

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-20-03U

В.І. Шмотолоха, М.Ф. Головка

ВПЛИВ ПОРИСТОГО СЕРЕДОВИЩА НА ФАЗОВУ  
ПОВЕДІНКУ РОЗЧИНІВ ПОЛІПЕПТИДІВ

УДК: 538.9

PACS: 61.20.Gy, 61.43.Gt

**Вплив пористого середовища на фазову поведінку розчинів поліпептидів**

В.І. Шмотолоха, М.Ф. Головка

**Анотація.** Запропоноване в попередніх роботах авторів узагальнене рівняння ван дер Ваальса для анізотропних рідин у пористих середовищах використано для опису впливу пористих середовищ на фазову поведінку розчинів поліпептидів. Шляхом введення температурної залежності для глибини потенціальної ями і геометричних параметрів сфероциліндра відтворено основні риси фазової поведінки поліпептиду полі ( $\gamma$ -бензил-*L*-глутамату) (PBLG) в розчині диметилформаміду, включаючи існування двох нематичних фаз. Показано, що наявність пористого середовища зсуває фазову діаграму в область менших густин і нижчих температур.

**Influence of porous media on the phase behavior of polypeptide solutions**

V.I. Shmotolokha, M.F. Holovko

**Abstract.** The generalized van der Waals equation for anisotropic fluids in porous media, proposed in the previous works of the authors, is used to describe the influence of porous media on the phase behavior of polypeptide solutions. By introducing the temperature dependence for the depth of the potential well and the geometric parameters of the spherocylinder, the main features of the phase behavior of the polypeptide poly ( $\gamma$ -benzyl-*L*-glutamate) (PBLG) in a solution of dimethylformamide, including the existence of two nematic phases, is reproduced. It is shown that the presence of a porous media shifts the phase diagram to the region of lower densities and lower temperatures.

**Подається в** J. Mol. Liquids

**Submitted to** J. Mol. Liquids

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Мирослав Федорович Головка  
Володимир Ігорович Шмотолоха

Вплив пористого середовища на фазову поведінку  
розчинів поліпептидів

Роботу отримано 8 травня 2020 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії м'якої речовини

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

## 1. Вступ

Фізико-хімічні дослідження в галузі фізики полімерів довгий час були зосереджені в основному на вивченні лінійних гнучких полімерів, гнучкість яких залежить від хімічної конструкції полімеру, її хімічних функціональних груп та оточення [1, 2]. Протягом останніх десятиліть значну увагу привертають також жорсткі та напівжорсткі полімерні системи. Макромолекули таких полімерів є достатньо жорсткими або містять жорсткі функціональні групи, внаслідок чого такі полімерні системи можуть проявляти рідкокристалічні властивості [3, 4]. В результаті такі полімерні системи можуть характеризуватись широким спектром фазових переходів, чим їх властивості суттєво відрізняються від властивостей гнучких полімерів.

Вперше рідкокристалічне орієнтаційне впорядкування було спостережено в біополімерах, зокрема в стержнеподібних вірусах таких як віруси тютюнової мозаїки [5, 6]. Існує також ряд інших біологічних полімерів, в яких проявляються рідкокристалічні властивості. Серед них пептидні сполуки, молекули яких складаються з двох або більше залишків  $\alpha$ -амінокислот, з'єднаних у нерозгалужений ланцюг ковалентним пептидним зв'язком -  $C(O) - NH$ . В залежності від кількості амінокислотних залишків у ланцюгу такі полімери відносять до сімейства поліпептидів або білків. Більшість поліпептидних та білкових молекул є достатньо жорсткими стержнеподібними молекулами. Зокрема, такі протейни, як колаген, спектрин, міозин, актин і кератин мають жорстку або напівжорстку стержнеподібну структуру, що є суттєво для їх біологічних функцій [7].

У водних розчинах полімери вивчаються в основному як поліелектроліти. Тому в них поряд з формою молекул важливу роль відіграють також електростатичні взаємодії. Вивчення неіонних синтетичних спіральних поліпептидів в неполярних органічних розчинниках було започатковано роботами [8, 9], які показали важливу роль не-сферичної форми молекул в утворенні рідкокристалічної фази. Особлива увага була приділена дослідженню фазової поведінки розчину поліпептиду полі ( $\gamma$ -бензил-*L*-глутамату) (PBLG) в диметилформаміді (DMF), що характеризується значними областями стабільності нематичного порядку і цікавим фазовим співіснування двох рідкокристалічних станів з помітно різними концентраціями поліпептидів. Ключові експериментальні дані по дослідженню фазової поведінки розчинів PDLG в DMF були отримані в групі Міллера [10–14], використовуючи різні експериментальні методики, такі як протонний ядерний магнітний резонанс (NMR), поляризаційну спектроскопію,

диференціальну скануючу калориметрію (DSC) та вісказиметрію. Детально фазова поведінка розчину PBLG в DMF обговорювалась також в роботах [15, 16].

Для теоретичної інтерпретації отриманої фазової поведінки розчину PBLG в DMF в перших роботах [10, 11] використовувалась ґраткова модель Флорі [17, 18]. Однак, незважаючи на деяку якісну узгодженість між теоретичними і експериментальними даними, дискретне представлення розчину при такому ґратковому розгляді і неприродному трактуванні стержнеподібних молекул трудно робити пряме порівняння між ґратковою моделлю і реальними макромолекулами. Вперше більш реалістичну неґраткову модель для опису фазової поведінки розчину PBLG в DMF було запропоновано порівняно недавно в групі Джексона [19]. В запропонованій моделі розчин PBLG розглядається як система твердих сфероциліндрів з притяганням у вигляді анізотропної потенціальної ями. Опис цієї моделі здійснюється в рамках розробленого в цій групі раніше підходу [20], що поєднує підхід Онзагера [21] для опису достатньо довгих твердих сфероциліндрів з підходом Ван дер Ваальса для врахування притягальних взаємодій [22]. Для врахування зміни конформації макромолекули PBLG автори роботи [19] ввели температурну залежність параметрів сфероциліндра і глибини потенціальної ями з відповідними підгоночними параметрами. В результаті автори змогли досить добре відтворити експериментальну фазову діаграму. Однак для опису орієнтаційного впорядкування автори використали пробну функцію в Онзагерівській формі [21], що значно переоцінює орієнтаційне впорядкування [23].

Добре вивчена фазова діаграма розчину PBLG в DMF могла би служити доброю базовою моделлю для розуміння фазової поведінки в біополімерах. Наступним кроком мало би бути врахування біологічного оточення, яке часто розглядається як пористе середовище [24]. Це і є метою даної роботи. Теоретичний базис роботи спирається на роботи [25–27], в яких дано узагальнення рівняння Ван дер Ваальса на анізотропні плинні в пористих середовищах. При цьому на відміну від роботи [20] для опису орієнтаційного впорядкування в системі використовується відповідне інтегральне рівняння для унарної функції розподілу знайдений шляхом мінімізації функціоналу для вільної енергії системи і його чисельний розв'язок отриманий на основі узагальнення відповідної ітераційної процедури типу [28].

## 2. Теорія

Подібно як і в роботах [19, 20], розглянемо модель твердих сфероциліндрів з довжиною  $L_1$  і діаметром  $D_1$  з притяганням, яке ми виберемо у вигляді потенціалу анізотропної потенціальної ями

$$u^{attr}(r, \Omega_1, \Omega_2) = \begin{cases} -[\epsilon_0 + \epsilon_2 P_2(\cos \vartheta_{12})], & \gamma_1 D_1 > r > \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r) \\ 0, & r < \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r), r > \gamma_1 D_1 \end{cases} \quad (2.1)$$

де  $\epsilon_0$  і  $\epsilon_2$  характеризують ізотропну і анізотропну частини притягальної взаємодії відповідно,  $\gamma_1 = 1 + \frac{L_1}{D_1}$ ,  $P_2(\cos \vartheta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$  - поліном Лежандра другого порядку для відносної орієнтації  $\vartheta$  двох сфероциліндрів.  $\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)$  залежна від орієнтації контактна відстань двох частинок,  $\Omega_1$  і  $\Omega_2$  - орієнтації двох частинок 1 і 2,  $\Omega_r$  - міжмолекулярні орієнтації вектора  $r_{12}$  відносної відстані двох частинок між їх центрами мас. В термінах  $\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)$  відштовхувальну частину взаємодії  $u^{rep}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$  для твердих частинок можна представити у формі

$$u^{rep}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = \begin{cases} \infty, & \text{для } r_{12} < \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r) \\ 0, & \text{для } r_{12} > \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r) \end{cases}, \quad (2.2)$$

Як і потенціал взаємодії термодинамічні функції розглядуваної моделі можуть також бути представлені у вигляді суми двох - від твердих сфероциліндрів та від притягальної взаємодії. Зокрема вільна енергія системи

$$\frac{F}{N_1 kT} = \frac{F_0}{N_1 kT} + \frac{F^{attr}}{N_1 kT} \quad (2.3)$$

де  $N_1$  - загальне число частинок плинну,  $k$  - стала Больцмана,  $T$  - температура,  $F_0$  - вклад від твердих сфероциліндрів,  $F^{attr}$  - вклад від притягальної частини взаємодії.

Для опису вкладу від твердих сфероциліндрів скористаємось методом масштабної частинки, розвинутим недавно в нашій групі для опису плинну твердих сфер у пористому середовищі [29–32] і узагальненим на випадок плинну твердих сфероциліндрів у пористому середовищі [25, 33, 34]. Ключовим у методі масштабної частинки для системи сфероциліндрів є введення масштабного циліндра із замінними розмірами

$$D_s = \lambda_s D_1, L_s = \alpha_s L_1 \quad (2.4)$$

метод базується на точному розрахунку хімічного потенціалу цієї масштабної частинки при  $\lambda_s \rightarrow 0$  і  $\alpha_s \rightarrow 0$  і його комбінації з тер-

модинамічним розглядом масштабної частинки макроскопічних розмірів. В результаті були запропоновані різні схеми наближень, коректність яких перевірялась шляхом порівняння теоретичних результатів з відповідними даними комп'ютерного моделювання. Нижче ми зупинимось на результатах наближення SPT2b1, результати якого досить добре відтворюють дані комп'ютерного моделювання. Опускаючи результати викладок, деталі яких приведені в наших попередніх публікаціях [25, 33, 34], приведемо остаточні результати для хімічного потенціалу, тиску та вільної енергії відповідно.

$$\begin{aligned} \beta (\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b1} &= \sigma(f) - \ln(1 - \eta_1/\phi_0) + (1 + A(\tau(f))) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ &+ \frac{\eta_1(\phi_0 - \phi)}{\phi_0\phi(1 - \eta_1/\phi_0)} + \frac{1}{2}(A(\tau(f)) + 2B(\tau(f))) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} \\ &+ \frac{2}{3}B(\tau(f)) \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)^{SPT2b1} &= \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} \frac{\phi_0}{\phi} + \left(\frac{\phi_0}{\phi} - 1\right) \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0}\right) \\ &+ \frac{A(\tau(f))}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2B(\tau(f))}{3} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\beta F}{N}^{SPT2b1} &= \sigma(f) + \ln \frac{\eta_1}{\phi} - 1 - \ln\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0}\right) + \left(1 - \frac{\phi_0}{\phi}\right) \left[1 + \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0}\right)\right] \frac{A(\tau(f))}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ &+ \frac{B(\tau(f))}{3} \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0}\right)^2, \end{aligned} \quad (2.7)$$

де

$$\sigma(f) = \int f(\Omega_1) \ln f(\Omega) d\Omega, \quad (2.8)$$

$$\tau(f) = \frac{4}{\pi} \int f(\Omega_1) f(\Omega_2) \sin \vartheta_{12} d\Omega_1 d\Omega_2, \quad (2.9)$$

$f(\Omega_1)$  - уарна функція, що характеризує орієнтаційний розподіл сфероциліндрів і знаходиться шляхом мінімізації вільної енергії си-

стеми, коефіцієнти  $A(\tau(f))$  і  $B(\tau(f))$  задаються виразами

$$\begin{aligned} A(\tau(f)) &= 6 + \frac{6(\gamma_1 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \left(4 + \frac{3(\gamma_1 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_1 - 1}\right) \\ &- \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} \left(1 + \frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1}\right) - \frac{p''_{0\alpha\lambda}}{\phi_0} \\ &- \frac{1}{2} \frac{p''_{0\lambda\lambda}}{\phi_0} + 2 \frac{p'_{0\alpha} p'_{0\lambda}}{\phi_0^2} + \left(\frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0}\right)^2, \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} B(\tau(f)) &= \left(\frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0}\right) \\ &\left(\frac{3(2\gamma_1 - 1)}{3\gamma_1 - 1} + \frac{3(\gamma_1 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0}\right) \end{aligned} \quad (2.11)$$

$p'_{0\lambda}, p'_{0\alpha}, p''_{0\alpha\lambda}$  і  $p_{0\lambda\lambda}$  є відповідні похідні від функції  $p_0(\alpha_s, \lambda_s)$  при  $\alpha_s = \lambda_s = 0$ . Функція

$$p_0(\alpha_s, \lambda_s) = \exp[-\beta \mu_s^0(\alpha_s, \lambda_s)] \quad (2.12)$$

має зміст ймовірності знайти в розглядуваній системі порожнину створену масштабною частинкою при відсутності частинок пилу і визначається надлишковою частиною хімічного потенціалу  $\mu_s^0(\alpha_s, \lambda_s)$  масштабної частинки при безмежному розведенні пилу. Функція  $P_0(\alpha_s, \lambda_s)$  також вводить дві важливі характеристики пористого середовища, а саме геометричну пористість

$$\phi_0 = p_0(\alpha_s = 0, \lambda_s = 0), \quad (2.13)$$

і термодинамічну пористість

$$\phi = p_0(\alpha_s = 1, \lambda_s = 1) = \exp(-\beta \mu_1^0) \quad (2.14)$$

що визначається надлишковим хімічним потенціалом пилу при його безмежному розведенні  $\mu_1^0$ .

Для коректного опису термодинамічних властивостей згідно [34] вводиться поправка Карнахана-Старлінга [35]. В результаті тиск, хімічний потенціал і вільна енергія представляються відповідно у вигляді

$$\frac{\beta P^{SPT2b1-CS}}{\rho_1} = \frac{\beta P^{SPT2b1}}{\rho_1} + \frac{\beta \Delta PCS}{\rho_1}, \quad (2.15)$$

$$\beta\mu_1^0 = (\beta\mu_1)^{SPT2b1} + \beta(\Delta\mu_1), \quad (2.16)$$

$$\frac{\beta F_0}{N_1} = \frac{\beta F^{SPT2b1}}{N_1} + \frac{\beta F^{CS}}{N_1}, \quad (2.17)$$

де

$$\frac{\beta\Delta P^{CS}}{\rho_1} = -\frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1-\eta_1/\phi_0)^3}. \quad (2.18)$$

$$(\beta\Delta\mu_1)^{CS} = \ln\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0}\right) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1-\eta_1/\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1-\eta_1/\phi_0)^2} - \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1-\eta_1/\phi_0)^3} \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{\beta\Delta F}{N_1}\right)^{CS} = \ln\left(1 - \eta_1/\phi_0\right) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1-\eta_1/\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1-\eta_1/\phi_0)^2}. \quad (2.20)$$

Як відомо [27], наближення Ван дер Ваальса відповідає першому порядку термодинамічної теорії збурень, якщо для бінарної функції системи відліку скористатись наближенням

$$g_2^0(r, \Omega_1, \Omega_2) = \exp[-\beta U^{rep}(r, \Omega_1, \Omega_2)] \quad (2.21)$$

справедливим в області малих густин. В результаті вільна енергія, рівняння стану і хімічний потенціал плинку можуть бути представлені в стандартній Ван де Ваальсовській формі [25–27]

$$\frac{\beta(F - F_0)}{V} = -\rho_1\beta\eta_1 a, \quad (2.22)$$

$$\frac{\beta P}{\rho_1} = \frac{\beta P_0}{\rho_1} - \beta\eta_1 a \quad (2.23)$$

$$\beta\mu_1 = \beta\mu_1^0 - 2\beta\eta_1 a \quad (2.24)$$

де

$$a = -\frac{1}{2\phi_0 V_1} \int f(\Omega_1)f(\Omega_2)u^{attr}(r, \Omega_1, \Omega_2)r^2 dr d\Omega_2 d\Omega_1 d\Omega_r. \quad (2.25)$$

Фактор  $1/\phi_0$  виключає з розгляду при інтегруванні об'єм зайнятий матричними частинками. Для розглядуваного нами потенціалу (2.1)

$$a = -\frac{1}{2\phi_0 V_1} \epsilon_0 \left[ \frac{4}{3} \pi \gamma_1^3 D_1^3 - \int d\Omega_1 d\Omega_2 f(\Omega_1)f(\Omega_2)V_1^{exc}(\Omega_1, \Omega_2) + \chi \left[ \frac{4}{3} \pi \gamma_1^3 D_1^3 \int d\Omega_1 d\Omega_2 f(\Omega_1)f(\Omega_2)P_2(\cos\vartheta_{12}) - \int d\Omega_1 d\Omega_2 f(\Omega_1)f(\Omega_2)V_1^{exc}(\Omega_1, \Omega_2)P_2(\cos\vartheta_{12}) \right] \right], \quad (2.26)$$

де  $\chi = \epsilon_2/\epsilon_0$ ,

$$V_1^{exc}(\Omega_1, \Omega_2) = \frac{1}{3} \int d\Omega_2 [\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)]^3 = \frac{4}{3} \pi D_1^3 + 2\pi D_1^2 L_1 + 2D_1 L_1^2 \sin\vartheta(\Omega_1, \Omega_2). \quad (2.27)$$

виключений об'єм, утворений двома сфероциліндрами з орієнтаціями  $\Omega_1$  і  $\Omega_2$ . Мінімізація вільної енергії по унарній функції розподілу  $f(\Omega_1)$  приводить до інтегрального рівняння для останньої

$$\ln f(\Omega_1) + \lambda + \frac{8}{\pi} C \int f(\Omega_2) \sin\vartheta_{12} d\Omega_2 - \frac{\eta_1 \beta \epsilon_0}{\phi_0 V_1} \chi \left[ \frac{4}{3} \pi (D_1 + L_1)^3 - \frac{4}{3} \pi D_1^3 - 2\pi D_1^2 L_1 \right] \int f(\Omega_2) P_2(\cos\vartheta_{12}) d\Omega_2 + \frac{\eta_1 \beta \epsilon_0}{\phi_0 V_1} \chi \frac{8}{\pi} 2D_1 L_1^2 \int f(\Omega_2) \sin\vartheta_{12} P_2(\cos\vartheta_{12}) d\Omega_2 = 0, \quad (2.28)$$

де константа  $\lambda$  визначається з умови нормалізації

$$\int f(\Omega) d\Omega = 1. \quad (2.29)$$

Константа  $C$  представляється як сума

$$C = C_{rep} + C_{attr}, \quad (2.30)$$

де

$$C_{rep} = \frac{\frac{\eta_1}{\phi_0}}{1 - \frac{\eta_1}{\phi_0}} \left[ \frac{3(\gamma_1 - 1)^2}{3\gamma_1 - 1} \right] \left( 1 - \frac{P'_{0\lambda}}{2\phi_0} \right) + \frac{\frac{\eta_1}{\phi_0}}{\left( 1 - \frac{\eta_1}{\phi_0} \right)} \delta \left( \frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} - \frac{P'_{0\lambda}}{\phi_0} \right) \quad (2.31)$$

– внесок від відштовхувальної частини взаємодії. Коефіцієнт  $\delta = \frac{3}{8}$  виникає внаслідок поправки Парсонса-Лі [36, 37], введеної нами в [27]. Внесок від притягальної частини взаємодії

$$C_{attr} = \frac{\eta_1 \beta \epsilon_0}{\phi_0 V_1} 2D_1 L_1^2 \quad (2.32)$$

Зауважимо, що у випадку, коли  $\epsilon_2 = 0$ , рівняння (2.28) має ту саму структуру, що і відповідне рівняння

$$\ln f(\Omega_1) + \lambda + \frac{8}{\pi} C \int f(\Omega_2) \sin \vartheta_{12} d\Omega_2 = 0, \quad (2.33)$$

отримане Онзагером [21] для твердого плинну сфероциліндра в границі  $L_1 \rightarrow \infty$ ,  $D_1 \rightarrow 0$  і фіксованій концентрації плинну  $c = \frac{1}{4}\pi\rho_1 L_1^2 D_1$  у цій границі  $C \rightarrow c$ .

### 3. Результати і обговорення

Інтегральне рівняння (2.28) для унарної функції  $f(\Omega)$  разом з виразами (2.23) і (2.24) для рівняння стану і хімічного потенціалу використовуємо для побудови фазових діаграм розглядуваної системи. Відмітимо, що як і в нашій попередній роботі [27] криві співіснування знаходяться з умов термодинамічної рівноваги

$$\begin{aligned} \mu_1(\rho_1^1, T) &= \mu_1(\rho_1^2, T) \\ P(\rho_1^1, T) &= P(\rho_1^2, T), \end{aligned} \quad (3.1)$$

де  $\mu_1(\rho_1^1, T)$  і  $P(\rho_1^1, T)$  – хімічний потенціал і тиск плинну відповідно,  $\rho_1^1$  і  $\rho_1^2$  – густина плинну двох різних фаз 1 і 2. Чисельний розв'язок рівнянь (3.1) реалізується за допомогою алгоритму Ньютона-Рафсона. При цьому в даній роботі обмежимося випадком  $\epsilon_2 = 0$  ( $\lambda = 0$ ).

Як ми вже відмічали, в даній роботі розв'язок інтегрального рівняння (2.28) здійснюється на основі чисельної процедури. При цьому на відміну від робіт [19, 20] не використовуються пробні функції, що переоцінюють орієнтаційне впорядкування в системі. Так, зокрема, порівнюючи фазову діаграму при фіксованому співвідношенні  $\frac{L_1}{D_1} = 150$  в координатах безрозмірних температури  $T^* = kt/\epsilon_0$  і густини  $\eta_1 = \frac{N_1}{V} V_1$  для об'ємного випадку ( $\eta_0 = 0$ ) отримані відповідно в [19] з допомогою пробної функції Онзагера [19] і з допомогою чисельного розв'язку інтегрального рівняння (2.28) [27] бачимо суттєву відмінність фазової діаграми у двох розглядуваних випадках. Використання методу пробних функцій суттєво піднімає фазову діаграму

в область високих температур і суттєво розширює по густині область співіснування двох нематичних фаз.

Пристаюючи до використання приведеної в попередньому параграфі теорії до опису фазової діаграми розчину PBLG в DMF, відмітимо дві характерні риси, які мають бути враховані в розглядуваній моделі. Перша з цих це зміна конформації макромолекули PBLG в розглядуваній області температур і концентрацій, а друга зв'язана з впливом розчинника. Нехтуючи анізотропним притяганням ( $\epsilon_2 = 0$ ), ми як і в роботі [19] в рамках розглядуваної моделі фактично маємо два підгоночні температурно залежні параметри, які ми використовуємо в даній роботі для теоретичного відтворення експериментально спостережуваної фазової діаграми PBLG в DMF. Перший із них це геометричний параметр  $L_1^*(T) = L_1/D_1$ , що визначається відношенням довжини циліндра  $L_1$  до його діаметра і враховує зміну конформації молекули з температурою. Другий фактор зв'язаний з температурною залежністю глибини потенціальної ями  $\epsilon_0(T)$  і в більшій мірі визначається впливом розчинника. Температурна залежність глибини потенціальної ями зображена на рис. 1 і може бути представлена наступною функцією

$$\epsilon_0(T) = 0.2168 + \frac{0.044}{1 + e^{\frac{T-285.7959}{1.6964}}} \quad (3.2)$$

Ця залежність дуже близька до відповідної залежності запропонованою в [19]. Як бачимо глибина потенціальної ями є незначною ( $\Delta\epsilon_0/T \sim 0.04K$ ) і не впливає на фазову поведінку для станів низької концентрації. В області температур нижчих 280 K, енергетичний параметр  $\epsilon_0(T < 280K)/K \simeq 0.26K$ , тоді як для температур вище 290 K  $\epsilon_0(T > 290K)/K \simeq 0.22K$ . Іншими словами, ізотропно-нематична поведінка, виявлена системою PBLG-DMF, по суті, може трактуватися як два окремих ліотропних рідкокристалічних переходи з будь-якої сторони потрібної точки; це не стосується нематично-нематичної області співіснування між двома анізотропними фазами. Той факт, що ефективні притягальні взаємодії між сфероциліндрами PBLG є сильнішими (відповідають більшим значенням  $\epsilon_0$ ) у станах з високою концентрацією, низькою температурою, ніж у низько концентрованих, високотемпературних станах, говорить про значну взаємодію молекул з розчинником.

Температурна залежність геометричного параметра може бути представлена наступною функцією

$$L_{PBLG}^* = \frac{L_{PBLG}}{D_{PBLG}} = 13.04 + \frac{813.53314}{(1 + 0.00343 * T)^{\frac{1}{0.37313}}} \quad (3.3)$$

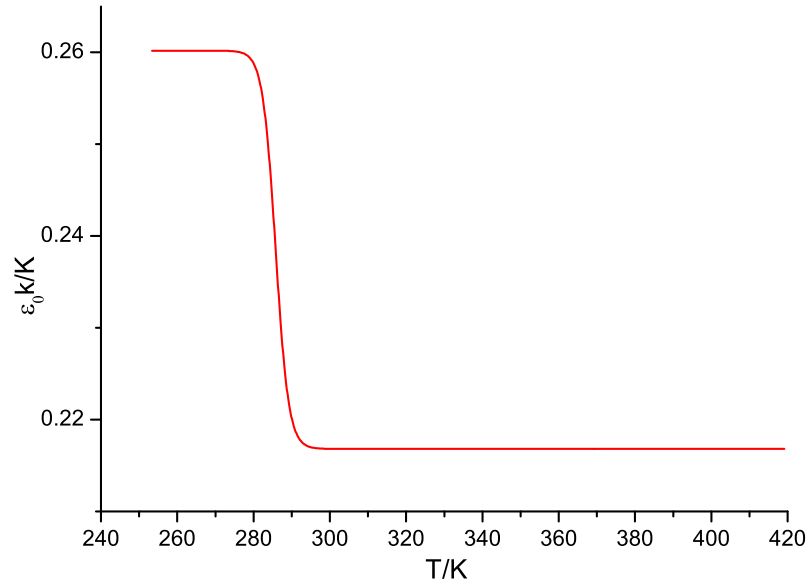


Рис. 1. Температурна залежність параметра глибини притягальної потенціальної ями для розчинів PBLG в DMF.

При зміні температури в діапазоні від 420 до 260 К  $L_{PBLG}^*$  змінюється від 62 до 118. Фіксуючи діаметр циліндра величиною  $D_1 = 14.2A^0$ , маємо, що довжина циліндра змінюється в межах  $L_1 = 88$  до 168 нм в повній відповідності з експериментальними даними отриманими з розсіяння світла, а саме  $L_{PBLG}^{exp} \approx 70$  до 160 нм при діаметрі  $D_{PBLG}^{exp} \simeq 15.2A^0$ . Залежність довжини циліндра від температури при  $D_1 = 14.2A$  представлена на рис. 2. Параметри  $\epsilon_0(T)$  і  $L_{PBLG}^*(T)$  з температурною залежністю заданою виразами (3.2) і (3.3) були використані для побудови фазової діаграми PBLG в DMF. При цьому як і в роботі [19] замість параметра упаковки  $\eta_1$  жорсткого полімера ми скористались параметром об'ємної фракції полімеру  $V_{PBLG}$ , зв'язаним з параметром  $\eta_1 = \eta_{PBLG}$  простим співвідношенням

$$V_{PBLG} = \frac{\eta_{PBLG} M_w}{N_A \rho_{PBLG} V_m}, \quad (3.4)$$

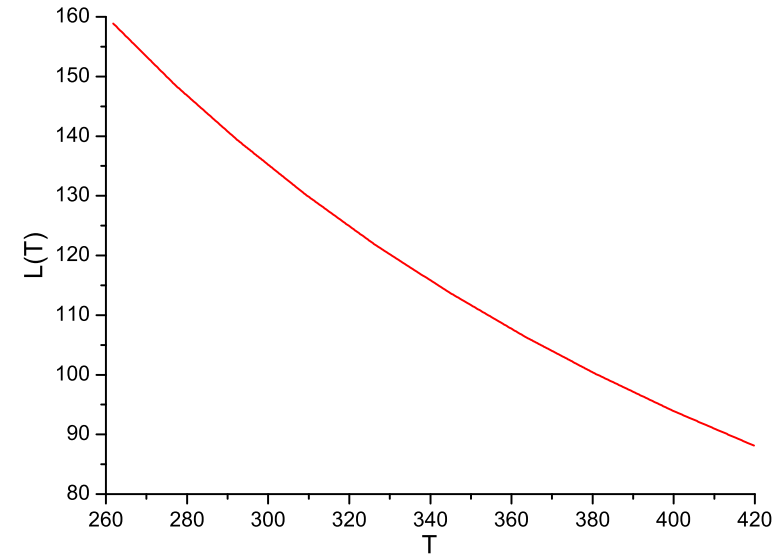


Рис. 2. Температурна залежність довжини жорсткого притягального сфероциліндра PBLG.

де  $N_A$  - число Авогадро,  $V_{m,PBLG}$  - об'єм молекули

$$V_{m,PBLG} = \pi \frac{D_{PBLG}^3}{6} + \frac{1}{4} \pi L_{PBLG} D_{PBLG}^2 = \frac{\pi}{2} D_{PBLG}^3 \left( \frac{1}{3} + \frac{1}{2} L_{PBLG}^* \right) \quad (3.5)$$

Оскільки молекулярна вага  $M_w$  і густина  $\rho_{PBLG}$  залежать від умов полімеризації [38, 39], ми приймемо для них значення

$$M_w = 310000 \text{ г/моль}, \quad \rho_{PBLG} = 1.283 \text{ г/см}^3.$$

Розрахована таким чином фазова діаграма для розчину PBLG в DMF для об'ємного випадку і порівняння з відповідними експериментальними даними представлено на рис. 3. Як бачимо, використана модель успішно відтворює фазову поведінку. Зокрема, ізотропно-нematичне трифазне співіснування прогнозується при температурі  $T_{tr} = 283K$ , що злегка занижене порівняно з експериментальним

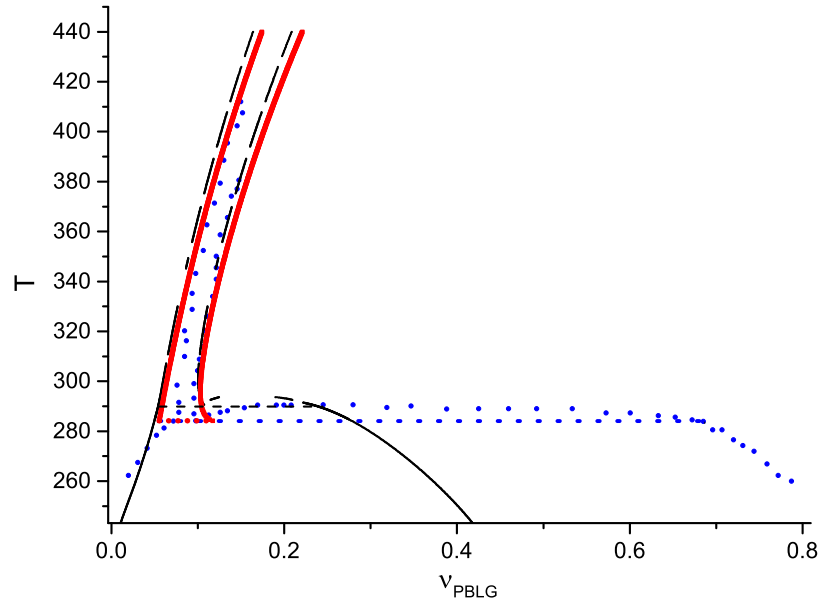


Рис. 3. Фазова діаграма представлена у координатах температура об'ємна фракція для розчинів поліпептиду PBLG у DMF. Символи представляють експериментальні дані Міллера та його співробітників. Суцільні криві відповідають теоретичному опису, отриманому з використанням узагальненого рівняння ван дер Ваальса для притягувальної моделі твердих сфероциліндрів. Червона крива відповідає опису геометричного параметра  $L_{PBLG}^*$  у формі (3.3), тонка чорна крива відповідає опису  $L_{PBLG}^*$  у формі (3.6).

значенням  $T_{tr}^{exp} = 285.4K$ . В цій точці одночасно співіснують ізотропна фаза, нематична фаза з низькою густиною і нематична фаза з великою густиною. На рис. 3 представлена також фазова діаграма PBLG в DMF, для для розрахунку якої для опису температурної залежності геометричного параметра використана простіша за (3.3) формула

$$L_{PBLG}^* = \frac{35003.82}{T/K} - 21.31179 \quad (3.6)$$

запропонована в роботі [19]. Як бачимо, використання цієї формули приводить до дещо завишеного значення трикритичної точки  $T_t = 291K$ . Відносна простота залежності (3.6) дала нам змогу отримати також область співіснування двох нематичних фаз, яка, на жаль,

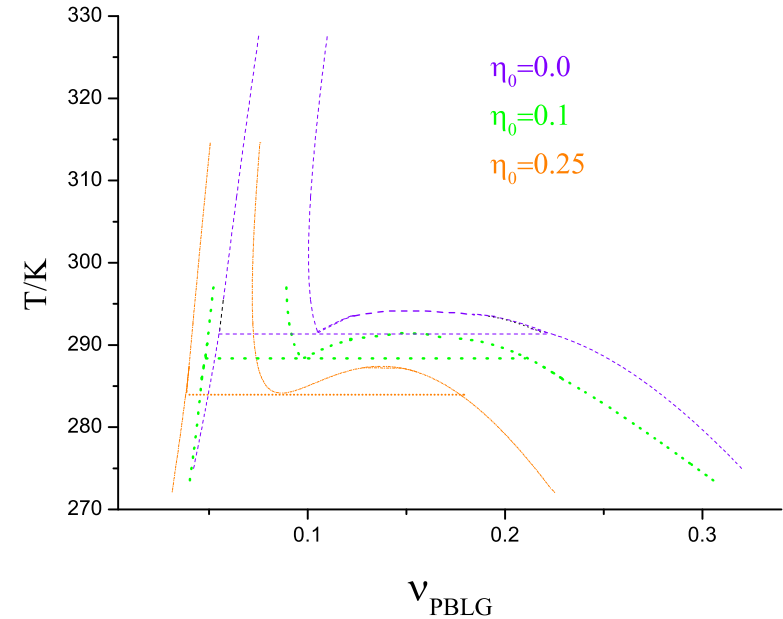


Рис. 4. Фазові діаграми для твердого сфероциліндричного плинку з анізотропним притяганням у непорядкованому пористому середовищі.

майже в два рази занижена порівняно з експериментальними результатами. Покращити опис фазової діаграми в області співіснування двох нематичних фаз ми надіємось розширенням моделі шляхом введення анізотропної частини притягання з третім підгоночним параметром  $\epsilon_2(T)$ . Як було показано нами раніше [26] включення анізотропного притягання здатне розширити область співіснування двох нематичних фаз. Звичайно при цьому інший підгоночний параметр  $\epsilon_0(T)$  також має бути модифікований.

Вплив пористого середовища на фазову діаграму представлено на рис. 4. Як видно з цього рисунка, пористе середовище зсуває фазову діаграму в область менших густин і нижчих температур. При побудові фазових діаграм для полегшення розрахунків ми скористались для геометричного параметра  $L_{PBLG}^*$  температурною залежністю у формі (3.6). Як видно з рисунка трикритична температура змінюється від  $T_{tr} = 291K$  у об'ємному випадку ( $\eta_0 = 0$ ) до 288 K для  $\eta_0 = 0.1$  і до 284 K для  $\eta_0 = 0.25$ , де  $\eta_0$  - упаковка матриці.



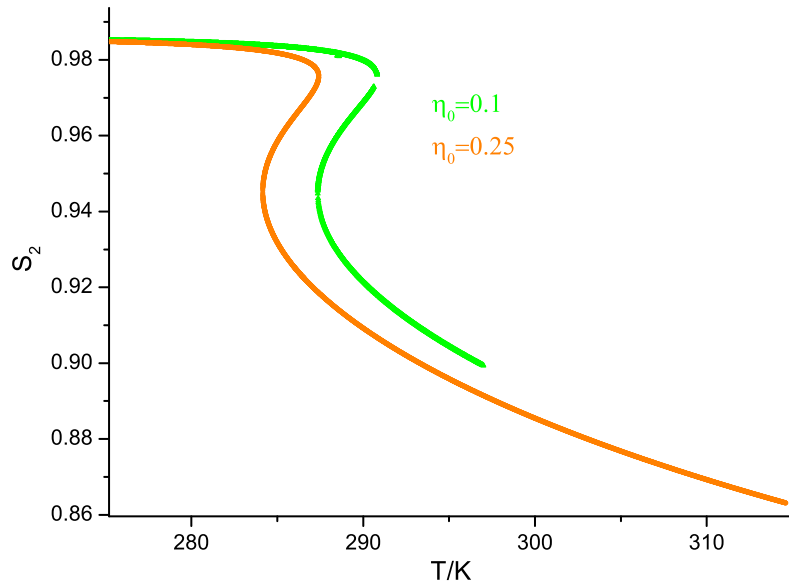


Рис. 5. Температурна залежність параметра порядку в співіснуванні нематичних фаз для твердого сфероциліндричного плинку з анізотропним притяганням в непорядкованому пористому середовищі.

На кінець, на рис. 5 представлена температурна залежність параметра нематичного порядку

$$S_2 = \int d\Omega f(\Omega) P_2(\cos \vartheta) \quad (3.7)$$

де  $P_2(\cos \vartheta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$  - поліном Лежандра другого порядку.

Як видно з рисунка, параметр нематичного порядку густої фази  $N_2$  є близький до одиниці і злегка зменшується при зростанні температури, тоді як в низькогустинній фазі  $N_1$  параметр порядку монотонно спадає із зростанням температури. Пористе середовище також зменшує величину параметра порядку.

В даній роботі нам вдалось в рамках узагальненого рівняння Ван дер Ваальса для твердих сфероциліндрів з анізотропним притяганням у вигляді потенціальної ями шляхом введення температурної залежності глибини потенціальної ями  $\epsilon_0(T)$  і геометричного параметру  $L_{PBLG}^*$  відтворити основні риси фазової діаграми PBLG в DMF. Серед них існування двох нематичних фаз, що, як показано нами,

є наслідком конкуренції між притягальною частиною взаємодії і виключеним об'ємом макромолекул. Показано, що область співіснування двох нематичних фаз обмежена між потрійною точкою ізотропної фази та двох нематичних фаз та критичною точкою співіснування двох нематичних фаз. Наявність пористого середовища зсуває фазову діаграму в область менших густин і нижчих температур.

## Література

1. Flory P., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953
2. de Gennes P. G., Scaling Concept in Polymer Physics, Cornell University Press, 1979
3. Miller W. G. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1978, **29**, 519-535
4. Egorov S. A., Milchev A., Binder K., *Polymers*, 2016, **8**, 296
5. Bawden F.C., Pirie N.W., Bernal J.D., Fankuchen I. *Nature*, 1936, **138**, 1051-1052
6. Parsegian V.A., Brenner S. I. *Nature*, 1976, **259**, 632-635
7. Tracy M.A., Pecora R. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1992, **43**, 525-557
8. Elliott A. E., Ambrose E. J., *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 246-251
9. Robinson C., *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 571
10. Wee E. L., Miller W. G., Liquid crystal-isotropic phase equilibria in the system poly( $\gamma$ -benzyl  $\alpha$ -L-glutamate)-methylformamide, 1971, **75**, 1446-1452 (*J. Phys. Chem.*, 1971, **10**)
11. Miller W. G., Wu C. C., Wee E. L., Santee G. L., Rai J. H., Goebel K. G. Thermodynamics and dynamics of polypeptide liquid crystals, 1974, **38**, 37-58 (*Pure Appl. Chem.*, 1974, **1-2**)
12. Zimmel J. M., Wu C. C., Miller W. G. Mason R. P. Rotational motion of rod-like poly(benzyl glutamate), 1983, **87**, 5435-5443 (*J. Phys. Chem.*, 1983, **26**)
13. Russo P. S., Miller W. G. Coexistence of liquid crystalline phases in poly( $\gamma$ -benzyl- $\alpha$ , L-glutamate)-dimethylformamide., 1983, **16**, 1690-1693 (*Macromolecules*, 1983, **11**)
14. Russo P. S., Miller W. G. On the nature of the poly( $\gamma$ -benzyl glutamate)-dimethylformamide "complex phase" 1984, **17**, 1324-1331 (*Macromolecules*, 1984, **7**)
15. McMaster T. J., Carr H., Miles M. J., Cairns P., Morris V. J. Polypeptide structures imaged by the scanning tunneling microscope, 1990, **8**, 648-651 (*J. Vac. Sci. Technol. A*, 1990, **1**)
16. Ginzburg B.M., Shepelevskii A.A., *J. Macromol. Sci. part B:Phys.B*, 2003 **42**, 1-56

17. Flory P. J., Proc. R. Soc. London Ser. A, 1956, **234**, 60-73
18. Flory P. J., Proc. R. Soc. London Ser. A, 1956, **234**, 73-89
19. Wu L., Müller E.A., Jackson G. *Macromolecules*, 2014, **47**, 1482-1493
20. Franco-Melgar M., Haslam A.J., Jackson G., *Mol. Phys.*, 2009, **107**, 2329-2358
21. Onsager L., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1949, **51**, 627-659
22. Yukhnovskii I.R., Holovko M.F. *Statistical Theory of Classical Equilibrium Systems*, Naukova Dumka, Kyiv 1980 (in Russian),
23. Vroege G.J., Lekkerkerker H.N.W., *Rep. Prog. Phys.*, 1992 **55**, 1241-1309
24. Porous media. Applications in Biological Systems and biotechnology, ed. by Vafai K., CRC Press Taylor and Francis group, Boca-Raton, London, 2010
25. Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T. In *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*, Springer proceeding In Physics 171, Bulavin L., Lebovka N(Ed), 2015, pp. 3-30
26. Holovko M., Shmotolokha V. *Ukrainian Journal of Physics*, 2015, **60**, No8, 769-779
27. Holovko M. F., Shmotolokha V. I., *Cond. Matter. Phys.*, 2020, **23**, 13601
28. Herzfeld J., Berger A. E., Wingate J.W., *Macromolecules*, 1984, **17**, 1718
29. Holovko M., Dong W., *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 6360
30. Patsahan T., Holovko M. F., Dong W. *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 074503
31. Holovko M.F., Patsahan T., Dong W. *Pure and App. Chem.*, 2013, **85**, 115
32. Holovko M.F., Patsahan T., Dong W. *Cond. Matter. Phys.*, 2017, **20**, 33602
33. Holovko M.F., Shmotolokha V.I., Patsahan T. *J. Mol. Liq.*, 2014, **189**, 30
34. Holovko M.F., Shmotolokha V.I. *Cond. Matter. Phys.*, 2018, **21**, 13602
35. Carnahan N.F., Starling K.E. *J. Chem. Phys.*, 1969, **51** 635
36. Parsons J.D., *Phys. Rev.A* 1979, **19** 1225
37. Lee S.D. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87** 4972
38. de Long L. M., Russo P. S., *Macromolecules*, 1991, **24**, 6139-6155
39. Inomata K., Shimizu H., Nose T., *J. Polym. Sci., part B, Polymer Phys.*, 2000, **38**, 1331-1340

## CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

**AIMS AND SCOPE:** The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. *Condensed Matter Physics* is published quarterly.

**ABSTRACTED/INDEXED IN:** Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences; ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services; INSPEC; "Referatyvnyy Zhurnal"; "Dzherelo".

**EDITOR IN CHIEF:** Ihor Yukhnovskii.

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk (Associate Editor), *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Coventry*; R. Folk, *Linz*; L.E. Gonzalez, *Valladolid*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch (Associate Editor), *Lviv*; M. Holovko (Associate Editor), *Lviv*; O. Ivankiv (Managing Editor), *Lviv*; Ja. Ilnytskyi (Assistant Editor), *Lviv*; N. Jakse, *Grenoble*; W. Janke, *Leipzig*; J. Jedrzejewski, *Wroclaw*; Yu. Kalyuzhnyi, *Lviv*; R. Kenna, *Coventry*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; O. Lavrentovich, *Kent*; M. Lebovka, *Kyiv*; R. Lemanski, *Wroclaw*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Loktev, *Kyiv*; E. Lomba, *Madrid*; O. Makhanets, *Chernivtsi*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod (Associate Editor), *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; O. Pizio, *Mexico*; N. Plakida, *Dubna*; G. Ruocco, *Rome*; A. Seitsonen, *Zürich*; S. Sharapov, *Kyiv*; Ya. Shchur, *Lviv*; A. Shvaika (Associate Editor), *Lviv*; S. Sokołowski, *Lublin*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; J. Strečka, *Košice*; S. Thurner, *Vienna*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; V. Vlasy, *Ljubljana*; A. Zagorodny, *Kyiv*

### CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine  
Tel: +38(032)2761978; Fax: +38(032)2761158  
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>