящей работе мы рассмотрим только фазовые переходы частичной кристаллизации из уже образованного при увеличении объемной доли частиц нематического жидкого кристалла. Основы теории фазовых переходов второго рода были заложены в тридцатые годы двадцатого века Л. Д. Ландау. Центральным понятием в теории Ландау является параметр порядка [16], который 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.

Естественным выбором для параметра порядка, описывающего частичную кристаллизацию нематического жидкого кристалла, является коротковолновая модуляция плотности (с основным периодом порядка $2\pi/\langle\xi\rangle$, где $\langle\xi\rangle$ среднее расстояние между частицами):

$$\Psi = \delta\rho/\langle\rho\rangle. \quad (1)$$

Здесь $\delta\rho$ это именно модуляция плотности, и она не содержит нулевой (длинноволновой) гармоники, а среднее значение плотности $\langle\rho\rangle$ введено для нормировки параметра порядка Ψ . Если среднее значение $\langle\Psi\rangle \neq 0$, то возникает структура с нарушением трансляционной инвариантности нематической жидкости.

Если $\langle\Psi\rangle \ll 1$, то в духе теории Ландау возможно разложение в ряд по $\langle\Psi\rangle$ свободной энергии. Такая теория кристаллизации была впервые предложена самим Ландау [16] и впоследствии была обобщена для учета флуктуаций [21], а также возможной анизотропии и динамических явлений [22, 23]. Для коллоидных дисперсий вообще говоря нет никаких оснований считать, что $\langle\Psi\rangle \ll 1$. Скорее наоборот, наблюдаемая экспериментально довольно широкая область сосуществования фаз, свидетельствует о том, что $\langle\Psi\rangle \approx 1$. В этом случае флуктуации параметра порядка несущественны (что довольно естественно, имея в виду большой по атомным масштабам размер коллоидных частиц). В этой ситуации свободная энергия, предложенная Ландау [16], должна рассматриваться как феноменологическое выражение, а не как регулярное разложение по $\langle\Psi\rangle$. Тем не менее анализ возможных экстремумов такого феноменологического функционала может быть полезен для качественного описания фазовой диаграммы.

В изотропной жидкости свободную энергию такой минимальной модели с коротковолновым параметром порядка Ψ удобно записывать в фурье-представлении (см. [21–23]):

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} a |\Psi(\mathbf{q})|^2 - \frac{1}{6} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \mu \Psi(\mathbf{q}_1) \Psi(\mathbf{q}_2) \Psi(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) + \frac{1}{24} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \lambda \Psi(\mathbf{q}_1) \Psi(\mathbf{q}_2) \Psi(\mathbf{q}_3) \times \Psi(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3), \quad (2)$$

где коэффициент $a = \tau + b(q - q_0)^2$, а τ , как обычно в теории Ландау, имеет вид $\tau = \alpha(\phi - \phi^*)$ (α , b , q_0 — константы, а ϕ^* — точка абсолютной неустойчивости жидкой фазы, спинодаль). Коэффициенты

μ и λ , в принципе, могут зависеть от углов между волновыми векторами \mathbf{q}_i . Также и зависимость a от q может иметь более сложный вид. Тем не менее для качественного анализа возможных последовательностей фазовых переходов с частичной кристаллизацией мы возьмем за основу именно эту минимальную модель. Некоторым основанием для такого выбора может служить тот факт, что в большинстве жидкостей и жидких кристаллов высота первого пика в структурном факторе больше (иногда значительно больше), чем высоты всех остальных пиков (см., например, [24] и цитированную там обширную литературу по так называемым френкелевским жидкостям). А именно это доминирование первого пика и является главным критерием применимости теории слабой кристаллизации Ландау [21–23], в которой свободная энергия в форме (2) может быть регулярным образом выведена.

3. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ЧАСТИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ НЕМАТИЧЕСКОЙ ДИСПЕРСИИ

Свободная энергия (2) относится к описанию кристаллизации изотропной суспензии. Поскольку нас в этой работе интересует нематическая суспензия, энергия (2) должна быть дополнена анизотропными слагаемыми. Руководствуясь (как и выше при написании формулы (2)) принципом минимальности используемой модели (т. е. включением в рассмотрение минимально возможного числа неизвестных феноменологических параметров), можно предложить два типа таких анизотропных вкладов в энергию:

$$F_{int}^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \gamma_1 (\mathbf{n} \nabla \Psi(\mathbf{q}))^2, \quad (3)$$

$$F_{int}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \gamma_2 \hat{Q}(q_\alpha q_\beta \dots \Psi)^2. \quad (4)$$

Первое слагаемое с коэффициентом γ_1 описывает энергетический выигрыш (или проигрыш) от одномерной кристаллизации в направлении, параллельном или перпендикулярном нематическому директору \mathbf{n} . Второе слагаемое описывает возможность двумерной кристаллизации в плоскости, перпендикулярной нематическому директору. При такой кристаллизации нарушается и ориентационная симметрия в плоскости, перпендикулярной директору. Например, если это нарушение описывается симметричным бесследовым тензором второго ранга (двухосный нематический порядок D_{2h})

$$Q_{\alpha\beta} = \eta(m_\alpha m_\beta - l_\alpha l_\beta), \quad (5)$$

где η задает абсолютную величину ориентационной упорядоченности, а единичные векторы \mathbf{m} и \mathbf{l} вместе с нематическим директором \mathbf{n} образуют правый репер системы координат. В случае, когда ориентационный порядок в плоскости перпендикулярной \mathbf{n} имеет гексагональную симметрию D_{6h} , выражение (4) сводится к следующей форме:

$$F_{int}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \gamma_2 Q_{\alpha\beta\gamma\delta\nu\mu} (q_\alpha q_\beta q_\gamma q_\delta q_\nu q_\mu \Psi)^2. \quad (6)$$

Симметрия и неприводимость (т.е. обращение в нуль при свертке по любой паре индексов) этого тензора шестого ранга оставляет только две независимые компоненты (см., например, [18]), которые могут быть объединены в двухкомпонентный комплексный параметр порядка Φ :

$$\Phi = |\Phi| \exp(i\varphi), \quad (7)$$

характеризуемый модулем $|\Phi|$ и фазой φ . В этих переменных энергия (6) имеет вид

$$F_{int}^{(2)} = \frac{1}{2} \text{Re} \sum_{\mathbf{q}} \gamma_2 \Phi [(q_x - iq_y)^3 \Psi]^2. \quad (8)$$

Очевидно, что если доминирует первое слагаемое (3) и коэффициент γ_1 положительный, то в главном приближении изначально изотропная система при повышении объемной доли частиц хотела бы перейти в колончатую фазу C . Какую именно (в смысле нарушения двумерной трансляционной симметрии в плоскости, перпендикулярной директору) зависит уже от второго (субдоминантного) слагаемого (4). Более того, если коэффициент γ_2 положительный, то вообще нет никакого энергетического стимула к двумерной кристаллизации. Остаются, однако, энтропийные (фактически комбинаторные, см. [23]) стимулы.

Для определения возможных при этом фазовых переходов частичной кристаллизации необходимо сравнить свободные энергии различных структур. При $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ найденный в работе [23] каскад фазовых переходов таков:

$$I - BCC_1 - C - S$$

(BCC_1 обозначает кубическую ОЦК-структуру). Поскольку мы интересуемся только частичной кристаллизацией (одномерные или двумерные структуры), BCC_1 -фаза нас не интересует (к тому же критические концентрации области стабильности этой

фазы практически не чувствительны к анизотропным слагаемым (3), (4)). Что касается двух оставшихся переходов, то соответствующие критические объемные доли есть

$$\phi_{N-C} = -\frac{4}{45} \frac{\mu^2}{\lambda}, \quad (9)$$

$$\phi_{N-S} = -\frac{1}{5} \left(7 + 3\sqrt{6}\right) \frac{\mu^2}{\lambda}. \quad (10)$$

Для нашего случая (частичной кристаллизации нематической коллоидной дисперсии из дискообразных частиц) необходимо включить в рассмотрение анизотропные слагаемые (3) и (4). Легко увидеть, что при $\gamma_1 < 0$ все сводится к замене в энергии смектической фазы параметра τ на $\tau - 2|\gamma_1|$. Таким образом, после громоздких, но концептуально простых вычислений, следуя [22], мы находим для энергии смектической фазы

$$\Omega_S = -\frac{(\tau - 2|\gamma_1|)^2}{\lambda}. \quad (11)$$

В свою очередь, анизотропное слагаемое (4) для $\gamma_2 > 0$ меняет только энергию колончатой структуры C . Как и в предыдущем случае, все сводится просто к замене τ на $\tau - \gamma_2$ для энергии фазы C . А именно

$$\Omega_C = (\tau - \gamma_2) A + \lambda \frac{A^2}{2} - f, \quad (12)$$

где использованы обозначения

$$f = -\frac{\lambda A^2}{12} - 2|\mu| \left(\frac{A}{3}\right)^{3/2}, \quad (13)$$

$$\sqrt{A} = \frac{\sqrt{3}|\mu|}{5\lambda} \left[1 + \left(1 - \frac{10(\tau - \lambda_2)}{\mu^2}\right)^{1/2} \right]. \quad (14)$$

К сожалению, провести полный анализ фазовой диаграммы при $\gamma_1 \neq 0$ и $\gamma_2 \neq 0$ возможно только численно. Дело в том, что при не очень больших (и отрицательных) значениях γ_1 , возможны минимумы свободной энергии с частичной кристаллизацией в плоскости, перпендикулярной директору. Такие структуры могут обладать двухосным ориентационным порядком и, соответственно, ромбоэдрическим позиционным порядком. В этих условиях имеются две независимые амплитуды коротковолновой модуляции плотности (трансляционного параметра порядка), например, $a_2 = a_3 = a$ и a_1 . Соответственно в свободной энергии (12) функция f (13) заменяется на

$$f_R = -\lambda \frac{(A - a_1^2)^2 + 2a_1^4}{8} - |\mu| a_1 (A - a_1)^2 + \frac{\gamma_1 (9a_1^2 - A)}{4}, \quad (15)$$

где $A = 2a^2 + a_1^2$. Минимизируя свободную энергию (12) (с заменой f на f_R (15)), мы находим, что при $\gamma_1 < 0$ и

$$|\gamma_1| > |\gamma_1^{cr}| \approx 0.3\mu^2/\lambda \quad (16)$$

все промежуточные между N и S минимумы свободной энергии исчезают и имеет место один прямой фазовый переход (в теории Ландау — непрерывный) нематик–смектик A .

Описанное выше поведение качественно согласуется с наблюдениями работы [1]. Действительно, совершенно ясно, что полидисперсность по толщине дискообразных частиц (σ_l) уменьшает анизотропное взаимодействие (3), т. е. значение коэффициента $|\gamma_1|$ (в пределе очень большой полидисперсности анизотропия формы частиц вообще исчезает и потому следовало бы ожидать, что $\gamma_1 \rightarrow 0$). Поэтому наблюдаемая в работе [1] зависимость фазовой диаграммы от полидисперсности в рамках теории Ландау может быть интерпретирована как уменьшение коэффициента $|\gamma_1|$ с ростом σ_l . Замещение колончатой фазы на смектическую имеет место, когда полидисперсность дисков меньше некоторого критического значения σ_l^{cr} :

$$\sigma_l < \sigma_l^{cr} \approx 1 - \frac{0.3\mu^2}{\lambda\gamma_1^m}, \quad (17)$$

где γ_1^m — значение коэффициента анизотропии в монодисперсной по толщине частиц коллоидной системе.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основное концептуальное утверждение настоящей работы заключается в том, что в коллоидных системах полидисперсность частиц (наряду с их концентрацией) играет роль важного параметра, управляющего фазовым поведением. В качестве иллюстрации этого утверждения в данной работе предложена теоретическая модель, описывающая экспериментально наблюдаемую фазовую диаграмму коллоидных дисперсий из дискообразных полидисперсных частиц. В рамках феноменологической теории Ландау показано, что если дискообразные частицы имеют сравнимую по величине полидисперсность по толщине и диаметру дисков, то по мере увеличения объемной доли частиц возникает каскад фазовых переходов с колончатой фазой, в которой дискообразные молекулы агрегируются в жидкие колонны, а последние образуют двумерный кристалл из жидких столбиков (колон). В случае, когда частицы, образующие коллоидную дисперсию,

не имеют никакой полидисперсности по толщине (но сохраняется полидисперсность по диаметру частиц), имеет место другая последовательность фазовых переходов, в которой колончатая фаза замещается на смектический жидкий кристалл, т. е. дискообразные частицы формируют систему эквидистантных жидких слоев. Нет сомнений, что такого рода механизмы влияния полидисперсности на структуру возможных равновесных фаз не являются каким-то экзотическим свойством изученной в работе [1] коллоидной системы. Сходные явления должны также наблюдаться и во многих других реально существующих коллоидных дисперсиях (в том числе и в магнитных или ферроэлектрических). Более того от полидисперсности частиц зависит не только набор возможных равновесных структур коллоидных суспензий. Полидисперсность частиц еще более существенна для реологии и других динамических характеристик коллоидных систем.

Дальнейшее теоретическое и экспериментальное изучение этого круга вопросов принципиально важно не только для физики жидкокристаллических коллоидных суспензий, но и в других областях физики конденсированного состояния (таких как сверхпроводимость, магнитные и полярные структуры), в которых используются гранулированные системы или растворы. Для реализации любых практических приложений коллоидных дисперсий также необходимо понимание причин образования различных структур и их трансформации при изменении объемной доли, анизотропии и полидисперсности частиц, составляющих коллоидную дисперсию.

Я признателен Zhengdong Cheng, за обсуждения современного состояния проблемы фазовых диаграмм полидисперсных коллоидных дисперсий. Работа была начата во время пребывания автора в Университете Тохоку (г. Сендай), и я благодарен Т. Nakanishi и N. Yoshinaga за гостеприимство и полезные вопросы во время доклада на эту тему.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Sun, Hung-Jue Sue, Zh. Cheng, Yu. Martinez-Raton, and E. Velasco, *Phys. Rev. E* **80**, 041704 (2009).
2. M. Dijkstra, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **6**, 372 (2001).
3. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations*, in: *Algorithms to Applications*, Academic Press, New York (2001).

4. D. Frenkel, *Physica A* **313**, 1 (2002).
5. H. N. W. Lekkerkerker and R. Tuiner, *Colloids and the Depletion Interaction*, Springer, Berlin (2011).
6. A. Mertelj, D. Lisjak, M. Drofenik, and M. Copic, *Nature* **504**, 237 (2013).
7. Q. Liu, P. J. Ackerman, T. C. Lubensky, and I. I. Smalyukh, *PNAS* **113**, 1601235 (2016).
8. F. Brochard and P. G. de Gennes, *J. Phys.* **31**, 691 (1970).
9. Е. И. Кац, В. В. Лебедев, *ЖЭТФ* **96**, 2045 (1989).
10. A. B. D. Brown, C. Ferrero, T. Narayanan, and A. R. Rennie, *Eur. Phys. J. B* **11**, 481 (1999).
11. F. M. van der Kooij, K. Kassapidon, and M. N. W. Lekkerkerker, *Nature* **406**, 868 (2000).
12. M. Bates and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **110**, 6553 (1999).
13. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1993).
14. P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, Cambridge (2000).
15. T. Odagaki and K. Okazuki, *J. Phys. Cond. Mat.* **17**, 4531 (2005).
16. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс Теоретической физики*, том 5, *Статистическая Физика*, 1-я часть, Москва, Наука (1995).
17. L. G. Fel, *Phys. Rev. E* **52**, 702 (1995).
18. Е. В. Гурович, Е. И. Кац, В. В. Лебедев, *ЖЭТФ* **100**, 855 (1991).
19. P. G. Bolhuis and H. N. W. Lekkerkerker, *Physica A* **196**, 375 (1993).
20. P. Woolston and J. S. van Duijneveldt, *J. Chem. Phys.* **142**, 184901 (2015).
21. С. А. Бразовский, *ЖЭТФ* **68**, 175 (1975).
22. Е. И. Кац, А. Р. Муратов, *ЖЭТФ* **94**, 159 (1988).
23. Е. И. Кац, В. В. Лебедев, and А. Р. Муратов, *Phys. Rep.* **228**, 1 (1993).
24. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, В. Н. Рыжов, К. Траченко, Ю. Д. Фомин, Е. Н. Циок, *УФН* **182**, 1137 (2012).