

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВЫТЯНУТОГО НАНОСФЕРОИДА В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2022 г. Н. Ю. Кручинин^{а,*}, М. Г. Кучеренко^а

^а Центр лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета
460018 Оренбург, пр. Победы, 13, Россия

*e-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2021 г.

После доработки 08.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

Предложена математическая модель объемной структуры полимерной опушки на поверхности вытянутой сфероидальной наночастицы во внешнем электрическом поле. С помощью этой модели и метода молекулярной динамики исследованы конформационные изменения однородно заряженных полипептидов, адсорбированных заряженным металлическим наносфероидом, характер поляризации которого вдоль большой оси периодически изменяется во времени. Аналитическая модель взаимодействия звеньев полиэлектролита с заряженным наносфероидом построена на основе обобщенной модели гауссовой цепи в суперпозиционном электрическом поле, учитывающем сложную картину распределения поверхностной плотности заряда поляризованного адсорбента. Рассчитаны распределения одномерной плотности атомов полипептидов вдоль большой оси наносфероида, а также радиальные распределения плотности атомов полипептидов в экваториальной области наносфероида. Обнаружено, что при низкой температуре в центральной области наносфероида образуется опоясывающая полиэлектролитная опушка, ширина которой зависит от полного заряда наносфероида, амплитуды внешнего электрического поля и доли заряженных звеньев в адсорбированной макромолекуле. При более высокой температуре характер конформационных перестроек адсорбированной макромолекулы полиэлектролита изменяется: происходит либо периодическое перемещение звеньев полиэлектролита на противоположно заряженный полюс наносфероида, либо периодическое смещение образовавшегося полиэлектролитного кольца относительно экватора вдоль большой оси.

DOI: 10.31857/S230811202203004X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время золотые нанобъекты различной формы, образующие конъюгаты с адсорбированными на их поверхности макромолекулами, широко используют при создании биохимических нанозондов, в сенсорах на основе эффектов гигантского комбинационного рассеяния и поверхностного плазмонного резонанса, для контролируемой доставки лекарственных препаратов, а также в элементах различных устройств нанoeлектроники и нанoфотоники [1–7]. Особый интерес вызывает управление характеристиками таких наносистем путем изменения конформационной структуры макромолекулярной цепи, адсорбированной на поверхности золотой наночастицы, под воздействием электрического поля [7–16].

Ранее были рассмотрены изменения конформационной структуры полипептидов, адсорбиро-

ванных на поверхности золотых нанобъектов различной формы, под действием электрического поля [17–20], в том числе высокочастотного [21–23]. В этом случае наблюдались значительные электрически индуцированные конформационные изменения адсорбированных полипептидов, содержащих в своей цепи заряженные аминокислотные остатки, причем они существенно зависели как от формы золотого нанобъекта, так и от распределения электрических зарядов на его поверхности.

В работе [24] изучены конформационные изменения в целом нейтральных полиамфолитных, а также однородно заряженных по всей макроцепи полипептидов, адсорбированных на поверхности заряженной или поляризованной вдоль большой оси вытянутой сфероидальной золотой наночастицы в статическом электрическом поле. В отличие от распределения плотности заряда на

поверхности заряженной металлической сферической наночастицы, которое однородно, распределение поверхностной плотности заряда σ_q на поверхности заряженного с полным зарядом q вытянутого металлического наносфероида неоднородно [25]:

$$\sigma_q = \frac{q}{4\pi ab^2 \sqrt{\left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2 + z^2}{b^4}\right)}} \quad (1)$$

Здесь a — длина большой полуоси, направленной вдоль оси x ; b — длина малых полуосей. В этом случае поверхностная плотность заряда на концах большой оси вытянутого сфероида выше, чем на концах малых осей во столько же раз, во сколько отличается длина больших и малых полуосей.

На поверхности поляризованного вдоль большой оси вытянутого металлического наносфероида распределение электрических зарядов также сильно отличается от распределения по закону косинуса поверхностной плотности зарядов поляризованной сферической наночастицы или поперечно поляризованного нанопровода [25]:

$$\sigma_p = \frac{\sigma_{max}}{a^2 \sqrt{\left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2 + z^2}{b^4}\right)}}, \quad (2)$$

где $\sigma_{max} = \frac{p_s}{V}$ — поверхностная плотность заряда на полюсе вытянутого поляризованного сфероида (p_s — дипольный момент сфероида, V — объем сфероида).

Ранее в работе [23] была рассмотрена индуцированная внешним полем перестройка конформационной структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности противоположно заряженной золотой наночастицы, направление поляризации которой изменялось с частотой, соответствующей сверхвысокочастотному электрическому полю. Поэтому большой интерес вызывает исследование электрически индуцированной перестройки макромолекул полиэлектролитов под воздействием электромагнитного излучения на поверхности вытянутой сфероидальной золотой наночастицы, заряженной с противоположным знаком по отношению к адсорбированной макромолекуле.

Выбор противоположно заряженных полипептидов по отношению к заряженному золотому наносфероиду обусловлен возможностью влиять через изменение величины полного заряда металлического наносфероида на силу взаимодействия макромолекулы с вытянутым наносфероидом, а значит и на конформационную структуру адсорбированной макромолекулы. Ранее был рассмотрен случай в целом нейтральных макромолекул полиамфолитов на поверхности золотой сфери-

ческой наночастицы, цилиндрического нанопровода и вытянутого наносфероида [21, 22, 26]. Вследствие взаимного отталкивания звеньев в макромолекуле сильно заряженный полиэлектролит обладает сильной жесткостью по сравнению с макромолекулами полиамфолитов. Поэтому при адсорбции на поверхности нейтрального нанобъекта, линейные размеры которого намного меньше контурной длины макроцепи, полиэлектролит обвивает нанобъект так, что большая часть звеньев цепи находится в растворе. В случае адсорбции на противоположно заряженном нанобъекте полиэлектролит за счет электростатических сил притягивается к поверхности тем сильнее, чем выше поверхностная плотность заряда нанобъекта и доля заряженных звеньев в полиэлектролите. Следовательно, увеличивая заряд металлического нанобъекта, можно добиться того, что вся макромолекула противоположно заряженного полиэлектролита будет адсорбироваться на поверхности, в случае же наночастицы небольших размеров макроцепь будет плотно обволакивать ее.

Если такую гибридную наносистему, в которой заряженную наночастицу плотно обволакивает противоположно заряженный полиэлектролит, поместить во внешнее электрическое поле, то на поверхности нанобъекта из-за наведенной поляризации индуцируются заряды, и распределение плотности зарядов на поверхности нанобъекта изменится. При поляризации заряженного вытянутого металлического наносфероида распределение плотности зарядов на его поверхности будет определяться суммой поверхностной плотности, согласно формулам (1) и (2). В результате изменения распределения поверхностной плотности зарядов конформационная структура полиэлектролита, адсорбированного на поверхности нанобъекта, изменится и будет зависеть от соотношения полного заряда наносфероида, доли заряженных звеньев в макроцепи и напряженности внешнего поляризирующего поля. В случае переменного внешнего поляризирующего поля распределение зарядов на поверхности изменится во времени, а вслед за ним будет меняться и конформационная структура полиэлектролита.

При воздействии электромагнитного излучения на вытянутый золотой наносфероид, при котором переменный по длине вектор электрического поля направлен вдоль большой оси наносфероида, начнется перестройка конформационной структуры адсорбированного полиэлектролита в соответствии с колебаниями плотности индуцированных зарядов на поверхности наносфероида. В зависимости от полного заряда золотого наносфероида, распределенного неоднородно (см. выражение (1)), а также количества заряженных звеньев на единицу длины полиэлектролита будет изменяться сила электростатиче-

ского притяжения макроцепи к наносфероиду, а значит и плотность опушки адсорбированной макромолекулы.

Цель данной работы – исследование перестройки конформационной структуры однородно заряженных полипептидов на поверхности заряженного вытянутого золотого наносфероида, знак заряда которого противоположен знаку заряда пептидного сегмента, под воздействием переменного электрического поля, вектор напряженности которого направлен вдоль большой оси наносфероида.

МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Аналитическая модель взаимодействия звеньев полиэлектролита с заряженным наносфероидом во внешнем электрическом поле

Объемная структура полимерной опушки на поверхности наночастицы может быть рассмотрена на основе обобщенной модели гауссовой цепи, взаимодействующей с адсорбентом [27]. Включение внешнего электрического поля усложняет картину взаимодействия, и его описание с учетом дополнительного потенциала проводится либо в рамках теории возмущения по добавочному полю (если оно мало) [17–20, 22], либо численным интегрированием уравнения Гроссберга–Хохлова [27] для конформационной функции $\psi(\mathbf{r})$ (см. Приложение 1). В случае переменного внешнего электрического поля $E_0(t)$ с характерной частотой ω , существенно меньшей частоты $\omega_p = 2\pi\rho^2/\tau_1 = 3\pi kT\rho^2/(2N^2a^2\beta)$ наиболее типичной раузовой p -моды макроцепи ($p = 1, 3, 5, \dots$ номер моды; kT – тепловая энергия; N – число звеньев с длиной a ; β – коэффициент трения звеньев о растворитель; возможно проведение анализа квазиравновесных конформаций адсорбированной макромолекулы). На качественном уровне строгости можно использовать сильно упрощенную модель свободных звеньев макроцепи, в которой описание структуры охватывающей адсорбирующую частицу полимерной опушки сводится к введению больцмановского фактора W для равновесной плотности звеньев цепи в результирующем поле. При этом учет взаимодействия между звеньями соседствующих сегментов может быть проведен косвенным образом. Так, для полиэлектролитов, рассматриваемых в данной работе, перенормировка такого параметра модели свободной гауссовой цепи, как персистентная длина макромолекулы (длина сегмента в модели свободно-сочлененной цепи) дает возможность опосредованного учета распределенного вдоль цепи электрического заряда одного знака. Силы отгалкивания между одноименно заряженными участками полимера увеличивают жесткость цепи и, соответственно, ее персистент-

ную длину. Вместе с тем взаимодействие звеньев полимера с заряженной поверхностью наночастицы и внешним квазистационарным электрическим полем учитывается в такой модели во всех деталях, включая и перераспределение поверхностного заряда адсорбента при изменении характеристик переменного поля.

Адсорбционный потенциал поверхности незаряженной сфероидальной наночастицы в случае ван-дер-ваальсовой адсорбции на ней звеньев полимерной цепи может быть эффективно представлен комбинацией простейших модельных потенциалов “твердая стенка– дельта–функциональная яма”:

$$V_1(\xi) = V_\infty(2a) - \alpha\delta(\xi - (2a + \delta r_0)) \quad (3)$$

Здесь a – длина большой полуоси сфероида, δr_0 – толщина макроцепного опушечного слоя, $\delta(x)$ – δ -функция Дирака. Для записи потенциала $V_1(\xi)$ используются вытянутые сфероидальные координаты, заданные соотношениями $\xi = (r_1 + r_2)/d$ и $\eta = (r_1 - r_2)/d$, через фокальные радиусы r_1, r_2 и фокусное расстояние d . Тогда $\xi \in [1, \infty]$, $\eta \in [-1, 1]$, $\varphi \in [0, 2\pi]$ [28, 29]; угол φ – полярный, и в плоскости, перпендикулярной оси сфероида, потенциал $V_1(\xi)$ не зависит от этого угла, как и от переменной η .

Когда же частице сообщается избыточный электрический заряд q , то возникает поле, создаваемое данной заряженной частицей. После чего к адсорбционному потенциалу $V_1(\xi)$ добавляется потенциал $V_2(\xi)$ заряженной частицы. Суммарный потенциал поля в пространстве вне наночастицы для заряженного по поверхности сфероида может быть записан как

$$V(\xi) = V_1(\xi) + V_2(\xi) = V_\infty(2a) - \alpha\delta(\xi - 2(a + \delta r_0)) + V_q(\xi), \quad (4)$$

где потенциал статического поля

$$V_2(\xi) = V_q(\xi) = \frac{qq_1}{\sqrt{a^2 - b^2}} \operatorname{arth} \left(\frac{2\sqrt{a^2 - b^2}}{\xi d} \right) \quad (5)$$

В расчете на единицу заряда q_1 потенциал имеет вид

$$V_q(\xi)/q_1 = \varphi_q(\xi) = \frac{q}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{\sqrt{\xi_1 + a^2} + \sqrt{a^2 - b^2}}{\sqrt{\xi_1 + a^2} - \sqrt{a^2 - b^2}} \quad (5a)$$

$$\xi_1 = \xi^2 d^2 / 4 - a^2, \quad e = \sqrt{1 - b^2/a^2}, \quad d = 2ae$$

В формулах (5) и (5a) q_1 – заряд звена макроцепи полиэлектролита; e – эксцентриситет эллипса

(сечения сфероида, содержащего его большую ось); b – длина малой полуоси сфероида. В сфероидальных координатах “удельный” потенциал (5а) принимает вид:

$$\varphi_q(\xi) = \frac{q}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{\xi d + 2\sqrt{a^2 - b^2}}{\xi d - 2\sqrt{a^2 - b^2}} = \frac{q}{ae} \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} \quad (5б)$$

При помещении незаряженной сфероидальной наночастицы в стационарное однородное электрическое поле \mathbf{E}_0 возникает поле в целом нейтральной поляризованной частицы, и тогда потенциал $V_2(\xi, \eta)$ внешнего поля $\mathbf{E}_0 \mathbf{r}$ вместе с потенциалом V_p поля поверхности поляризованного сфероида добавляются к потенциалу $V_2(\xi)$. Для поляризованного электронейтрального в целом сфероида в случае ориентации вектора \mathbf{E}_0 вдоль большой оси $a > b$ можно записать:

$$V(\xi, \eta) = V_1(\xi) + V_2(\xi, \eta) = V_\infty(2a) - \alpha \delta(\xi - 2(a + \delta r_0)) - q_1 E_0 r \cos \theta + V_p(\xi, \eta) \quad (6)$$

Здесь удельный потенциал внешнего статического поля $\mathbf{E}_0 \mathbf{r}$ вместе с потенциалом V_p поля поверхности поляризованного сфероида определен выражением [25]:

$$V_2(\xi, \eta) = -q_1 E_0 \frac{(\xi \eta)}{\sqrt{a^2 - b^2}} \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times \left\{ 1 - \frac{\operatorname{arth} \left(\frac{2\sqrt{a^2 - b^2}}{\xi d} \right) - \frac{2\sqrt{a^2 - b^2}}{\xi d}}{\operatorname{arth} \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} - \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}} \right\} \quad (7)$$

В переменном электрическом поле, гармонически изменяющемся с частотой ω , металл, из которого состоит наночастица, характеризуется диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$. Тогда удельный потенциал результирующего поля вне проводящего незаряженного в целом сфероида, поляризованного в переменном внешнем однородном поле, параллельном его большой оси, при ориентации вектора \mathbf{E}_0 вдоль оси x может быть записан в следующем виде [26]:

$$\varphi^{(e)} = \varphi_0 \left\{ 1 - \frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]}{\{\varepsilon^{(e)} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]n^{(x)}\}} \times \frac{(1 - e^2)}{2e^3} \left[\ln \frac{\sqrt{1 + \xi_1/a^2} + e}{\sqrt{1 + \xi_1/a^2} - e} - \frac{2e}{\sqrt{1 + \xi_1/a^2}} \right] \right\} \quad (8)$$

$$\varphi_0 = -E_0 x = -E_0 \xi \eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}} = -E_0 \eta \sqrt{(\xi_1 + a^2)} \quad (9)$$

В сфероидальных координатах этот потенциал задается выражением

$$\varphi^{(e)}(\xi, \eta) = -E_0 \xi \eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}} \times \left\{ 1 - \frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]}{\{\varepsilon^{(e)} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]n^{(x)}\}} \frac{(1 - e^2)}{2e^3} \left[\ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - \frac{2}{\xi} \right] \right\} \quad (10)$$

Результирующий удельный потенциал $\varphi_q(\xi) + \varphi^{(e)}(\xi, \eta)$ заряженного поляризованного сфероида в силу принципа суперпозиции может тогда быть записан как

$$\varphi_q(\xi) + \varphi^{(e)}(\xi, \eta) = \frac{q}{ae} \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - E_0 \xi \eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}} \times \left\{ 1 - \frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]}{\{\varepsilon^{(e)} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]n^{(x)}\}} \frac{(1 - e^2)}{2e^3} \left[\ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - \frac{2}{\xi} \right] \right\} \quad (11)$$

Справедливость суперпозиции полей вытекает из линейности базовых уравнений электродинамики. На уровне общих рассуждений учет внешнего поля \mathbf{E}_0 приводит к перераспределению заряда на поверхности тела, так что сама поверхность становится эквипотенциальной. Тогда избыточный заряд q перераспределяется по поверхности сфероида таким образом, чтобы эта эквипотенциальность не нарушалась.

Энергия взаимодействия электрического поля с группой звеньев полиэлектролита принимает вид

$$V_2(\xi, \eta) = q_1 [\varphi_q(\xi) + \varphi^{(e)}(\xi, \eta)] = \frac{qq_1}{ae} \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - q_1 E_0 \xi \eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}} \times \left\{ 1 - \frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]}{\{\varepsilon^{(e)} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]n^{(x)}\}} \frac{(1 - e^2)}{2e^3} \left[\ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - \frac{2}{\xi} \right] \right\} \quad (12)$$

Далее рассмотрим упрощенную модель формирования конформаций макроцепи при ее адсорбции на поляризованной сфероидальной наночастице, ограничиваясь моделью несвязанных звеньев во внешнем поле. В такой модели квазистационарное поле (выражение (12)) для равновесных конформаций макромолекулы учитывается в виде больцмановского фактора с энергией взаимодействия звеньев с электрическим полем, а короткодействующий ван-дер-ваальсов потенциал $V_{attr}(\xi_1 = 0 | \delta r_0)$ служит для закрепления на наночастице фрагментов полимера, контактирующих с поверхностью; потенциал твердой стенки $V_\infty(2a/d)$ обеспечивает непроницаемость поверхности сфероида для адсорбированных звеньев.

Факторы $W_q(\xi, \eta), W_p(\xi, \eta)$, определяющие вероятность обнаружения полимерного звена в точке с координатами ξ, η в равновесной конфи-

гурации опушечной системы, для полиэлектролитных и полиамфолитных макроцепей можно получить на основе потенциала $V_2(\xi, \eta)$, заданного выражением (12) для заряженного сфероида в поляризуемом поле. Больцмановский фактор $W(\xi, \eta) = \exp[-V_2(\xi, \eta)/kT]$ для цепи полиэлектролита с электрическим зарядом звена (группы звеньев) q_1 в поле поляризованного сфероида определяется потенциалом (11) и тепловой энергией kT :

$$W_q(\xi, \eta) = \exp\left\{-\frac{q_1}{kT}[\varphi_q(\xi) + \varphi^{(e)}(\xi, \eta)]\right\} \quad (13)$$

Для цепи полиамфолита с характерным электрическим дипольным моментом \mathbf{p} отдельного сегмента (единичного звена или группы звеньев) вместо уравнения (13) можно записать

$$W_p(\xi, \eta) = \exp\left\{-\frac{\mathbf{p}\nabla}{kT}[\varphi_q(\xi) + \varphi^{(e)}(\xi, \eta)]\right\} \quad (14)$$

При $\omega \rightarrow 0$ потенциал внешнего квазистатического поля $\mathbf{E}_0(i\omega)\mathbf{r}$ вместе с потенциалом $V_p(i\omega)$ поля поляризованного сфероида переходит в потенциал внешнего результирующего статического поля в окрестности проводящего наносфероида:

$$\varphi_\xi(\xi) + \varphi_{stat}^{(e)}(\xi, \eta) = \frac{q}{ae} \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - aeE_0\xi\eta \left\{ 1 - \frac{1}{\left[\ln \frac{1+e}{1-e} - 2e \right]} \left[\ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - \frac{2}{\xi} \right] \right\} \quad (15)$$

Для потенциала $\varphi_{stat}^{(e)}(\xi, \eta)$ рассматриваемого статического поля поляризованного проводящего сфероида в качестве второго слагаемого в выражении (15) может быть использовано и выражение (7) [25].

Молекулярно-динамическое моделирование

В настоящей работе с помощью программного комплекса “NAMD 2.14” [30] осуществляли молекулярно-динамическое моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности золотого наносфероида. Атомы наносфероида в процессе моделирования оставались зафиксированными. Модель вытянутого золотого наносфероида получали путем вырезания из кристалла золота эллипсоида вращения с большой полуосью длиной 6 нм и малыми полуосями длиной 1.5 нм. Таким образом, рассматривали три отрицательно заряженных полипептида, состоящих из 800 аминокислотных остатков.

Полипептид A760D40 (суммарный заряд макроцепи $-40e$, пять заряженных аминокислотных остатков на каждые 100 звеньев), состоящий из

760 звеньев Ala (A) с равномерно распределенными 40 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) – $(A_{10}DA_9)_{40}$.

Полипептид A720D80 (суммарный заряд макроцепи $-80e$, 10 заряженных аминокислотных остатков на каждые 100 звеньев), состоящий из 720 звеньев Ala с равномерно распределенными 80 звеньями Asp – $(A_5DA_4)_{80}$.

Полипептид A640D160 (суммарный заряд макроцепи $-160e$, 20 заряженных аминокислотных остатков на каждые 100 звеньев), состоящий из 640 звеньев Ala с равномерно распределенными 160 звеньями Asp – $(A_2DA_2)_{160}$.

Для полипептидов использовали силовое поле “CHARMM22” [31]. Нековалентные взаимодействия со сфероидальной золотой наночастицей описывали потенциалом Леннарда–Джонса, параметризованным в работе [32]: глубина потенциальной ямы для атома золота -5.29 ккал/моль, а минимальный потенциал находился на расстоянии 2.951 \AA . Обычно этот потенциал широко применяют для исследования адсорбции пептидов на поверхностях частиц золота различной формы как с силовым полем CHARMM [8, 33–36], так и с рядом других силовых полей [37–39]. Потенциал ван-дер-ваальса обрезали на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия рассчитывали непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии применяли метод “частица–сетка” Эвальда [40] с шагом сетки 0.11 нм. Наносистему полностью поместили в куб с ребрами 24 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [41].

Предварительно получали стартовые конформационные структуры всех рассмотренных однородно заряженных полипептидов, которые полностью или частично обволакивали золотой наносфероид. Для этого выполняли молекулярно-динамическое моделирование, при котором отрицательно заряженная макромолекула полипептида располагалась в виде неравновесного клубка рядом с поверхностью золотого наносфероида, заряженного положительно с зарядом $q_{0.1} \sim 42.7e$, причем поверхностную плотность зарядов распределяли по формуле (1). Наносфероид заряжали путем присваивания положительных парциальных зарядов [42] атомам, расположенным на поверхности. При таком значении полного заряда сфероида атомы на его заряженном полюсе имели парциальные заряды: $+0.1e$, а в экваториальной области на участках, расположенных на концах малых полуосей, парциальные заряды были меньше в 4 раза. Полученные конформационные структуры для каждого полипептида служили стартовыми конфигурациями для молекулярно-динамического моделирования на поверхности заряженного золотого наносфероида, поляризованного вдоль большой оси в переменном электрическом поле.

Далее молекулярно-динамическое моделирование осуществляли при постоянных значениях температуры (термостат Берендсена) 300 и 600 К для каждого однородно заряженного полипептида на поверхности противоположно заряженного золотого наносфероиды при периодическом изменении во времени его полярности. Для чего взяли наносфероиды с полным положительным зарядом $q_{0,1} \sim 42.7e$, $q_{0,2} \sim 85.4e$ и $q_{0,3} \sim 128.1e$, на которых поверхностную плотность зарядов распределяли по формуле (1). Для компенсации избыточного заряда всей молекулярной системы добавляли ионы натрия или хлора, распределенных случайным образом по всей ячейке моделирования.

Парциальные заряды на поверхности заряженного золотого наносфероиды, распределенные по формуле (1), в дальнейшем суммировали с парциальными зарядами, индуцированными направленным вдоль большой оси внешним электрическим полем и распределенными по формуле (2). Рассматривали следующие пиковые значения индуцированного дипольного момента золотого наносфероиды вдоль его большой оси: $p_1^{max} \sim 39$ кД и $p_2^{max} \sim 78$ кД. При таких значениях дипольного момента наносфероиды атомы на его положительно заряженном полюсе имели парциальные заряды $+1e$ и $+2e$ соответственно. Плотность зарядов периодически изменялась во времени по закону синуса с периодом $T = 3.2$ нс (частота колебаний 312.5 МГц) в течение четырех периодов колебаний. В процессе молекулярно-динамического моделирования каждый период колебания разбивали на восемь равных временных отрезков по 0.4 нс, в течение которых поле не изменялось, а дипольный момент наносфероиды на выбранном отрезке задавали путем его усреднения по всей длине отрезка. Дипольный момент наносфероиды изменялся, начиная со стартовой конформации полипептида, в следующей последовательности: $+0.69p^{max}$ (среднее значение на участке колебаний от $\pi/8$ до $3\pi/8$), $+0.97p^{max}$ (от $3\pi/8$ до $5\pi/8$), $+0.69p^{max}$ (от $5\pi/8$ до $7\pi/8$), 0 (от $7\pi/8$ до $9\pi/8$), $-0.69p^{max}$ (от $9\pi/8$ до $11\pi/8$), $-0.97p^{max}$ (от $11\pi/8$ до $13\pi/8$), $-0.69p^{max}$ (от $13\pi/8$ до $15\pi/8$), 0 (от $15\pi/8$ до $17\pi/8$). Согласно этим значениям дипольного момента по формуле (2) рассчитывали парциальные заряды на поверхности наносфероиды, которые затем суммировали с зарядами, распределенными по формуле (1).

При суммировании парциальных зарядов на поверхности, распределенных согласно выражениям (1) и (2), при повышении полного заряда наносфероиды увеличивается ширина положительно заряженного пояса из находящихся на поверхности атомов металла, не меняющих знак заряда при периодическом изменении полярности

наносфероиды. При пиковом значении индуцированного дипольного момента золотого наносфероиды p_1^{max} и полных зарядах наносфероиды $q_{0,1}$, $q_{0,2}$, $q_{0,3}$ ширина такого пояса из заряженных атомов на поверхности составляла примерно 1.6, 2.9 и 4.1 нм соответственно, что значительно больше, чем на сферической наночастице [23]. При максимальном значении полного заряда ширина пояса составляла примерно одну треть длины наносфероиды вдоль его большой оси. Это связано с тем, что в центральной области заряд как на заряженном, так и на поляризованном вдоль большой оси наносфероиде меняется слабо. При увеличении амплитуды внешнего электрического поля происходит уменьшение ширины пояса из заряженных атомов золота на поверхности наносфероиды, которые не меняют знак заряда при переполяризации. Так, при значении дипольного момента p_2^{max} и полном заряде наносфероиды $Q_{0,2}$ она становится примерно такой же, как при дипольном моменте p_1^{max} и полном заряде $q_{0,1}$, т.е. примерно 1.6 нм.

По результатам молекулярно-динамического моделирования вычисляли распределения линейной плотности атомов полипептидов вдоль большой оси наносфероиды по слоям с шагом 1 нм от центра, а также радиальные распределения плотности атомов полипептидов в экваториальной области шириной 4 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а изображена полученная в молекулярно-динамическом моделировании конформационная структура полипептида A720D80 на поверхности вытянутого противоположно заряженного золотого наносфероиды в отсутствие воздействия внешнего электрического поля. Видно, что макромолекулярная цепь полностью обволакивает заряженную сфероидальную наночастицу. Данная конформационная структура и аналогичные структуры для других полипептидов были использованы в качестве стартовых при молекулярно-динамическом моделировании с периодическим изменением во времени полярности наносфероиды вдоль его большой оси.

В ходе моделирования с периодическим изменением полярности наносфероиды при температуре 300 К происходило смещение звеньев однородно заряженной макромолекулы полипептида с полюсов наносфероиды в его широкую центральную область (рис. 1б и 1в). При этом в центральной области сфероидальной наночастицы образовывался макромолекулярный пояс, ширина которого при фиксированном пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероиды и изменении полного заряда наносфероиды от $q_{0,1}$ до $q_{0,3}$ менялась незначительно. Так,

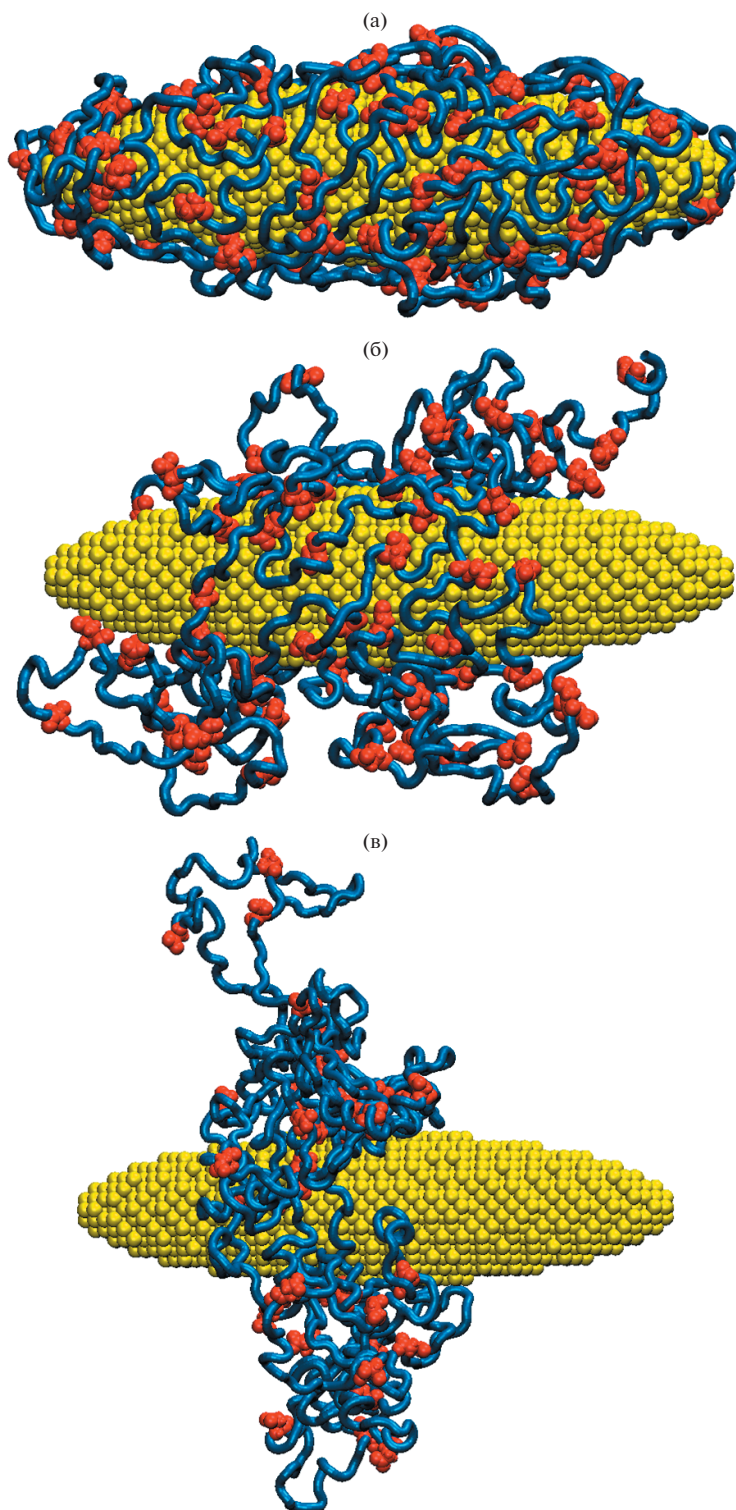


Рис. 1. Конформационные структуры полипептидов при молекулярно-динамическом моделировании ($T = 300$ К) с периодическим изменением полярности золотого наносфероидов вдоль его большой оси: а – стартовая конформация полипептида A720D80, б – конечная конформация полипептида A720D80 при полном заряде наносфероидов $q_{0,3}$ и пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероидов p_1^{max} , в – конечная конформация полипептида A760D40 при $q_{0,2}$ и p_2^{max} . Здесь и на рис. 6 голубым цветом изображены звенья Ala, красным – звенья Asp. (Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.)

при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероидов вдоль его большой оси, равном p_1^{max} , для всех полипептидов макромолекулярная цепь обволакивала наносфероид в центральной области и большей части его длины за исключением приполярных областей (рис. 1б). При увеличении полного заряда наносфероидов увеличивается сила притяжения между его поверхностью и противоположно заряженной макромолекулой полипептида, что приводит к снижению подвижности звеньев макроцепи при периодической переполаризации наносфероидов во внешнем переменном электрическом поле.

Образование полиэлектролитного пояса связано с тем, что при периодическом изменении полярности наносфероидов отрицательно заряженная полимерная цепь начинает смещаться в центральную область наносфероидов с одноименно заряженного полюса, где электрическое поле достигает максимально возможных значений. В центральной области напряженность электрического поля со стороны полюсов наносфероидов наиболее слабая, но там существует пояс из атомов металла на поверхности, который остается положительно заряженным в течение всего периода колебаний. Поэтому отрицательно заряженная цепь, смещаясь с отрицательно заряженного полюса наносфероидов, попадает в центральную область положительно заряженную область и остается там. На второй половине периода колебаний, когда уже на другом полюсе наносфероидов индуцируется отрицательный заряд, происходит аналогичное смещение цепи, в результате чего через несколько периодов колебаний вся заряженная цепь оказывается в центральной области наносфероидов.

При увеличении пикового значения индуцированного дипольного момента наносфероидов до p_2^{max} прослеживалось значительное сужение полипептидного пояса (рис. 1в), а также периодическое смещение макроцепи относительно экватора в сторону противоположно заряженного в данный момент времени полюса наносфероидов. Наблюдаемые изменения связаны с тем, что при увеличении амплитуды поляризующего электрического поля силы притяжения и отталкивания, действующие на полипептид со стороны заряженных полюсов наносфероидов, становятся настолько большими, что вызывают смещения иммобилизованных на поверхности фрагментов макроцепи.

Уменьшение ширины полиэлектролитной опухи в центральной области наносфероидов наиболее ярко выражено у полипептида A760D40, имеющего наименьшую плотность заряженных звеньев на единицу длины макроцепи (рис. 1в). Это связано с тем, что при более низкой плотности заряженных звеньев в цепи силы притяжения цепи к по-

верхности заряженного наносфероидов и силы, действующие со стороны заряженных полюсов поляризованного наносфероидов, слабее. В такой ситуации заряженный полипептид легко смещается по поверхности наносфероидов, а когда попадает в экваториальную область, где силы, действующие со стороны заряженных полюсов поляризованного наносфероидов наиболее слабые, остается там, образуя самое узкое полиэлектролитное кольцо. При более высокой плотности заряженных звеньев макроцепь сильнее притягивается к противоположно заряженной поверхности наносфероидов. Однако вследствие большего заряда на единицу длины полиэлектролита, силы в центральной области наносфероидов, действующие со стороны заряженных полюсов поляризованного наносфероидов, выше, что приводит к смещению звеньев к противоположно заряженному полюсу.

Это хорошо прослеживается на рис. 2а и 2б, где приведены распределения линейной плотности атомов полипептидов A720D80 и A760D40 вдоль его большой оси наносфероидов по окончании молекулярно-динамического моделирования с периодическим изменением полярности наносфероидов вдоль его большой оси при 300 К. Видно, что распределение линейной плотности атомов полипептидов становится уже, чем в стартовое. При пиковом значении дипольного момента наносфероидов p_1^{max} ширина распределения немного увеличивается по мере повышения полного заряда от $q_{0,1}$ до $q_{0,3}$. При пиковом значении дипольного момента наносфероидов, равном p_2^{max} , наоборот происходит сужение линейного распределения плотности атомов, и оно смещается в область отрицательных значений оси абсцисс. Такое смещение наблюдается из-за того, что в конце молекулярно-динамического моделирования во второй половине периода колебаний дипольный момент был направлен обратно направлению оси абсцисс, т.е. справа—налево (см. рис. 1).

Смещение макроцепи относительно экватора в сторону положительно заряженного полюса поляризованного наносфероидов также показано на рис. 3а. На нем изображены распределения линейной плотности атомов полипептида A720D80 вдоль его большой оси наносфероидов в последнем периоде молекулярно-динамического моделирования при температуре 300 К, полном заряде наносфероидов $q_{0,2}$ и различных пиковых дипольных моментах p_1^{max} и p_2^{max} в моменты времени, когда дипольный момент наносфероидов был направлен в противоположные стороны. Видно, что при пиковом значении дипольного момента p_1^{max} смещение профилей линейных распределений атомов макроцепи относительно экватора не происходит. При значении дипольного момента p_2^{max} про-

слеживается небольшое смещение профилей линейных распределений атомов относительно экватора, обусловленное тем, что силы электростатического притяжения, действующие со стороны противоположно заряженного полюса, и силы отталкивания, действующие со стороны одноименно заряженного полюса, становятся достаточно велики.

Схожую картину можно наблюдать для полипептидов A760D40 и A640D160 при температуре молекулярно-динамического моделирования 300 К. Смещение заряженного полипептидного кольца относительно экватора наносфероида к противоположно заряженному в текущий момент времени полюсу было тем сильнее, чем больше был полный заряд полипептида. На рис. 4а для всех рассмотренных полипептидов изображены распределения линейной плотности атомов вдоль большой оси наносфероида через 12 нс после окончания участка молекулярно-динамического моделирования при температуре 300 К, когда наносфероид (с полным зарядом $q_{0,2}$) был поляризован с дипольным моментом $-0.97 p_2^{max}$. Видно, что смещение к заряженному с противоположным знаком полюсу является самым большим у полипептида A640D160, имеющего наивысшую плотность заряженных звеньев на единицу длины макроцепи.

На рис. 5 представлены радиальные распределения плотности атомов полипептидов A760D40, A720D80 и A640D160 в экваториальной области наносфероида шириной 4 нм по окончании молекулярно-динамического моделирования с периодическим изменением полярности наносфероида вдоль большой оси при температуре 300 К. На рисунке видно, что при пиковом значении дипольного момента p_1^{max} по мере увеличения полного заряда наносфероида пик радиального распределения плотности немного снижается для всех полипептидов. Такое снижение плотности атомов макроцепи связано с тем, что при увеличении полного заряда сфероида происходит уширение опоясывающего наносфероид полипептидного кольца (см. рис. 2а и 2б), приводящее к снижению количества звеньев в расчетной экваториальной области шириной 4 нм. При пиковом значении дипольного момента p_2^{max} наблюдается более сильное снижение пика радиального распределения плотности у всех полипептидов. Это частично происходит из-за того, что узкое полипептидное кольцо (см. рис. 1в) смещается к полюсам относительно экватора в зависимости от направления дипольного момента наносфероида. Но, как можно видеть на рис. 4а, звенья полипептидов A760D40 и A720D80 при максимальном смещении на поляризованном наносфероиде большей частью лежат в расчетной области радиального распределения от -2 до $+2$ нм

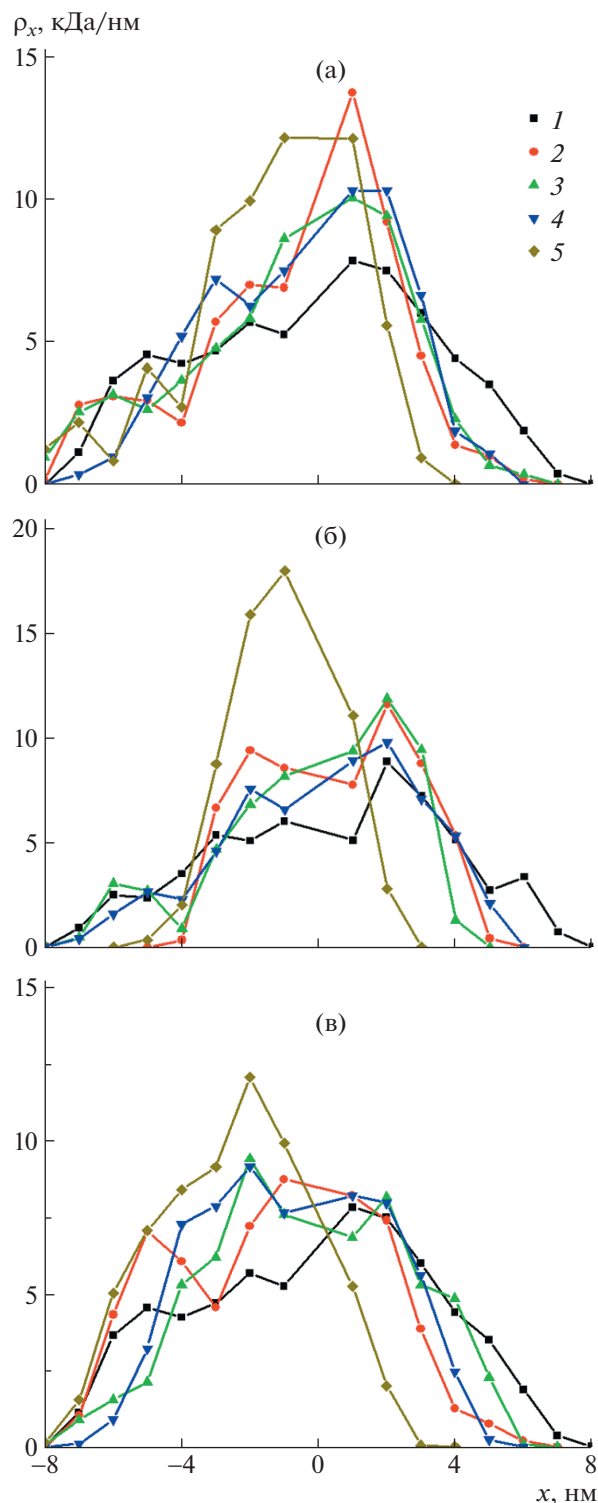


Рис. 2. Распределения линейной плотности атомов полипептида A720D80 (а, в) и A760D40 (б) вдоль большой оси золотого наносфероида в стартовой конформации (1) и по окончании молекулярно-динамического моделирования с периодическим изменением полярности наносфероида с пиковым дипольным моментом p_1^{max} (2–4) и p_2^{max} (5). Полный заряд наносфероида $q_{0,1}$ (2), $q_{0,2}$ (3, 5), $q_{0,3}$ (4). Температура 300 (а, б) и 600 К (в).

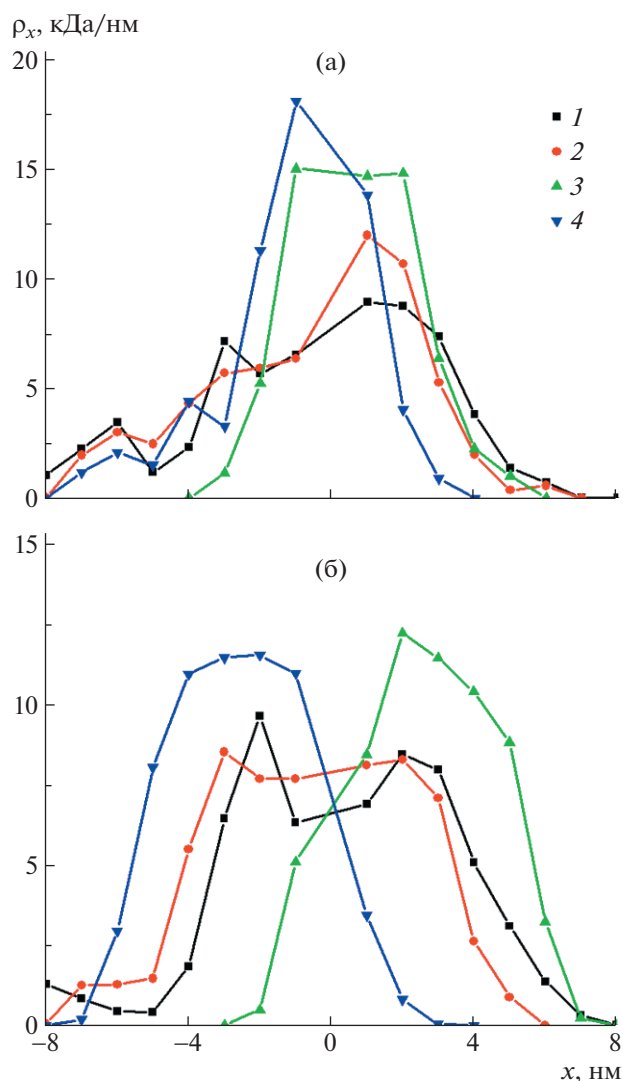


Рис. 3. Распределения линейной плотности атомов полипептида A720D80 вдоль большой оси золотого наносфероид с полным зарядом $q_{0,2}$ и пиковым дипольным моментом p_1^{max} (1, 2) и p_2^{max} (3, 4) на последнем периоде молекулярно-динамического моделирования в момент времени, когда наносфероид поляризован с дипольным моментом $+0.97p^{max}$ (1, 3) и $-0.97p^{max}$ (2, 4). Температура 300 (а) и 600 К (б).

вдоль большой оси наносфероид. Следовательно, снижение пика радиального распределения плотности атомов полипептида при молекулярно-динамическом моделировании с дипольным моментом p_2^{max} свидетельствует о том, что кольцо становится более рыхлым. Разрыхление кольца связано с взаимным отталкиванием одноименно заряженных звеньев макроцепи в ограниченном пространстве и выбросах больших по длине петель от поверхности наносфероид вследствие воздействия изменяющегося во времени электрического поля.

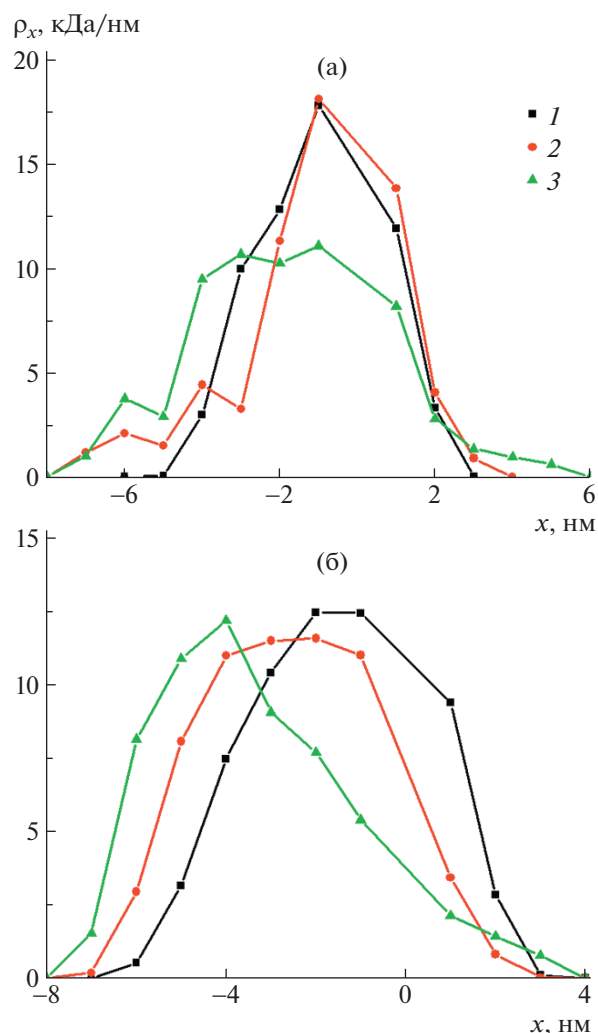


Рис. 4. Распределения линейной плотности атомов полипептида A760D40 (1), A720D80 (2) и A640D160 (3) вдоль большой оси золотого наносфероид через 12 нс после окончания участка молекулярно-динамического моделирования, на котором наносфероид поляризован с дипольным моментом $-0.97p_2^{max}$. Полный заряд наносфероид $q_{0,2}$. Температура 300 (а) и 600 К (б).

При молекулярно-динамическом моделировании с температурой 600 К смещение звеньев адсорбированного однородно заряженного полипептида вдоль большой оси вытянутого эллипсоида вслед за изменением направления его дипольного момента происходило при всех рассмотренных комбинациях значений индуцированного дипольного момента и полного заряда наносфероид. Это связано с тем, что при данной температуре становилось возможным преодоление под воздействием электрического поля со стороны полюсов наносфероид потенциальных барьеров, обусловленных взаимодействием между полипептидом и противоположно заряженной

поверхностью наносфероида. При моделировании прослеживалось либо полное смещение звеньев макроцепи на противоположно заряженный полюс, либо смещение полипептидного пояса относительно экватора вдоль большой оси наносфероида на незначительное расстояние. Такие конформационные изменения зависели от комбинации значений полного заряда наносфероида, амплитуды внешнего поляризуемого поля и плотности заряженных звеньев на единицу длины полиэлектролита.

При 600 К для полипептида A720D80 при пиковом значении дипольного момента p_1^{max} и самом низком полном заряде наносфероида $q_{0,1}$ происходило периодическое смещение части звеньев на противоположно заряженный в данный момент времени полюс (рис. 6а). При постепенном увеличении полного заряда сфероидальной наночастицы макромолекула локализовалась в ее центральной области (рис. 6б), образуя полипептидный пояс, схожий с полученным при температуре 300 К, а смещение звеньев относительно экватора было незначительным. При увеличении дипольного момента до p_2^{max} смещение на противоположно заряженный в данный момент времени полюс наносфероида наблюдалось вновь (рис. 6в), причем оно было значительно более сильным, чем при дипольном моменте p_1^{max} и полном заряде $q_{0,1}$.

Это можно видеть на рис. 2в и 3б, где представлены распределения линейной плотности атомов полипептида A720D80 по окончании молекулярно-динамического моделирования при температуре 600 К, а также на последнем периоде колебаний при различных направлениях дипольного момента наносфероида. На рис. 2в показано, что при значении дипольного момента p_1^{max} и полном заряде наносфероида $q_{0,1}$ профиль распределения линейной плотности смещен в область отрицательных значений намного сильнее, чем при более высоких полных зарядах наносфероида. При увеличении амплитуды поляризуемого электрического поля прослеживается еще более сильное смещение в область отрицательных значений вдоль большой оси. На рис. 3б видно, что при полном заряде наносфероида $q_{0,2}$ и низком пиковом значении дипольного момента макроцепь смещается относительно экватора незначительно, а при увеличении амплитуды дипольного момента в различных направлениях наблюдается сильное смещение профилей линейных распределений плотности по обе стороны относительно экватора.

Для полипептида A760D40 при молекулярно-динамическом моделировании при температуре 600 К периодическое перемещение звеньев между полюсами происходило только при пиковом зна-

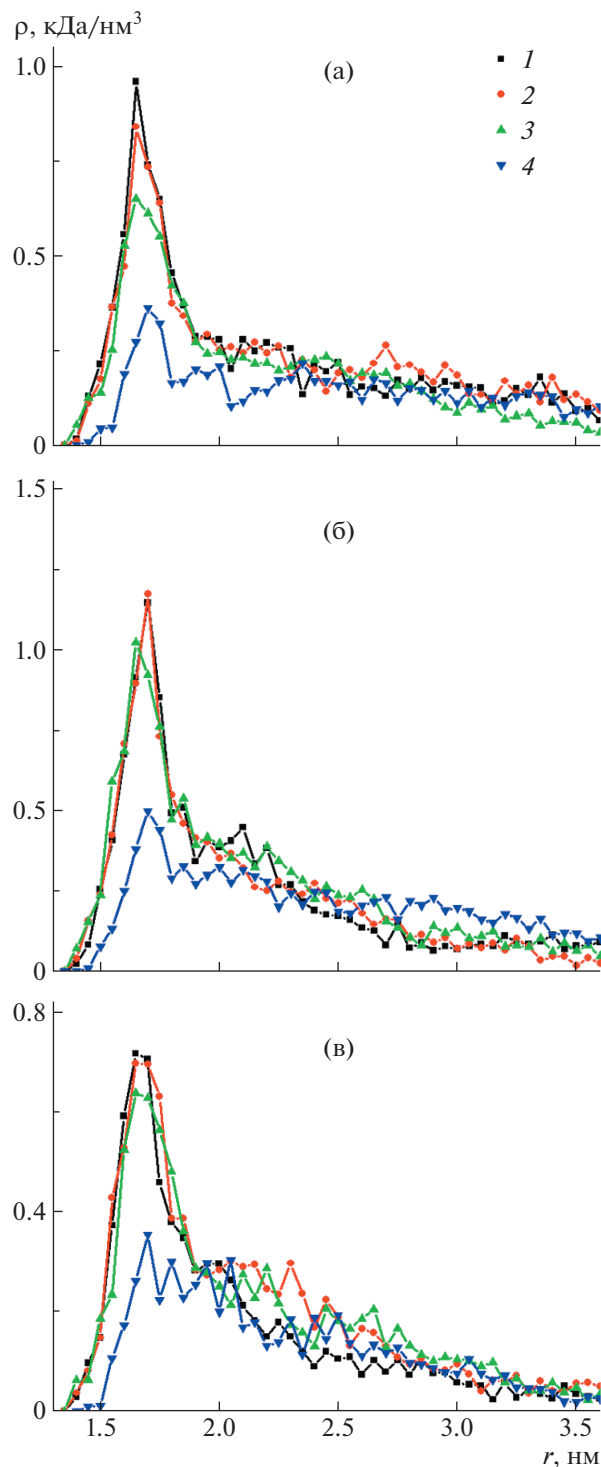


Рис. 5. Радиальные зависимости плотности атомов полипептида A760D40 (а), A720D80 (б) и A640D160 (в) в экваториальной области золотого наносфероида по окончании молекулярно-динамического моделирования при температуре 300 К. Пиковый дипольный момент наносфероида p_1^{max} (1–3) и p_2^{max} (4). Полный заряд наносфероида $q_{0,1}$ (1), $q_{0,2}$ (2, 4) и $q_{0,3}$ (3).

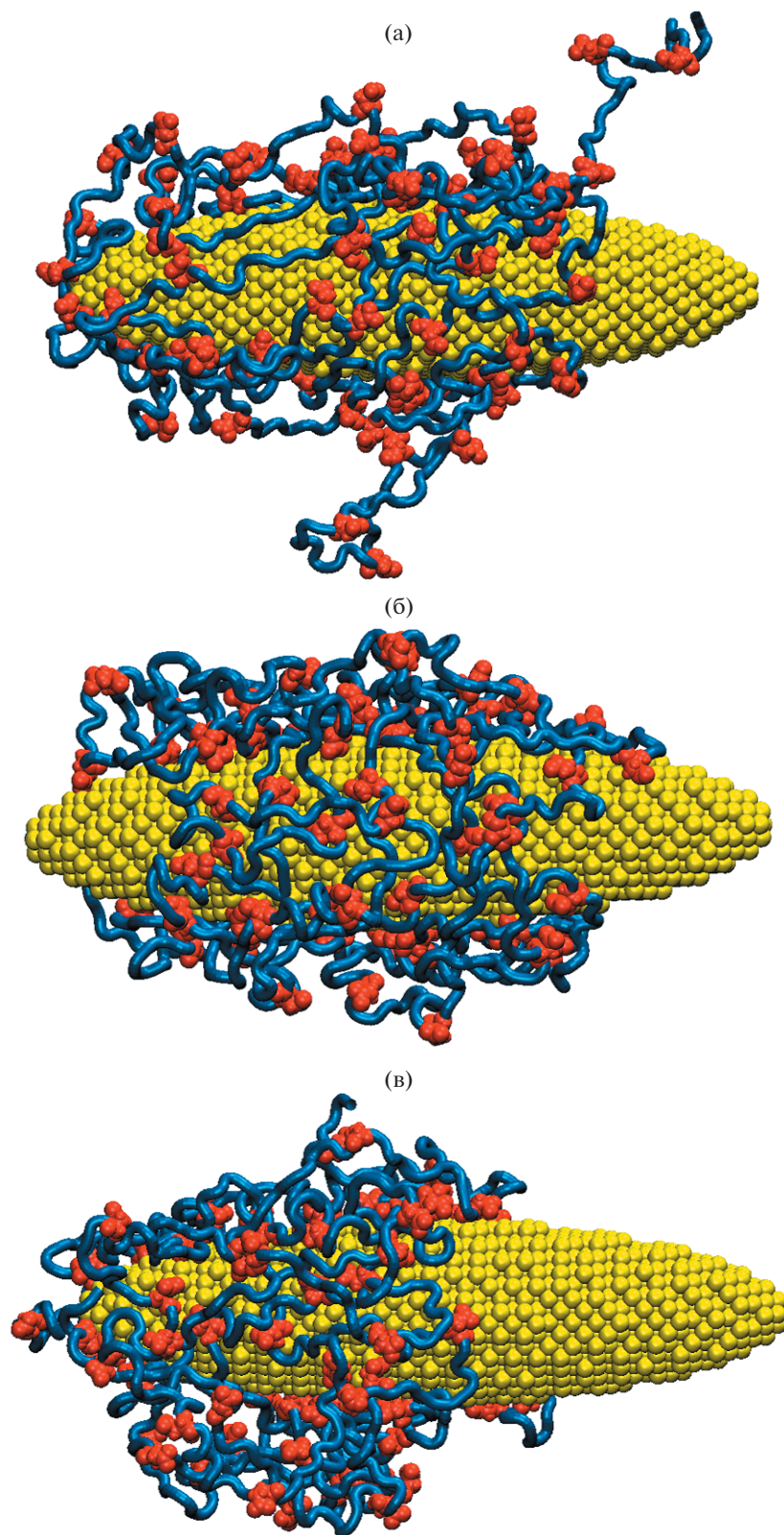


Рис. 6. Конечные конформационные структуры полипептида A720D80, полученные в молекулярно-динамическом моделировании с периодическим изменением полярности золотого наносфероида вдоль его большой оси при температуре 600 К. Полный заряд наносфероида $q_{0,1}$ (а), $q_{0,3}$ (б) и $q_{0,2}$ (в). Пиковое значение индуцированного дипольного момента наносфероида p_1^{max} (а, б) и p_2^{max} (в).

чении дипольного момента p_1^{max} и самом низком полном заряде наносфероида $q_{0,1}$. При более высоких зарядах и p_1^{max} образовывалось слабо смещающееся относительно экватора широкое полипептидное кольцо, а при дипольном моменте p_2^{max} — узкий макромолекулярный пояс, который также периодически смещался из одной заряженной половины в другую. Для полипептида A640D160 во всех случаях имелось перемещение макроцепи с одного на другой полюс, которое сопровождалось значительным выбросом петель макроцепи в раствор. Это видно на рис. 46, где показаны распределения линейной плотности вдоль большой оси наносфероида через 12 нс после окончания участка молекулярно-динамического моделирования при температуре 600 К, когда наносфероид был поляризован с дипольным моментом $-0.97 p_2^{max}$ и имел полный заряд $q_{0,2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью математической модели равновесной объемной структуры полимерной опушки на поверхности вытянутой сфероидальной проводящей наночастицы во внешнем квазистационарном электрическом поле исследованы конформационные изменения однородно заряженных адсорбированных цепей полипептидов при гармонически изменяющейся во времени поверхностной поляризации адсорбента. Аналитическая модель взаимодействия звеньев полиэлектролита с заряженным и поляризованным наносфероидом основывалась на обобщенной модели гауссовой цепи, находящейся в суммарном электрическом поле, состоящем из поляризующей части и поля поляризованного адсорбента.

Анализ равновесных конформаций, несущих на себе заряд адсорбированных полимеров, проведен на качественном уровне строгости с применением упрощенной модели квазисвободных заряженных звеньев макроцепи и больцмановского фактора для равновесной плотности звеньев в результирующем поле. Проведен косвенный учет кулоновского взаимодействия между ближайшими зарядами, формально сгруппированными в отдельный сегмент свободно-сочлененной цепи. Так, перенормировка персистентной длины макромолекулы в модели свободной гауссовой цепи (длины сегмента в модели свободно-сочлененной цепи) для полиэлектролитов обеспечивала возможность опосредованного учета распределенного вдоль цепи электрического заряда одного знака. Силы отталкивания, действующие между близкорасположенными, одноименно заряженными участками полимера, увеличивают жесткость цепи и, соответственно, ее персистентную длину. Оказалось, что даже такая упрощенная мо-

дель достаточно верно учитывает специфику взаимодействия звеньев полимера с заряженной поверхностью наночастицы и внешним квазистационарным электрическим полем, так же как и вызванное внешним полем перераспределение поверхностного заряда адсорбента. Обосновано итоговое выражение для потенциала результирующего поля вне заряженного и поляризованного сфероида. Показано, что действие внешнего квазистационарного поля хотя и приводит к перераспределению заряда на поверхности тела, но оставляет эту поверхность эквипотенциальной в любой момент времени.

В процессе молекулярно-динамического моделирования однородно заряженных полипептидов на поверхности противоположно заряженного вытянутого золотого наносфероида с изменяющейся во времени полярностью вдоль большой оси происходила сильная перестройка конформационной структуры адсорбированного полиэлектролита. Полученные конформации полиэлектролитов существенно зависели от величины полного заряда наносфероида, амплитуды внешнего поляризующего поля и количества заряженных звеньев на единицу длины макромолекулы.

При низкой температуре молекулярно-динамического моделирования и низких амплитудах внешнего поляризующего поля в центральной области вытянутого золотого наносфероида образовывалась опоясывающая полиэлектролитная опушка, ширина которой незначительно увеличивалась при увеличении полного заряда наносфероида. При повышении амплитуды внешнего поля наблюдалось сужение полиэлектролитного кольца, опоясывающего наносфероид. Сужение было тем сильнее, чем меньше плотность заряженных звеньев на единицу длины макроцепи. Также в этом случае имело место периодическое смещение заряженного макромолекулярного кольца относительно экватора в сторону противоположно заряженного в данный момент времени полюса наносфероида; смещение было тем сильнее, чем больше полный заряд полиэлектролита. Кроме того, при увеличении амплитуды внешнего электрического поля прослеживалось разрыхление полиэлектролитного пояса вблизи поверхности наносфероида и выброс значительных по длине фрагментов макроцепи в раствор.

При повышении температуры молекулярно-динамического моделирования происходило смещение звеньев адсорбированного полиэлектролита вдоль большой оси наносфероида вслед за изменением направления его дипольного момента при всех рассмотренных комбинациях значений полного заряда наносфероида и амплитуды внешнего электрического поля. При этом можно было видеть либо перемещение большей части звеньев полиэлектролита на противоположно за-

ряженный в данный момент времени полюс наносфероиды, либо смещение образовавшегося полиэлектролитного пояса относительно экватора вдоль большой оси наносфероиды. При изменении амплитуды внешнего электрического поля и полного заряда наносфероиды менялся характер конформационных перестроек адсорбированной макромолекулы полиэлектролита, который к тому же зависел еще и от доли заряженных звеньев в макроцепи.

Исследованные в работе конформационные изменения полиэлектролитов, адсорбированных на поверхности вытянутого металлического противоположно заряженного наносфероиды, которые управляются электромагнитным излучением, могут быть использованы в ближнепольной оптической микроскопии, при создании и модификации различных нанозондов и химических сенсоров на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния, а также в других разнообразных устройствах нанoeлектроники, например таких, как нанороботы и наномашинны.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Последовательный учет вклада в характеристики системы конформационной энтропии адсорбированных полимерных цепей корректно проводится посредством введения конформационной функции $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\xi, \eta)$ [27], как сделано, например, в работах [17–20, 22], а применительно к сфероиду – в работе [24]. Эта функция является собственной функцией оператора перехода и удовлетворяет дифференциальному уравнению шредингеровского типа [27], которое для гауссовой макроцепи имеет вид

$$\frac{a^2 kT}{6} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = [V(\mathbf{r}) - \varepsilon] \psi(\mathbf{r}), \quad (\text{П1.1})$$

где a – размер звена цепи; kT – энергия теплового кванта; $V(\mathbf{r})$ – потенциальная энергия взаимодействия звеньев макроцепи с внешним полем, включая и поле адсорбирующей поверхности. В отсутствие адсорбирующего потенциала ($V = 0$) уравнение (П1.1) принимает вид уравнения на собственные значения оператора свободной диффузии, или уравнения Гельмгольца, записанного в некоторых криволинейных координатах, в рассматриваемом в данной работе случае – сфероидалных координатах для области вне сфероиды.

Так, в вытянутых сфероидалных координатах [29]:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi(\xi, \eta) + \frac{6d^2 \varepsilon}{4a^2 kT} \psi(\xi, \eta) = \\ = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right] + \\ + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + c^2 (\xi^2 - \eta^2) \psi(\xi, \eta) = 0, \quad (\text{П1.2}) \\ \left(c = \frac{d}{2a} \sqrt{\frac{6\varepsilon}{kT}} \right) \end{aligned}$$

В работах [17–20] предложено использовать потенциал $V(r)$ поля сферической наночастицы в виде δ – функциональной ямы, моделирующей притяжение звеньев макромолекулы к поверхности наночастицы на сфере радиуса r_0 , с барьером в виде твердой стенки при $r = R$:

$$V(r) = \begin{cases} -\alpha \delta(r - r_0), & r > R \\ \infty, & r = R \end{cases} \quad (\text{П1.3})$$

В случае малого заряда q или слабого внешнего поляризующего поля E_0 учет потенциалов (5) и (10) может быть осуществлен в рамках теории возмущений, как сделано в работах [17], [20]. Если же заряд q и поле E_0 не малы, необходимо решать уравнение Гросберга–Хохлова (П1.1) с потенциалами (5), (10) или (11) в общем виде, что представляет собой сложную задачу. Поэтому в данной работе была рассмотрена упрощенная модель формирования конформаций макроцепи при ее адсорбции на заряженной или поляризованной сфероидалной наночастице. В такой модели статическое поле (5) поверхностного заряда или поле поляризации (10) для равновесных конформаций макромолекулы учитывается лишь в показателе больцмановского фактора (13), а в уравнении (1) – только ван-дер-ваальсов потенциал (в виде дельта-функциональной ямы) и потенциал твердой стенки $V_1(\xi)$.

Упрощенная модель несвязанных звеньев во внешнем поле используется в данной работе для иллюстрации формирования конформаций макроцепи при ее адсорбции на поляризованной (или) заряженной сфероидалной наночастице. В такой модели результирующее квазистационарное поле (12), в котором рассматриваются локально равновесные конформации макромолекулы, учитывается в показателе больцмановского фактора с энергией взаимодействия звеньев с этим электрическим полем, а короткодействующий ван-дер-ваальсов потенциал $V_{attr}(\xi_1 = 0 | \delta r_0)$ поверхности наночастицы вводится для закрепления на ней контактирующих сегментов полимера.

Ниже показано, при каких условиях проявление поля V_2 в формировании конформационной функции $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\xi, \eta)$ редуцируется к больцма-

новскому фактору $W(\xi, \eta) = \exp[-V_2(\xi, \eta)/kT]$. Пусть функция $\psi_0(\mathbf{r}) = \psi_0(\xi, \eta, \varphi)$ представляет собой решение уравнения

$$-\frac{a^2}{6} \nabla^2 \psi_0(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon}{kT} \psi_0(\mathbf{r}), \quad (\text{П1.4})$$

т.е. уравнения (П1.1) при $V = 0$. Представляя функцию $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\xi, \eta, \varphi)$ в факторизованном виде

$$\begin{aligned} \psi(\xi, \eta, \varphi) &= \psi_0(\xi, \eta, \varphi) W(\xi, \eta) = \\ &= F(\xi) S(\eta) \exp(\pm im\varphi) \exp[-V(\xi, \eta)/kT], \end{aligned} \quad (\text{П1.5})$$

подставляя уравнение (П1.5) в (П1.4), можно прийти к выводу, что функция (П1.5) является решением уравнения (П1.4) при выполнении следующего равенства для безразмерного потенциала $V(\xi, \eta)/kT$:

$$\begin{aligned} \frac{a^2 kT}{6V(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r})} \exp\left(\frac{V(\mathbf{r})}{kT}\right) \nabla^2 \psi_0(\mathbf{r}) \times \\ \times \left[\exp\left(-\frac{V(\mathbf{r})}{kT}\right) - 1 \right] = 1 \end{aligned} \quad (\text{П1.6})$$

Если потенциалы (10) или (11) не удовлетворяют условию (П1.6), то для оправдания использования аппроксимации решения в факторизованном виде (П1.5) можно считать заряд q_1 и дипольный момент \mathbf{p} (или температуру T) вариационными параметрами задачи для выполнения неравенства (П1.6). Решения уравнения (П1.1) могут быть представлены в факторизованном виде через радиальную $F(\xi)$ и угловую $S(\eta)$ вытянутые сфероидальные функции [24, 28]:

$$\psi_0(\xi, \eta, \varphi) = F(\xi) S(\eta) \exp(\pm im\varphi) \quad (\text{П1.7})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Уравнение Лапласа $\nabla^2 \varphi(\xi, \eta) = 0$ для потенциалов $\varphi^{(e)}(\xi, \eta)$ статического и квазистационарного поля в вытянутых сфероидальных координатах

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \varphi^{(e)}}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \varphi^{(e)}}{\partial \eta} \right] = 0, \quad (\text{П2.1})$$

с граничными условиями $\varphi_q(\xi_1 = 0) = \text{const}$ и $\varphi_q(\xi_1 \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ для заряженного сфероида и соответствующими условиями на поверхности и вдали от нее $\varphi^{(e)}(\xi_1 \rightarrow \infty, \eta)$ для нейтрального сфероида, поляризованного в однородном поле, дает решения для потенциалов в виде формул (5а), (5б), а также (7) и (8).

Из выражения (5а) для потенциала

$$\varphi_q(\xi_1) = \frac{q}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{\sqrt{\xi_1 + a^2} + \sqrt{a^2 - b^2}}{\sqrt{\xi_1 + a^2} - \sqrt{a^2 - b^2}}$$

статического поля заряженного сфероида можно определить поверхностную плотность заряда на сфероиде через производную по эллипсоидальной координате ξ_1 на поверхности сфероида $\xi_1 = 0$:

$$\begin{aligned} \sigma_q &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial \varphi_q}{\partial n} \Big|_{\xi_1=0} = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{h_1} \frac{\partial \varphi_q}{\partial \xi_1} \right) \Big|_{\xi_1=0} = \\ &= \frac{q}{4\pi a b^2} \left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2 + z^2}{b^4} \right)^{-1/2}, \end{aligned} \quad (\text{П2.2})$$

где h_1 – коэффициент Ламе, т.е. получить формулу (1).

Аналогичным способом из формул (7) или (8) может быть определено поверхностное распределение плотности заряда на сфероиде (2) при его поляризации в однородном внешнем поле E , статическом (7) или переменном (8):

$$\begin{aligned} \sigma_p &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial \varphi^{(e)}}{\partial n} \Big|_{\xi_1=0} = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{h_1} \frac{\partial \varphi^{(e)}}{\partial \xi_1} \right) \Big|_{\xi_1=0} = \\ &= \frac{p_s x}{4\pi a^3 b^2} \left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2 + z^2}{b^4} \right)^{-1/2} \end{aligned} \quad (\text{П2.3})$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2020-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Busch R.T., Karim F., Weis J., Sun Y., Zhao C., Vasquez E.S. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 15269.
2. Lemmers M., Spruijt E., Akerboom S., Voets I.K., van Aelst A.C., Cohen Stuart M.A., van der Gucht J. // Langmuir. 2012. V. 28. P. 12311.
3. Tollefson E.J., Allen C.R., Chong G., Zhang X., Rozanov N.D., Bautista A., Cerda J.J., Pedersen J.A., Murphy C.J., Carlson E.E., Hernandez R. // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 6856.
4. Kozłowski R., Ragupathi A., Dyer R.B. // Bioconjugate Chem. 2018. V. 29. P. 2691.
5. Deyev S., Proshkina G., Ryabova A., Tavanti F., Menziani M.C., Eidelstein G., Avishai G., Kotlyar A. // Bioconjugate Chem. 2017. V. 28. P. 2569.
6. Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Burov A.M., Le Ru E.C., Khlebtsov N.G. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 10647.
7. Bridonneau N., Noel V., Zrig S., Carn F. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 900.
8. Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J., Gartia M.R., Schulten K., Liu L. // ACS Nano. 2012. V. 6. № 10. P. 8847.

9. Hao Q., Xia G., Miao B., Tan H., Niu X., Liu L. // *Macromolecules*. 2018. V. 51. P. 8513.
10. Pei Y., Trivas-Sejdic J., Williams D.E. // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 8072.
11. Martin L.J., Akhavan B., Bilek M.M.M. // *Nature Commun.* 2018. V. 9. P. 357.
12. Budkov Y., Kolesnikov A., Kiselev M. // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 201102.
13. Budkov Y., Kolesnikov A. // *Eur. Phys. J. E*. 2016. V. 39. № 11. P. 110.
14. Brilliantov N., Budkov Y., Seidel C. // *Phys. Rev. E*. 2016. V. 93. P. 032505.
15. Kolesnikov A., Budkov Y., Basharova E., Kiselev M. // *Soft Matter*. 2017. V. 13. P. 4363.
16. Budkov Y., Kiselev M. // *J. Phys., Condensed Matter*. 2018. V. 30. № 4. P. 1.
17. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid J.* 2020. V. 82. № 2. P. 136.
18. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. № 7. P. 1433.
19. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid J.* 2021. V. 83. № 1. P. 79.
20. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G., Neyasov P.P. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2021. V. 95. № 2. P. 362.
21. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid J.* 2020. V. 82. № 4. P. 392.
22. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Eurasian Phys. Technical J.* 2021. V. 18. № 1. P. 16.
23. Kruchinin N.Yu. // *Colloid J.* 2021. V. 83. № 3. P. 326.
24. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid J.* 2021. V. 83. № 5. P. 591.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Наука, 1982.
26. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *High Energy Chem.* 2021. V. 55. № 6. P. 442.
27. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. *Статистическая физика макромолекул*. М.: Наука, 1989.
28. Комаров И.В., Пономарев Л.И., Славянов С.Ю. *Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции*. М.: Наука, 1976.
29. Абрамовиц М., Стиган И. *Справочник по специальным функциям*. М.: Наука, 1979.
30. Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kale L., Schulten K. // *J. Comput. Chem.* 2005. V. 26. P. 1781.
31. MacKerell A.D., jr., Bashford D., Bellott M., Dunbrack R.L., jr., Evanseck J.D., Field M.J., Fischer S., Gao J., Guo H., Ha S., Joseph-McCarthy D., Kuchnir L., Kuczera K., Lau F.T.K., Mattos C., Michnick S., Ngo T., Nguyen D.T., Prodhom B., Reiher III W.E., Roux B., Schlenkrich M., Smith J.C., Stote R., Straub J., Watanabe M., Wiorkiewicz-Kuczera J., Yin D., Karplus M. // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. P. 3586.
32. Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R. // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 17281.
33. Verde A.V., Acres J.M., Maranas J.K. // *Biomacromolecules*. 2009. V. 10. P. 2118.
34. Walsh T.R. // *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50. P. 1617.
35. Cannon D.A., Ashkenasy N., Tuttle T. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. V. 6. P. 3944.
36. Bellucci L., Corni S. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 11357.
<https://doi.org/10.1021/jp502494k>
37. Tang M., Gandhi N.S., Burrage K., Gu Y. // *Langmuir*. 2019. V. 35. P. 4435.
38. French W.R., Iacovella C.R., Cummings P.T. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 18422.
39. Shao Q., Hall C.K. // *Nanoscale*. 2017. V. 9. P. 380.
40. Darden T., York D., Pedersen L. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 10089.
41. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 926.
42. Shankla M., Aksimentiev A. // *Nature Commun.* 2014. V. 5. P. 5171.