

УДК 541(64+183)

## АДСОРБЦИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ НА УЗОРЧАТУЮ ПОВЕРХНОСТЬ<sup>1</sup>

© 2011 г. А. А. Плаголева\*, В. В. Василевская\*\*, А. Р. Хохлов\* \*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 10.09.2010 г.

Принята в печать 20.10.2010 г.

Методом молекулярной динамики исследована адсорбция макромолекул *A-graft-B* на узорчатых плоских поверхностях, состоящих из областей *a* и *b*, которые специфически взаимодействуют со звеньями цепи. Рассмотрены поверхности с узорами в виде кругов различного радиуса и в виде спиральной полосы. При адсорбции макромолекулы *A-graft-B* на такие узорчатые поверхности происходит эффективное распознавание. Под распознаванием понимается то, что при должном сочетании архитектуры макромолекулы и энергетических параметров ее взаимодействия с областями плоскости макромолекула может разместиться вдоль границы круга заданного радиуса или остановиться в заданном месте спиральной полосы.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в научной литературе активно обсуждаются вопросы, связанные с процессом распознавания поверхностей макромолекулами. Интерес к этим исследованиям вызван многими факторами. С одной стороны, распознавание поверхности полимером или селективное молекулярное распознавание управляет многими биологическими процессами, такими как связывание белков с ДНК [1], внутриклеточное распознавание и т.д. [2–4]; с другой стороны, свойство полимеров распознавать и адсорбироваться на той или иной поверхности необходимо для решения ряда прикладных задач, например направленного действия лекарств в фармацевтике, конструирования биосенсорных материалов и микроэлектронных плат.

Молекулярное распознавание поверхности — это, по сути, способность гетерополимера заданной архитектуры преимущественно адсорбироваться на гетерогенной поверхности с заданным узором или выбрать его среди множества похо-

жих. Узоры на поверхности могут быть созданы литографическим методом [5, 6], посредством окисления кремниевых поверхностей с использованием атомно-силового микроскопа [7] или путем нанесения тонких пленок микрофазно-расслоенного диблок-сополимера [8, 9].

Ключевым фактором, контролирующим эффективность распознавания макромолекулой поверхности с заданным узором, является особенность взаимодействия макромолекулы с твердой подложкой при адсорбции.

Известно [10–14], что адсорбция полимерной цепи определяется балансом энергетического выигрыша от взаимодействия с притягивающей поверхностью и проигрыша в энтропии вследствие уменьшения возможного числа конформаций адсорбированной цепи по сравнению со свободной.

В работе [15] методом перебора последовательностей были изучены процессы молекулярного распознавания сополимерами химически структурированной поверхности. Показано, что для эффективного распознавания узора на поверхности узор должен отвечать определенным требованиям. Так, например, он должен содержать предпочтительно гидрофобные области, притягивающие полимерные звенья, а макромолекула должна состоять по крайней мере из двух типов звеньев *A* и *B*, по-разному взаимодействующих с различными частями узора. При этом, с одной стороны, оптимальные с точки зрения адсорбции на заданной поверхности сополимеры

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-03-12263-офи\_м) и Департамента государственной научно-технической и инновационной политики Министерства образования и науки.

E-mail: vvvas@polly.phys.msu.ru (Василевская Валентина Владимировна); starostina@polly.phys.msu.ru (Плаголева Анна Александровна).

могут обладать довольно разным составом и распределением звеньев по составу. С другой стороны, небольшие мутации последовательности могут привести к значительным изменениям в адсорбционной способности и к существенному ухудшению способности к распознаванию [16].

Адсорбционный переход сополимеров, состоящих из звеньев двух типов, одни из которых (А) притягиваются к поверхности, а другие (В) — отталкиваются, рассматривался во многих работах [17–31]. В частности, были рассмотрены блок-сополимеры АААВ, ААВ, АВ, АВВ, АВВВ [17], кольцевые сополимеры [18], различные виды случайных сополимеров [19–23], макромолекулы сложной архитектуры [24].

В серии работ [25, 26] была исследована адсорбция сополимера АВ на химически неоднородной поверхности, состоящей из полосок двух типов ( $a$  и  $b$ ), которые по ширине равны между собой, притягивают одноименные и отталкивают разноименные звенья. В данном случае статистика сополимера АВ, эффективно распознающего поверхность, определяется шириной полос, длиной цепи, а также температурой. При низких температурах для распознавания поверхности наиболее эффективен сополимер с распределением звеньев, близким к случайному. В режиме сильной адсорбции такой сополимер располагается вдоль границы полос  $ab$ . Если температура выше, более эффективен полимер, имеющий блочную структуру. При этом чем шире полоса на субстрате, тем больше длина химически однородного блока сополимера. Эффективность распознавания поверхности определяется тем, что для каждой пары полимер–поверхность существует своя температура адсорбции, и “эффективно распознающий поверхность” сополимер переходит в адсорбционное состояние при более высоких температурах. В работе [27] было показано, что оптимальная ширина полосы, при которой распознавание диблок-сополимером АВ наиболее эффективно, не зависит от длины цепи. В работах [28, 29] исследовался процесс адсорбции мультиблок-сополимера на так называемой шахматной доске, т.е. поверхности, представляющей собой совокупность квадратных областей с разным сродством к блокам макромолекулы. Резкость адсорбции в таких системах растет по мере увеличения специфических взаимодействий звеньев с различными областями “шахматной доски”. Проведенный в работе [30] анализ влияния регулярности распределения неоднородностей на поверхности на адсорбционный переход показал, что при адсорбции макромолекул наибольшее значение имеет размер неоднородностей, а не их пространственное распределение. В работе [31] продемонстрировано, что точность распо-

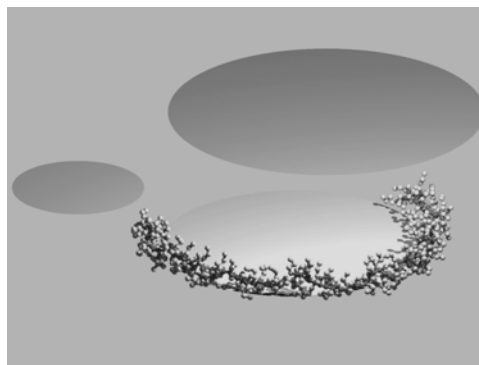


Рис. 1. Схематическое изображение макромолекулы, “распознавшей заданный узор” на поверхности, состоящей из совокупности кругов различного радиуса  $R$ .

знавания улучшается по мере увеличения общей гетерогенности системы, т.е. усложнения узора, роста числа химически неоднородных областей на поверхности и увеличения числа типов звеньев, входящих в цепь.

В данной работе мы изучили процессы распознавания сополимерными макромолекулами поверхности, узор которой представляет собой совокупность кругов разного радиуса  $R$  (рис. 1). Мы предположили, что для распознавания такой поверхности эффективно использовать не линейные, а гребнеобразные макромолекулы  $A$ -*graft*- $B$ , остов и боковые группы которых селективно взаимодействуют с внутренней частью круга и плоскостью вне него. При этом положили, что макромолекула распознает узор в том случае, если из всей совокупности кругов она “выберет” круг определенного радиуса и разместится вдоль его границы.

## МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Для решения основной задачи мы вначале рассмотрели адсорбцию одиночной гребнеобразной макромолекулы  $A$ -*graft*- $B$  на плоской химически неоднородной поверхности, состоящей из областей двух типов  $a$  и  $b$ . Области  $b$  образуют на плоскости круг радиуса  $R$ , области  $a$  — плоскость вне этого круга.

Гребнеобразная макромолекула  $A$ -*graft*- $B$  (степень полимеризации основной цепи  $N$ , боковых цепей  $n$ , расстояние между точками пришивки боковых цепей  $m$ ) состоит из мономерных звеньев двух типов А и В. Звенья А формируют основную цепь, звенья В — боковые цепи. Звенья А и В притягиваются к одноименным областям на плоской поверхности (боковые группы — к внутренней части круга  $b$ , основная цепь — к поверхности  $a$  вне него), звенья А отталкиваются от области внутри круга. Ясно, что при достаточно сильном

притяжении к плоскости макромолекула будет адсорбироваться на поверхности и что положение ее на плоскости определяется балансом взаимодействий основной и боковых цепей с участками узора на плоскости.

Для количественной характеристики этих взаимодействий были выполнены расчеты. Исследования проводили методом молекулярной динамики, решая систему уравнений Ньютона.

Макромолекула была представлена как совокупность бусинок двух типов А и В. Соседние по цепи бусинки связаны ковалентными связями, длина которых, равная единице, поддерживалась при помощи релаксационного алгоритма “rattle” [32].

Мономерные звенья А и В взаимодействуют между собой и с плоскостью. Взаимодействия между мономерными звеньями А и В (вернее, соответствующими квазимономерами [33]) складываются из взаимодействий исключенного объема  $u_{ev}$  и собственно энергетических взаимодействий  $u_s$ .

Взаимодействия исключенного объема положили одинаковыми для звеньев А и В обоих типов и задавали потенциалом отталкивания типа Леннарда–Джонса

$$u_{ev} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] h(r_0 - r_{ij}) \quad (1)$$

Здесь  $r_{ij}$  – расстояние между взаимодействующими звеньями  $i$  и  $j$ ,  $r_0 = 2^{1/6}\sigma$  – радиус обрезания потенциала,  $h(r) = \begin{cases} 1, & r_0 \geq r_{ij} \\ 0, & r_0 < r_{ij} \end{cases}$  – функция Хевисайда.

В уравнении (1) параметр  $\varepsilon$  определяет силу взаимодействия и контролирует энергетическую шкалу, а величина  $\sigma$  – характерные пространственные масштабы. Положили, что  $\sigma = \varepsilon = 1$  для всех парных взаимодействий, и все результаты, приведенные в настоящей работе, даны в терминах этих величин. Кроме того, использована относительная шкала температур в единицах  $\tau = \varepsilon/k_B$ .

Рассмотрен случай, когда звенья А взаимодействуют между собой и со звеньями В только посредством исключенного объема.

При описании взаимодействия макромолекул с поверхностью используют различные методы.

Прежде всего это так называемый “атомистический” метод, когда учитываются парные взаимодействия мономерных звеньев со случайно или некоторым образом распределенными по поверхности силовыми группами. Этот метод требует больших вычислительных затрат, особенно при случайном распределении силовых центров, поскольку для того, чтобы избежать влияния распределения на результаты расчетов, необходимо

провести несколько компьютерных экспериментов с различными распределениями поверхностных силовых центров. В работе [34] был предложен метод неявного учета силовых центров на поверхности для случая их регулярного расположения (характерного, например, для графита) и показано, что суммарный потенциал может быть представлен в виде суперпозиции двух слагаемых, зависящих от расстояния от частицы до поверхности.

В настоящей работе рассмотрен случай, когда изучаются общие свойства, для которых неважны детали строения поверхности. Поэтому предполагаются, что она локально однородна, и вводятся упрощенные потенциалы, в которых взаимодействие мономерных звеньев с поверхностью определяется только расстоянием от нее.

В расчетах предположили, что потенциал  $u_{ads}(i)$  взаимодействия  $i$  мономерного звена с плоскостью является суммой двух слагаемых:

$$u_{ads}(i) = u_{ads\_rep}(i) + u_{ads\_j}(i) \quad (2)$$

Первое слагаемое  $u_{ads\_rep}$  описывает короткодействующее отталкивание звеньев А и В на малых расстояниях от плоскости вследствие ее непроницаемости. Оно было принято одинаковым для звеньев обоих типов А и В, не зависящим от области поверхности, с которой взаимодействует звено, и описано потенциалом Леннарда–Джонса:

$$u_{ads\_rep}(i) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{z_i} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{z_i} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] h(r_0 - z_i), \quad (3)$$

где  $z_i$  – расстояние от  $i$ -й частицы до плоскости,  $r_0$  – радиус обрезания потенциала:  $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ .

Второе слагаемое  $u_{ads\_j}$  отвечает за специфические взаимодействия звеньев каждого типа  $j = А, В$  с узором на плоскости. Это слагаемое зависит от типа звена. В соответствии с основной задачей работы предположили, что звенья А основной цепи отталкиваются от круга и притягиваются областью вне круга, тогда как звенья В боковых цепей притягиваются кругом, а их притяжение к плоскости вне круга быстро убывает до нуля с увеличением расстояния от круга. Для потенциалов  $u_{ads\_A}$  и  $u_{ads\_B}$  были использованы выражения:

$$u_{ads\_A}(i) = \begin{cases} -\varepsilon_{AP} \exp(-z_i/\Delta), & r_i > R + 1 \\ \varepsilon_{AP} \exp(-z_i/\Delta) \cos(0.5\pi(r_i - R + 1)), & R - 1 < r_i < R + 1 \\ \varepsilon_{AP} \exp(-z_i/\Delta), & r_i < R - 1 \end{cases} \quad (4)$$

$$u_{ads\_B}(i) = \begin{cases} -\varepsilon_{BP} \exp(-z_i/\Delta) \exp(-(r_i - R)^2/2\Delta^2), & r_i > R \\ -\varepsilon_{BP} \exp(-z_i/\Delta), & r_i < R \end{cases} \quad (5)$$

В уравнениях (4) и (5)  $r_i$  – расстояние от центра круга до ортогональной проекции радиуса-вектора  $i$ -й частицы на плоскость,  $\Delta$  – коэффициент,  $\varepsilon_{AP}$  и  $\varepsilon_{BP}$  – параметры взаимодействий звеньев А и В с плоскостью. В проделанных расчетах приняли, что энергетический параметр притяжения мономерных звеньев А основной цепи к сайтам круга  $b$  равен параметру взаимодействия звеньев А с областью вне круга  $a$ . Отметим, что результаты данных вычислений качественно совпадают с результатами, полученными при использовании потенциалов, в которых разные области  $a$  и  $b$  состоят из явных силовых центров, шариков различного типа, по-разному взаимодействующих со звеньями А и В. Однако в этом случае существенно снижаются время и сложность вычислений.

Молекулы растворителя были включены в расчет неявно, как непрерывная среда. Для учета того, что система находится в контакте с внешним резервуаром, имеющим температуру  $T$ , уравнения движения дополнили членом, описывающим трение, и слагаемым ланжевеновского нескоррелированного шума  $Q$ , которое связано с вязкостью растворителя  $\Gamma$  через флуктуационно-диссипационную теорему  $\langle Q_{\alpha i}(0)Q_{\alpha i}(t) \rangle = 2\Gamma_i k_B T \delta(t)$  ( $\alpha = x, y, z$ ;  $i$  – номер частицы). Параметр  $\Gamma$  зависит от поверхности частицы, доступной для растворителя. Для каждой частицы проводится расчет доступной для растворителя поверхности  $A_i$ . Параметр  $\Gamma_i$  определяется как  $\Gamma_i = \Gamma_0 A_i/A_{max}$ , где  $A_{max}$  – максимальная для данной модели площадь поверхности, доступной для растворителя,  $\Gamma_0$  – опорная константа, значение которой принято за единицу. Например, если цепь находится в глобулярной конформации, для частицы в ядре глобулы  $\Gamma_i$  может оказаться равным нулю, и тогда сила трения и случайная сила тоже будут равны нулю.

При проведении эксперимента цепочку макромолекулы сначала уравнивали без взаимодействия с плоскостью ( $\varepsilon_{AP} = \varepsilon_{BP} = 0$ ). Затем включали взаимодействия мономерных звеньев с плоскостью, после чего в течение  $1 \times 10^6$  шагов осуществляли уравнивание, которое заканчивалось по достижении постоянной потенциальной энергии системы. Затем проводили расчет в течение  $5 \times 10^6$  шагов. Состояние системы анализировали визуально, а также измеряли потенциальную энергию адсорбции цепи в расчете на одно звено  $E_{ads}$ . Для определения  $E_{ads}$  сумму слагаемых, представленных в формулах (2)–(5), делили на количество частиц.

Были выполнены расчеты для двух значений степени полимеризации основной цепи  $N = 128$  и 256 и трех значений степени полимеризации бо-

ковых цепей  $n = 2, 4$  и 8. Рассмотрены случаи, когда боковые цепи “пришиты” к каждому звену основной цепи ( $m = 1$ ) и через одно звено ( $m = 2$ ). Энергетические параметры  $\varepsilon_{AP}$  и  $\varepsilon_{BP}$  взаимодействия звеньев с узором на поверхности варьировали в пределах от 1 до 7 с единичным шагом, а радиус круга  $R$  изменяли от 5 до 50 также с единичным шагом. Во всех расчетах относительная температура системы  $T$  и параметр  $\Delta$  оставались постоянными и численно равными трем.

Расчеты были проведены с использованием ресурсов суперкомпьютера СКИФ МГУ “Чебышев”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее наглядный способ анализа состояния системы визуальный. В табл. 1 и 2 представлены мгновенные снимки макромолекулы ( $N = 128$ ,  $n = 8$  и  $m = 1$  и 2) при  $R = 20$  и различных значениях энергетических параметров  $\varepsilon_{AP}$  и  $\varepsilon_{BP}$ .

Видно, что при малых значениях параметров  $\varepsilon_{AP}$  и  $\varepsilon_{BP}$  ( $\varepsilon_{AP} = \varepsilon_{BP} = 1$ ) молекула адсорбируется только частично и располагается произвольно – часть ее внутри круга, часть вне него. При фиксированном значении притяжения звеньев боковых цепей  $\varepsilon_{BP} = 1$  по мере увеличения притяжения  $\varepsilon_{AP}$  основной цепи к плоскости (от  $\varepsilon_{AP} = 3$  до  $\varepsilon_{AP} = 7$ ) макромолекула все более смещается в область вне круга. Напротив, при фиксированном значении притяжения звеньев основной цепи  $\varepsilon_{AP} = 1$  увеличение притяжения звеньев В боковых цепей (от  $\varepsilon_{BP} = 1$  до  $\varepsilon_{BP} = 7$ ) к кругу приводит к тому, что цепочка находится внутри него. Вдоль границы круга цепочка располагается только при определенном балансе энергий взаимодействия боковых цепей и основной цепи с соответствующими сайтами.

В рассматриваемых случаях при плотной пришивке боковых цепей  $m = 1$  (табл. 1) макромолекула размещается вдоль границы круга так, что практически все звенья В боковых цепей располагаются внутри круга, а звенья А основной цепи – вне него, только при самых высоких значениях энергии притяжения звеньев А  $\varepsilon_{AP} = 7$  и при достаточно высоких энергиях притяжения к плоскости звеньев В  $\varepsilon_{BP} \geq 3$ . Когда боковые цепи пришиты с меньшей плотностью (табл. 2,  $m = 2$ ), такое расположение вдоль границы круга наблюдается при меньших значениях  $\varepsilon_{AP}$  ( $\varepsilon_{AP} > 5$ ), но при больших значениях энергии  $\varepsilon_{BP} \geq 5$ . К примеру, при значении энергии  $\varepsilon_{AP} = 7$  расположение вдоль границы начинается при  $\varepsilon_{BP} \geq 5$ , тогда как при  $m = 1$  размещение цепи вдоль границы наблюдалось уже при  $\varepsilon_{BP} \geq 3$ .

**Таблица 1.** Мгновенные снимки макромолекулы при  $N = 128$ ,  $n = 8$ ,  $m = 1$  на плоскости с кругом радиуса  $R = 20$ 

$\epsilon_{BP}$	Мгновенные снимки макромолекулы при разных $\epsilon_{AP}$			
	1	3	5	7
1				
3				
5				
7				

Таким образом, визуальный анализ показал, что действительно можно выделить область значений параметров, при которых цепь расположится по границе круга, причем при меньшей плотности пришивки боковых цепей область значений энергий притяжения  $\epsilon_{AP}$  и  $\epsilon_{BP}$ , при которых цепь преимущественно находится вдоль границы круга, шире.

Для количественной оценки процесса адсорбции была рассчитана энергия  $E_{ads}$  адсорбции цепи в расчете на одно звено:

$$E_{ads} = \frac{\sum_{j=A,B} u_{ads\_j}(i)}{N + Nn/m} \quad (6)$$

В выражении (6) суммирование производится по всем мономерным звеньям. Ясно, что энергия адсорбции  $E_{ads}$  минимальна, когда адсорбируется (т.е. контактирует с поверхностью) максимальное

число звеньев А и В. Это происходит при расположении цепи вдоль границы круга. При смещении макромолекулы внутрь круга  $b$  или на плоскость  $a$  вне него от поверхности отрываются соответственно звенья А основной или звенья В боковых цепей, и величина  $E_{ads}$  растет. При полном отрыве макромолекулы от плоскости  $E_{ads}$  становится равной нулю.

На рис. 2 представлены зависимости энергии адсорбции  $E_{ads}$  от радиуса круга  $R$  для цепи из  $N = 128$  (а) и 256 (б) мономерных звеньев при длине боковых цепей  $n = 8$  и различной плотности пришивки  $m$ . Значения параметров притяжения  $\epsilon_{AP} = 7$ ,  $\epsilon_{BP} = 3$  были выбраны таким образом, чтобы обе макромолекулы при  $R = 20$  (табл. 1 и 2) располагались вдоль границы. Действительно, видно, что в области  $R \sim 20-30$  энергия адсорбции  $E_{ads}$  в обоих случаях минимальна (рис. 2а и 2б). Зависимости  $E_{ads}(R)$  немонотонны, что легко объяснить. При малых значениях  $R$  кривизна гра-

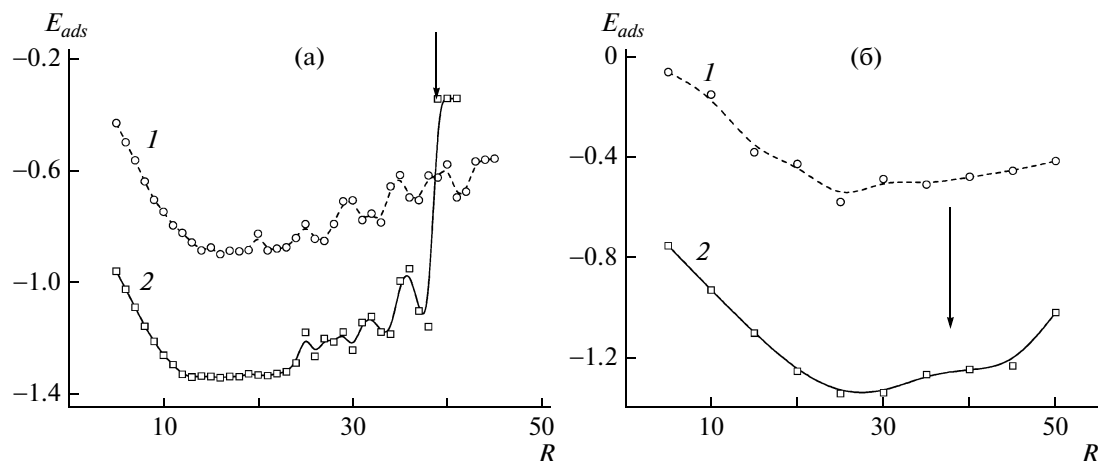
**Таблица 2.** Мгновенные снимки макромолекулы при  $N = 128, n = 8, m = 2$  на плоскости с кругом радиуса  $R = 20$

$\epsilon_{BP}$	Мгновенные снимки макромолекулы при разных $\epsilon_{AP}$			
	1	3	5	7
1				
3				
5				
7				

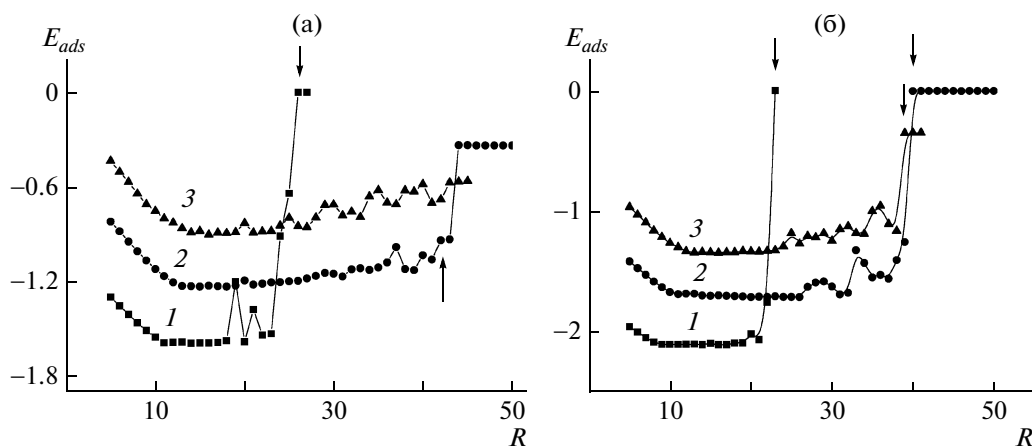
ницы круга достаточно высока, а полная длина окружности невелика, так что макромолекула не может разместиться полностью вдоль границы  $a$  и  $b$  в силу энтропийных причин и взаимодействий исключенного объема между звеньями. Она располагается частично по границе круга, а частично вне этой границы. По мере роста  $R$  протяженность границы увеличивается, уменьшаются ограничения, обусловленные исключенным объемом, вся цепь размещается вдоль границы круга, и энергия адсорбции  $E_{ads}$  падает. Существует область  $R$ , при которых максимальное количество звеньев  $A$  и  $B$  находится в контакте с плоскостью. В случае  $N = 128, m = 2$  (рис. 2а) это область от  $\sim 11$  до  $\sim 25$ .

Рост длины основной цепи ведет к тому, что минимум энергии адсорбции сдвигается в область больших значений  $R \approx 25-30$  (рис. 2б). При дальнейшем увеличении радиуса  $R$  круга энергия адсорбции  $E_{ads}$  начинает расти. Анализ показал,

что это обусловлено уменьшением числа адсорбированных звеньев как основной, так и боковой цепи. По-видимому, данное обстоятельство связано с тем, что при больших значениях  $R$  внутренняя кривизна гребнеобразной цепи [35–38] становится много меньше, чем радиус кривизны окружности, и такое чрезмерное выпрямление остова цепи становится энтропийно невыгодно. Основная цепь стремится изогнуться, что приводит к ее отрыву от области вне круга  $a$ . Полный отрыв основной цепи  $A$  от области  $a$  (указан на графике стрелкой) при  $m = 2$  осуществляется довольно резко, что выражается в практически скачкообразном увеличении энергии адсорбции  $E_{ads}$  при  $R \sim 40$ . При более плотной пришивке цепей ( $m = 1$ ) смещение цепи с границы круга занимает большую область значений  $R$  и завершается при  $R > 50$ . Таким образом, ширина области, где цепь располагается вдоль границы круга, зависит от  $m$ . Из рис. 2 следует, что рост плотности при-



**Рис. 2.** Зависимости энергии адсорбции  $E_{ads}$  от радиуса  $R$  узора для цепей различных степеней полимеризации  $N = 128$  (а) и 256 (б).  $n = 8$ ,  $\epsilon_{AP} = 7$ ,  $\epsilon_{BP} = 3$ .  $m = 1$  (1) и 2 (2). Здесь и на рис. 3 стрелками показаны точки отрыва основной цепи от области  $a$ . Пояснения в тексте.



**Рис. 3.** Зависимости энергии адсорбции  $E_{ads}$  от радиуса  $R$  узора для цепей с различной плотностью пришивки боковых цепей  $m = 1$  (а) и 2 (б) и длиной боковых цепей  $n = 2$  (1), 4 (2) и 8 (3).  $N = 128$ ,  $\epsilon_{AP} = 7$ ,  $\epsilon_{BP} = 3$ .

шивки боковых цепей (от  $m = 2$  до  $m = 1$ ), повышая жесткость молекулы, расширяет область значений радиуса  $R$ , при которых цепь располагается вдоль границы круга, поскольку с увеличением  $R$  более жесткой цепи энтропийно выгоднее оставаться на границе узора, а не отрываться от нее.

Уменьшение длины боковой цепи  $n$  приводит к тому, что отрыв макромолекулы от границы круга  $b$  происходит в области меньших  $R$  (рис. 3). Если длина боковых цепей  $n = 4$ , то цепочка из  $N = 128$  звеньев с прививкой боковых цепей к каждому второму звену ( $m = 2$ ) отрывается от границ круга радиуса при  $R \geq 39$ , а с плотной прививкой боковых цепей ( $m = 1$ ) от границ кругов с  $R \geq 43$ . Если длина боковых цепей относительно мала ( $n = 2$ ), то резкое увеличение энергии адсорбции наблюдается при  $R \sim 23-25$ , когда цепь

не только смещается с границы  $ab$ , но и полностью отрывается от поверхности.

Мгновенные снимки расположения цепи на поверхности с кругами разных радиусов показаны на рис. 4. Видно, что при увеличении радиуса круга макромолекула с длинными боковыми привесками ( $n = 8$ , рис. 4а) смещается с границы  $ab$  внутрь круга  $b$ , а цепь с короткими боковыми привесками отрывается от поверхности, переходя из адсорбированного состояния в свободное (рис. 4б,  $n = 2$ ).

Это неудивительно, поскольку чем больше длина боковых цепей  $n$ , тем больше энергетические взаимодействия боковых цепей  $B$  с кругом, стабилизирующие адсорбцию цепи как на границе узора  $ab$ , так и внутри круга  $b$ , когда размеще-

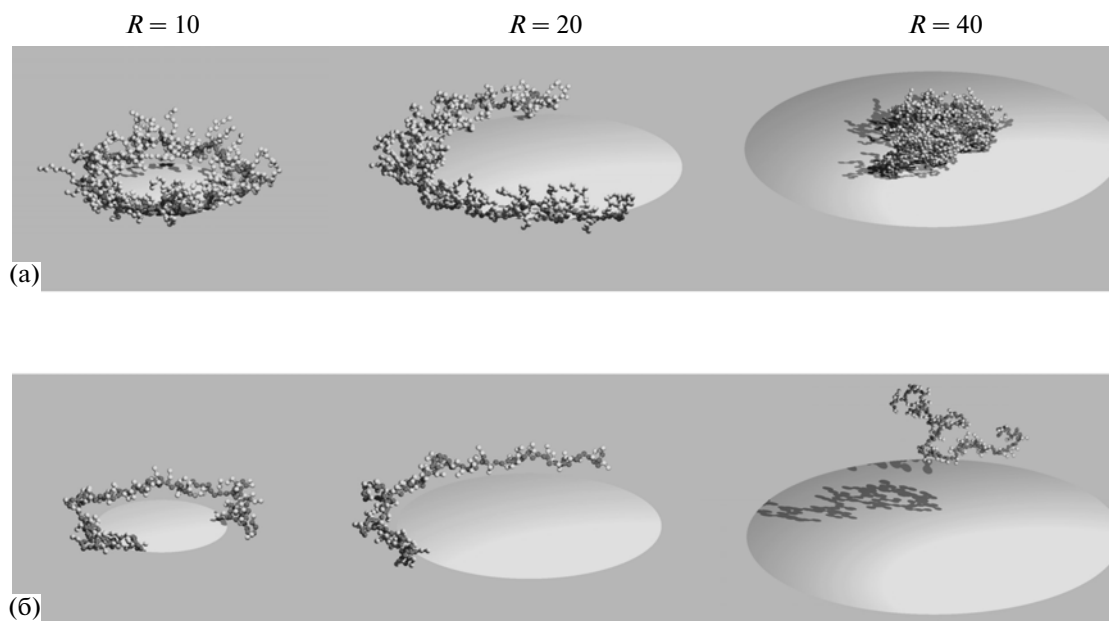


Рис. 4. Мгновенные снимки макромолекул на поверхностях с узорами разного радиуса при  $N = 128$ ,  $m = 2$ ,  $n = 8$  (а) и 2 (б).

ние по поверхности становится энтропийно невыгодным.

Таким образом, действительно, при адсорбции макромолекулы *A-graft-B* на узорчатую поверхность происходит эффективное распознавание, в том смысле, что при возможности выбора макромолекула может разместиться вдоль окружности заданного радиуса при должном сочетании архитектуры макромолекулы и энергетических параметров ее взаимодействия с плоскостью. Если это так, то можно предположить, что эффективное распознавание произойдет и в случае других сложных узорчатых поверхностей, на которые нанесены узоры, имеющие *ab* границы с переменной кривизной.

С целью проверки данного утверждения в настоящей работе была рассмотрена адсорбция макромолекул *A-graft-B* на узорчатой поверхности, которая конструировалась следующим образом. На плоскость были “нанесены” две спирали  $\rho = 10\phi$  и  $\rho = 10\phi + 20$ , образующие спиральную полосу (рис. 5), и предположено, что участки поверхности между ними состоят из областей *a* и притягивают звенья *A* основной цепи. Поверхность вне этой области состояла из областей *b* и соответственно притягивала звенья *B* боковых цепей.

Была рассмотрена макромолекула из  $N = 128$  звеньев, к каждому второму из которых ( $m = 2$ ) была привита боковая цепь из  $n = 8$  мономерных звеньев. Взаимодействие звеньев с поверхностью описывали потенциалом (4), (5). Значения энергетических параметров приняты равными  $\epsilon_{AP} = 7$ ,

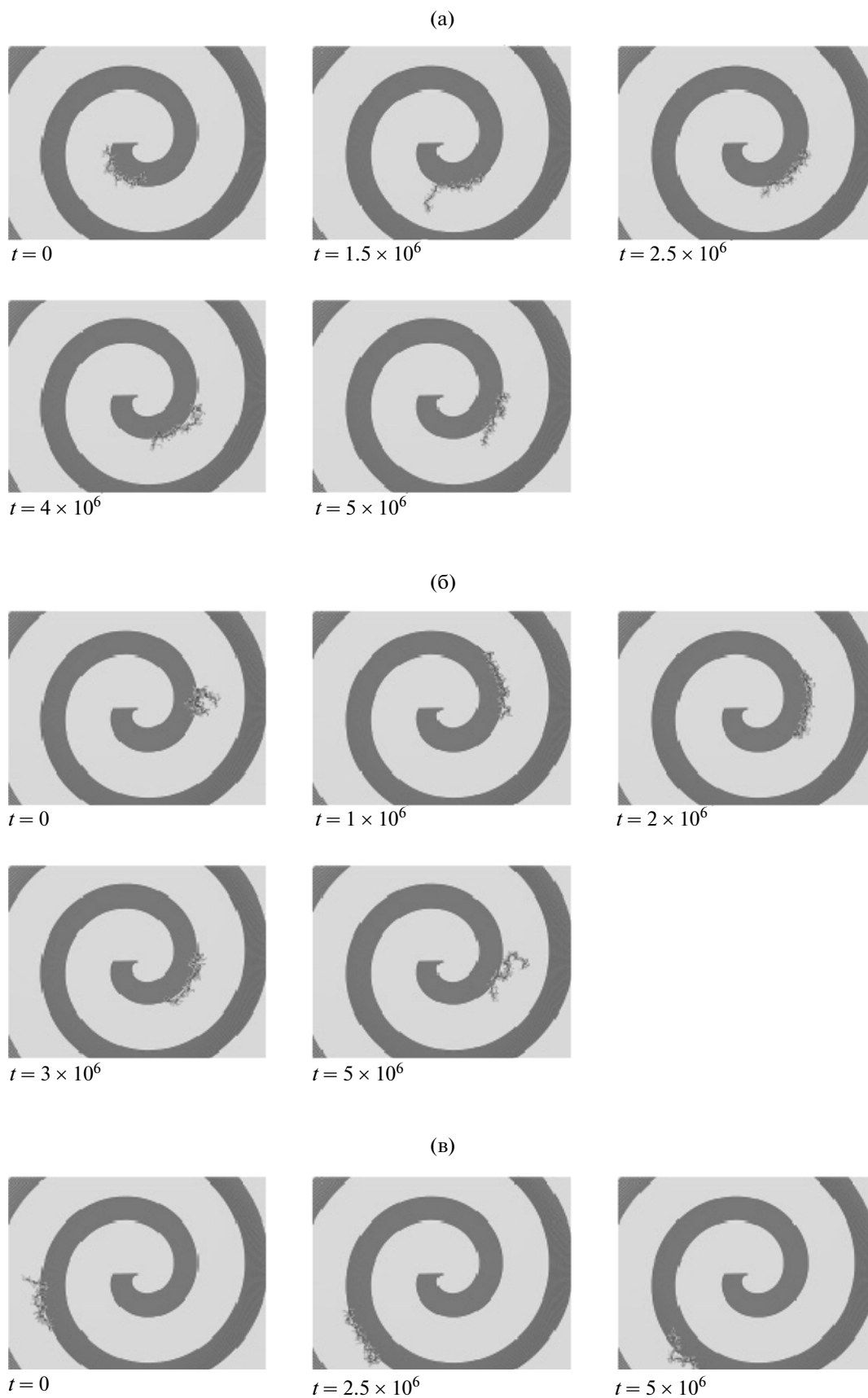
$\epsilon_{BP} = 3$ . Компьютерный эксперимент выполняли следующим образом. Вначале макромолекулу уравнивали без взаимодействий с плоскостью ( $\epsilon_{AP} = \epsilon_{BP} = 0$ ), затем размещали вблизи определенного места узора, включали взаимодействия с плоскостью ( $\epsilon_{AP} = 7$ ,  $\epsilon_{BP} = 3$ ) и следили за смещением макромолекулы. Была проведена серия экспериментов, результаты которых суммированы и представлены на рис. 5.

На рис. 5а в начальный момент времени ( $t = 0$ ) макромолекула находилась в самом начале спиральной полосы. Видно, что, претерпев переход в связанное состояние, макромолекула вначале смещается вдоль спирали ( $t = 1.5 \times 10^6$ ), а затем останавливается в некоторой области ( $t = 2.5 \times 10^6$ ). Анализ показал, что она флуктуирует в окрестности этой области бесконечно долго и что радиус кривизны области совпадает с оптимальным для данной макромолекулы радиусом кривизны  $R \approx 30$ .

На рис. 5б в начальный момент времени ( $t = 0$ ) макромолекула была размещена вблизи области спирали, где радиус кривизны чуть больше оптимального. Видно, что уже к моменту  $t = 2 \times 10^6$  макромолекула возвращается в область оптимальной кривизны и с течением времени  $t = (3 - 5) \times 10^6$  не уходит от этой области.

Однако если макромолекулу первоначально помещали вдали от центра спирали (рис. 5в,  $t = 0$ ), она адсорбировалась на дальнем витке спирали в том месте, над которым находилась первоначально, и практически не смещалась к центру спирали ( $t = 2.5 \times 10^6$ ,  $t = 5 \times 10^6$ ). Такое поведение макро-





**Рис. 5.** Мгновенные снимки макромолекулы, адсорбированной на спиральном узоре в различные моменты времени. Пояснения в тексте.

молекулы связано с тем, что на дальних витках спирали кривизна межфазной границы *ab* мало изменяется, поэтому нет условий для предпочтительного смещения цепи.

Таким образом, макромолекулы строения А-*graft*-В, взаимодействующие специфическим образом с узорчатой поверхностью *ab* со спиральным узором, могут при адсорбции сместиться на участок с наиболее предпочтительной кривизной *R*. Анализ показал, что положение на узоре в первую очередь определяется архитектурой макромолекулы, но зависит также и от взаимодействия звеньев с областями узора.

Совокупность полученных результатов позволяет утверждать, что действительно макромолекулы А-*graft*-В могут избирать на узорчатой поверхности участки для предпочтительной адсорбции. Эффективность гребнеобразных макромолекул в этом смысле, по-видимому, может быть значительно обогащена посредством введения жесткости цепи, специфических взаимодействий между звеньями, заданием особенной, например, белковоподобной статистики распределения точек пришивки боковых цепей [39, 40].

Способность гребнеобразных макромолекул к специфическому распознаванию участков с различной кривизной границ между областями поверхности с разными свойствами может быть использована при создании молекулярных моторов и других управляемых полимерных систем.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Финкельштейн А.В., Птицын О.Б. Физика белка. М.: Книжный дом "Университет", 2002.
- Zhdanov V.P. Elementary Physicochemical Processes on Solid Surfaces. New York: Plenum Press, 1991.
- Roitt I., Delves P.J. Essential Immunology. Oxford: Blackwell, 2001.
- Lee N.-K., Vilgis T.A. // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. № 5. 050901R.
- Burmeister F., Schäfle C., Matthes T., Böhmisch M., Boneberg J., Leiderer P. // Langmuir. 1997. V. 13. № 11. P. 2983.
- Dziomkina N.V., Vancso G.J. // Soft Matter. 2005. V. 1. № 4. P. 265.
- Garcia R., Calleja M., Perez-Murano F. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. № 18. P. 2295.
- Heier J., Kramer E.J., Walheim S., Krausch G. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6610.
- Spatz J.P., Roescher A., Sheiko S., Krausch G., Möller M. // Adv. Mater. 1995. V. 8. P. 731.
- Frish H.L., Simha R., Eirich F.R. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 2. P. 365.
- Helfand E. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 307.
- Scheutjens J.M.H.M., Fleer G.J. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 1619.
- de Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
- Schmidt M., Binder K. // J. phys. (Paris). 1985. V. 46. P. 1631.
- Bogner T., Degenhard A., Schmid F. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. 268108.
- Ros R., Schwesinger F., Anselmetti D., Kubon M., Schäfer R., Pluckthum A. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1998. V. 95. P. 7402.
- Balazs A.C., Gempe M., Lantman C.W. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 168.
- Naidenov A., Nechaev S. // J. Phys. A. 2001. V. 34. № 28. P. 5625.
- Grosberg A.Yu., Izrailev S., Nechaev S. // Phys. Rev. E. 1994. V. 50. № 3. P. 1912.
- Denesyuk N.A., Erukhimovich I.Y. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 9. P. 3894.
- Moghaddam M.S., Whittington S.G. // J. Phys. A. 2002. V. 35. № 1. P. 33.
- Березкин А.В., Соловьев М.А., Халатур П.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 1000.
- Jhon Y.K., Semler J.J., Genzer J., Beevers M., Gus'kova O.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2009. V. 42. № 7. P. 2843.
- Yeung C., Balazs A.C., Jasnaw D. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 4. P. 1357.
- Kriksin Y.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. № 11. 114703.
- Krotova M.K., Khalatur P.G. // European Polymer Congress. Portorož, Slovenia, 2007. P. 45.
- Sumithra K., Straube E. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 15. 154701.
- Moghaddam M.S., Chan H.S. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 16. 164909.
- Sumithra K., Brandau M., Straube E. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. № 23. 234901.
- Chervanyov A.I., Heinrich G. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 8. 084703.
- Kriksin A.Yu., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 17. 174906.
- Andersen H.C. // J. Comput. Phys. 1983. V. 52. № 1. P. 24.
- Khokhlov A.R. // Polymer. 1978. V. 19. P. 1387.
- Steele W.A. // Surf. Sci. 1973. V. 36. № 1. P. 317.
- Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Prokhorova S., Sheiko S.S., Moller M., Beers K.L., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 10. P. 3918.

36. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Moller M., Reineker P., Shirvanyanz D.G., Starovoitova N.* // Eur. Phys. J. E. 2000. V. 1. № 1. P. 99.
37. *Subbotin A., Jong J., ten Brinke G.* // Eur. Phys. J. E. 2006. V. 20. № 1. P. 99.
38. *Потемкин И.И., Палюлин В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 2. С. 163.
39. *Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5444.
40. *Старостина А.А., Клочков А.А., Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 9. С. 1691.