

## ПЕРЕСТРОЙКА КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛЮСНУТОЙ СФЕРОИДАЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2023 г. Н. Ю. Кручинин<sup>1</sup>, \*, М. Г. Кучеренко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета, пр. Победы 13, Оренбург, 460018 Россия

\*e-mail: kruchinin\_56@mail.ru

Поступила в редакцию 01.09.2022 г.

После доработки 10.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Представлена математическая модель формирования конформационной структуры звеньев цепи полиэлектролита, адсорбированного на сплюснутом проводящем заряженном наносфереоиде, поляризуемом во внешнем гармонически изменяющемся электрическом поле с частотой много меньшей плазменной частоты металла. Методом молекулярной динамики исследована перестройка конформационной структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности противоположно заряженной сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы, находящейся во внешнем переменном электрическом поле, вектор напряженности которого изменялся вдоль оси вращения наночастицы. Построены зависимости одномерной вдоль оси вращения, а также радиальной плотности атомов полипептидов, адсорбированных на поверхности наносфереоида. При низкой температуре в экваториальной области сплюснутого металлического наносфереоида образовывалась узкая кольцеобразная полиэлектролитная опушка, плотность которой увеличивалась при увеличении полного заряда наносфереоида и количества заряженных звеньев в макроцепи. При высокой температуре происходили периодические смещения образовавшегося узкого макромолекулярного кольца вдоль оси вращения наносфереоида около экватора вслед за изменением направления вектора поляризуемого электрического поля, а амплитуда таких колебаний была тем выше, чем меньше был полный заряд наночастицы и больше доля заряженных звеньев в полиэлектролите.

DOI: 10.31857/S0023291222600493, EDN: KETVNF

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в биомедицинских исследованиях, в сенсорах на основе эффектов гигантского комбинационного рассеяния или поверхностного плазмонного резонанса, а также в элементах ряда устройств наноэлектроники находят широкое применение золотые наночастицы, на поверхности которых адсорбированы макромолекулярные цепи [1–12]. При этом для получения наносистем с управляемыми под воздействием внешнего электрического поля характеристиками в качестве таких адсорбированных макроцепей могут быть использованы макромолекулы полиэлектролитов. Вместе с тем, особый интерес вызывает использование не только золотых наночастиц сферической формы или цилиндрических наностержней, но и наночастиц в форме вытянутых и сплюснутых сфероидов для получения наносистем с настраиваемыми плазмонными характеристиками [13–16].

Как было показано авторами в ряде ранее опубликованных работ [17–26], конформационная структура адсорбированных на поверхности золотых наночастиц макромолекул, содержащих в своей цепи заряженные звенья, значительно изменяется под воздействием как статического, так и переменного внешнего электрического поля. При этом форма золотого нанообъекта и, соответственно, различное распределение зарядов на его поверхности, оказывали большое влияние на конформационную структуру адсорбированной макроцепи [17–26].

В работах [20, 26] были исследованы конформационные изменения однородно заряженных полиэлектролитов, адсорбированных на поверхности противоположно заряженной золотой наночастицы сферической [20] или вытянутой сфероидальной формы [26]. При этом направление поляризации наночастицы изменялось с высокой частотой, соответствующей сверхвысокочастотно-

му электрическому полю. Выбор противоположно заряженных полипептидов по отношению к заряженной золотой наночастице был обусловлен возможностью изменять силу взаимодействия макромолекулы с наночастицей через изменение величины ее полного заряда. Это оказывало значительное влияние на конформационную структуру адсорбированной макроцепи полиэлектролита. Кроме того, из-за взаимного отталкивания звеньев сильно заряженный полиэлектролит обладает большой жесткостью. Поэтому при адсорбции на поверхности нейтральной наночастицы, линейные размеры которой намного меньше контурной длины макроцепи, полиэлектролит частично обвивает наночастицу, а большая часть звеньев не адсорбируется. В случае же адсорбции на противоположно заряженной наночастице полиэлектролит за счет электростатических сил притягивается к поверхности тем сильнее, чем выше значение полного заряда наночастицы и выше доля заряженных звеньев на единицу длины макроцепи. Поэтому при увеличении полного заряда наночастицы вся макромолекула полиэлектролита адсорбируется на поверхности, а в случае наночастицы небольших размеров полиэлектролит плотно обволакивает ее.

В случае помещения такой гибридной наносистемы во внешнее электрическое поле на поверхности металлической наночастицы вследствие наведенной поляризации индуцируются электрические заряды и распределение поверхностной плотности зарядов изменится. Следовательно, изменится и конформационная структура адсорбированного на поверхности металлической наночастицы полиэлектролита, которая будет зависеть от соотношения между значениями полного заряда наночастицы, количества заряженных звеньев на единицу длины макроцепи, а также напряженности внешнего поляризуемого электрического поля. В случае воздействия переменного электрического поля распределение зарядов на поверхности металлической наночастицы будет периодически изменяться, что приведет к изменению конформационной структуры адсорбированного на поверхности наночастицы полиэлектролита. Распределение зарядов на поверхности сплюснутого металлического наносфероида, находящегося во внешнем электрическом поле, значительно отличается от рассмотренных ранее металлических наночастиц сферической, цилиндрической и вытянутой сфероидальной формы [17–24, 26]. Поэтому конформационная структура полиэлектролитной макроцепи, которая адсорбирована на поверхности противоположно заряженного сплюснутого металлического наносфероида, находящегося во внешнем переменном электрическом поле, также будет отличаться от случаев адсорбции на поверхности сферической и вытянутой сфероидальной наночастицы [20, 26].

На звеньях цепи полиэлектролита могут быть закреплены функциональные молекулы, например, органических люминофоров, выполняющих роль сенсора со световой индикацией, причем в силу близкого расположения центра свечения к поверхности плазмонной наночастицы, его радиационные и кинетические характеристики будут иметь сильную зависимость от расстояния до поверхности. Это расстояние может быть изменено произвольным образом электрическим полем заряженной или поляризованной наночастицы.

Адсорбированной наночастицей опущенный слой макромолекулы создает охватывающую частицу рыхлую оболочку с регулируемой толщиной и плотностью атомов. Диэлектрические свойства такой оболочки существенно изменяют характеристики поляризуемости наносистемы “ядро–слой”, а возможность полевой модуляции геометрии слоя позволяет рассматривать ее как фактор управления плазмонными свойствами наноагрегата.

Таким образом, целью данной работы является исследование конформационных изменений однородно заряженных полиэлектролитов, адсорбированных на поверхности противоположно заряженной сплюснутой золотой наночастицы, под воздействием внешнего переменного электрического поля, вектор напряженности которого направлен вдоль оси вращения наночастицы.

## 2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПУЩЕННОГО СЛОЯ В НИЗКОЧАСТОТНОМ ПОЛЕ

*Формирование конформационной структуры звеньев цепи полиэлектролита, адсорбированного на сжатом проводящем заряженном наносфероиде, поляризуемом во внешнем гармонически изменяющемся электрическом поле с частотой существенно меньшей плазменной частоты металла*

Опущенная приповерхностная структура адсорбированной полиэлектролитной макроцепи на поверхности наночастицы может рассматриваться как гауссова цепь, взаимодействующая с силовыми полями частицы-адсорбента [18, 21, 25]. Одно из них – это поле вандерваальсова типа поверхности нейтральной наночастицы, а второе – поле заряженной и поляризованной наночастицы во внешнем электрическом поле.

Энтропийный фактор формирования конформаций макромолекулы может быть рассчитан на основе конформационной функции  $\psi(\mathbf{r})$ , зависящей от радиус-вектора  $\mathbf{r}$  звена цепи [27], что было сделано для случая адсорбирующего поля короткого радиуса действия в ряде работ [18, 25]. В случае переменного внешнего электрического поля  $E_0 \exp(-i\omega t)$ , при достаточно медленном, гармоническом его изменении с характерной частотой  $\omega$ , может быть использовано квазистационарное

приближение, если частота  $\omega$  будет меньше некоторой характерной частоты движения макроцепи, так называемой раузовой моды. При этом допустимо рассмотрение квазиравновесных конформаций адсорбированной полимерной молекулы.

В упрощенной модели макроцепи без объемных взаимодействий (свободно-сочлененной цепи), в описании пространственной структуры опушки адсорбированной макромолекулы выделяется энтропийный фактор  $\psi^2(\mathbf{r})$ , а дальнейший учет взаимодействия звеньев с полем заряженной и поляризованной НЧ сводится к введению больцмановского фактора  $W$  [18, 24, 25].

Для описания поля заряженных и/или поляризованных эллипсоидов вращения (полуоси  $a = b \neq c$ ) используют сфероидальные координаты  $\xi = (r_1 + r_2)^2/4 - a^2$ ,  $\eta = (r_1 - r_2)^2/4 - a^2$ ,  $\varphi$  [28], некоторой точки, где  $r_1, r_2$  – минимальное и максимальное расстояния от этой точки до окружности радиуса  $\sqrt{a^2 - c^2}$  в плоскости  $xy$ ,  $a$  – наибольший радиус окружности на поверхности сплюснутого эллипсоида вращения. Эксцентриситет такого сфероида  $e = \sqrt{a^2/c^2 - 1}$ . Для точек поверхности сфероида получаем  $\xi = 0$ . Угол  $\varphi$  – полярный, который изменяется в плоскости, перпендикулярной оси сфероида  $\varphi \in [0, 2\pi)$ . В однородном поле, направленном вдоль оси вращения сфероида характеристики поля от угла  $\varphi$  не зависят.

При помещении сфероидальной наночастицы в однородное электрическое поле  $\mathbf{E}_0$  возникает дополнительное поле поляризованной частицы. В случае ориентации вектора  $\mathbf{E}_0$  напряженности вдоль малой оси  $c$  сфероида потенциал  $\Phi(\xi, \eta)$  внешнего поля  $\mathbf{E}_0\mathbf{r}$  вместе с потенциалами  $\varphi_Q(\xi)$  и  $\varphi_P(\xi, \eta)$  поля заряженного и поляризованного сфероида может быть записан в виде [26]

$$\Phi(\xi, \eta) = -\mathbf{E}_0\mathbf{r} + \varphi_Q(\xi) + \varphi_P(\xi, \eta). \quad (1)$$

В переменном электрическом поле, гармонически изменяющемся с достаточно высокой частотой  $\omega$ , металл, из которого состоит наночастица, характеризуется диэлектрической проницаемостью

$\epsilon(\omega)$ . Тогда потенциал  $\varphi^{(e)}(\xi, \eta) = -\mathbf{E}_0\mathbf{r} + \varphi_P(\xi, \eta)$  результирующего поля вне проводящего незаряженного сфероида, поляризованного в переменном внешнем однородном поле, параллельном его оси симметрии  $z$ , может быть записан в следующем виде (фазовый множитель  $\exp(-i\omega t)$  опускается) [26]

$$\varphi^{(e)}(\xi, \eta) = \varphi_0(\xi, \eta) \times \left\{ 1 - \frac{[\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}]a^2c}{\{\epsilon^{(e)} + [\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}]n^{(z)}\}} \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi'}{(\xi' + c^2)^{3/2}(\xi' + a^2)} \right\}. \quad (2)$$

$$n^{(z)} = \frac{1 + e^2}{e^3}(e - \arctge), \quad (3)$$

$$\varphi_0(\xi, \eta) = -E_0z = -E_0 \left[ \frac{(\xi + c^2)(\eta + c^2)}{c^2 - a^2} \right]^{1/2}.$$

Здесь, в (2),  $\epsilon^{(e)}$  – не зависящая от частоты диэлектрическая проницаемость окружающей среды (растворителя).

Потенциал поля вдали от поверхности незаряженного сфероида

$$\varphi^{(e)}(\mathbf{r}) = -\mathbf{E}_0\mathbf{r} + \alpha^{(j)}(\omega)\mathbf{E}_0\mathbf{r}/r^3, \quad (4)$$

где  $\alpha^{(j)}(\omega)$  – дипольная динамическая поляризуемость сфероида, представляющая собой тензор второго ранга и в системе главных осей принимающая диагональную форму

$$\alpha^{(j)}(\omega) = \frac{a^2c}{3} \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}}{\epsilon^{(e)} + [\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}]n^{(j)}}, \quad j = x, y, z. \quad (5)$$

Постоянные множители  $n^{(j)}$  – коэффициенты деполаризации сфероида, причем  $n^{(x)} = n^{(y)} = \frac{1}{2}[1 - n^{(z)}]$ . Частотная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega)$  материала наночастицы представлена обобщенной моделью Друде–Лоренца [29]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (6)$$

где  $\omega_p, \gamma$  – плазменная частота и частота столкновений электронов металла;  $\epsilon_{\infty}$  – постоянная высокочастотная часть диэлектрической проницаемости металла, вводимая в связи с необходимостью учета межзонных переходов в металле. Однако при частотах существенно ниже плазменной  $\omega_p$  фактор поляризуемости

$$\frac{[\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}]a^2c}{\{\epsilon^{(e)} + [\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}]n^{(z)}\}}, \quad (7)$$

фигурирующий перед интегралом в правой части выражения (2), и практически совпадающий с (7), фактически утрачивает зависимость от частоты. Для более детального анализа этой зависимости в области “конформационного резонанса”, т.е. частот порядка  $10^9 - 10^{10}$  Гц, воспользуемся формулой предельного перехода от диэлектрической проницаемости металла (6) к выражению, содержащему удельную проводимость  $\sigma = \text{const}$  металла без учета ее дисперсии [28]

$$\epsilon(\omega) \rightarrow i \frac{4\pi\sigma}{\omega}, \quad \omega \ll \omega_p. \quad (8)$$

## Сферическая наночастица

Для дипольной поляризуемости проводящей сферической наночастицы радиуса  $R$  коэффициенты деполяризации  $n^{(j)} = 1/3$  для всех трех значений  $j$ , и тогда для частот  $\omega \ll \omega_p$  получаем

$$\alpha_S(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon^{(e)}} R^3 \rightarrow \frac{i4\pi\sigma - \omega\varepsilon^{(e)}}{i4\pi\sigma + 2\omega\varepsilon^{(e)}} R^3. \quad (9)$$

Тогда действительная и мнимая части дипольной поляризуемости  $\alpha_S(\omega)$  могут быть записаны в виде

$$\alpha'_S(\omega) = \frac{(4\pi\sigma)^2 - 2\omega^2\varepsilon^{(e)2}}{(4\pi\sigma)^2 + 4\omega^2\varepsilon^{(e)2}} R^3, \quad (10)$$

$$\alpha''_S(\omega) = \frac{12\pi\sigma\omega\varepsilon^{(e)}}{(4\pi\sigma)^2 + 4\omega^2\varepsilon^{(e)2}} R^3. \quad (11)$$

Для частоты  $\omega_0$  переключения знака поляризации наночастицы из (10) получаем

$$\omega_0 = \left(2\sqrt{2}\pi/\varepsilon^{(e)}\right)\sigma.$$

Отметим, что выражения (9) и (10)–(11) могут быть получены не только на основе использования предельного перехода (8), но и путем решения уравнений для поля внутри и снаружи проводящей наночастицы, с последующей сшивкой полученных решений на граничной сфере радиуса  $R$ . Нетрудно показать, что в пределе очень низких частот  $\omega \rightarrow 0$  из (10) и (11) получаем

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \alpha'_S(\omega) = \left[1 - \frac{6\omega^2\varepsilon^{(e)2}}{(4\pi\sigma)^2}\right] R^3, \quad (12)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \alpha''_S(\omega) = \frac{3\varepsilon^{(e)}\omega}{4\pi\sigma} R^3. \quad (13)$$

Из (10) следует, что все возможные значения  $\alpha'_S(\omega)/R^3$  действительной части поляризуемости принадлежат отрезку  $[-1/2, 1]$ . Мнимая часть поляризуемости  $\alpha''_S(\omega)$  определяет не только диссипацию энергии внешнего электромагнитного поля в наночастице, но и амплитуду колебаний части наведенного дипольного момента  $\alpha''_S(\omega)E_0 \exp(-i\omega t + i\pi/2)$  и колебания соответствующей дипольной составляющей поля, сдвинутые по фазе на величину  $\pi/2$  относительно колебаний внешнего поля  $E_0 \exp(-i\omega t)$ . Синфазными с затравочным полем будут колебания части поляризуемости  $\alpha'_S(\omega)E_0 \exp(-i\omega t)$  и соответствующие ей колебания вторичного, т.е. наведенного поля.

## Сфероидальная наночастица

В случае сфероидальной наночастицы для диагональных компонент  $\alpha^{(j)}(\omega)$  тензора поляризуемости из (5) и (8) получаем

$$\alpha^{(j)}(\omega) = \frac{a^2 c}{3} \frac{i4\pi\sigma - \omega\varepsilon^{(e)}}{\omega\varepsilon^{(e)} + [i4\pi\sigma - \omega\varepsilon^{(e)}]n^{(j)}}, \quad (14)$$

$j = x, y, z.$

Тогда для соответствующих (14) действительной и мнимой частей тензора поляризуемости сфероида можем записать

$$\alpha'^{(j)}(\omega) = \frac{a^2 c}{3} \frac{(4\pi\sigma)^2 n^{(j)} - \omega^2\varepsilon^{(e)2} [1 - n^{(j)}]}{\omega^2\varepsilon^{(e)2} [1 - n^{(j)}]^2 + [4\pi\sigma n^{(j)}]^2}. \quad (15)$$

$$\alpha''^{(j)}(\omega) = \frac{a^2 c}{3} \frac{4\pi\sigma\omega\varepsilon^{(e)}}{\omega^2\varepsilon^{(e)2} [1 - n^{(j)}]^2 + [4\pi\sigma n^{(j)}]^2}. \quad (16)$$

Для частоты  $\omega_0$  переключения знака поляризации в этом случае из (15) следует

$$\omega_0 = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon^{(e)}} \sqrt{\frac{n^{(j)}}{1 - n^{(j)}}}, \quad (17)$$

откуда при  $n^{(j)} = 1/3$  вытекает значение частоты  $\omega_0 = \left(2\sqrt{2}\pi/\varepsilon^{(e)}\right)\sigma$  для шара.

Простой оценочный расчет величин  $\alpha'_S(\omega)/R^3$  и  $\alpha^{(z)}(\omega)/(a^2 c)$  в области частот “конформационного резонанса”, т.е.  $\sim 10^9 - 10^{10}$  Гц, выполненный на основе выражений (10) или (15) для сферических или сфероидальных наночастиц из металлов с высокой проводимостью типа Ag или Au ( $4\pi\sigma \sim 10^{16} - 10^{17}$  с<sup>-1</sup>) показал, что величины  $\alpha'_S(\omega)/R^3$  и  $\alpha^{(z)}(\omega)/(a^2 c)$  отличаются от 1 лишь в шестом знаке. Поэтому частотная зависимость поляризуемостей  $\alpha_S(\omega)$  и  $\alpha^{(j)}(\omega)$  будет проявляться более заметно в случае наночастиц с низкой удельной проводимостью, порядка  $4\pi\sigma \sim 10^9 - 10^{10}$  с<sup>-1</sup>. Проводимость такого порядка величины имеют чистые или слаболегированные полупроводники типа Ge.

Для сплюснутого сфероида, несущего на себе избыточный заряд  $Q$  возникает дополнительный электростатический потенциал поля вне сфероида ( $a = b > c$ ) [28]

$$\varphi_Q(\xi) = \frac{Q}{\sqrt{a^2 - c^2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{\xi + c^2}}. \quad (18)$$

Энергия взаимодействия суммарного электрического поля с группой звеньев полиэлектролита с характерным электрическим зарядом  $q'$  отдель-

ного сегмента (единичного звена или группы звеньев) принимает вид:

$$V_{tot}(\xi, \eta) = q' \varphi_0(\xi) + q' \varphi^{(e)}(\xi, \eta). \quad (19)$$

Больцмановский фактор  $W(\xi, \eta)$ , определяющий вероятность обнаружения полимерного звена в точке с координатами  $\xi, \eta$  в равновесной конфигурации опущенной системы, в случае макроцепей полиэлектролита получаем на основе потенциала  $V_{tot}(\xi, \eta)$ , определенного формулой (19) при тепловой энергии  $kT$

$$W(\xi, \eta) = \exp \left\{ -\frac{q'}{kT} [\varphi_0(\xi) + \varphi^{(e)}(\xi, \eta)] \right\}. \quad (20)$$

Его роль в формировании конформаций макроцепи при ее адсорбции на поляризованной вытянутой сфероидальной наночастице, в рамках модели несвязанных звеньев во внешнем поле была исследована в [21, 24]. В рамках такой модели вклад квазистационарного поля (19) в появление равновесных конформаций макромолекулы учитывался исключительно посредством введения этого фактора с энергией взаимодействия звеньев с этим полем, а короткодействующий вандерваальсов потенциал служил лишь для закрепления на наночастице фрагментов полимера, контактирующих с ее поверхностью.

Итоговое радиально-угловое распределение плотности  $n(\xi, \eta)$  звеньев макроцепи полиэлектролита, адсорбированной сплюснутым поляризованным наносфероидом в приближении независимого действия энтропийного и силового факторов [18, 25] принимает следующий вид

$$n(\xi, \eta) = \psi^2(\xi, \eta) \exp \left[ -\frac{V_{tot}(\xi, \eta)}{kT} \right]. \quad (21)$$

Таким образом, равновесное распределение плотности сегментов цепи формируется двумя факторами в (21). Энтропийный фактор  $\psi^2(\xi, \eta)$  учитывает не только линейную память макроцепи, но и детали кривизны поверхности адсорбирующей наночастицы и потенциала адсорбции с коротким радиусом действия [18, 25]. Больцмановский фактор (20) в модели независимых звеньев содержит в себе всю информацию о взаимодействии полимера с электрическим полем. Конформационные функции  $\psi^2(\xi, \eta)$  на поверхности сплюснутого сфероида могут быть вычислены, например, как это было сделано в работах [18, 25].

Конформационные и релаксационные свойства макроцепей будут претерпевать изменения в приповерхностном слое адсорбирующих твердых поверхностей. Особенно заметным будет влияние поля адсорбента в случае плотной структуры опушки в слое достаточно малой толщины. Однако, в хорошем растворителе, при достаточно коротком радиусе притяжения поверхности, адсор-

бировавшись на ней будет лишь относительно малая часть звеньев цепи. Тогда качественная картина, отражающая конформационные свойства опущенной структуры, будет больше напоминать структуру гауссова клубка, нежели более плотного образования, с другими характеристиками строения и подвижности. В используемой аналитической модели радиус притяжения поверхности не просто мал, еще и очень малую (дельта-функциональную) протяженность имеет связанная с ним потенциальная яма.

Как известно, при комнатных температурах частота  $\gamma$  столкновений электронов с фононами в разных металлах и полупроводниках принимает значения  $\sim 10^{13} - 10^{14} \text{ c}^{-1}$ . В случае, когда длина свободного пробега электронов может оказаться сравнимой с размерами самой частицы, рассеяние электронов проводимости на ее поверхности будет приводить к уменьшению времени релаксации импульса, т.е. увеличению частоты столкновений.

Особенно важным этот эффект становится для наночастиц, с их высоким отношением площади поверхности к объему. Это увеличение частоты  $\gamma_{sc}$ , вызванное действием поверхности, пропорционально скорости Ферми  $v_F$ :  $\gamma_{sc} = Av_F/R$ , где  $R$  — эффективный радиус наночастицы,  $A$  — параметр, описывающий степень потери когерентности при рассеянии электрона на поверхности. Частота  $\gamma$  суммарного рассеяния электронов в случае наночастиц может быть представлена эмпирической формулой [30]:

$$\gamma = \gamma_{bulk} + \gamma_{sc}, \quad (22)$$

в которой  $\gamma_{bulk}$  определена процессами столкновения электронов в объемном образце металла.

Значение параметра  $A$  для серебра и золота лежит в пределах  $0.1 < A < 0.7$  и  $v_F \approx 1.4 \text{ нм/фс}$  для Au и Ag [31]. Зависимость частоты столкновения электронов от радиуса  $R$  и температуры  $T$  металлической наночастицы такова, что, например, для золотой наночастицы радиуса 70 нм, частота столкновений, при которой рассеяние на поверхности становится более существенным, чем электрон-фононное рассеяние при температуре  $T = 35 \text{ K}$ , и составляет  $\gamma \approx 2 \times 10^{12} \text{ c}^{-1}$  [32]. Для частиц радиусом менее 70 нм необходимо учитывать рассеяние электронов поверхностью частицы. Уменьшение частоты  $\gamma$  приводит к повышению разрешения линий оптического спектра поглощения наночастицами. Так, уменьшение радиуса наночастицы до значений  $R < 10-15 \text{ nm}$  приводит к резкому увеличению частоты  $\gamma_{sc}$  на порядок ( $\gamma \sim 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ ), что делает температурный метод увеличения времени релаксации электронов в металлических телах малых размеров неэффективным. Для проведения спектральных оптиче-

ских измерений с высоким разрешением для систем, содержащих проводящие наночастицы, необходима совместная оптимизация геометрических и термодинамических параметров. Фактически критическим значением радиуса наночастицы при котором рассеяние электронов поверхностью дает вклад, сравнимый с электрон-фононным рассеянием при температуре  $T = 35$  К, является радиус около 70 нм [32].

Для частот переменного поля в области “конформационного резонанса”, т.е. порядка  $10^9$ – $10^{10}$  Гц, диэлектрическая проницаемость металла выражается через удельную проводимость  $\sigma = \text{const}$  металла без учета ее дисперсии [28]

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &\rightarrow i \frac{4\pi\sigma}{\omega}, \\ \text{или } \varepsilon(\omega) &= i \frac{\omega_p^2}{\omega\gamma} = i \frac{\omega_p^2}{\omega(\gamma_{bulk} + A\nu_F/R)}, \end{aligned} \quad (23)$$

где  $\omega_p$  – плазменная частота металла. Таким образом, для малых частиц, и в случае низких частот, порядка  $10^9$ – $10^{10}$  Гц, как и в [32], для частот порядка плазменных, эффект рассеяния электронов на поверхности наночастицы будет заметным.

На основе изложенной модели были рассчитаны пространственные распределения плотности звеньев полиэлектролита на поверхности металлической наночастицы, составленной из двух одинаковых сферических сегментов радиуса  $R$ , при различной величине амплитуды напряженности внешнего электрического поля  $E_0$ :  $10^6$  и  $10^7$  В/см, с направлением вектора  $E_0$  вдоль оси  $z$ . При этом использовались следующие значения параметров модели: заряд звена  $q^i = -2|q_e|$ ; большие полуоси сплюснутого сфероида  $a = b = 5$  нм; малая полуось сфероида  $c = 3$  нм; радиус сферы, из которой вырезаны сферические сегменты,  $R \approx 5.7$  нм; дельта-функциональная потенциальная яма располагалась на расстоянии  $r_0 = R + 0.5$  нм, параметр глубины потенциальной ямы принимался равным  $\alpha = 5 \times 10^{-3}$  эВ нм; температура  $T = 300$  К; размер звена  $a = 0.5$  нм.

Наблюдалось, что при увеличении амплитуды напряженности электрического поля, за половину периода его колебания, происходило смещение звеньев макроцепи полиэлектролита в определенную (верхнюю или нижнюю) положительно заряженную половину поверхности сфероидальной наночастицы. То есть возникала асимметричная деформация полиэлектролитной опушки под воздействием внешнего электрического поля. При малых значениях амплитуды напряженности электрического поля макромолекула полиэлектролита практически однородно обволакивает наночастицу, а с ростом амплитуды большая часть плотности звеньев полиэлектролита сосредоточена около

соответствующего на данный полупериод положительно заряженного полюса поляризованной наночастицы.

### 3. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы было произведено с использованием программного комплекса NAMD 2.14 [33]. Модель сплюснутого золотого наносфероиды была получена путем вырезания из кристалла золота сфероиды с большими полуосями длиной 3 нм и малой полуосью длиной 1.5 нм, а его атомы в процессе МД-моделирования оставались зафиксированными.

Были рассмотрены полипептиды с однородным распределением отрицательно заряженных звеньев Asp (D, заряд  $-1|q_e|$ ) по макроцепи, состоящей из нейтральных звеньев Ala (A). Было рассмотрено три полипептида с общей длиной 400 аминокислотных остатков:

1) полипептид P1 (суммарный заряд макроцепи  $-20|q_e|$ ), состоящий из 380 звеньев Ala с равномерно распределенными 20 звеньями Asp –  $(A_{10}DA_9)_{20}$ ;

2) полипептид P2 (суммарный заряд макроцепи  $-40|q_e|$ ), состоящий из 360 звеньев Ala с равномерно распределенными 40 звеньями Asp –  $(A_5DA_4)_{40}$ ;

3) полипептид P3 (суммарный заряд макроцепи  $-80|q_e|$ ), состоящий из 320 звеньев Ala с равномерно распределенными 80 звеньями Asp –  $(A_2DA_2)_{80}$ .

Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM36 [34, 35]. Нековалентные взаимодействия с золотым сплюснутым наносфероидом описывались потенциалом Леннард–Джонса, параметризованным в работе [36]: глубина потенциальной ямы для атома золота задавалась равной  $-5.29$  ккал/моль, а минимум потенциала находился на расстоянии 2.951 Å. Данный потенциал находит широкое применение при МД-моделировании пептидов на поверхностях золотых нанообъектов различной формы [37–42]. Потенциал Ван-дер-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) [43] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами 22 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [44].

На первом этапе были получены такие конформации однородно заряженных полипептидов, при которых они полностью обволакивали сплюснутый наносфероид. Для этого было произведено МД-моделирование отрицательно заряженных по-

липептидов P1–P3 на поверхности сплюснутого золотого наносфероида, положительно заряженного с полным зарядом  $Q \approx 187|q_e|$ . На поверхности заряженного сплюснутого металлического наносфероида распределение поверхностной плотности зарядов  $\sigma_Q$  описывается формулой [28]:

$$\sigma_Q = \frac{Q}{4\pi a^2 c \sqrt{\left(\frac{x^2 + y^2}{a^4} + \frac{z^2}{c^4}\right)}}, \quad (24)$$

где  $a$  – длина больших полуосей, а  $c$  – длина малой полуоси, направленной вдоль оси  $z$ , которая совпадает с осью вращения сфероида. При этом поверхностная плотность в экваториальной области во столько же раз больше поверхностной плотности на полюсах сплюснутого заряженного металлического сфероида, во сколько его длина большей полуоси больше длины малой полуоси. При таком значении полного заряда  $Q$  сплюснутого наносфероида атомы, которые были расположены на поверхности на его полюсах, имели парциальные заряды [45], равные  $+0.125|q_e|$ , а на экваторе наносфероида заряды атомов были в два раза больше:  $+0.25|q_e|$ . Для компенсации избыточного заряда всей молекулярной системы добавлялись ионы натрия или хлора, которые были распределены случайным образом по всей ячейке моделирования. Полученные конформационные структуры для каждого рассмотренного полипептида были использованы в качестве стартовых конфигураций при МД-моделировании на поверхности заряженного сплюснутого золотого наносфероида, находящегося во внешнем переменном электрическом поле.

Далее было произведено МД-моделирование при постоянных температурах (термостат Берендсена) 300 и 600 К для каждого рассмотренного однородно заряженного полипептида на поверхности противоположно заряженного сплюснутого золотого наносфероида с периодическим изменением во времени его полярности с периодом колебаний  $T = 2.4$  нс (частота колебаний 416.7 МГц). Шаг интегрирования был равен 1 фс. Были рассмотрены наносфероиды, заряженные с различным полным положительным зарядом  $Q_1 \approx 37.5|q_e|$ ,  $Q_2 \approx 75|q_e|$  и  $Q_3 \approx 150|q_e|$ . При таких значениях полного заряда сплюснутого наносфероида атомы, которые были расположены на поверхности на его полюсах, имели парциальные заряды, равные соответственно  $+0.025|q_e|$ ,  $+0.05|q_e|$  и  $+0.1|q_e|$ .

На поверхности поляризованного во внешнем однородном электрическом поле вдоль оси вращения сплюснутого золотого наносфероида поверхностная плотность индуцированных зарядов  $\sigma_p$  распределена по формуле [28]:

$$\sigma_p = \frac{\sigma_{\max} z}{c^2 \sqrt{\left(\frac{x^2 + y^2}{a^4} + \frac{z^2}{c^4}\right)}}, \quad (25)$$

где  $\sigma_{\max} = \frac{p_z}{V}$  – значение поверхностной плотности заряда на полюсе вытянутого поляризованного сфероида,  $p_z$  – дипольный момент сфероида,  $V$  – объем сфероида.

Локальное электрическое поле задавалось через периодическое изменение величины зарядов атомов на поверхности сплюснутого наносфероида. При этом заряды на его поверхности изменялись так, как если бы заряженный наносфероид был помещен во внешнее переменное электрическое поле. Парциальные заряды на поверхности заряженного золотого наносфероида, распределенные по формуле (24), в дальнейшем суммировались с парциальными зарядами, индуцированными направленным вдоль оси вращения внешним электрическим полем, распределенными по формуле (25). Были рассмотрены следующие пиковые значения индуцированного дипольного момента сплюснутого наносфероида:  $p_1 \approx 7.7$  и  $p_2 \approx 15.4$  кД. При этих значениях дипольного момента сплюснутого наносфероида атомы на поверхности его положительно заряженного полюса имели парциальные заряды:  $+0.25|q_e|$  и  $+0.5|q_e|$  соответственно. Плотности этих зарядов в процессе моделирования периодически изменялись во времени по закону синуса с периодом колебаний  $T = 2.4$  нс в течение 3–4 периодов колебаний. При этом каждый период колебания был разбит на 8 равных временных отрезков по 0.3 нс, в течение которых поле не изменялось, а значение дипольного момента наносфероида на выбранном отрезке задавалось путем его усреднения по всей длине отрезка. Дипольный момент сфероидальной наночастицы изменялся в следующей последовательности, начиная со стартовой конформации полипептида ( $p$  – пиковое значение дипольного момента):  $+0.69p$  (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  $17\pi/8$ ). При суммировании парциальных зарядов атомов на поверхности сплюснутого наносфероида, распределенных согласно выражениям (24) и (25), атомы, расположенные в районе экватора, при периодической переполаризации наночастицы всегда оставались положительно заряженными.

По результатам моделирования рассчитывались распределения линейной плотности атомов полипептидов вдоль оси вращения сплюснутого наносфероида, а также радиальные распределения плотности атомов полипептидов.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1а и 1б [46] изображена стартовая конформация однородно заряженного полипептида РЗ, которая была получена в результате МД-моделирования на поверхности противоположно заряженной сплюснутой золотой наночастицы. Видно, что полипептид полностью обволакивает сплюснутый наносфероид. Схожие стартовые конформационные структуры были получены также и для других рассмотренных полипептидов Р1 и Р2. На рис. 2 (кривые 1) изображены распределения линейной плотности атомов полипептидов Р1 (рис. 2а) и Р3 (рис. 2б) вдоль направления оси вращения сплюснутого наносфероида в стартовой конформации. Видно, что на расстоянии около 2 нм от центра наносфероида наблюдаются пики линейной плотности атомов полипептида, появление которых связано с попаданием в расчетный слой линейной плотности в приполярной области с малой кривизной большего количества атомов полипептида. На рис. 3 (кривые 1) изображены радиальные зависимости плотности атомов полипептидов Р1 (рис. 3а) и Р3 (рис. 3б) в стартовой конформации, на которых видно, что пиковые значения плотности находятся на расстоянии примерно 3 нм от оси вращения противоположно заряженного наносфероида, то есть в его экваториальной области с наиболее высокой поверхностной плотностью электрического заряда. Это особенно хорошо выражено для полипептида Р3 (рис. 3б) с наибольшей долей заряженных звеньев на единицу длины макроцепи и связано с увеличением сил электростатического притяжения заряженной макроцепи к поверхности противоположно заряженной наночастицы.

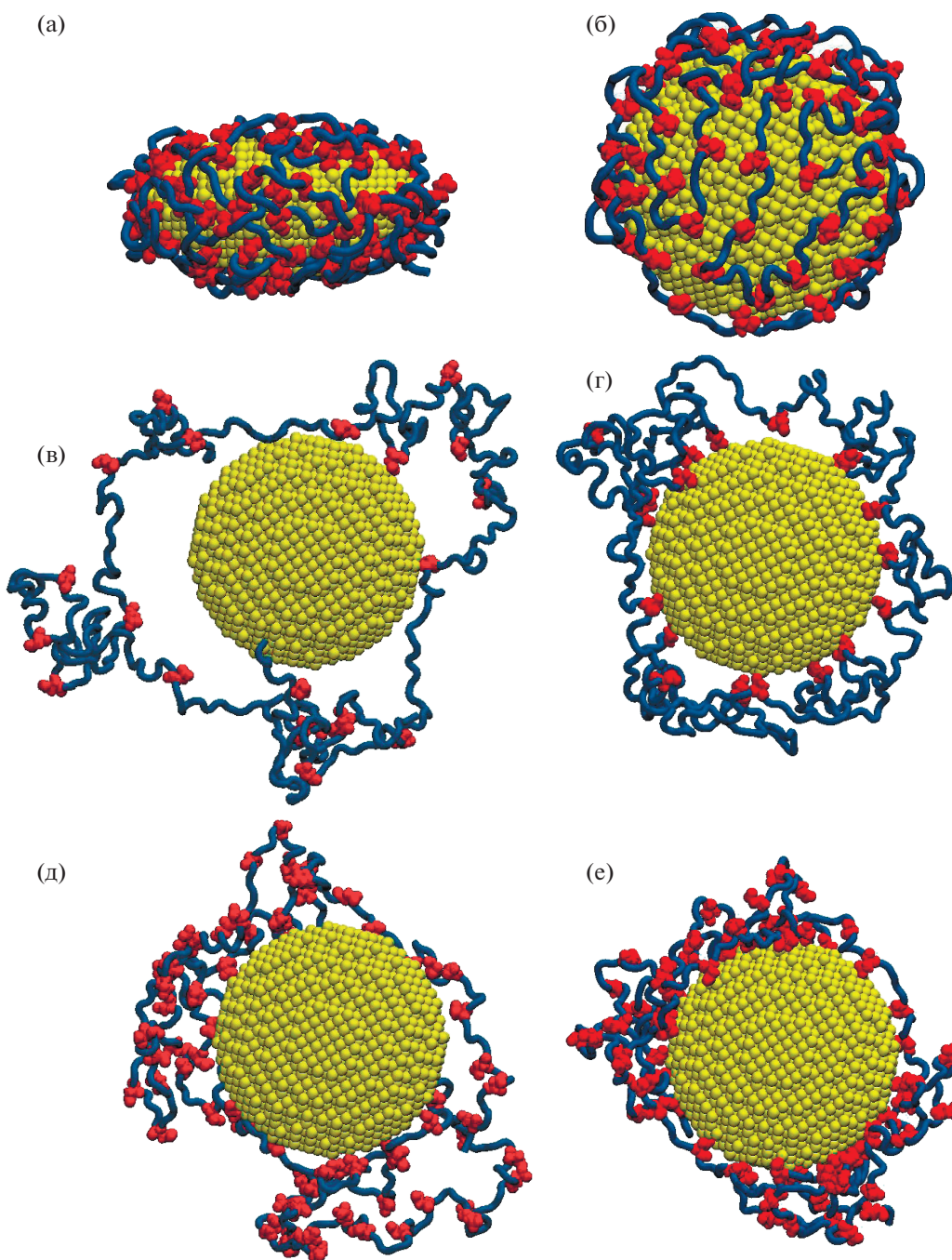
В результате моделирования с периодическим изменением полярности заряженного сплюснутого золотого наносфероида при температуре 300 К происходило смещение звеньев однородно заряженной макроцепи полипептида в экваториальную область наночастицы. При этом в случае моделирования с пиковым значением индуцированного дипольного момента наносфероида  $p_2$  в экваториальной области сплюснутой сфероидальной наночастицы образовывалась макромолекулярная опушка в виде узкого кольца (рис. 1б–1е), плотность атомов в которой изменялась при изменении полного заряда наночастицы. При увеличении полного заряда наночастицы от  $Q_1$  до  $Q_3$  увеличивалась сила притяжения противоположно заряженного полиэлектролита к поверхности наносфероида. Поэтому при самом малом рассмотренном заряде наносфероида, расположенная около экватора полиэлектролитная опушка была более рыхлая (рис. 1в и 1д). При увеличении полного заряда сплюснутого наносфероида опоясывающее полипептидное кольцо сжималось и становилось более плотным (рис. 1г и 1е). При

этом, чем больше была доля одинаково заряженных звеньев в макроцепи, тем макромолекулярная опушка была плотнее (рис. 1д и 1е).

Как было показано в работах [20, 26], образование опоясывающей полиэлектролитной опушки в экваториальной области противоположно заряженной сферической [20] или вытянутой сфероидальной наночастицы [26] связано с тем, что при периодическом изменении полярности наночастицы заряженная макроцепь начинает смещаться в экваториальную область с одноименно заряженного полюса, где электрическое поле достигает максимально возможных значений. При этом в экваториальной области наночастицы напряженность электрического поля со стороны полюсов наиболее слабая, а в районе экватора на поверхности находятся атомы металла, которые остаются положительно заряженными в течение всего периода колебаний. Поэтому звенья отрицательно заряженной макромолекулы, смещаясь с отрицательно заряженного полюса наночастицы, попадают в положительно заряженную экваториальную область и остаются там. На второй половине периода колебаний, когда на другом полюсе наночастицы индуцируется отрицательный заряд, звенья полиэлектролита смещаются в экваториальную область уже с другого полюса наночастицы. Таким образом, вся заряженная макроцепь оказывается сосредоточенной в экваториальной области наночастицы.

На поверхности сплюснутого положительно заряженного наносфероида, помещенного во внешнее переменное электрическое поле, вектор напряженности которого изменяется вдоль оси вращения сфероида, пояс из атомов металла в экваториальной области, которые остаются положительно заряженными в течение всего периода колебаний, в отличие от случая сферической [20] и вытянутой сфероидальной наночастицы [26], очень узкий. Кроме того, в районе экватора сплюснутого наносфероида поверхностная плотность электрического заряда согласно (24) наиболее высокая, а согласно (25) при смещении от центра сфероида вдоль оси вращения поверхностная плотность заряда изменяется резко, достигая значений близких к максимальным на небольшом расстоянии от экватора. Таким образом, полиэлектролит при переполяризации сплюснутого наносфероида смещается из обширных приполярных областей, доходящих согласно (25) практически до экватора, в узкую экваториальную область, образуя узкую кольцеобразную полиэлектролитную опушку, удерживаемую притяжением сильно заряженных атомов, расположенных в экваториальной области. При изменении полного заряда наносфероида плотность звеньев адсорбированной в районе экватора противоположно заряженной макроцепи меняется. При этом образуется либо рыхлое макромолекулярное кольцо при неболь-

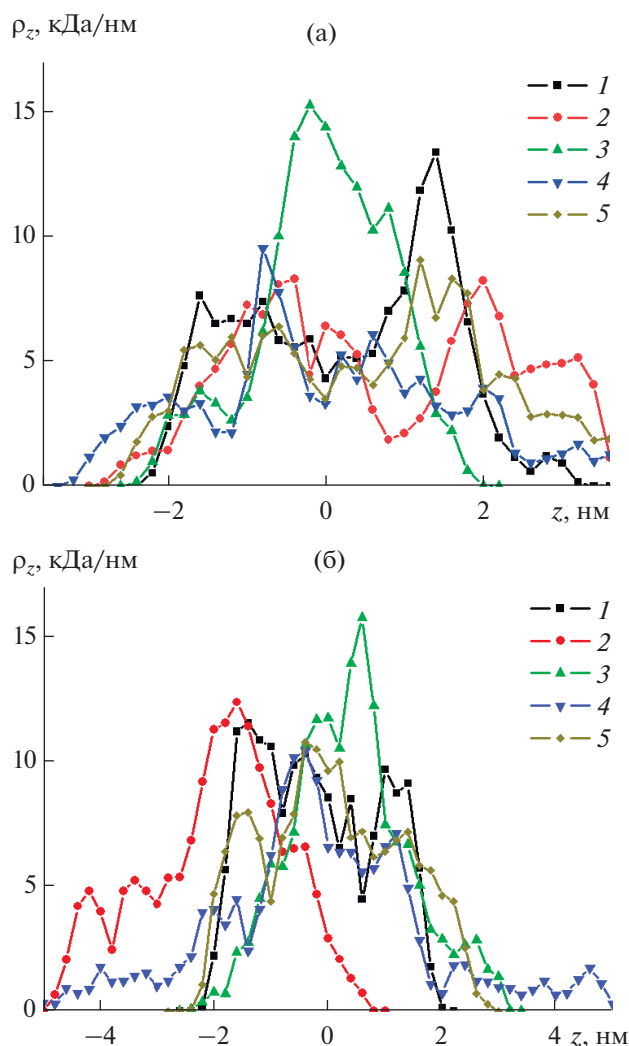




**Рис. 1.** Конформационные структуры полипептидов при МД-моделировании при температуре 300 К с периодическим изменением полярности сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы вдоль оси вращения: а) и б) стартовые конформация полипептида P3 (а – вид сбоку, б – вдоль оси вращения), в) конечная конформация полипептида P1 при полном заряде наночастицы  $Q_1$  и пиковом значении индуцированного дипольного момента наночастицы  $p_2$ , г) конечная конформация полипептида P1 при  $Q_3$  и  $p_2$ , д) конечная конформация полипептида P3 при  $Q_1$  и  $p_2$ , е) конечная конформация полипептида P3 при  $Q_3$  и  $p_2$  (синяя трубка – звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp).

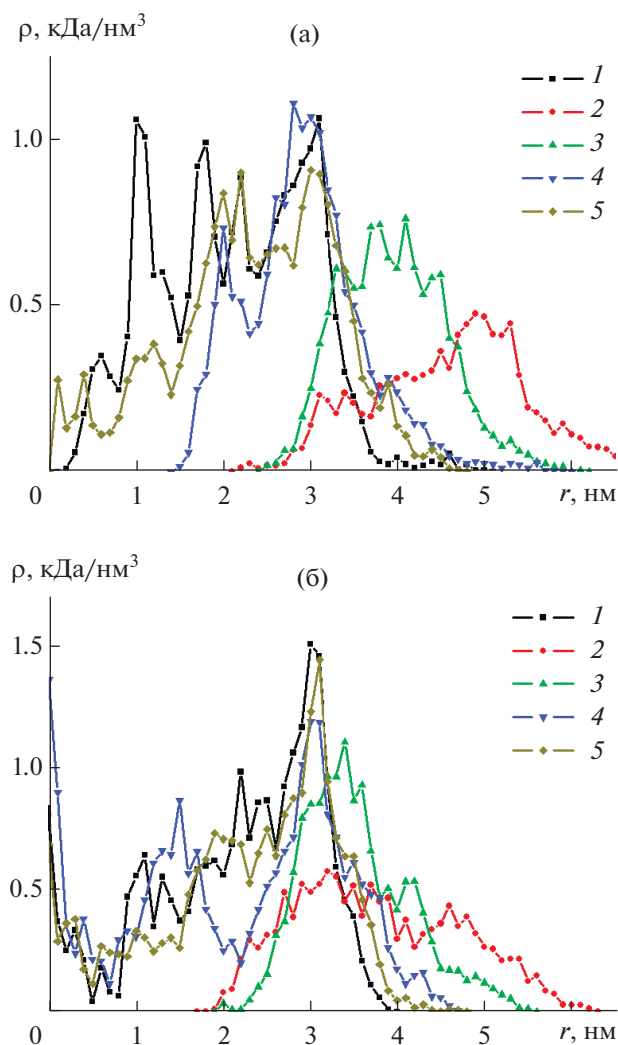
шом заряде наночастицы и при низком количестве заряженных звеньев в макроцепи (рис. 1в), либо плотно обволакивающий полиэлектролитный пояс при большом заряде наночастицы и большом количестве заряженных звеньев в макромолекуле (рис. 1е).

Ширина образовавшейся кольцеобразной опушки меняется слабо, в отличие от случаев сферической [20] и, особенно, вытянутой сфероидальной наночастицы [26], где ширина образовавшегося макромолекулярного пояса могла изменяться в широких пределах при изменении ве-



**Рис. 2.** Распределения линейной плотности атомов полипептидов P1 (а) и P2 (б) вдоль направления оси вращения сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы, полученные по окончании МД-моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением полярности наносфероида вдоль оси вращения (1 – в стартовой конформации, 2 – при полном заряде наночастицы  $Q_1$  и пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида  $p_2$ , 3 – при  $Q_3$  и  $p_2$ , 4 – при  $Q_1$  и  $p_1$ , 5 – при  $Q_3$  и  $p_1$ ).

личин полного заряда наночастицы, амплитуды напряженности внешнего переменного электрического поля, а также количества заряженных звеньев в макроцепи. Ширина опоясывающей макромолекулярной опушки рассчитывалась как толщина слоя макроцепи вблизи поверхности наночастицы вдоль оси вращения наносфероида (вдоль которой изменялся вектор внешнего электрического поля). При переполаризации положительно заряженного наносфероида, заряд атомов, расположенных на его поверхности в приполярных областях, периодически изменяет знак, а в экваториальной области образуется пояс из находящихся



**Рис. 3.** Радиальные зависимости плотности атомов полипептидов P1 (а) и P2 (б) на поверхности сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы, полученные по окончании МД-моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением полярности наносфероида вдоль оси вращения (1 – в стартовой конформации, 2 – при полном заряде наночастицы  $Q_1$  и пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида  $p_2$ , 3 – при  $Q_3$  и  $p_2$ , 4 – при  $Q_1$  и  $p_1$ , 5 – при  $Q_3$  и  $p_1$ ).

ся на поверхности атомов металла, которые не изменяют знак заряда при периодическом изменении полярности наносфероида и всегда остаются положительно заряженными. Чем выше полный заряд наночастицы и меньше амплитуда внешнего переменного электрического поля, тем больше ширина этого пояса, которая определяется по результатам суммирования парциальных зарядов атомов на поверхности сплюснутого наносфероида, распределенных согласно выражениям (24) и (25). В данном поясе заряженных атомов на поверхности наночастицы адсорбируются заря-

женные звенья макромолекулы полиэлектролита. Поэтому ширина опоясывающей полиэлектролитной опушки тем больше, тем больше этого пояса на поверхности наночастицы. У сплюснутого сфероида при изменении полного заряда и дипольного ширина такого пояса менялась слабо согласно формулам (24) и (25), а сам пояс был сосредоточен около экватора на краю наносфероида, если смотреть на него вдоль оси вращения. Поэтому и толщина полиэлектролитного слоя для рассмотренного наносфероида вблизи поверхности была около 1 нм. На поверхности сферической наночастицы радиуса 1.5 нм [20], который равен длине малой полуоси рассмотренного сплюснутого наносфероида, толщина полиэлектролитного слоя достигала значений более 2 нм. Но наиболее сильно толщина полиэлектролитного слоя изменялась на поверхности вытянутого наносфероида [26] с большой полуосью длиной 6 нм и малыми полуосями длиной 1.5 нм. В данном случае его ширина изменялась от 1.5 до 6 нм.

При моделировании при различных комбинациях полного положительного заряда наносфероида отрицательно заряженных полипептидов добавлялось от 3 до 167 ионов того или иного знака. Так как данные ионы были распределены случайно по всей ячейке моделирования, то на поверхности заряженного наносфероида или макроцепи полиэлектролита адсорбировались лишь некоторые из них. Большая часть ионов хаотически перемещалась на значительном расстоянии от наносфероида с адсорбированным на нем полипептидом. Это происходило потому, что заряды макроцепи и наносфероида частично компенсировали друг друга, а также из-за того, что с увеличением расстояния от наносфероида в воде электрическое поле гибридной наносистемы значительно снижалось, оказывая значимое влияние только на близко расположенные ионы. При изменении дипольного момента наночастицы некоторые из общего числа ионов адсорбировались в противоположно заряженной в данный момент времени области сплюснутого наносфероида, то есть отдельные ионы периодически смещались от одного полюса к другому. В целом противоионы не оказывали значимого влияния на адсорбцию макроцепи и ее конформационные изменения.

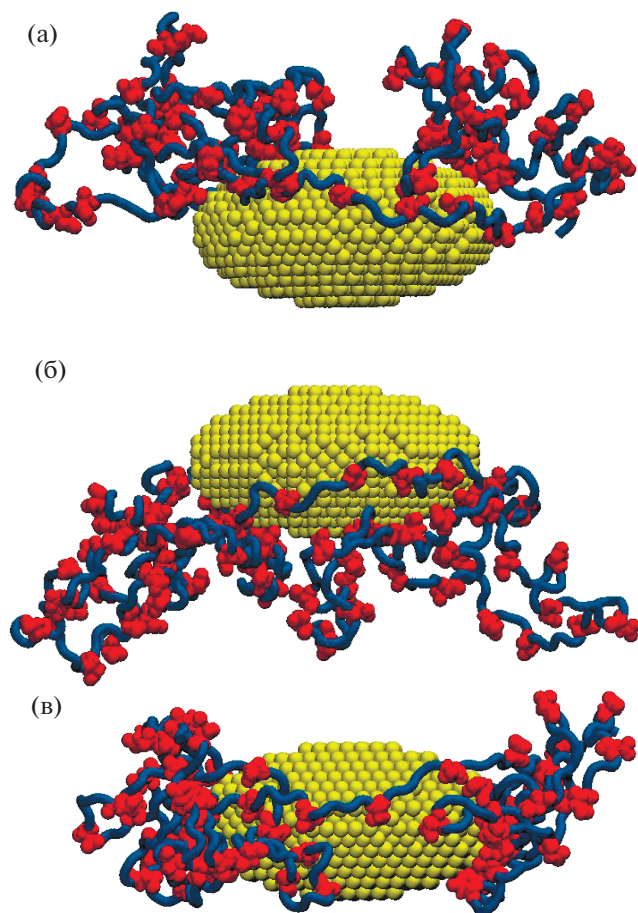
На рис. 2 (кривые 2–3) и рис. 3 (кривые 2–3) изображены распределения линейной плотности атомов полипептидов P1 (рис. 2а) и P2 (рис. 2б) вдоль направления оси вращения сплюснутого наносфероида и радиальные зависимости плотности атомов этих же полипептидов (рис. 3), полученные по окончании моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением полярности наночастицы при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида  $p_2$ . Видно, что при увеличении полного заряда наночастицы профиль распределения ли-

нейной плотности атомов полипептида P1 постепенно сужается (рис. 2а) к центру наночастицы, а профиль радиального распределения плотности атомов полипептида P1 (рис. 3а) при этом сжимается к краю наносфероида, если смотреть на наносфероид вдоль оси вращения. Это говорит о том, что при увеличении полного заряда наночастицы макромолекулярное кольцо сужается и становится более плотным. При максимальном значении полного заряда  $Q_3$  наблюдается самый высокий пик линейной плотности атомов полипептида P1 вблизи начала координат (рис. 2а, кривая 3), что советует образованию узкого и плотного макромолекулярного кольца в экваториальной области.

Для полипептида P3 при увеличении полного заряда наносфероида и при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида  $p_2$  наблюдается схожий характер изменений линейного (рис. 2б) и радиального (рис. 3б) распределений плотности атомов макроцепи и, соответственно, перестройки конформационной структуры опоясывающей полиэлектролитной опушки. Однако, на кривой 2 (рис. 2б) видно, что профиль линейного распределения плотности атомов макромолекулы немного смещен в область отрицательных значений по оси абсцисс. Это связано с тем, что из-за более высокого по сравнению с другими полипептидами количества заряженных звеньев в полипептиде P3 при переполяризации наночастицы происходит смещение образовавшегося полиэлектролитного кольца вдоль оси вращения наносфероида. Это видно на рис. 4а и 4б, где изображены конформационные структуры полипептида P3 на поверхности сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы на последнем периоде моделирования с периодическим изменением полярности при температуре 300 К в моменты времени, когда ее дипольный момент имеет максимальное значение и направлен в разные стороны.

При увеличении полного заряда наночастицы такие колебания вдоль оси вращения наносфероида становились все меньше (рис. 4в). Это хорошо видно на рис. 5а, где изображены распределения линейной плотности атомов полипептида P3 вдоль направления оси вращения сплюснутой сфероидальной наночастицы на последнем периоде моделирования с периодическим изменением ее полярности при температуре 300 К и при пиковом значении индуцированного дипольного момента  $p_2$ . Видно, что профили распределений линейной плотности атомов полипептида при различных направлениях дипольного момента смещены относительно начала координат тем сильнее, чем меньше полный заряд наночастицы (рис. 5а). Такой характер смещения полиэлектролитной опушки вдоль оси вращения при температуре 300 К наблюдался только для полипептида P3 и связан с





**Рис. 4.** Конформационные структуры полипептида P3 на поверхности сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы на последнем периоде МД-моделирования с периодическим изменением полярности при температуре 300 К в момент времени, когда ее дипольный момент имеет максимальное значение (вид сбоку): а) дипольный момент наночастицы направлен снизу – вверх при  $Q_1$  и  $p_2$ , б) дипольный момент наночастицы направлен сверху-вниз при  $Q_1$  и  $p_2$ , в) дипольный момент наночастицы направлен сверху-вниз при  $Q_3$  и  $p_2$  (синяя трубка – звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp).

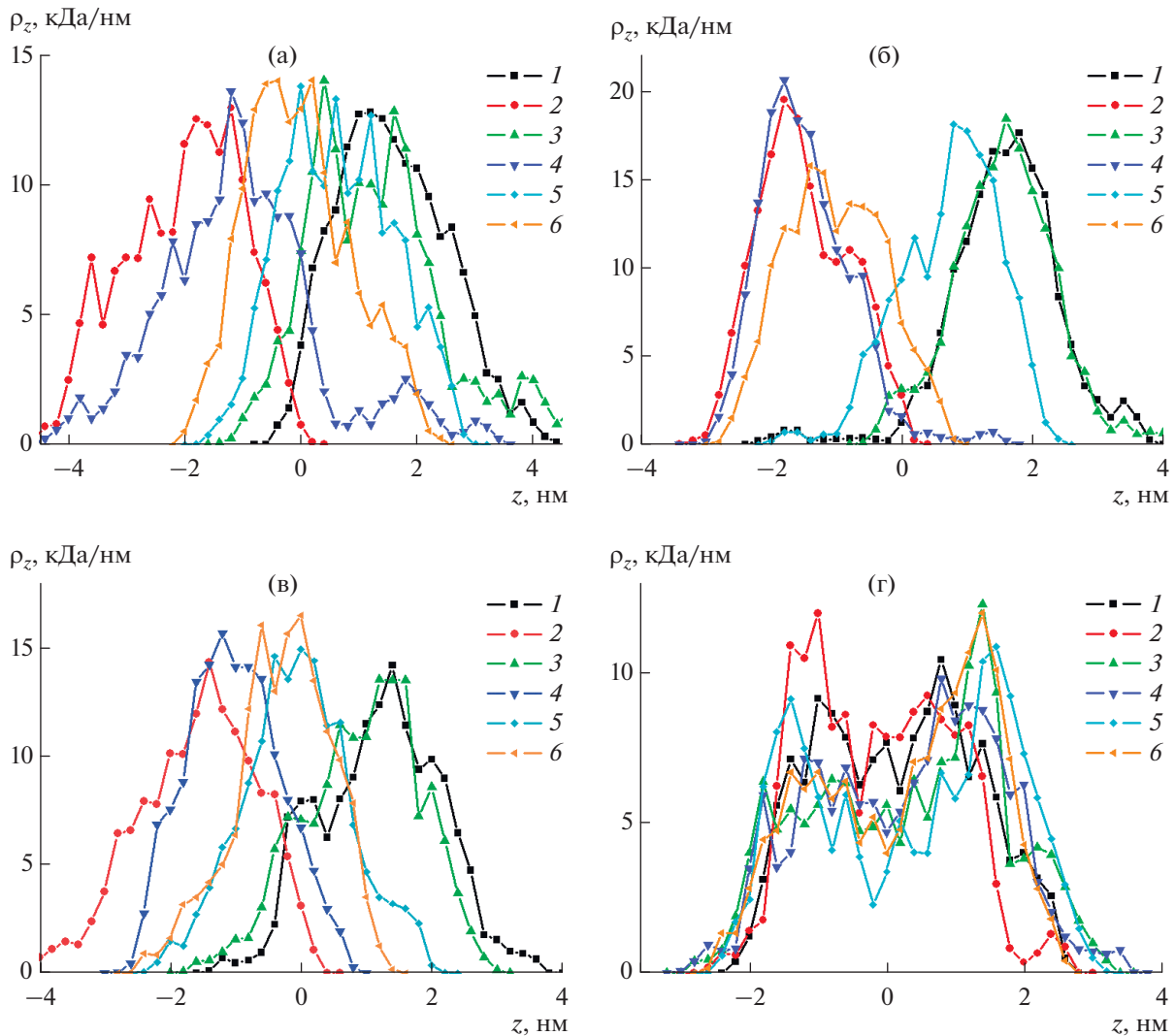
тем, что силы, действующие на него со стороны заряженных вследствие поляризации приполярных областей, наиболее значительные. Такие же смещения кольцеобразной опущки наблюдались также для полипептидов P1 (рис. 5в) и P2 при температуре моделирования 600 К, а для полипептида P3 при температуре 600 К они были еще ярче выражены (рис. 5б), так как при более высокой температуре из-за более легкого преодоления потенциальных барьеров конформационная структура макроцепи под воздействием переменного электрического поля изменялась легче.

В случае моделирования при температуре 300 К с пиковым значением индуцированного дипольного момента сплюснутого золотого наносфероид

$p_1$  перестройка конформационной структуры адсорбированной макромолекулы со смещением звеньев в экваториальную область была выражена слабо. Из-за малых значений наведенного дипольного момента наносфероид сил, действующих со стороны индуцированных в приполярных областях зарядов на макроцепь, было недостаточно для преодоления вандерваальсова и электростатического, обусловленного полным зарядом наночастицы, притяжения макромолекулы к поверхности. Поэтому изменения на кривых линейных (рис. 2, кривые 4–5) и радиальных (рис. 3, кривые 4–5) распределений не такие яркие, как в случае моделирования при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероид  $p_2$ . При этом линейные и радиальные зависимости плотности атомов макроцепи изменяются сильнее при более низком значении полного заряда наночастицы (рис. 2 и 3, кривые 4–5). На графике линейных распределений плотности атомов полипептида P3 (рис. 2б, кривые 4–5) видно появление пика в районе экватора, что говорит об образовании кольцеобразной опущки. При этом такой эффект у полипептидов с более низким числом заряженных звеньев выражен значительно слабее (рис. 2а, кривые 4–5). На графике радиальных распределений атомов полипептидов (рис. 3, кривые 4–5) наблюдается частичное смещение звеньев макроцепи к экватору, но при этом, в отличие от случая моделирования при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероид  $p_2$  (рис. 3, кривые 2–3) в приполярных областях остается достаточно большое количество атомов адсорбированных полипептидов.

В случае МД-моделирования при температуре 600 К с пиковым значением индуцированного дипольного момента сплюснутого золотого наносфероид  $p_1$  полиэлектролитная опущка совершала периодические колебания вдоль оси вращения, но они, в отличие от моделирования при пиковом дипольном моменте  $p_2$ , не приводили к значительному смещению всей макроцепи. Так, на рис. 5г видно, что при изменении направления дипольного момента сплюснутого наносфероид наблюдается увеличение линейной плотности атомов полипептида то на одной, то другой половине наносфероид, разделенной экватором. При этом в целом профиль линейного распределения атомов полиэлектролита не смещался, в отличие от случая моделирования при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероид  $p_2$  (рис. 5а–5в).

Таким образом, в случае металлических наночастиц (Ag, Au), рассматриваемых ниже в МД-моделировании, для расчета переменных полей в диапазоне частот порядка  $10^9$ – $10^{10}$  Гц можно использовать статические поляризуемости  $\alpha^{(j)}(\omega) \rightarrow \alpha^{(j)}(0)$  наночастиц как сфероидальной, так и любой дру-



**Рис. 5.** Распределения линейной плотности атомов полипептида P3 (а и б) и P1 (в, г) вдоль направления оси вращения сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы на последнем периоде МД-моделирования с периодическим изменением ее полярности при температуре 300 К (а) и 600 К (б, в, г) при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида  $p_2$  (а, б, в) и  $p_1$  (г). Цифрами обозначены распределения линейной плотности атомов по окончании временного отрезка МД-моделирования с параметрами: 1)  $+0.97p$  и  $Q_1$ , 2)  $-0.97p$  и  $Q_1$ , 3)  $+0.97p$  и  $Q_2$ , 4)  $-0.97p$  и  $Q_2$ , 5)  $+0.97p$  и  $Q_3$ , 6)  $-0.97p$  и  $Q_3$ .

гой формы. При этом точное выражение для потенциала поля вне незаряженного ( $Q = 0$ ) проводящего сплюснутого эллипсоида вращения, справедливое и вблизи поверхности частицы, находящейся в постоянном внешнем однородном поле  $E_0$  параллельном оси  $z$  принимает вид [28]

$$\varphi_{sr}^{(e)}(\xi, \eta) = -E_0 z \left[ 1 - \frac{\sqrt{\frac{a^2 - c^2}{c^2 + \xi}} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{c^2 + \xi}}}{\sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1}} \right].$$

Тогда потенциал  $\varphi^{(e)}(\xi, \eta; t)$  соответствующего переменного поля вне сфероида можно записать

как  $\varphi^{(e)}(\xi, \eta; t) = \varphi_{sr}^{(e)}(\xi, \eta) \exp(-i\omega t)$ . Вдали от поверхности незаряженного сфероида, в соответствии с (4) получаем

$$\varphi^{(e)}(\mathbf{r}, t) = \left[ -\mathbf{E}_0 \mathbf{r} + \alpha^{(j)}(0) \mathbf{E}_0 \mathbf{r} / r^3 \right] \exp(-i\omega t).$$

Как уже отмечалось в разделе 2, частотные зависимости дипольных поляризуемостей  $\alpha_s(\omega)$  и  $\alpha^{(j)}(\omega)$  становятся существенными в случае наночастиц с относительно низкой электропроводностью  $\sigma$ , порядка  $10^9 - 10^{10} \text{ c}^{-1}$ . Проводимость такого порядка типична для чистых или слабодегированных Ge полупроводников. При адсорбции полимеров на слабодегированных полупровод-

никовых наночастицах появляется возможность более гибкого воздействия на конформационные переходы в макроцепной опущке переменным электрическим полем изменяемой частоты в диапазоне  $10^9$ – $10^{10}$  Гц.

В результате МД-моделирования однородно заряженных полипептидов на поверхности противоположно заряженной сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы в переменном электрическом поле происходили значительные изменения конформационной структуры адсорбированной макроцепи полиэлектролита, которые зависели от амплитуды вектора напряженности внешнего переменного электрического поля, величины полного заряда наносфероида, а также от числа заряженных звеньев на единицу длины макроцепи.

При низкой температуре МД-моделирования и высоком пиковом значении индуцированного дипольного момента сплюснутого металлического наносфероида в его экваториальной области образовывалась узкая кольцеобразная полиэлектролитная опущка. Плотность атомов макроцепи в этой опущке увеличивалась при увеличении полного заряда наносфероида и количества заряженных звеньев на единицу длины полиэлектролита. При уменьшении доли заряженных звеньев в полиэлектролите и полного заряда наночастицы опоясывающая кольцеобразная макромолекулярная опущка становилась более рыхлой.

При высокой температуре МД-моделирования и высоком пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида для всех рассмотренных полипептидов, а для полипептида с наибольшим количеством заряженных звеньев и при низкой температуре, наблюдались периодические смещения образовавшегося узкого макромолекулярного кольца вдоль оси вращения сплюснутого золотого наносфероида вслед за изменением направления вектора поляризующего электрического поля. Амплитуда таких колебаний кольцеобразной полиэлектролитной опущки была тем выше, чем меньше был полный заряд наночастицы и больше доля заряженных звеньев в макроцепи.

В случае МД-моделирования при низком пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида и низкой температуре происходило частичное смещение звеньев полиэлектролита из приполярных областей сплюснутого наносфероида в его экваториальную область, которое было тем сильнее, чем был меньше полный заряд наночастицы. При увеличении температуры происходили периодические изменения конформационной структуры адсорбированного полиэлектролита, приводящие к частичному смещению звеньев из одной половины наносфероида в другую.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе анализировалась конечная конформация полипептида. Выделить энтропийный фактор сам по себе при выполнении МД-моделирования сложно, поскольку в ходе проведения такого моделирования помимо учета взаимодействия зарядов цепи с полем поляризованной наночастицы учитывались и объемные взаимодействия звеньев друг с другом. МД-моделирование дает результирующую картину без разложения на отдельные составляющие, связанные с энтропийным, либо силовыми факторами. Очевидно, что наблюдаемое смещение звеньев в некоторую область фрагмента поверхности наносфероида отражает и результат действия энтропийного фактора, препятствующего одностороннему смещению сегментов макроцепи в поле. То есть при воображаемом “отключении” энтропийного фактора указанные смещения звеньев были бы еще более ярко выраженными. В предложенной аналитической модели энтропийный фактор формируется на основе анализа конформационной статистики гауссовой цепи, т.е. в пренебрежении объемными взаимодействиями. По этой причине, предсказания аналитической модели следует рассматривать как носящие качественный, иллюстративный характер. Они будут соответствовать реальной ситуации тем в большей степени, чем более приемлемой будет становиться модель гауссовой цепи (хороший растворитель, малые, или скомпенсированные объемные взаимодействия звеньев).

Такие конформационные изменения заряженных полиэлектролитов, адсорбированных на поверхности противоположно заряженной сплюснутой металлической наночастицы, под воздействием внешнего переменного электрического поля или электромагнитного излучения могут найти применение при создании и улучшении характеристик сенсоров и нанозондов, работа которых основана на эффекте гигантского комбинационного рассеяния, а также в других устройствах нанoeлектроники.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Szekeres G.P., Montes-Bayón M., Bettmer J., Kneipp J.* Fragmentation of proteins in the corona of gold

- nanoparticles as observed in live cell surface-enhanced Raman scattering // *Analytical Chemistry*. 2020. V. 92. P. 8553–8560.
2. *Franco D., De Plano L.M., Rizzo M.G. et al.* Bio-hybrid gold nanoparticles as SERS probe for rapid bacteria cell identification // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020. V. 224. P. 117394.
  3. *Fuller M.A., Köper I.* Biomedical applications of polyelectrolyte coated spherical gold nanoparticles // *Nano Convergence*. 2019. V. 6. P. 11.
  4. *Bavelaar B.M., Song L., Jackson M.R. et al.* Oligonucleotide-functionalized gold nanoparticles for synchronous telomerase inhibition, radiosensitization, and delivery of theranostic radionuclides // *Molecular Pharmaceutics*. 2021. V. 18. P. 3820.
  5. *Li X., Zhu Q., Xu F. et al.* Lateral flow immunoassay with peptide-functionalized gold nanoparticles for rapid detection of protein tyrosine phosphatase 1B // *Analytical Biochemistry*. 2022. V. 648. P. 114671.
  6. *Farcas A., Janosi L., Astilean S.* Size and surface coverage density are major factors in determining thiol modified gold nanoparticles characteristics // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2022. V. 1209. P. 113581.
  7. *Ma F., Wang Q., Xu Q., Zhang C.* Self-assembly of superquenched gold nanoparticle nanosensors for lighting up BACE-1 in live cells // *Anal. Chem.* 2021. V. 93. P. 15124–15132.
  8. *Aljabali A.A.A., Lomonosoff G.P., Evans D.J.* CPMV-polyelectrolyte-templated gold nanoparticles // *Biomacromolecules*. 2011. V. 12. P. 2723–2728.
  9. *Nguyen Q.K., Hoang T.H., Bui X.T. et al.* Synthesis and application of polycation-stabilized gold nanoparticles as a highly sensitive sensor for molecular cysteine determination // *Microchemical Journal*. 2021. V. 168. P. 106481.
  10. *Chen S., Mock J.J., Hill R.T. et al.* Gold nanoparticles on polarizable surfaces as Raman scattering antennas // *ACS Nano*. 2010. V. 4. P. 6535–6546.
  11. *Huang B., Wen J., Yu H. et al.* Polyelectrolyte wrapped methylation morpholine-phthalocyanine gold nanorod for synergistic photodynamic therapy and photothermal therapy photodegradation of DNA // *Journal of Molecular Structure*. 2022. V. 1256. P. 132510.
  12. *Lee J.W., Choi S., Heo J.H.* Simultaneous stabilization and functionalization of gold nanoparticles via biomolecule conjugation: progress and perspectives // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. P. 42311–42328.
  13. *Penninkhof J.J., Moroz A., van Blaaderen A., Polman A.* optical properties of spherical and oblate spheroidal gold shell colloids // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 4146–4150.
  14. *Norton S.J., Vo-Dinh T.* Spectral bounds on plasmon resonances for Ag and Au prolate and oblate nanospheroids // *J. Nanophotonics*. 2008. V. 2. P. 029501.
  15. *Firoozi A., Khordad R., Mohammadi A. et al.* Plasmon-exciton interactions in a spheroidal multilayer nanoshell for refractive index sensor application // *Eur. Phys. J. Plus*. 2021. V. 136. P. 1073.
  16. *Chandra S., Doran J., McCormack S.J.* Two step continuous method to synthesize colloidal spheroid gold nanorods // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015. V. 459. P. 218.
  17. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* Перестройка конформационной структуры полипептидов на поверхности металлического нанопровода во вращающемся электрическом поле: молекулярно-динамическое моделирование // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. № 1. С. 57–65.
  18. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г., Неясов П.П.* Конформационные изменения однородно заряженных цепей полиэлектrolитов на поверхности поляризованной золотой наночастицы: молекулярно-динамическое моделирование и теория гауссовой цепи в поле // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95. № 2. С. 262–271.
  19. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* Rearrangement of the conformational structure of polyampholytes on the surface of a metal nanowire in a transverse microwave electric field // *Eurasian Physical Technical Journal*. 2021. V. 18. № 1. P. 16–28.
  20. *Кручинин Н.Ю.,* Молекулярно-динамическое моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности заряженной металлической наночастицы в переменном электрическом поле // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. № 3. С. 302–310
  21. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* Молекулярно-динамическое моделирование конформационных изменений макромолекул полиэлектrolитов на поверхности заряженной или поляризованной вытянутой сфероидальной металлической наночастицы // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. № 5. С. 557–571.
  22. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* Rearrangements in the conformational structure of polyampholytic polypeptides on the surface of a uniformly charged and polarized nanowire: molecular dynamics simulation // *Surfaces and Interfaces*. 2021. V. 27. P. 101517.
  23. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* Моделирование перестройки конформационной структуры полиамфолитов на поверхности вытянутой сфероидальной металлической наночастицы в переменном электрическом поле // *Химия высоких энергий*. 2021. Т. 55. № 6. С. 423–435.
  24. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* Конформации однородных полипептидов на поверхности поляризованного вытянутого металлического наносфероиды при изменении водородного показателя: молекулярно-динамическое моделирование // *Журнал физической химии*. 2022. Т. 96. № 3. С. 416–425.
  25. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* Статистическое и молекулярно-динамическое моделирование электрически индуцированных изменений конформационной структуры полиамфолитов на поверхности сплюснутого металлического наносфероиды // *Коллоидный журнал*. 2022. Т. 84. № 2. P. 171–185.
  26. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* Конформационные изменения макромолекул полиэлектrolитов на поверхности заряженного металлического вытянутого наносфероиды в переменном электрическом поле // *Высокомолекулярные соединения (серия А)*. 2022. Т. 64. № 3. С. 223–238.
  27. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
  28. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.

29. *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.
30. *Jiang K., Pinchuk P.* Temperature and size-dependent Hamaker constants for metal nanoparticles // *Nanotechnology*. 2016. V. 27. P. 345710.
31. *Genzel L., Kreibig U.* Dielectric function and infrared absorption of small metal particles // *Z. Phys. B Cond. Matter*. 1980. V. 37. P. 93–101.
32. *Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M.* Formation of the spectral contour width of nanoparticles plasmon resonance by electron scattering on phonons and a boundary surface // *Eurasian Physical Technical Journal*. 2018. V. 15. № 2(30). P. 49–57.
33. *Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al.* Scalable molecular dynamics with NAMD // *J. Comput. Chem*. 2005. V. 26. P. 1781–1802.
34. *MacKerell A.D. Jr., Bashford D., Bellott M. et al.* All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. P. 3586–3616.
35. *Huang J., Rauscher S., Nawrocki G. et al.* CHARMM36m: an improved force field for folded and intrinsically disordered proteins // *Nature Methods*. 2016. V. 14. P. 71–73.
36. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12–6 and 9–6 Lennard-Jones potentials // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 17281–17290.
37. *Walsh T.R.* Pathways to structure–property relationships of peptide–materials interfaces: challenges in predicting molecular structures // *Acc. Chem. Res*. 2017. V. 50. P. 1617–1624.
38. *Verde A.V., Acres J.M., Maranas J.K.* Investigating the specificity of peptide adsorption on gold using molecular dynamics simulations // *Biomacromolecules*. 2009. V. 10. P. 2118–2128.
39. *Cannon D.A., Ashkenasy N., Tuttle T.* Influence of solvent in controlling peptide–surface interactions // *J. Phys. Chem. Lett*. 2015. V. 6. P. 3944–3949.
40. *Bellucci L., Corni S.* Interaction with a gold surface reshapes the free energy landscape of alanine dipeptide // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 11357–11364.
41. *French W.R., Iacovella C.R., Cummings P.T.* The influence of molecular adsorption on elongating gold nanowires // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 18422–18433.
42. *Tang M., Gandhi N.S., Burrage K., Gu Y.* Adsorption of Collagen-like peptides onto gold nanosurfaces // *Langmuir*. 2019. V. 35. P. 4435–4444.
43. *Darden T., York D., Pedersen L.* Particle mesh Ewald: An N·log(N) method for Ewald sums in large systems // *J. Chem. Phys*. 1993. V. 98. P. 10089.
44. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L.* Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // *J. Chem. Phys*. 1983. V. 79. P. 926.
45. *Shankla M., Aksimentiev A.* Conformational transitions and stop-and-go nanopore transport of single-stranded DNA on charged grapheme // *Nat. Commun*. 2014. V. 5. P. 5171.
46. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* VMD: Visual molecular dynamics // *J. Molec. Graphics*. 1996. V. 14. P. 33–38.