

УДК 539.199,544.723.2

ПЕРЕСТРОЙКА КОНФОРМАЦИЙ АДсорбированных ПОЛИАМФОЛИТОВ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ИЗМЕНЕНИИ ПОЛЯРНОСТИ ЗАРЯЖЕННОГО ВЫТЯНУТОГО ЗОЛОТОГО НАНОСФЕРОИДА

© 2023 г. Н. Ю. Кручинин^а, *, М. Г. Кучеренко^а, П. П. Неясов^а

^а Оренбургский государственный университет, Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбург, Россия

*E-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 07.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Исследована перестройка конформаций полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности заряженного вытянутого золотого наносфероидов при периодическом изменении во времени его полярности вдоль оси вращения с использованием молекулярно-динамического моделирования. Рассчитаны радиальные распределения плотности атомов полипептидов в экваториальной области наносфероидов, а также распределения линейной плотности атомов полипептидов вдоль большой оси наносфероидов. При низкой температуре моделирования происходило образование опоясывающей полиамфолитной опушки в центральной области наносфероидов, а также ее упорядочивание по слоям в зависимости от типа звеньев при увеличении заряда наносфероидов с одновременным увеличением ширины макромолекулярной опушки вдоль оси вращения. Толщина такой опушки по поперечному сечению зависит от расстояния между противоположно заряженными звеньями в полиамфолите. При высокой температуре и высоких абсолютных значениях полного заряда сферической наночастицы происходили периодические смещения полиамфолитной опушки к полюсам наносфероидов, которые для противоположно заряженных металлических наносфероидов происходили в противофазе. Представлена математическая модель описания конформационной структуры макромолекулы полиамфолита на вытянутом наносфероиде в переменном электрическом поле с аппроксимацией вытянутого сфероидов сфероцилиндром.

Ключевые слова: золотая наночастица, наносфероид, полиамфолиты, конформационная структура, молекулярная динамика

DOI: 10.31857/S0023119323060074, **EDN:** QIQMJY

1. ВВЕДЕНИЕ

Функциональные золотые наночастицы и квантовые точки различной формы, которые образуют конъюгаты с биополимерами широко используются в биохимии и биомедицине в качестве нанозондов и для доставки лекарственных препаратов, также в элементах различных химических сенсоров, основанных на эффекте гигантского комбинационного рассеяния и Ферстеровского переноса энергии между связанными макроцепью нанобъектами [1–15]. Перспективным является управление функциональными характеристиками таких гибридных наносистем путем изменения конформаций адсорбированной на наночастице макроцепи. При этом с макроцепью могут быть связаны различные функциональные молекулы, например, молекулы органических люминофоров. Это возможно осуществить воздействием как внешнего статического электрического поля, так и электро-

магнитного излучения на макромолекулу полиэлектролита, адсорбированную на поверхности наночастицы [16–26].

На поверхности заряженных металлических наночастиц вытянутой или сплюснутой сферической формы формируется неоднородное распределение поверхностной плотности электрического заряда в отличие от однородного на поверхности металлических нанобъектов сферической или цилиндрической формы. Это приводит к сильным конформационным изменениям адсорбированного на поверхности металлического наносфероидов в целом нейтрального полиамфолита или однородно заряженного полиэлектролита [19, 21, 23, 25]. При помещении металлического наносфероидов во внешнее электрическое поле на его поверхности индуцируются поверхностные электрические заряды, распределение плотности которых также существенно отличается от рас-

пределения по закону косинуса на поверхности сферической наночастицы и зависит от соотношения между длинами полуосей сфероидальной наночастицы. Если внешнее электрическое поле изменяется во времени с частотой, достаточно низкой для перестройки конформаций адсорбированной на поверхности металлического наносфероид полиамфолитной макроцепи, то ее конформационная структура с течением времени претерпевает значительные изменения [20, 24].

Ранее в работе [20] была исследована перестройка конформационной структуры полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности в целом нейтральной вытянутой сфероидальной золотой наночастицы с периодическим изменением во времени ее полярности вдоль большой оси со сверхвысокой частотой. При этом при низкой температуре МД-моделирования наблюдалось образование кольцеобразной макромолекулярной опушки в экваториальной области наносфероид, а ее ширина вдоль оси вращения зависела от амплитуды внешнего поляризующего переменного электрического поля. При повышении температуры были возможны периодические изменения формы полиамфолитной опушки от плотно обволакивающей весь наносфероид к гантелеобразной дважды за период колебаний.

Другой характер перестройки конформационной структуры полиамфолитной макроцепи будет происходить при ее адсорбции на поверхности заряженной вытянутой сфероидальной металлической наночастицы во внешнем переменном электрическом поле. В этом случае неоднородно распределенные по поверхности электрические заряды, обусловленные наличием заряда у наносфероид, будут суммироваться с зарядами, индуцированными внешним переменным электрическим полем, что приведет к значительному изменению распределения поверхностной плотности заряда. Если вектор внешнего поляризующего переменного электрического поля изменяется вдоль большой оси вытянутого наносфероид, то в его центральной части образуется область, в которой при переполяризации наночастицы поверхностная плотность заряда не меняет знак. При увеличении полного заряда наносфероид ширина такой области будет увеличиваться. Поэтому изменения конформационной структуры полиамфолитной макроцепи в переменном электрическом поле на поверхности заряженного вытянутого золотого наносфероид будут значительно отличаться от ранее рассмотренного случая в целом нейтральной вытянутой сфероидальной наночастицы [20]. Изменение величины и знака полного заряда наносфероид при периодическом изменении во времени его полярности делает возможным управление характером конформационных изменений адсорбированной на нем полиамфолитной макроцепи.

Таким образом, целью данной работы является исследование конформационных изменений полиамфолитов, адсорбированных на поверхности вытянутого золотого наносфероид при периодическом изменении во времени его полярности в зависимости от его полного электрического заряда.

2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование полиамфолитных полипептидов на поверхности вытянутой сфероидальной золотой наночастицы было произведено с использованием программного комплекса NAMD 2.14 [27]. Модель вытянутого золотого наносфероид была получена путем вырезания из кристалла золота эллипсоида вращения с большой полуосью длиной 6 нм и малыми полуосями длиной 1.5 нм. Были рассмотрены три в целом нейтральных полиамфолитных полипептида:

1) полипептид P1, состоящий из 600 аминокислотных остатков с 480 звеньями Ala (A) с равномерно распределенными 60 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) и 60 звеньями Arg (R, заряд $+1e$) — $(A_2DA_4RA_2)_{60}$;

2) полипептид P2, состоящий из 980 аминокислотных остатков с 784 звеньями Ala с равномерно распределенными 49 парами звеньев Asp и 49 парами звеньев Arg — $(A_4R_2A_8D_2A_4)_{49}$;

3) полипептид P3, состоящий из 988 аминокислотных остатков с 880 звеньями Ala с равномерно распределенными 27 парами звеньев Asp и 27 парами звеньев Arg — $A_8(A_8D_2A_{16}R_2A_8)_{27}A_8$.

Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM36 [28, 29]. Нековалентные взаимодействия с золотым наносфероидом описывались параметризованным в работе [30] потенциалом Леннард-Джонса, который находит широкое применение при исследовании адсорбции молекул на поверхности золотой наночастицы [31–39]: глубина потенциальной ямы для атома золота задавалась равной 5.29 ккал/моль. Потенциал Вандер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии использовался метод “частица–сетка” Эвальда (PME) [40] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами 24 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [41].

В качестве стартовых были использованы обволакивающие сфероидальную наночастицу конформации полипептидов, полученные в результате МД-моделирования на поверхности нейтрального наносфероид в отсутствие внешнего электрического поля [19, 20].

Поверхность сфероидальной наночастицы заряжалась путем присваивания парциальных зарядов атомам, расположенным на ее поверхности [42, 43]. Распределение поверхностной плотности зарядов на поверхности заряженного с полным зарядом Q вытянутого металлического сфероида неоднородно [44]:

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

где a — длина большой полуоси, направленной вдоль оси x , b — длина малых полуосей. Были рассмотрены золотые наносфероиды, заряженные с различным полным положительным зарядом: $Q_{0.1} \approx 42.7e$, $Q_{0.2} \approx 85.4e$, $Q_{0.3} \approx 128.1e$ и $Q_{0.5} \approx 214e$, на которых поверхностная плотность зарядов была распределена по формуле (1). При таких значениях полного заряда сфероида атомы на его полюсе имели парциальные заряды: $+0.1e$, $+0.2e$, $+0.3e$ и $+0.5e$, а в экваториальной области парциальные заряды были меньше в 4 раза. Для компенсации избыточного заряда всей молекулярной системы добавлялись ионы хлора, которые были распределены случайным образом по всей ячейке моделирования.

Парциальные заряды на поверхности заряженной сфероидальной наночастицы в дальнейшем суммировались с парциальными зарядами, индуцированными внешним электрическим полем. На поверхности вытянутого сфероида поляризованного во внешнем однородном электрическом поле, направленном вдоль его большой оси, формируется распределение поверхностной плотности зарядов [44]:

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

где $\sigma_{\max} = \frac{p_s}{V}$ — значение поверхностной плотности заряда на полюсе вытянутого поляризованного сфероида, p_s — дипольный момент сфероида, V — объем сфероида. В процессе моделирования плотности индуцированных зарядов периодически изменялись во времени по закону синуса с периодом колебаний $T = 2.4$ нс в течение 4 периодов колебаний. Было рассмотрено пиковое значение индуцированного дипольного момента наносфероида вдоль его большой оси, равное $p \approx 39$ кД. При этом значении дипольного момента наносфероида атомы на его положительно заряженном полюсе имели парциальные заряды, равные $+1e$. Каждый период колебания был разбит на 8 равных временных отрезков по 0.3 нс, в течение которых поле не изменялось, а значение дипольного момента наночастицы на выбранном отрезке задавалось

путем его усреднения по всей длине отрезка. Дипольный момент наночастицы изменялся в следующей последовательности, начиная со стартовой конформации полипептида: $+0.69p$ (среднее значение на участке колебаний от $\pi/8$ до $3\pi/8$), $+0.97p$ (от $3\pi/8$ до $5\pi/8$), $+0.69p$ (от $5\pi/8$ до $7\pi/8$), 0 (от $7\pi/8$ до $9\pi/8$), $-0.69p$ (от $9\pi/8$ до $11\pi/8$), $-0.97p$ (от $11\pi/8$ до $13\pi/8$), $-0.69p$ (от $13\pi/8$ до $15\pi/8$), 0 (от $15\pi/8$ до $17\pi/8$). МД-моделирование было произведено при постоянных температурах 300 и 900 К (термостат Берендсена).

По результатам моделирования по полученным конформациям рассчитывались радиальные распределения плотности атомов полипептидов относительно большой оси наносфероида в его экваториальной области шириной 2 нм, а также распределения линейной плотности атомов полипептидов вдоль большой оси наносфероида.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МД-МОДЕЛИРОВАНИЯ

В случае МД-моделирования полиамфолитного полипептида на поверхности вытянутого заряженного золотого наносфероида с периодическим изменением во времени его полярности вдоль оси вращения при температуре 300 К происходило смещение звеньев макроцепи из приполярных областей наночастицы, образуя в ее центральной области опоясывающую полиамфолитную опушку. При этом структура данной макромолекулярной опушки зависела от величины полного заряда сфероидальной наночастицы.

На рис. 1а представлена стартовая конформация полипептида P1, полученная в результате МД-моделирования на поверхности вытянутого незаряженного и неполяризованного золотого наносфероида: полиамфолит полностью обволакивает наночастицу [19, 20]. А на рис. 1б показано поперечное сечение наносфероида в его экваториальной плоскости вместе с адсорбированным полипептидом в стартовой конформации. Видно, что в экваториальной области ширина макромолекулярной опушки небольшая, а звенья макроцепи никак не упорядочены по слоям. Это также видно на радиальных распределениях плотности атомов полипептида P1 в экваториальной области (рис. 3а): пики радиальных распределений по всем типам звеньев расположены у поверхности, а сами кривые имеют характерный вид для адсорбции макромолекулы на нейтральной поверхности адсорбента [16, 17, 19]. Распределение линейной плотности атомов полипептида P1 (рис. 4, кривая 1) вдоль большой оси вытянутого золотого наносфероида в стартовой конформации показывает, что в целом звенья распределены равномерно в центральной области с уменьшением линейной плотности атомов макроцепи на концах наносфероида, что связано с уменьшением его поперечного сечения.

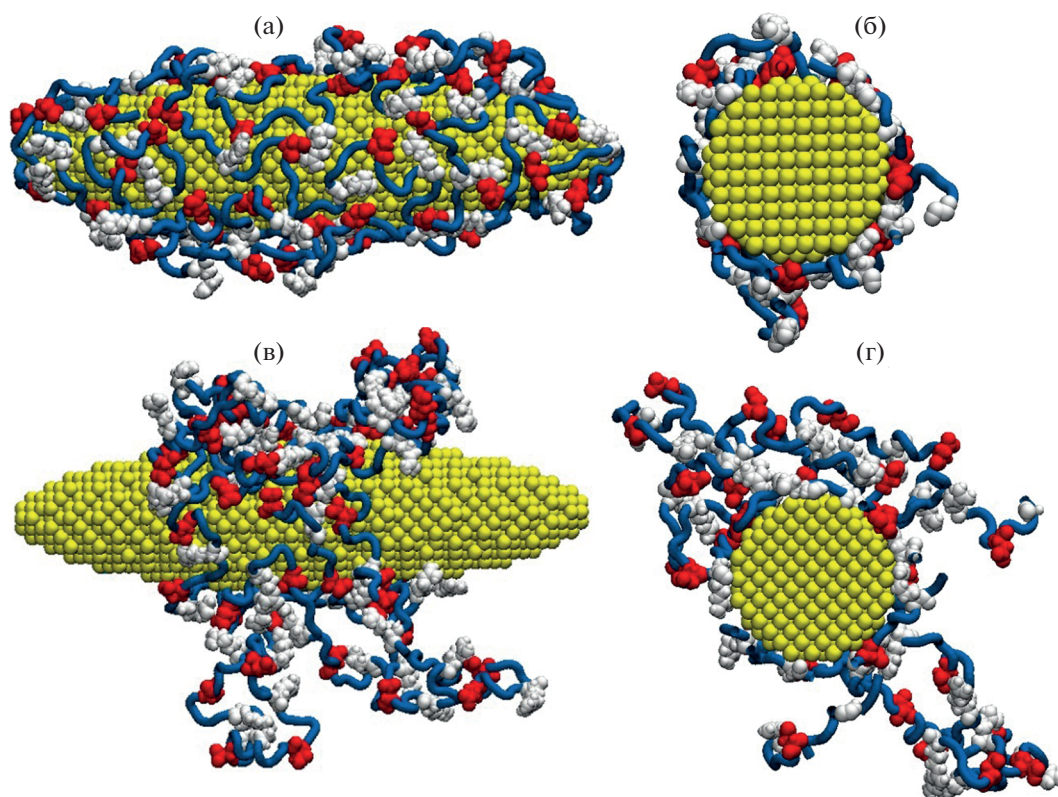


Рис. 1. Стартовая конформация полипептида P1 на поверхности вытянутого золотого наносфероид (а, б), а также конформация полипептида P1 (в, г) после МД-моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением полярности на поверхности в целом нейтрального наносфероид (а, в – вид сбоку; б, г – вид вдоль большой оси на поперечное сечение наносфероид в экваториальной плоскости; голубая трубка – звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp, а белым – Arg).

На поверхности в целом нейтрального вытянутого золотого наносфероид с адсорбированным на нем полиамфолитным полипептидом в результате моделирования с периодическим изменением во времени его полярности при температуре 300 К происходило смещение звеньев макроцепи в его экваториальную область (рис. 1в), а ширина образовавшейся опоясывающей опушки вдоль оси вращения была тем меньше, чем была выше амплитуда внешнего поляризующего поля [20]. На рис. 1г видно, что толщина полиамфолитной опушки по поперечному сечению в экваториальной области за счет смещения туда звеньев из приполярных областей значительно увеличилась, а упорядочивания опушки по слоям по типам аминокислотных остатков полипептида не произошло, как и в случае стартовой конформации (рис. 1б). При этом пики кривых радиальных распределений атомов полипептида (рис. 3б) у поверхности наносфероид остались практически на том же уровне, что и в стартовой конформации (рис. 3а), несмотря на то, что толщина макромолекулярной опушки по поперечному сечению в экваториальной области увеличилась в несколько раз: край опушки в стартовой конформации по-

липептида P1 находился на расстоянии 3.25 нм от оси вращения наносфероид, а для конформационной структуры, изображенной на рис. 1г, он располагался на расстоянии 7.6 нм, что соответствует увеличению толщины макромолекулярной опушки примерно в 3 раза. Профиль линейного распределения плотности атомов полипептида P1 (рис. 4, кривая 2) при этом значительно сузился, что говорит о сосредоточении макроцепи в экваториальной области наночастицы. Схожая картина наблюдалась и для других рассмотренных полипептидов [20].

Во внешнем поляризующем переменном электрическом поле, изменяющемся вдоль оси вращения заряженного металлического наносфероид, при увеличении его полного заряда в центральной части наносфероид увеличивается ширина области из атомов металла, находящихся на поверхности, которые не изменяют знак заряда при периодическом изменении полярности наносфероид (1–2). При рассмотренном пиковом значении индуцированного дипольного момента золотого наносфероид и полных зарядах наносфероид $Q_{0.1}$, $Q_{0.2}$, $Q_{0.3}$ и $Q_{0.5}$ ширина такой области составляла примерно 1.6, 2.9, 4.1 и 6.1 нм соответствен-

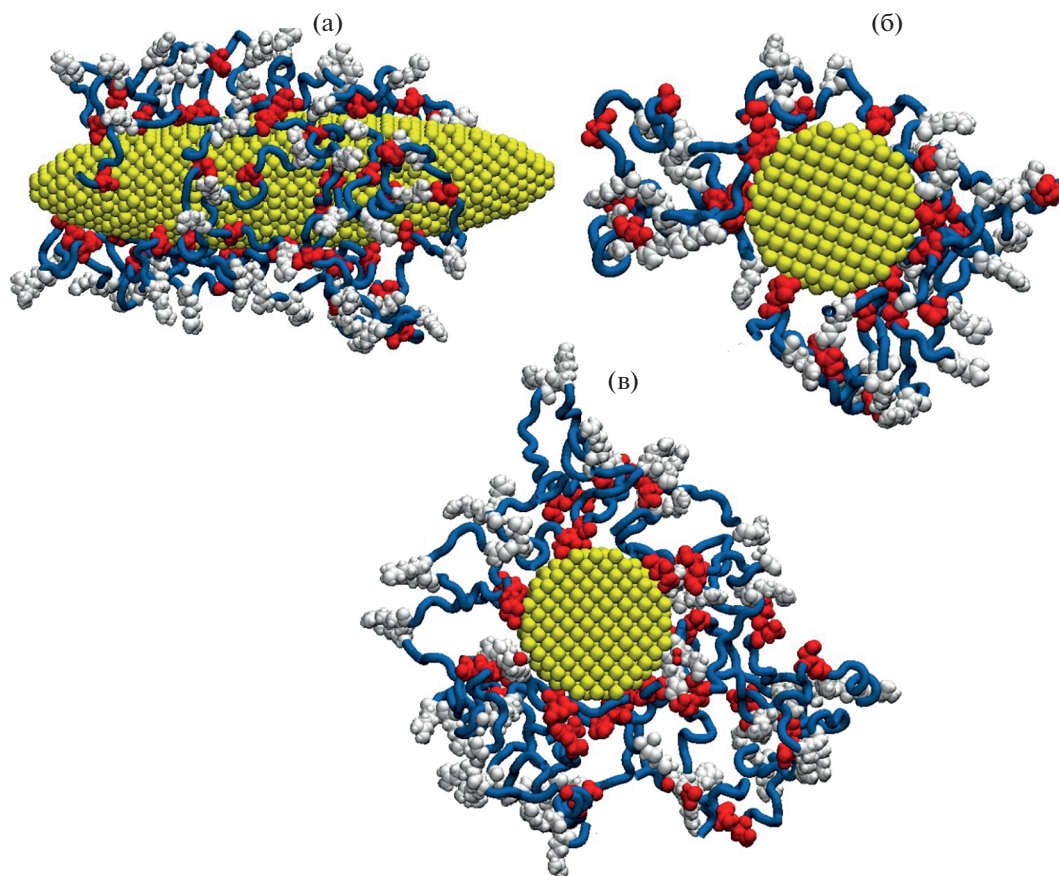


Рис. 2. Конформации полипептидов P1 (а, б) и P2 (в) после МД-моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением полярности на поверхности заряженного с зарядом $Q_{0,5}$ сплюснутого наносфероид (а — вид сбоку; б, в — вид вдоль большой оси на поперечное сечение наносфероид в экваториальной плоскости; голубая трубка — звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp, а белым — Arg).

но, то есть при значении полного заряда, равного $Q_{0,5}$, ее ширина составляла примерно половину длины наносфероидов вдоль оси вращения.

Таким образом, центральная область положительно заряженного вытянутого наносфероидов при периодическом изменении во времени его полярности остается положительно заряженной. Это приводит к тому, что отрицательно заряженные аминокислотные остатки Asp, которые выталкиваются с отрицательно заряженного полюса наносфероидов, попадают в его положительно заряженную экваториальную область и адсорбируются там (рис. 2). На рис. 2б и 2в видно, что в экваториальной области заряженного с полным зарядом $Q_{0,5}$ наносфероидов произошла такая перестройка конформационной структуры адсорбированной полиамфолитной макроцепи, при которой у поверхности находятся звенья Asp, а на периферии располагаются отталкивающиеся от наночастицы положительно заряженные звенья Arg. Такая перестройка конформационной структуры полиамфолитного полипептида начинала ярко проявляться при значении полного заряда наносфероидов,

равного $Q_{0,3}$ и выше, а при более низких рассмотренных значениях полного заряда такие конформационные изменения были более слабо выражены.

На рис. 3в и 3д изображены радиальные распределения плотности атомов полипептидов P1 и P2 в экваториальной области заряженного с зарядом $Q_{0,5}$ вытянутого золотого наносфероидов по окончании МД-моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением во времени его полярности. Видно, что произошло снижение профилей радиальных распределений плотности атомов макроцепи по сравнению со стартовой конформацией (рис. 3а) и случаем нейтральной наночастицы (рис. 3б). При этом толщина макромолекулярного слоя по поперечному сечению зависела от расстояния между противоположно заряженными звеньями в полиамфолите. Так для полипептида P1 край опушки в экваториальной области находился на расстоянии примерно 3.9 нм от оси вращения наносфероидов, а для полипептидов P2 и P3 на расстоянии более 5.4 нм. Профиль радиальных распределений плотности атомов по-

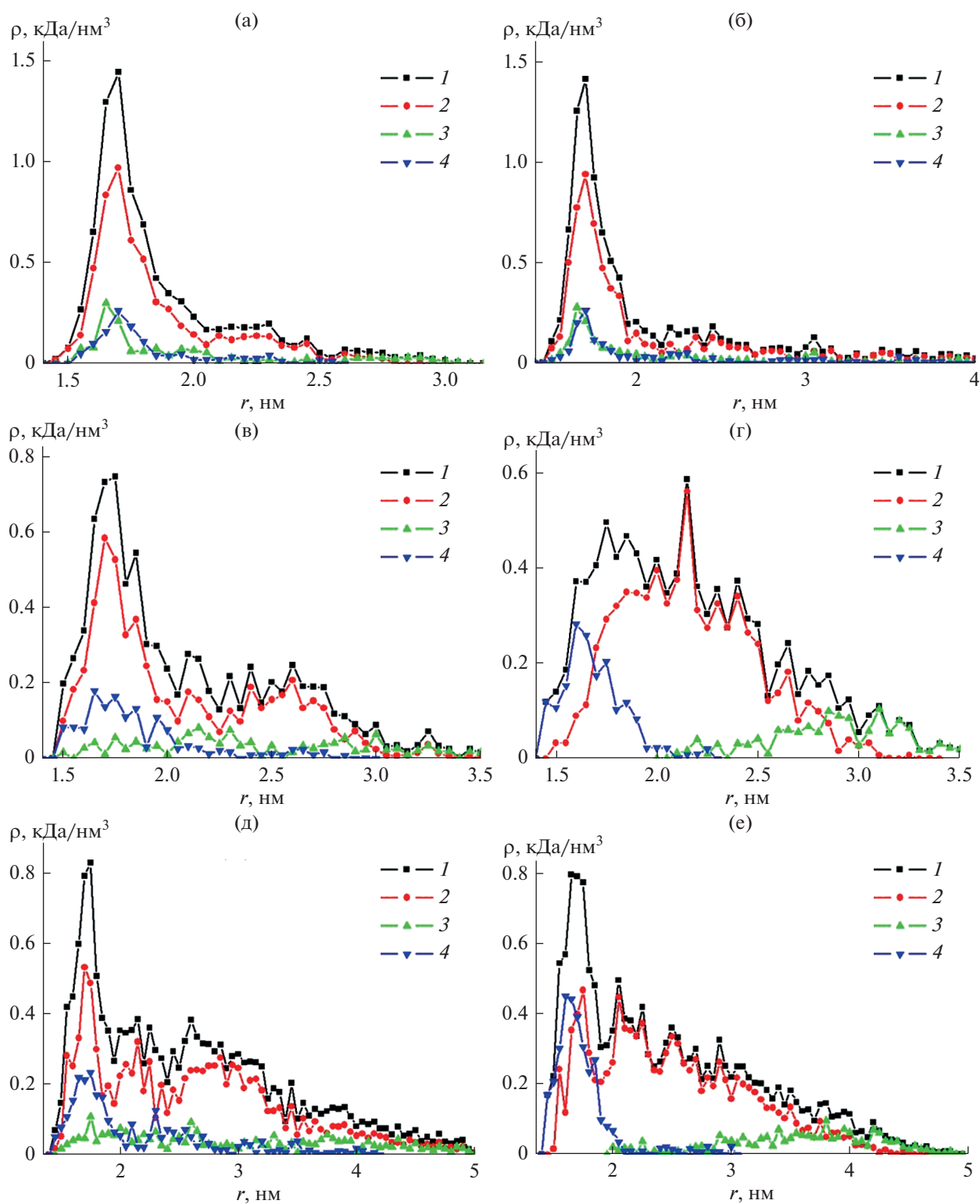


Рис. 3. Радиальные распределения плотности атомов полипептидов P1 (а–г) и P2 (д, е) в экваториальной области вытянутого золотого наносфероиды в стартовой конформации (а), а также по окончании МД-моделирования при температуре 300 К (б, в, д) и 900 К (г, е) с периодическим изменением полярности в целом нейтрального (б) и заряженного с зарядом $Q_{0.5}$ (в–е) наносфероиды (1 – по всем атомам полипептида, а 2, 3 и 4 по аминокислотным остаткам Ala, Arg и Asp).

липептида по звеньям Asp еще более сместился к поверхности наносфероида, а по аминокислотным остаткам Arg, наоборот, отдалился от поверхности (рис. 3в и 3д).

На рис. 4 видно, что по мере увеличения полного заряда золотого наносфероида профили распределений линейной плотности атомов полипептида P1 вдоль большой оси вытянутого золотого наносфероида, полученные по окончании моделирования при температуре 300 К, уширяются. При значении полного заряда наносфероида, равного $Q_{0.2}$ (рис. 4, кривая 3) профиль линейного распределения атомов макроцепи немногим шире профиля, полученного на поверхности в целом нейтральной наночастицы в переменном электрическом поле (рис. 4, кривая 2), а при заряде $Q_{0.5}$ (рис. 4, кривая 5) данный профиль стал очень схожим с профилем стартового распределения (рис. 4, кривая 1). Это связано с тем, что при увеличении полного заряда наносфероида увеличивается ширина центральной области наносфероида, в которой атомы не меняют знак заряда при переполяризации и в которой сосредотачиваются аминокислотные остатки Asp, адсорбирующиеся на поверхности.

Другая картина наблюдалась при МД-моделировании полиамфолитных полипептидов с температурой 900 К на поверхности вытянутого золотого наносфероида при периодическом изменении во времени его полярности. При высокой температуре потенциальные барьеры, препятствующие конформационным изменениям макроцепи, легко преодолевались и конформационная структура полиамфолита периодически изменялась в зависимости от изменения величины дипольного момента золотого наносфероида. По окончании участков моделирования, когда дипольный момент наносфероида был равен нулю (дважды за период), макромолекула сосредотачивалась в центральной области наносфероида (рис. 5а и 5б), как и в случае моделирования при температуре 300 К. Но при этом, из-за того, что при высокой температуре конформационная структура полипептида легче изменялась, петли макроцепи в центральной области наносфероида вытягивались в поперечном направлении к оси вращения наносфероида. Полиамфолитная опушка приобретала четко выраженную слоистую структуру: слой из отрицательно заряженных звеньев Asp у положительно заряженной поверхности, слой из нейтральных звеньев Ala посередине, а на периферии слой из положительно заряженных звеньев Asp. Толщина опушки по поперечному сечению зависела от длины этих петель, образованных адсорбированными на поверхности звеньями Asp, максимально отдаленными от поверхности звеньями Arg и связывающими их фрагментами из звеньев Ala. Край опушки для полипептида P1 находился примерно на расстоя-

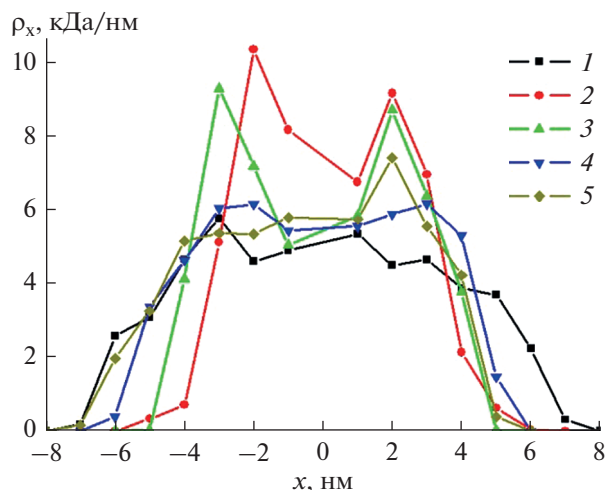


Рис. 4. Распределения линейной плотности атомов полипептида P1 вдоль большой оси вытянутого золотого наносфероида в стартовой конформации 1, а также по окончании МД-моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением полярности в целом нейтрального 2 и заряженного с зарядом $Q_{0.2}$ – 3, $Q_{0.3}$ – 4 и $Q_{0.5}$ – 5 наносфероида.

нии 3.75 нм от оси вращения наносфероида, а для полипептидов P2 и P3 на расстоянии 4.9 и 6.5 нм соответственно. Изменения на кривых радиальных распределений плотности атомов полипептидов в данном случае (рис. 3г и 3е) были более значительны, чем при температуре 300 К (рис. 3в и 3д). На рис. 3г и 3е видно, что произошло еще большее смещение звеньев Arg от поверхности, а профили распределений по звеньям Asp и Arg почти не пересекаются, что говорит об образовании опушки с упорядочиванием по слоям, состоящих из различно заряженных звеньев полиамфолита.

По окончании участков МД-моделирования при температуре 900 К, когда дипольный момент наносфероида был максимален, полиамфолитная опушка смещалась на отрицательно заряженный полюс в целом положительно заряженного наносфероида (рис. 5в и 5г). На рисунках 5в и 5г видно, что в момент времени, когда наносфероид поляризован, отрицательно заряженные звенья Asp остаются в центральной положительно заряженной и не меняющей знак заряда при переполяризации области сфероида наночастицы. А положительно заряженные звенья Arg при этом смещаются в отрицательно заряженную полярную область наносфероида (слева на рис. 5в и 5г), что приводит к значительному изменению формы полиамфолитной опушки. Таким образом, при переполяризации в целом положительно заряженного вытянутого наносфероида полиамфолитная опушка периодически смещается в направлении противоположном направлению дипольного момента наносфероида.

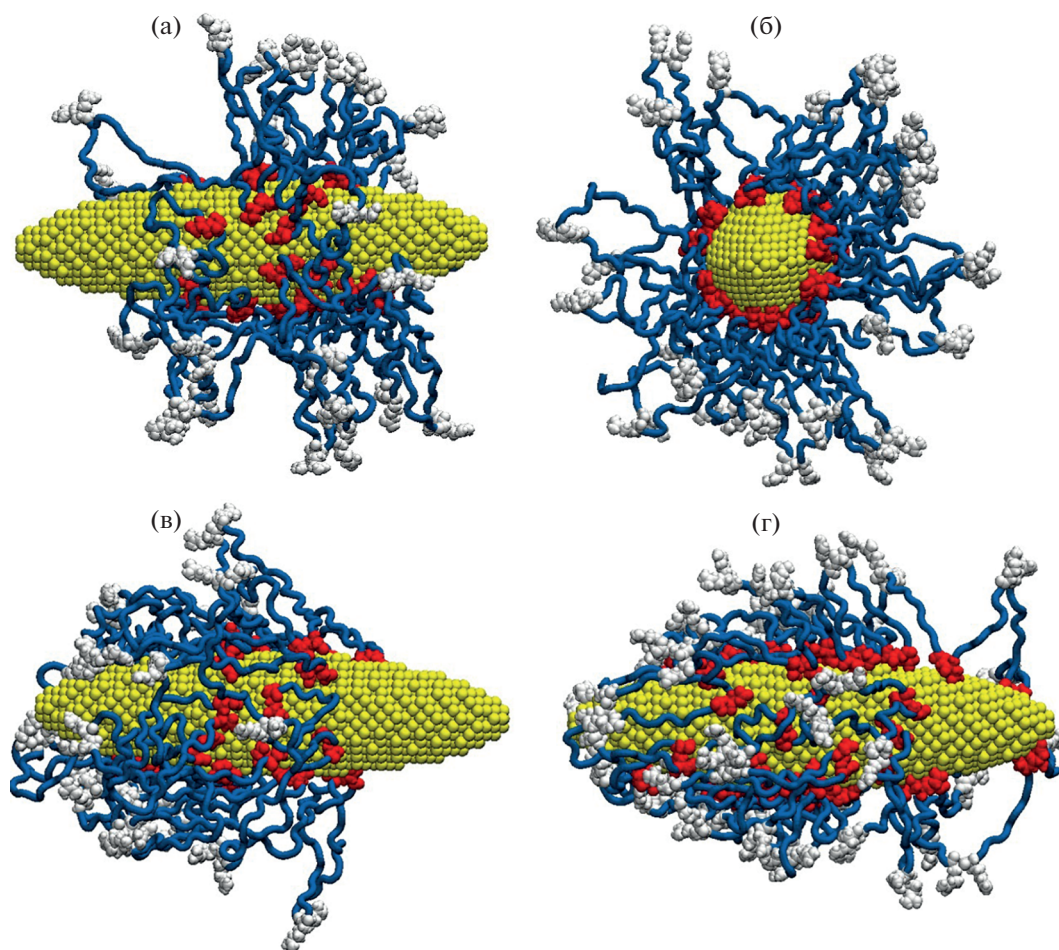


Рис. 5. Конформации полипептида P3 (а, б, в) и P2 (г) на поверхности вытянутого золотого наносфероиды при его полном заряде $Q_{0.5}$ по окончании МД-моделирования с периодическим изменением его полярности при температуре 900 К (а — вид сбоку, б — вид вдоль оси вращения), а также в момент времени на последнем периоде колебаний, когда дипольный момент имеет максимальное значение и направлен вправо (в, г) (голубая трубка — звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp, а белым — Arg).

На рис. 6 представлено сравнение распределений линейной плотности атомов полипептида P3 на поверхности в целом нейтральной (рис. 6а) и положительно заряженной (рис. 6б) сфероидальной золотой наночастицы при различных направлениях ее максимального дипольного момента при периодической переполаризации на последнем периоде моделирования. На поверхности нейтральной наночастицы (рис. 6а) профиль линейного распределения плотности по всем атомам полипептида (кривые 1 и 2) при различных направлениях дипольного момента наносфероиды остается практически симметричным относительно экватора. При этом происходит смещение заряженных звеньев из одной половины наносфероиды в другую (кривые 3–5), причем звенья с противоположным знаком заряда смещаются в противоположные стороны относительно друг друга. На поверхности положительно заряженной сфероидальной наночастицы в случае направле-

ния дипольного момента вдоль оси x профиль линейного распределения плотности атомов всего полипептида (кривая 1), включая положительно заряженные звенья Arg (кривая 3) смещается в область отрицательных значений оси x , что соответствует отрицательно заряженной полярной области наносфероиды в данный момент времени. При изменении направления дипольного момента наносфероиды на противоположное направление оси x , макроцепь смещается в область положительных значений данной оси (кривые 2 и 4). Аминокислотные остатки Asp полипептида при переполаризации локализованы центральной области наносфероиды (кривая 5).

Очевидно, что при МД-моделировании с температурой 900 К полиамфолита на поверхности отрицательно заряженного вытянутого золотого наносфероиды при периодическом изменении во времени его полярности опушка будет смещаться в сторону положительно заряженного в текущий

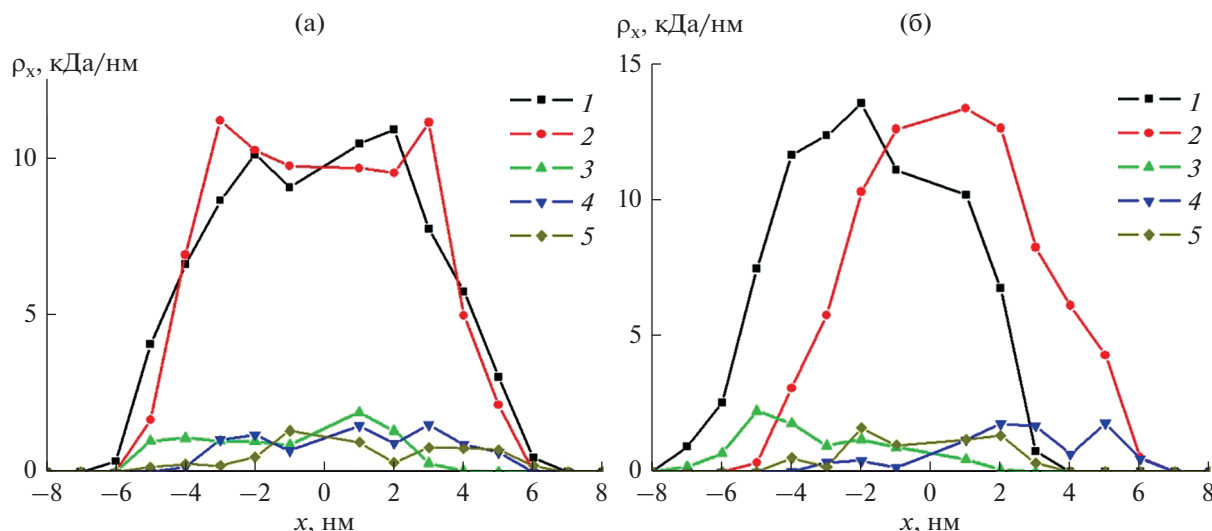


Рис. 6. Распределения линейной плотности атомов полипептида РЗ вдоль большой оси вытянутого незаряженного (а) и заряженного с зарядом $Q_{0.5}$ (б) золотого наносфероида на последнем периоде МД-моделирования с периодическим изменением его полярности наносфероида при температуре 900 К по всем атомам полипептида (1, 2), по аминокислотным остаткам Arg (3, 4) и Asp (5). Цифрами обозначены зависимости по окончании временного отрезка с дипольным моментом: $+0.97p$ (1, 3, 5) и $-0.97p$ (2, 4).

момент времени полюса наночастицы, то есть по направлению дипольного момента наносфероида. В данном случае в центральной отрицательно заряженной области вытянутого наносфероида будут адсорбированы положительно заряженные звенья полиамфолита, которые будут оставаться там при переполяризации наночастицы. При этом макромолекулярная опушка за счет перемещения отрицательно заряженных звеньев макроцепи к положительно заряженному в данный момент времени полюсу наносфероида будет деформироваться и смещаться в сторону текущего направления дипольного момента наносфероида. Таким образом, на разноименно заряженных вытянутых наносфероидах при изменении их полярности вдоль большой оси смещения полиамфолитной опушки к полюсам будут происходить в противофазе.

4. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАМФОЛИТА НА ВЫТЯНУТОМ НАНОСФЕРОИДЕ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В работах [21, 26] формирование ажурной структуры полиамфолитной макроцепи (опушки), адсорбированной на поверхности наночастиц различной формы (сферы, сфероиды, цилиндры) рассматривалось на основе обобщенной модели гауссовой цепи, взаимодействующей с частицей-адсорбентом посредством двух потенциальных полей: Ван-дер-Ваальсового и электрического, возникающего в результате поляризации наночастицы внешним полем.

Конфигурационная функция $\psi(\mathbf{r})$ идеальной гауссовой макроцепи (т.е. цепи без объемных межзвенных взаимодействий) в потенциальном Ван-дер-Ваальсовом поле $V(\mathbf{r})$ поверхности адсорбента удовлетворяет уравнению, которое изоморфно стационарному уравнению Шредингера [Гросберг, Хохлов] [45]

$$\frac{a^2 k T}{6} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = [V(\mathbf{r}) - \epsilon] \psi(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Здесь a — длина звена цепи, kT — тепловая энергия при температуре T системы, ϵ — постоянная с размерностью энергии (собственное значение оператора Гросберга–Хохлова). Конформационная функция $\psi(\mathbf{r})$, зависящая от радиус-вектора $\mathbf{r}$ звена, найденная в результате решения уравнения (3), позволяет учесть энтропийные аспекты формирования различных конформаций адсорбированной макроцепи. Так, пространственное распределение локальной плотности $n(\mathbf{r})$ звеньев цепи определяется квадратом конформационной функции $\psi(\mathbf{r})$, отвечающей минимальному собственному значению ϵ_0 : $n_0(\mathbf{r}) = \psi_0^2(\mathbf{r})$. В случае, когда частица-адсорбент находится в переменном электрическом поле напряженности $E(t)$, изменяющемся на достаточно низкой частоте $\omega < \omega_n$, такое поле можно считать квазистационарным, при условии, что $\omega_n = 2\pi n^2 / \tau_1 = 3\pi k T n^2 / (2N^2 a^2 \beta)$ — характерная частота n -й раузовой моды макроцепи, где $n = 1, 3, 5, \dots$ — номер моды, N — число звеньев цепи, β — коэффициент трения звеньев о растворитель [45]. В этом случае можно рассматривать квази-

равновесные конформации макромолекулы, адсорбированной на наночастице, как это было сделано в [25].

Если наночастица несет на себе избыточный электрический заряд q , возникает поле с потенциалом $\phi_q(\mathbf{r})$, создаваемое этой заряженной частицей. Энергия дополнительного (т.е. сверх поля $V(\mathbf{r})$) взаимодействия суммарного электрического поля наночастицы с отдельным звеном, или группой звеньев полиамфолита с характерным электрическим дипольным моментом $\mathbf{p}$ отдельного выделенного сегмента (единичного звена или группы звеньев) принимает вид:

$$V_q^{(e)}(\mathbf{r}) = -\mathbf{p}\nabla[\phi_q(\mathbf{r}) + \phi^{(e)}(\mathbf{r})]. \quad (4)$$

Результирующее пространственное распределение плотности $n(\mathbf{r})$ звеньев макроцепи полиамфолита, адсорбированной заряженной поляризованной наночастицы в приближении независимости двух факторов: энтропийного и силового [26]

$$n(\mathbf{r}) = \psi^2(\mathbf{r}) \exp\left[-\frac{V_p^{(e)}(\mathbf{r})}{kT}\right]. \quad (5)$$

То есть равновесное распределение плотности сегментов цепи формируется в (5). Первый из них, $\psi^2(\mathbf{r})$ — энтропийный, он содержит в себе информацию о линейной памяти полимера, а также особенностях кривизны поверхности адсорбирующей наночастицы и ее Ван-дер-Ваальсова потенциала $V(\mathbf{r})$. Второй, больцмановский фактор потенциального поля $V_p^{(e)}(\mathbf{r})$, отражает результат действия квазистатического поля (4) в рамках модели независимых звеньев. Его роль в формировании конформаций макроцепи при ее адсорбции на поляризованной вытянутой сфероидальной наночастице во внешнем поле была исследована в [21].

Потенциал результирующего поля вне проводящего сфероиды, поляризованного в переменном внешнем однородном поле параллельном его большой оси a при ориентации вектора $\mathbf{E}_0$ вдоль оси x может быть записан в следующем виде [20]:

$$\begin{aligned} \phi^{(e)} = & -E_0 x \times \\ & \times \left\{ 1 - \frac{[\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}]}{\{\epsilon^{(e)} + [\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}]n^{(x)}\}} \frac{(1 - e^2)}{2e^3} \times \right. \\ & \times \left. \left[\ln \frac{\sqrt{1 + \xi_1/a^2} + e}{\sqrt{1 + \xi_1/a^2} - e} - \frac{2e}{\sqrt{1 + \xi_1/a^2}} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \phi_0 = & -E_0 x = -E_0 \xi_1 \eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}} = \\ = & -E_0 \eta \frac{d}{2} \frac{\sqrt{(\xi_1 + a^2)}}{\sqrt{a^2 - b^2}}. \end{aligned} \quad (7)$$

$$V_q(\xi) = -\frac{qp}{\sqrt{a^2 - b^2}} \nabla \ln \frac{\sqrt{\xi_1 + a^2} + \sqrt{a^2 - b^2}}{\sqrt{\xi_1 + a^2} - \sqrt{a^2 - b^2}}. \quad (8)$$

Здесь для описания поля заряженных и поляризованных осесимметричных эллипсоидальных тел (эллипсоидов вращения, для которых полуоси $b = c$) использованы эллипсоидальные координаты $\xi_1 = (r_1 + r_2)^2/4 - a^2$, $\eta_1 = (r_1 - r_2)^2/4 - a^2$, ϕ [44], где r_1 , r_2 — фокальные радиусы, эксцентриситет вытянутого сфероиды $e = \sqrt{1 - b^2/a^2}$. Для точек поверхности сфероиды выполняется $\xi_1 = 0$.

В переменном электрическом поле, гармонически изменяющемся с частотой ω , металл наночастицы характеризуется диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\omega)$. В (7) учитывается частотная дисперсия диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ металла в форме Друде—Лоренца [44]. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon^{(e)}$ принималась постоянной.

В представленной модели, как и в работах [21, 26], адсорбционный Ван-дер-Ваальсов потенциал $V(\mathbf{r})$ поверхности незаряженной сфероидальной наночастицы был представлен комбинацией простейших модельных потенциалов “твердая стенка — дельта-функциональная яма”.

Для определения энтропийного фактора $\psi_0^2(\mathbf{r})$ в (5), как и в случае сжатого сфероиды [26], решение уравнения (3) для вытянутого сфероиды заменялось более простым аналитическим выражением, полученным для составной фигуры из кругового цилиндра с двумя полусферами (“заглушками” радиуса $R = b = c$), имитирующими наносфероид.

Аппроксимация вытянутого сфероиды сфероцилиндром

Аппроксимация вытянутого сфероиды с приемлемой точностью может быть произведена сфероцилиндром, т.е. цилиндром с двумя сферическими окончаниями радиуса $R = b = c$. Тогда большая полуось сфероиды автоматически определяет длину L цилиндрической части фигуры: $a = R + L/2 > b$. Ранее в работах [16, 22] были определены радиальные зависимости концентрации звеньев для цилиндрической и сферической наночастиц с δ -функциональной ямой, моделирующей притяжение звеньев полимерной молекулы к поверхности наночастицы.

Тогда, для цилиндрической части модельной наночастицы с радиусом $R = b = c$, т.е. в области $-L/2 \leq z \leq L/2$ решение уравнения (3) с потенциалом в виде дельта-функциональной ямы и твердой стенки

$$V(r) = \begin{cases} -\alpha\delta(r-r_0), & r > R \\ \infty, & r = R \end{cases} \quad (9)$$

можно записать в виде

$$\begin{cases} \Psi_I = A \left(I_0(qr) - K_0(qr) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right), & R < r < r_0 \\ \Psi_{II} = AK_0(qr) \left(\frac{I_0(qr_0)}{K_0(qr_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right), & r_0 < r < \infty \end{cases}, \quad (10)$$

где I_0 и K_0 представляют собой функции Бесселя мнимого аргумента нулевого порядка первого и

второго рода, A — постоянная, а параметр q находится из уравнения:

$$K_0(qr_0)I_0(qr_0) = \frac{a^2 k T}{6\alpha r_0} + K_0^2(qr_0) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)}. \quad (11)$$

Решения уравнения (3) Гросберга—Хохлова [45] с дельта-функциональным потенциалом притяжения на радиусе r_0 и отталкивающей стенкой $V_1(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r-r_0)$ на поверхности наночастицы для сферической наночастицы радиуса R имеет вид ($A = \text{const}$)

$$\begin{cases} \Psi_I(r) = A \left[\frac{I_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}} - \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)} \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}} \right], & R < r < r_0 \\ \Psi_{II}(r) = A \left[\frac{I_{1/2}(qr_0)}{K_{1/2}(qr_0)} - \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)} \right] \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}}, & r_0 < r < \infty \end{cases}, \quad (12)$$

где параметр q является корнем уравнения

$$\frac{a^2 k T}{6\alpha r_0} = I_{1/2}(qr_0)K_{1/2}(qr_0) - K_{1/2}^2(qr_0) \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)}. \quad (13)$$

Сферически-симметричные функции (10) представлены через функции Бесселя $I_{1/2}(qr)$ и $K_{1/2}(qr)$ мнимого аргумента с индексом $1/2$. С помощью (12) легко представить конформационные функции на поверхностях двух полусфер-заглушек $L/2 \leq z \leq L/2 + R$ и $-L/2 - R \leq z \leq -L/2$, подобно тому, как это было сделано для сжатого сфероида в [26].

Тогда пространственное распределение (5) плотности $n(\mathbf{r})$ звеньев макроцепи полиамфолита, адсорбированной заряженной поляризованной наночастицы, принимает вид

$$n(\mathbf{r}) = \begin{cases} \Psi_I^2(r, z), & R < r < r_0 \\ \Psi_{II}^2(r, z), & r_0 < r < \infty \end{cases} \exp \left[-\frac{V_p^{(e)}(\mathbf{r})}{kT} \right]. \quad (5')$$

На основе формул (3)–(13) с учетом больцмановского и энтропийного факторов были построены пространственные распределения плотности звеньев полиамфолита на поверхности сфероцилиндра (длина 10 нм, радиус цилиндрической части и полусфер 2 нм), поляризованного во внешнем однородном электрическом поле напряженностью 10^6 В/см, которое было направлено вдоль его оси, совпадающей с осью z (рис. 7). Все распределения плотности звеньев представлены нормированными на величину локального максимума плотности. На рис. 7а изображено пространственное распределение звеньев полиамфолита на поверхности в целом нейтральной наночастицы, а на рис. 7б — на поверхности заряженного с зарядом $-1e$. Другие параметры формул (3)–(13): $\alpha = 5 \times 10^{-3}$ эВ нм, $r_0 =$

$= 2.5$ нм, $T = 300$ К, длина звена равна 0.5 нм, дипольный момент звена равен 5 Д.

Как видно из рис. 7а, на полюсах в целом нейтральной наночастицы, где индуцирована наибольшая плотность заряда, наблюдается значительное увеличение плотности звеньев макроцепи, обладающих дипольным моментом, что связано с втягиванием диполей в неоднородном электрическом поле вблизи полюсов. На рис. 7б видно, что произошло увеличение плотности звеньев полиамфолита на одном полюсе заряженного сфероцилиндра, помещенного во внешнее однородное электрическое поле, и снижение на плотности звеньев на противоположном полюсе, что также видно на кривых распределений плотности звеньев полиамфолита (рис. 7в). Это связано с тем, что поверхностные заряды заряженной наночастицы скомпенсированы индуцированными внешним электрическим полем зарядами с противоположным знаком на одном из полюсов, а на другом полюсе, наоборот, произошло их увеличение. А это привело к втягиванию звеньев макроцепи, обладающих дипольным моментом, только к одному сильно заряженному полюсу сфероцилиндра.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На поверхности заряженного вытянутого золотого наносфероида во внешнем переменном электрическом поле, вектор которого изменяется в направлении его большой оси, конформационная структура адсорбированной полиамфолитной макромолекулы значительно изменяется и характер таких изменений зависит от величины и знака полного заряда сфероидальной наночастицы. При МД-моделировании при температуре 300 К на поверхности вытянутого наносфероида в его цен-

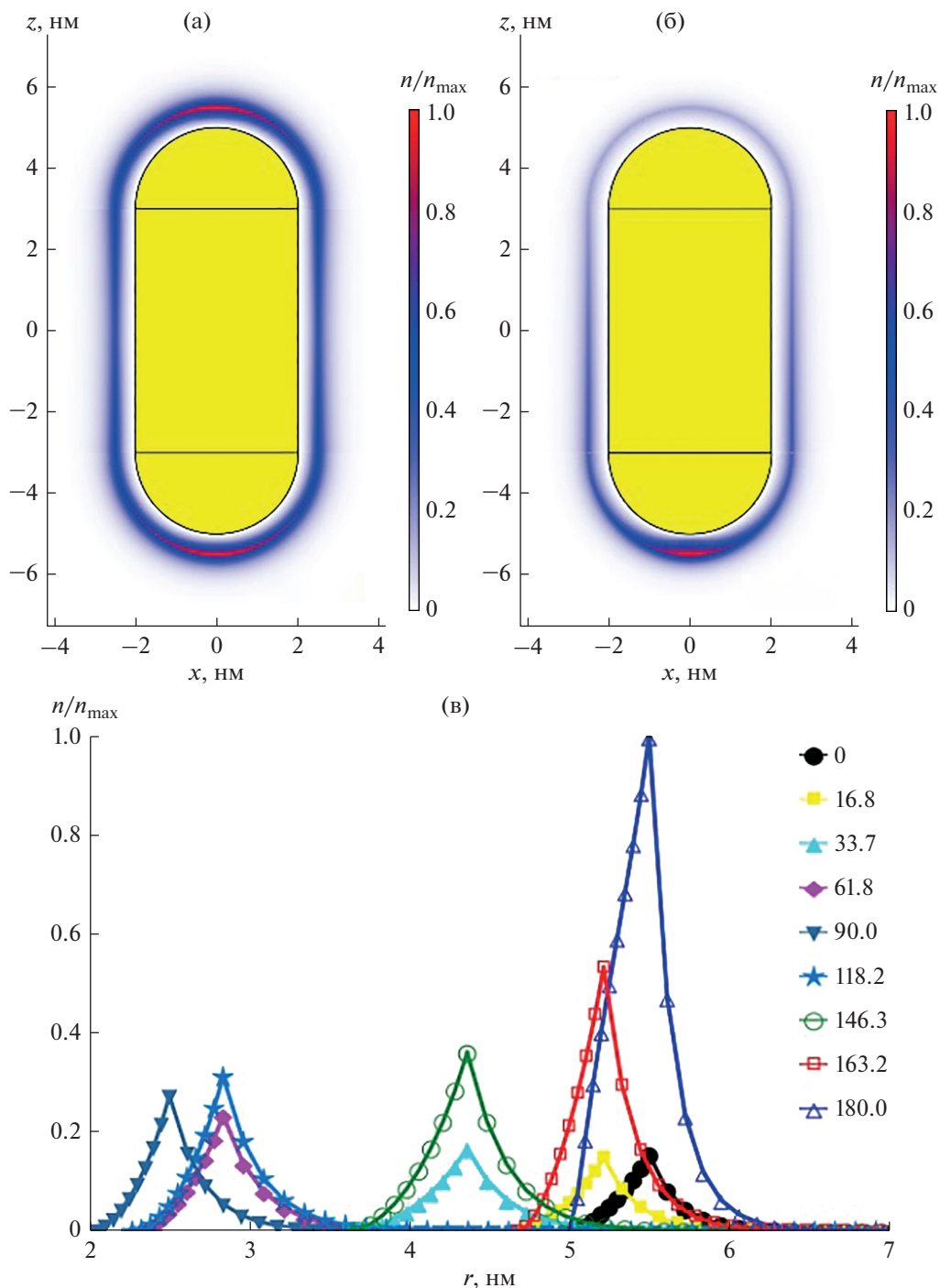


Рис. 7. Пространственные распределения плотности звеньев полиамфолита на поверхности нейтрального (а) и заряженного (б, в) сфероцилиндра, поляризованного во внешнем электрическом поле вдоль оси. Кривые распределений плотности звеньев полиамфолита на поверхности заряженного сфероцилиндра (в) соответствуют углам поворота радиус вектора, проведенного из центра сфероцилиндра к точкам вне его поверхности, начиная с верхнего полюса (б), который соответствует углу 0° , к нижнему полюсу (б) — 180° , а центральная часть соответствует углу 90° .

тральной области образуется опоясывающая полиамфолитная опушка, которая упорядочивается по типам звеньев по мере увеличения абсолютного значения полного заряда наносфероида, а полюса вытянутого наносфероида при этом остаются

оголенными. При этом на поверхности в центральной области положительно заряженного наносфероида находятся отрицательно заряженные звенья полиамфолита, на периферии располагаются его положительно заряженные звенья, а

между ними расположены нейтральные фрагменты макроцепи. Очевидно, что при смене знака полного заряда наносфероид на отрицательный, структура опоясывающей наносфероид опушки изменится зеркально: у поверхности будет находиться слой положительно заряженных звеньев, а отрицательно заряженные звенья макроцепи будут стремиться максимально отдалиться от поверхности. Толщина такой опушки по поперечному сечению зависит от расстояния между противоположно заряженными звеньями в полиамфолите: чем больше это расстояние, тем толщина опоясывающей полиамфолитной опушки больше. Кроме того, при увеличении абсолютной величины полного заряда вытянутой сфероидальной наночастицы ширина такого макромолекулярного пояса вдоль ее оси вращения увеличивается.

При высокой температуре моделирования, достаточной для преодоления потенциальных барьеров между звеньями полиамфолита, происходили периодические изменения формы макромолекулярной опушки в зависимости от величины дипольного момента и полного заряда наносфероид. На поверхности нейтральной [20] или слабо заряженной сфероидальной наночастицы полиамфолитная опушка дважды за период меняла форму от плотно обволакивающей наночастицу к гантелеобразной, при которой в центральной области опушка оставалась плотной, а на полюсах была рыхлой с выбросом по нормали к поверхности петель макроцепи. При увеличении абсолютного значения полного заряда вытянутого золотого наносфероид характер изменений формы макромолекулярной опушки существенно изменялся. В моменты времени, когда дипольный момент наносфероид был близок к нулю полиамфолитная опушка была сосредоточена в центральной области наночастицы, а ее структура была четко упорядочена по типам звеньев макроцепи, как и в случае моделирования при низкой температуре. По мере увеличения дипольного момента наносфероид звенья макроцепи, заряд которых имел тот же знак, что и полный заряд наночастицы смещались к противоположно заряженному в данный момент времени полюсу наносфероид, а звенья, заряженные противоположно по отношению к полному заряду наночастицы, оставались локализованными у поверхности в центральной области наночастицы. Поэтому, на поверхности положительно заряженной вытянутой сфероидальной наночастицы во внешнем переменном электрическом поле полиамфолитная опушка смещается в сторону, противоположную направлению наведенного дипольного момента наносфероид, а на отрицательно заряженном наносфероиде, наоборот, опушка смещается в ту сторону, куда направлен индуцированный дипольный момент. То есть, на противоположно заряженных вытянутых сфероидальных металлических наночастицах с

адсорбированной полиамфолитной макроцепью во внешнем переменном электрическом поле колебания опушки будут происходить в противоположной фазе.

Также представлена математическая модель описания конформационной структуры макромолекулы полиамфолита на вытянутом наносфероиде в переменном электрическом поле с аппроксимацией вытянутого сфероид сфероцилиндром. Данная модель, учитывающая больцмановский и энтропийный факторы, позволяет произвести описание конформационных изменений полиамфолита, адсорбированного на поверхности сильно вытянутого металлического наносфероид или цилиндрического наностержня с концами сферической формы, во внешнем переменном электрическом поле более простыми выражениями, чем ранее полученные для вытянутого наносфероид [19–21].

Такие гибридные наносистемы с управляемой воздействием внешнего переменного электрического поля конформационной структурой полиамфолитной макроцепи, адсорбированной на поверхности вытянутого наносфероид, в зависимости от величины и знака его заряда могут найти применение при создании и модификации различных химических сенсоров, нанозондов в биомедицине, в ближнепольной оптической микроскопии, а также при создании чувствительных элементов измерительной наноэлектроники и наноматериалов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2023-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peltomaa R., Amaro-Torres F., Carrasco S. et al. // ACS Nano. 2018. V. 12. P. 11333.*
2. *Natarajan P., Sukthankar P., Changstrom J. et al. // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 11071.*
3. *Perng W., Palui G., Wang W., Mattoussi H. // Bioconjugate Chem. 2019. V. 30. P. 2469*
4. *Shahdeo D., Kesarwani V., Suhag D. et al. // Carbohydrate Polymers. 2021. V. 266. P. 118138.*
5. *Uddayasankar U., Krull U.J. // Langmuir. 2015. V. 31. P. 8194.*
6. *Green C.M., Spangler J., Susumu K. et al. // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 20693.*
7. *Chakraborty K., Biswas A., Mishra S. et al. // ACS Appl. Bio Mater. 2023. V. 6. P. 458.*
8. *Jin Z., Dridi N., Palui G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. P. 4570.*
9. *Farhangi S., Karimi E., Khajeh K. et al. // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2023. V. 47. P. 102609.*

10. *Yousefi A., Ying C., Parmenter C.D.J. et al.* // Nano Letters. 2023. V. 23. P. 3251.
11. *Nikolenko L.M., Pevtsov D.N., Brichkin S.B.* // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. P. 380.
12. *Shi M., Wang X., Wu Y. et al.* // Sensors and Actuators B: Chemical. 2022. V. 355. P. 131315.
13. *Nevidimov A.V., Razumov V.F.* // High Energy Chemistry. 2020. V. 54 P. 28.
14. *Li D., Zhang X., Chai Y., Yuan R.* // Analytical Chemistry. 2023. V. 95. P. 1490.
15. *Sokolov P.A., Ramasanoff R.R., Gabrusenok P.V., Baryshev A.V., Kasyanenko N.A.* // Langmuir. 2022. V. 38. P. 15776.
16. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2020. V. 82. № 2. P. 136.
17. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Surfaces and Interfaces. 2021. V. 27. P. 101517.
18. *Kruchinin N. Yu.* // Colloid Journal. 2021. V. 83. № 3. P. 326.
19. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2021. V. 83. № 5. P. 591.
20. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 6. P. 442.
21. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2022. V. 96. № 3. P. 622.
22. *Kucherenko M.G., Kruchinin N.Yu., Neyasov P.P.* // Eurasian Physical Technical Journal. 2022. V. 19. № 2 (40). P. 19.
23. *Kruchinin N.Y., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2022. V. 84. P. 169.
24. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 6. P. 499.
25. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Polymer Science Series A. 2022. V. 64. № 3. P. 240.
26. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2023. V. 85. P. 44.
27. *Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al.* // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1781.
28. *MacKerell A.D.Jr., Bashford D., Bellott M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3586.
29. *Huang J., Rauscher S., Nawrocki G. et al.* // Nature Methods. 2016. V. 14. P. 71.
30. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281.
31. *Cappabianca R., De Angelis P., Cardellini A. et al.* // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 42292.
32. *Chew A.K., Pedersen J.A., Van Lehn R.C.* // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 6282.
33. *Dutta S., Corni S., Brancolini G.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 3624.
34. *Kariuki R., Penman R., Bryant S.J. et al.* // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 17179.
35. *Farhadian N., Kazemi M.S., Baigi F.M., Khalaj M.* // Journal of Molecular Graphics and Modelling. 2022. V. 116. 2022. P. 108271.
36. *Jia H., Zhang Y., Zhang C. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2023. V. 127. P. 2258.
37. *Xiong Q., Lee O., Mirkin C.A., Schatz G.* // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. P. 706.
38. *Hoff S.E., Di Silvio D., Ziolo R.F. et al.* // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 8766.
39. *Salassi S., Caselli L., Cardellini J. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2021. V. 17. P. 6597.
40. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
41. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
42. *Shankla M., Aksimentiev A.* // Nature Communications. 2014. V. 5. P. 5171.
43. *Chen P., Zhang Z., Gu N., Ji M.* // Molecular Simulation. 2018. V. 44. P. 85.
44. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
45. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.