ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 2, с. 262–271

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 539.199;544.723

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОДНОРОДНО ЗАРЯЖЕННЫХ ЦЕПЕЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЗОЛОТОЙ НАНОЧАСТИЦЫ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ТЕОРИЯ ГАУССОВОЙ ЦЕПИ В ПОЛЕ

© 2021 г. Н. Ю. Кручинин[a,*], М. Г. Кучеренко[a], П. П. Неясов[a]

[a] *Оренбургский государственный университет, Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбург, Россия*

**e-mail: kruchinin_56@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.03.2020 г.
После доработки 19.05.2020 г.
Принята к публикации 26.05.2020 г.

Методом молекулярной динамики исследованы конформационные изменения однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности поляризованной золотой наночастицы. Рассчитаны зависимости средних угловых распределений и радиальной плотности атомов полиэлектролита на поверхности наночастицы. На поверхности поляризованной золотой наночастицы наблюдалось постепенное смещение звеньев полиэлектролита в полушарие, заряженное противоположно знаку заряда звеньев, а также выраженное разрежение внешнего слоя адсорбированной цепи по сравнению с внутренним в этом полушарии наночастицы. Представлена аналитическая модель конформационных изменений полиэлектролита, основанная на уравнении динамики гауссовой цепи, в потенциальном поле поляризованной наночастицы. Согласно аналитической модели построены картина деформированной опушки полиэлектролита и радиально-угловые зависимости его плотности звеньев на поверхности поляризованной наночастицы.

Ключевые слова: поляризованная наночастица, полиэлектролит, электрически индуцированные конформационные изменения, молекулярная динамика, гауссова макромолекулярная цепь в поле наночастицы

DOI: 10.31857/S004445372102014X

Использование плазмонных наночастиц с адсорбированными на их поверхностях макромолекулярных цепей полиэлектролитов вызывает большой интерес в связи с задачами создания и улучшения характеристик разнообразных химических сенсоров, а также для использования в качестве нанозондов в биохимических, биофизических и биомедицинских исследованиях [1–5]. Часто для управления характеристиками подобных наносистем используется эффект изменения конформационной структуры адсорбированной полимерной цепи под воздействием электрического поля [6, 7].

Под воздействием электрического поля конформационная структура адсорбированной на твердой поверхности макроцепи, содержащей заряженные звенья, будет изменяться. В работах [8–11] исследовались электрически индуцированные конформационные изменения в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхностях заряженной золотой подложки и наночастицы, а также поверхности поляризованной наночастицы. При этом наблюдались значительные изменения в конформационной структуре адсорбированного полиамфолита, в том числе связанного с молекулами красителей и атомарными кластерами.

Интерес вызывает исследование изменений в конформационной структуре однородно заряженного полиэлектролита на поверхности металлической, в частности – золотой наночастицы, которая может быть поляризована как в статическом электрическом поле, так и под воздействием электромагнитного излучения. Как известно, во внешнем электрическом поле на поверхности сферической наночастицы заряды распределяются с поверхностной плотностью пропорциональной косинусу угла между направлением вектора **E** электрического поля и нормали к поверхности наночастицы $\sigma = 3E\cos\theta/(4\pi)$. В случае адсорбции на поверхности поляризованной наночастицы макромолекулы полиэлектролита, которая со-

держит заряженные звенья одного знака однородно распределенные по макроцепи, изменения его конформационной структуры будут значительно отличаться от случая в целом нейтральной полиамфолитной макромолекулы.

Такие гибридные наносистемы, состоящие из однородно заряженной макроцепи адсорбированной на поверхности металлической наночастицы, могут быть использованы в элементах различных устройств наноэлектроники, нанозондах и сенсорах с управляемыми электрическим полем параметрами, например, таких как сенсоры на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) или поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Кроме того, они могут быть включены в состав чувствительного элемента люминесцентно-оптического измерителя концентрации молекулярного (в том числе – синглетного) кислорода [12, 13].

Поэтому целью данной работы является исследование индуцированных электрическим полем изменений конформационной структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности поляризованной золотой наночастицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Детали компьютерного эксперимента

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование заряженных полипептидов на поверхности поляризованной золотой наночастицы было произведено с использованием программного комплекса NAMD 2.13 [14]. Модель золотой наночастицы была получена путем вырезания шара радиусом 1.5 нм из кристалла золота.

Были рассмотрены четыре заряженных полипептида, состоящих из 400 аминокислотных остатков:

1) полипептид A380D20 (суммарный заряд макроцепи $-20e$), состоящий из 380 звеньев Ala с равномерно распределенными 20 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) – $(A_{10}DA_9)_{20}$;

2) полипептид A360D40 (суммарный заряд макроцепи $-40e$), состоящий из 360 звеньев Ala с равномерно распределенными 40 звеньями Asp – $(A_5DA_4)_{40}$;

3) полипептид A320D80 (суммарный заряд макроцепи $-80e$), состоящий из 320 звеньев Ala с равномерно распределенными 80 звеньями Asp – $(A_2DA_2)_{80}$;

4) полипептид A340D40R20 (суммарный заряд макроцепи $-20e$), состоящий из 340 звеньев Ala с равномерно распределенными 40 звеньями Asp и 20 звеньями Arg (R, заряд $+1e$) – $(A_5DA_4RA_4DA_4)_{20}$.

Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM22 [15]. Нековалентные взаимодействия с золотой наночастицей описывалось потенциалом Леннард-Джонса, параметризованным в работе [16]. 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) [17] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами 20 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [18]. Локальное электрическое поле задавалось через изменение зарядов атомов на поверхности сферической наночастицы по закону косинуса, что отвечало ее однородной поляризации. Были получены следующие значения индуцированного дипольного момента наночастицы: $p_1 \approx 1.4$, $p_2 \approx 2.7$, $p_3 \approx 5.5$ и $p_4 \approx 10.9$ кД. МД-моделирование производилось при постоянной температуре (термостат Берендсена) при 600 K с последующим снижением до 300 K. Длина временной траектории достигала 15 нс. Для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного расстояния между атомами полипептида в различных конформациях (RMSD).

На первом этапе были получены стартовые конформационные структуры рассмотренных заряженных полипептидов, которые полностью обволакивали золотую наночастицу. Для этого отрицательно заряженная макроцепь полипептида располагалась в виде неравновесного клубка рядом с положительно заряженной поверхностью золотой наночастицы (поверхностная плотность заряда $+3e/\text{нм}^2$). Было рассмотрено по три разных стартовых клубка для каждого полипептида. По результатам МД-моделирования были получены по три конформационные структуры для каждого рассмотренного полипептида, полностью обволакивающих наночастицу. Впоследствии эти структуры были использованы в качестве стартовых конфигураций для МД-моделирования на поверхности нейтральной и поляризованной наночастицы.

По результатам МД-моделирования на конечном стационарном участке траектории по всем полученным конформациям на поверхности наночастицы рассчитывались радиальные распределения средней плотности атомов полипептида. Также были построены зависимости средних угловых распределений атомов полипептида с шагом в 10 градусов (отрицательно заряженному полюсу соответствует угол 180 градусов, экваториальной области – угол 90 градусов, а положительно заряженному полюсу – угол 0 градусов). При этом зависимости угловых распределений атомов адсорбированной макроцепи были нормированы на амплитудные значения атомной плотности в

экваториальной области, с учетом различий площади поверхности сферических поясов, ограниченных окружностями различного радиуса: $N(\theta_1,\theta_2) = n(\theta_1,\theta_2)S(80,90)/S(\theta_1,\theta_2)$, где $S(80,90)$ – площадь сферического пояса, ограниченного углами 80 и 90 градусов, $N(\theta_1,\theta_2)$ – нормированное число атомов макроцепи в сферическом поясе, $n(\theta_1,\theta_2)$ – число атомов макроцепи в сферическом поясе, а $S(\theta_1,\theta_2)$ – площадь сферического пояса, ограниченном углами θ_1 и θ_2.

Математическая модель перестройки конформаций гауссовой цепи, адсорбированной на поляризованной наночастице

При помещении сферической наночастицы в однородное электрическое поле шаровая симметрия системы утрачивается, а потенциал поля в окрестности поляризованной частицы получает зависимость от угловой переменной θ. Ранее, в ряде работ авторов [19–21] для сферически-симметричного случая было показано, что в случае физической – ван-дер-ваальсовой адсорбции адсорбционный потенциал стенок наночастиц может быть эффективно представлен комбинацией простейших модельных потенциалов $V_1(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0)$ вида "твердая стенка–дельта-функциональная яма" (R – радиус наночастицы). Физически параметр r_0 может быть отождествлен с минимумом ван-дер-ваальсова потенциала, и разность $r_0 - R$ имеет тот же порядок величины: 0.3–0.4 нм.

Низкочастотное монохроматическое поле $E(t) = E_0\exp(-i\omega t)$ поляризует наночастицу, и тогда к адсорбционному потенциалу $V_1(r)$ добавляется как потенциал $-eE_0r\cos\theta$ самого поля E, так и потенциал $V_P(r,\theta)$ поляризованной поверхности глобулы $V_2(r,\theta) = -eE_0r\cos\theta + V_P(r,\theta)$. В итоге получаем

$$V(\mathbf{r}) = V_1(r) + V_2(r,\theta) = V_\infty(R) - \\ - \alpha\delta(r - r_0) - eE_0r\cos\theta + V_P(r,\theta), \quad (1)$$

где

$$V_2(r,\theta) = -eE_0r\cos\theta + \\ + \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2}R^3eE_0\frac{\cos\theta}{r^2}. \quad (2)$$

Радиальная часть потенциала (1) может быть представлена двумя слагаемыми $V(r) = V_1(r) + V_2(r)$, одно из которых $V_2(r)$ включено в поле

$$V_2(r,\theta) = V_2(r)P_1(\cos\theta) = \\ = -eE_0\left[1 - \alpha'(\omega)\left(\frac{R}{r}\right)^3\right]rP_1(\cos\theta). \quad (3)$$

Поляризующее наночастицу поле E предполагается считать низкочастотным вплоть до значений ω существенно меньших характерных частот конформационных переходов фрагментов макроцепи $\sim$1 нс$^{-1}$. Кроме того, для частиц размером $R \sim$ 1–10 нм, такое поле можно рассматривать как квазистатическое.

Диэлектрические проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$, ε_2 в поляризационном потенциале (2) характеризуют металл частицы и окружающую среду, соответственно. Равновесные конформации адсорбированной макроцепи в идеализированной модели, исключающей объемные взаимодействия звеньев, задаются конформационной функцией $\psi(\mathbf{r})$, определяющей плотность мономеров $n(\mathbf{r}) = \psi^2(\mathbf{r})$, и являющейся решением дифференциального уравнения, изоморфного уравнению шредингеровского типа [22]

$$\frac{a^2kT}{6}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = [V(\mathbf{r}) - \zeta]\psi(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где a – размер звена цепи, kT – энергия теплового движения молекул. В случае слабого поля E учет потенциала (2) может быть произведен в рамках теории возмущений. Решение (4) может быть представлено в виде $\psi(\mathbf{r}) = F(r)P_l(\cos\theta)$, где $P_l(\cos\theta)$ – полином Лежандра порядка l.

Построим зависящие от угла θ функции $\psi(\mathbf{r})$ нулевого приближения, то есть решения уравнения (4) с потенциалом $V(r) = V_1(r)$, без поляризующего поля. Используя для радиальной функции $F_l(r)$ подстановку $F_l(r) = f_l(r)/\sqrt{r}$ для функции $f_l(r)$ получаем уравнение

$$f_l''(r) + \frac{1}{r}f_l'(r) - \left[\frac{(l+1)l + 1/4}{r^2}\right]f_l(r) = \\ = \frac{6}{a^2kT}[V_1(r) - \zeta_l]f_l(r). \quad (5)$$

Решением (5) являются модифицированные функции Бесселя $I_{l+1/2}(q_lr)$ и $K_{l+1/2}(q_lr)$ с полуцелым индексом, и собственными значениями $q_l^2 = -\frac{6\zeta_l}{a^2kT}$. В качестве парциальных решений уравнения (5) с индексом l в поле $V(r) = V_1(r)$ можем записать следующие функции

$$\begin{cases} F_l^I(r) = A_l\left[\frac{I_{l+1/2}(q_lr)}{\sqrt{r}} - \frac{I_{l+1/2}(q_lR)}{K_{l+1/2}(q_lR)}\frac{K_{l+1/2}(q_lr)}{\sqrt{r}}\right], \\ R < r < r_0, \\ F_l^{II}(r) = A_l\left[\frac{I_{l+1/2}(q_lr_0)}{K_{l+1/2}(q_lr_0)} - \frac{I_{l+1/2}(q_lR)}{K_{l+1/2}(q_lR)}\right]\times \\ \times\frac{K_{l+1/2}(q_lr)}{\sqrt{r}}, \quad r_0 < r < \infty, \end{cases} \quad (6)$$

а уравнение

$$\frac{d}{dr}F_l^{II}(r)\bigg|_{r=r_0} - \frac{d}{dr}F_l^{I}(r)\bigg|_{r=r_0} = -\frac{6\alpha}{a^2kT}F_l^{II}(r_0). \quad (7)$$

позволяет определить единственный дискретный уровень спектра ζ_l, а вместе с ним и параметр q_l для каждого l. Подставляя (6) в (7) получаем общее трансцендентное уравнение для собственных значений q_l

$$\frac{a^2kT}{6\alpha r_0} = I_{l+1/2}(q_l r_0)K_{l+1/2}(q_l r_0) - K_{l+1/2}^2(q_l r_0)\frac{I_{l+1/2}(q_l R)}{K_{l+1/2}(q_l R)}. \quad (8)$$

При $l = 0$ приходим к сферически-симметричным решениям с функциями Бесселя $I_{1/2}(q_0 r)$ и $K_{1/2}(q_0 r)$. Поправки первого порядка к собственному значению ζ_0, при учете возмущения $V_2(r,\theta) = -eE_0 r\cos\theta + V_P(r,\theta)$ равны нулю для состояний $\psi_I^{(l=0)}(r)$, $\psi_{II}^{(l=0)}(r)$. Корректное использование теории возмущений Релея–Шредингера требует учета состояний $\psi_I^{(l=1)}(r,\theta)$, $\psi_{II}^{(l=1)}(r,\theta)$ для уточнения базисных состояний $\psi_I^{(l=0)}(r)$, $\psi_{II}^{(l=0)}(r)$.

Теория возмущений второго порядка по полю

Учитывая ортогональность полиномов Лежандра с различными индексами l и структуру угловой зависимости оператора возмущения $V_2(r,\theta) \sim \cos\theta$, замечаем, что вклад в поправки базисного состояния $\psi_{I,II}^{(l=0)}(r)$ будут вносить только функции $\psi_I^{(l=1)}(r,\theta)$, $\psi_{II}^{(l=1)}(r,\theta)$ с $l = 1$. Исправленное базисное состояние $\psi_{I,II}^{(l=0)}(r)$ во втором порядке по малому параметру $\eta = eE_0 a/|\zeta_1 - \zeta_0|$ может быть записано в виде

$$\begin{cases} \psi_I(r,\theta) = \psi_I^{(l=0)}(r) + \dfrac{\left\langle \psi_I^{(l=0)} \middle| V_2 \middle| \psi_I^{(l=1)} \right\rangle}{\zeta_1^{(0)} - \zeta_0^{(0)}} \times \\ \times \psi_I^{(l=1)}(r,\theta) - \dfrac{1}{2}C_I^{(2)}\psi_I^{(l=0)}(r), \quad R < r < r_0 \\ \psi_{II}(r,\theta) = \psi_{II}^{(l=0)}(r) + \dfrac{\left\langle \psi_{II}^{(l=0)} \middle| V_2 \middle| \psi_{II}^{(l=1)} \right\rangle}{\zeta_1^{(0)} - \zeta_0^{(0)}} \times \\ \times \psi_{II}^{(l=1)}(r,\theta) - \dfrac{1}{2}C_{II}^{(2)}\psi_{II}^{(l=0)}(r), \quad r_0 < r < \infty. \end{cases} \quad (9)$$

Поправки второго порядка с коэффициентами $C_{I,II}^{(2)}$ в (12) не привносят ожидаемую угловую зависимость в базисное состояние и поэтому они могут быть опущены. Однако радиально-угловое распределение плотности звеньев макроцепи как квадратичная форма от (9) содержит члены второго порядка малости по параметру η.

Выражения для радиально-углового распределения плотности звеньев адсорбированной макроцепи, с учетом указанных упрощений, могут быть записаны в виде

$$n_I(r,\theta) = n_I^{(l=0)}(r) + n_I^{(1)}(r)\cos\theta + n_I^{(2)}(r)\cos^2\theta, \quad R < r < r_0, \quad (10)$$

$$n_{II}(r,\theta) = n_{II}^{(l=0)}(r) + n_{II}^{(1)}(r)\cos\theta + n_{II}^{(2)}(r)\cos^2\theta, \quad r_0 < r < \infty, \quad (11)$$

где

$$n_{I,II}^{(1)}(r) = 2\frac{\left\langle \psi_{I,II}^{(l=0)} \middle| V_2 \middle| \psi_{I,II}^{(l=1)} \right\rangle}{\zeta_1^{(0)} - \zeta_0^{(0)}} F_0^{I,II}(r)F_1^{I,II}(r),$$
$$n_{I,II}^{(2)}(r) = \frac{\left|\left\langle \psi_I^{(l=0)} \middle| V_2 \middle| \psi_I^{(l=1)} \right\rangle\right|^2}{\left|\zeta_1^{(0)} - \zeta_0^{(0)}\right|^2}\left|F_1^{I,II}(r)\right|^2. \quad (12)$$

Собственные значения ζ_1 находим из уравнения $\zeta_l = -q_l^2 a^2 kT/6$, а коэффициенты $\left\langle \psi_{I,II}^{(l=0)} \middle| V_2 \middle| \psi_{I,II}^{(l=1)} \right\rangle$ представляют собой следующие интегралы

$$\left\langle \psi_{I,II}^{(l=0)} \middle| V_2 \middle| \psi_{I,II}^{(l=1)} \right\rangle = \begin{cases} \displaystyle\int_R^{r_0} F_0^I(r)V_2(r)F_1^I(r)r^2dr, & I: R < r < r_0, \\ \displaystyle\int_{r_0}^{\infty} F_0^{II}(r)V_2(r)F_1^{II}(r)r^2dr, & II: r_0 < r < \infty, \end{cases} \quad (13)$$

где радиальные функции $F_{l=0;1}^{I,II}(r)$ определены выражениями (6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

МД-моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности поляризованной золотой наночастицы

По результатам МД-моделирования по мере увеличения дипольного момента наночастицы происходила такая перестройка конформационной структуры адсорбированного отрицательно заряженного полипептида, при которой макромолекулярная опушка смещалась в положительно заряженное полушарие поляризованной наночастицы (рис. 1) (на рис. 1б и в вектор дипольного момента наночастицы направлен вверх, нижнее полушарие заряжено отрицательно, а верхнее – положительно). Такие конформационные изменения значительно отличаются от случая в целом нейтральной полиамфолитной макромолекулы [9, 10], когда наблюдалось вытягивание макромолекулярной опушки в направлении оси поляризации в равной степени на разных полюсах поляризованной наночастицы.

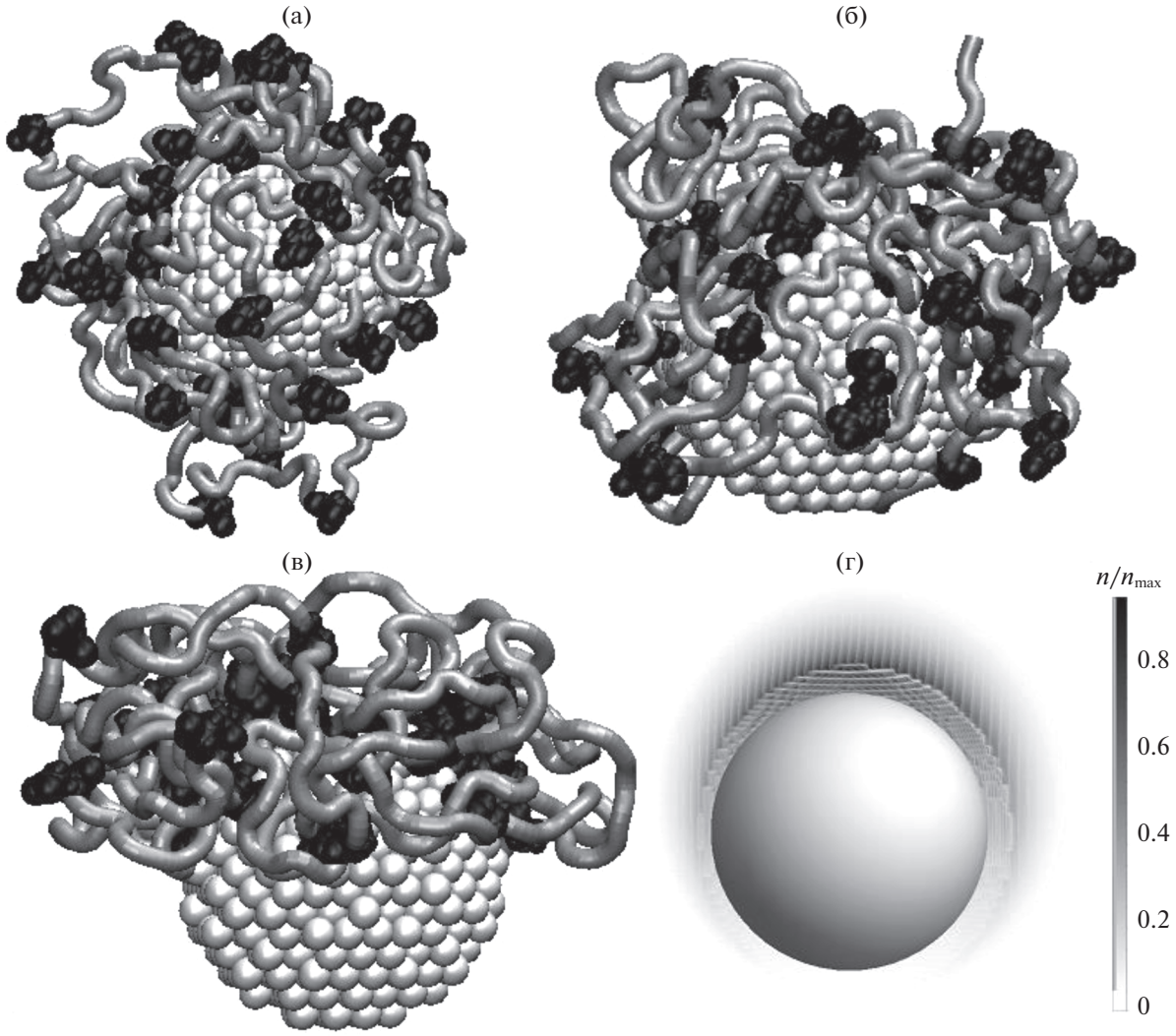

Рис. 1. Конформации полипептида A360D40 на поверхности неполяризованной золотой наночастицы (а), поляризованной с дипольным моментом: б) p_2, в) p_4 (светло-серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Asp) и 3*d*-сферическая диаграмма (г) плотности звеньев модельной полиэлектролитной опушки на поверхности наночастицы в поляризующем внешнем поле $E_0 = 10$ мВ/нм. Картина плотности (г) получена в результате расчетов в рамках аналитической модели (10)–(12).

На рис. 1а изображена конформационная структура полипептида A360D40, полученная по окончанию МД-моделирования на неполяризованной наночастице золота, а на рис. 1б и в на поверхности наночастицы, поляризованной с дипольным моментом p_2 и p_4 соответственно. Видно, что на неполяризованной наночастице полипептид A360D40 полностью ее обволакивает с выталкиванием петель макроцепи в раствор. На рис. 2а изображены радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида A360D40 на неполяризованной наночастице. Кривые данных радиальных зависимостей имеют характерный пик около поверхности наночастицы [8] и совпадают в обоих полушариях. На рис. 3а изображены средние угловые распределения атомов полипептида A360D40: на поверхности неполяризованной наночастицы наблюдается в целом равномерное распределение концентрации атомов во всех областях с незначительными флуктуациями.

По мере увеличения дипольного момента наночастицы (рис. 1б и 1в) все большая часть звеньев полипептида A360D40 смещалась в положительно заряженное полушарие. Это хорошо видно на графиках угловых распределений атомов макроцепи (рис. 3а). При значении дипольного момента наночастицы равном p_1 лишь небольшое число аминокислотных остатков полипептида сместилось в положительно заряженное полушарие наночастицы, при p_2 на отрицательно заряженном полюсе наночастицы звенья макроцепи

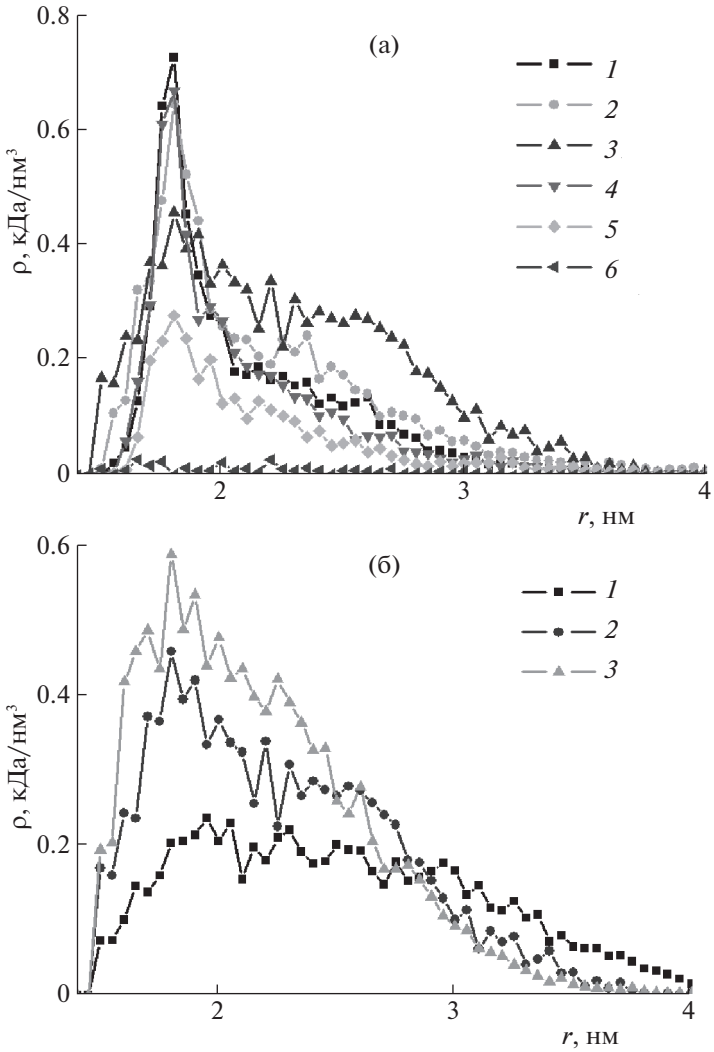

Рис. 2. Радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида A360D40 (а) на поверхностях положительно (*1–3*) и отрицательно (*4–6*) заряженных полушариях поляризованной наночастицы при значениях дипольного момента: 0 (*1*, *4*), p_2 (*2*, *5*) и p_4 (*3*, *6*). Радиальные зависимости средней плотности атомов полипептидов A380D20 (б, *1*), A360D40 (б, *2*) и A320D80 (б, *3*) на поверхности положительно заряженного полушария наночастицы при $p_{1.00}$.

отсутствуют (рис. 1б), а при p_3 и p_4 практически все аминокислотные остатки находятся в положительно заряженной области, за исключением небольшого количества в слабо заряженной экваториальной области (рис. 1в).

Кривые радиальных зависимостей средней атомарной плотности полипептида A360D40 на поверхности поляризованной наночастицы значительно изменились по сравнению со случаем неполяризованной наночастицы (рис. 2а, кривые *1* и *4*). Видно, что для наночастицы с дипольным моментом p_2 (кривые *2* и *5*) пик кривой распределения средней плотности атомов макроцепи в положительно заряженном полушарии более чем в два раза выше пика кривой радиального распределения в отрицательно заряженном полушарии. Также по сравнению со случаем неполяризованной наночастицы произошло снижение пиков радиального распределения средней плотности атомов полипептида, расположенных как в положительно, так и в отрицательно заряженном полушарии наночастицы. Снижение в отрицательно заряженном полушарии связано со смещением части аминокислотных остатков в положительно заряженное полушарие наночастицы. Однако, при смещении части звеньев в положительно заряженное полушарие (рис. 1б) видно, что концентрация там также незначительно снизилась (рис. 2а, кривая *2*).

При значении дипольного момента наночастицы p_4 произошло еще большее изменение радиальных зависимостей средней плотности атомов полипептида A360D40 (рис. 2а, кривые *3* и *6*). Пик радиального распределения средней плотно-

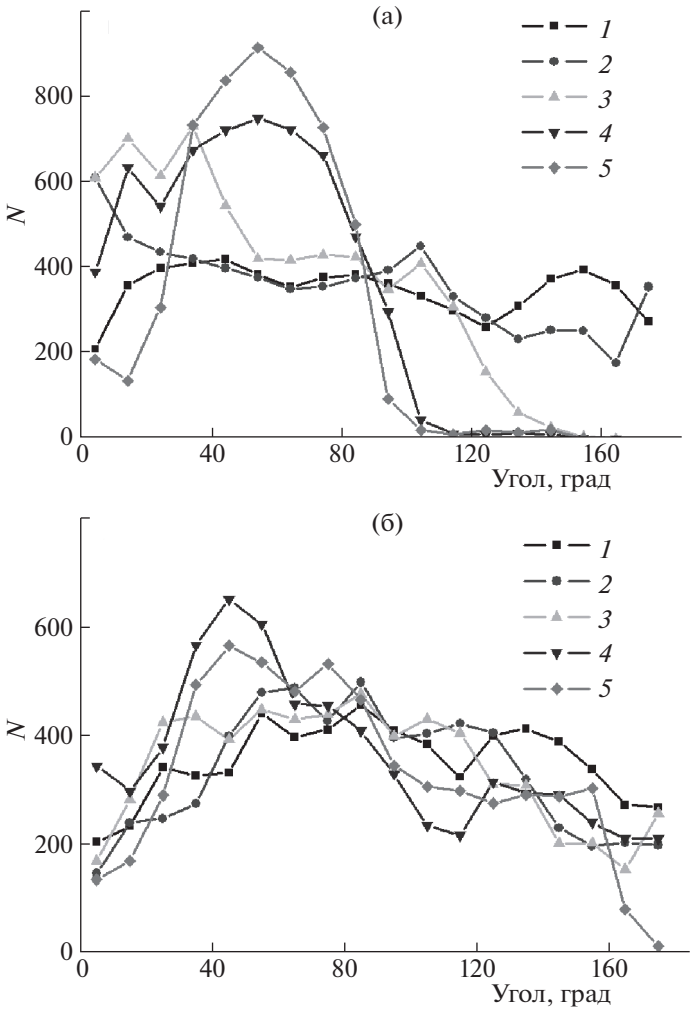

Рис. 3. Средние угловые распределения атомов полипептида на поверхности поляризованной наночастицы нормированные на экваториальную область для полипептидов: а) A360D40, б) A340D40R20. На рисунке цифрами обозначены значения дипольного момента наночастицы: *1* – 0, *2* – p_1, *3* – p_2, *4* – p_3, *5* – p_4.

сти атомов полипептида в положительно заряженном полушарии наночастицы еще больше снизился, а профиль этого распределения уширился. При этом плотность атомов полипептида в отрицательно заряженном полушарии имеет околонулевые значения. Это соответствует почти полному смещению звеньев в положительно заряженное полушарие (рис. 1в и 3а).

Такое снижение плотности атомов полипептида в положительно заряженном полушарии поляризованной наночастицы связано с тем, что при увеличении количества аминокислотных остатков в этом полушарии (рис. 3а) происходит набухание макромолекулярной опушки вследствие объемных взаимодействий между звеньями макроцепи в растворе и уменьшении ван-дер-вальсовых взаимодействий с поверхностью наночастицы при уменьшении площади контакта.

Схожие конформационные структуры были получены и для полипептидов A380D20 и A320D80. При этом для полипептида A320D80 с наибольшим количеством отрицательно заряженных аминокислотных остатков Asp большая часть звеньев сместилась в положительное полушарие наночастицы уже при значении дипольного момента равного p_2, а для полипептида A380D20 такое смещение происходило при p_3.

Для полипептида A380D20 наблюдалось схожее с полипептидом A360D40 набухание макромолекулярной опушки в полярной области по мере увеличения дипольного момента наночастицы. Но при этом опушка у полипептида A380D20 была более рыхлой, а пик кривой радиального распределения при $p_{1.00}$ был примерно в два раза ниже (рис. 2б, кривая *1*), чем у полипептида A360D40 (рис. 2б, кривая *2*). У полипептида A320D80 с наибольшим количеством отрицатель-

но заряженных аминокислотных остатков Asp напротив пик кривой радиального распределения при p_4 был примерно на четверть выше (рис. 2б, кривая *3*), чем у полипептида A360D40. Это согласуется с тем, что при увеличении концентрации заряженных звеньев Asp в макроцепи сила притяжения макроцепи к положительному полюсу наночастицы возрастает.

Такой механизм набухания макромолекулярной опушки однородно заряженного полиэлектролита на поверхности поляризованной наночастицы отличается от случая набухания макромолекулярной опушки в целом нейтрального полиамфолита [9, 10] в полярных областях наночастицы, которое было связано со смещением от поверхности одноименно заряженных звеньев по отношению к полюсу наночастицы.

Также был рассмотрен случай, когда макромолекула в целом имела отрицательный суммарный заряд, но при этом содержала также и равномерно распределенные положительно заряженные звенья Arg. В отличие от рассмотренных выше полипептидов часть звеньев полипептида A340D40R20 находилась в области отрицательно заряженного полюса поляризованной наночастицы. Это связано с адсорбцией звеньев Arg в данной области наночастицы. При этом большая часть звеньев полипептида A340D40R20 находится в положительно заряженном полушарии. На рис. 3б изображены средние угловые распределения атомов полипептида A340D40R20 на поверхности поляризованной наночастицы. При увеличении дипольного момента наночастицы все большее количество звеньев полипептида A340D40R20 смещается в положительно заряженное полушарие наночастицы, но при этом в отличие от первых трех рассмотренных полипептидов в отрицательно заряженном полушарии остается часть аминокислотных остатков даже при максимальных рассмотренных значениях дипольного момента наночастицы (рис. 3б).

Расчеты на основе конформационной модели адсорбированной гауссовой цепи

В результате расчетов плотности звеньев адсорбированной гауссовой макроцепи на основе выражений (10), (11) аналитической модели была получена картина деформированной опушки (рис. 1г), переконфигурированной внешним полем и полем поляризованной наночастицы, качественно согласующаяся со структурами МД-моделирования (рис. 1б, 1в). На рис. 4 представлены изменения радиально-углового распределения плотности звеньев однородно заряженной макроцепи полиэлектролита (с положительным знаком заряда сегментов) в диаметральном сечении наночастицы при увеличении амплитуды локального поля

$$\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} E_0$$

от 1 до 10 мВ/нм. Отчетливо проявляется асимметричное вытягивание опушки в направлении вектора дипольного момента наночастицы. Значения параметров для расчетов на базе выражений (10), (11): $e' = 0.5e$ (заряд звена цепи); $a = 0.5$, $R = 1.5$, $r_0 = 1.8$ нм; $\varepsilon_2 = 4$; $A_0 = A_1 = 1$; $\alpha = 0.005$ эВ нм; $k = 8.62 \times 10^{-5}$ эВ/К; $T = 300$ К; $E_0 = 10$ мВ/нм; $q_0R = 1.757$; $q_1R = 1.419$. Как и в случае МД-моделирования "южный" полюс наночастицы оказался практически оголенным за счет смещения звеньев в полусферу с противоположным знаком заряда. С увеличением напряженности поля имеет место увеличение толщины опушки и плотности числа звеньев на полюсе, с зарядом противоположным знаку заряда звеньев, и их уменьшение – на другом полюсе. При изменении частоты поля в диапазоне от 1 МГц до 1 ГГц фактор Лоренца для шара

$$\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2}$$

близок к единице, поэтому амплитуда локального поля на полюсах частицы практически совпадает с напряженностью E_0 внешнего поля. Однако в области экваториальных углов $\theta \sim \pi/2$ поле диполя заметно изменяется, что находит отражение на кривых радиальных зависимостей плотности звеньев цепи (рис. 5), рассчитанных для различных углов θ с шагом в 30 градусов на поверхности золотой наночастицы в поляризующем внешнем поле с амплитудой напряженности $E_0 = 10$ мВ/нм. Нормировка радиального распределения плотности звеньев на рис. 5 произведена на максимальное значение плотности, как для рис. 1г и 4. Видно, что при изменении угла θ от полюса, с зарядом противоположным знаку заряда звеньев, к противоположному, максимумы радиальных распределений концентраций звеньев полиэлектролита на поверхности поляризованной частицы значительно снижаются.

Вместе с тем, необходимо указать и на некоторое отличие в изменении плотности звеньев полиэлектролита в притягивающем полушарии, полученное на основе аналитической модели, от изменений плотности атомов полипептида, полученных методом молекулярной динамики. Оно связано с тем, что в модели идеальной гауссовой цепи не учитываются объемные взаимодействия между звеньями полиэлектролита, тогда как формат МД-расчетов принимает их во внимание.

Таким образом, под воздействием электрического поля поляризованной золотой наночастицы конформационная структура адсорбированного однородно заряженного полиэлектролита значительно изменяется. Она существенно отли-

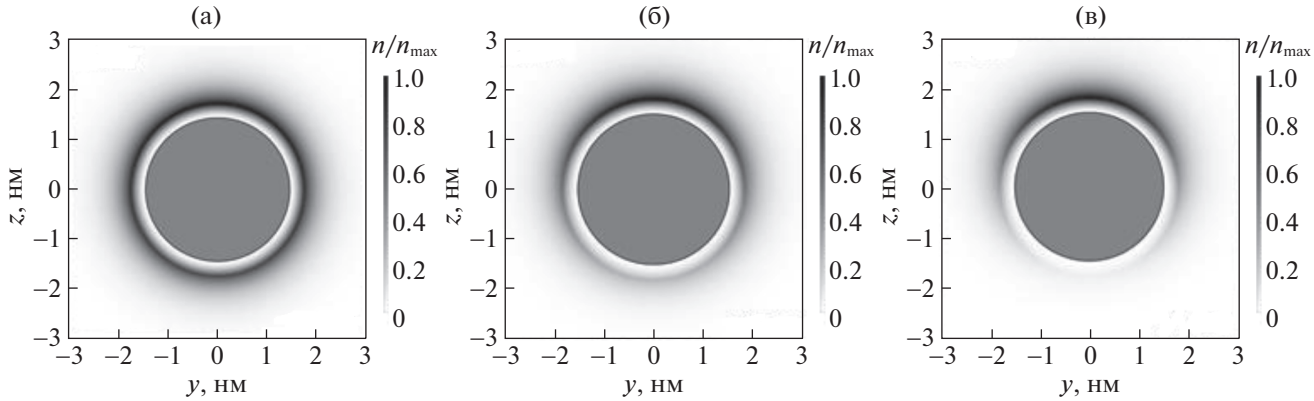

Рис. 4. Асимметричное перераспределение плотности звеньев опушечного слоя на поверхности поляризованной золотой наночастицы при различных значениях напряженности локального электрического поля $\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} E_0$: а – 1, б – 5, в – 10 мВ/нм.

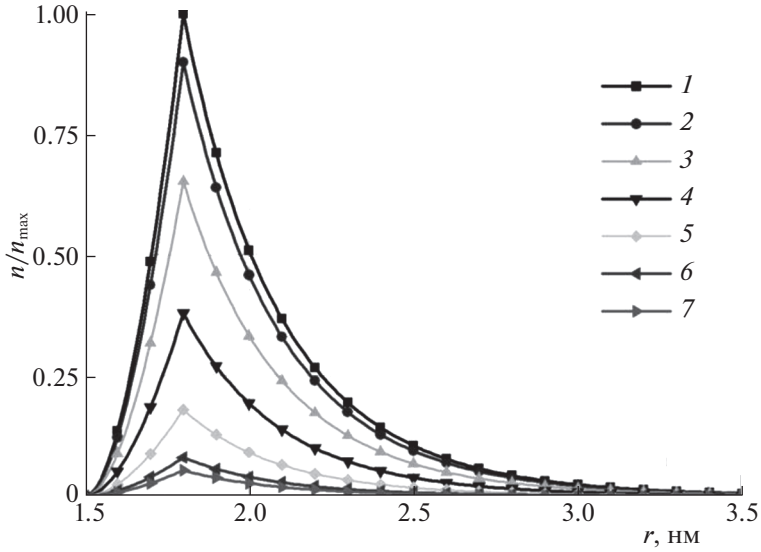

Рис. 5. Радиальные зависимости плотности звеньев полиэлектролита на поверхности поляризованной золотой наночастицы. Цифрами (*1*–*7*) обозначены кривые радиальных зависимостей плотности с шагом по углу в 30 градусов, начиная от верхнего полюса (*1*) к нижнему (*7*).

чается как от случая полиэлектролита, адсорбированного на неполяризованной наночастице, так и от случая адсорбции в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов на поверхности поляризованной наночастицы [9, 10].

По мере увеличения степени поляризации наночастицы происходит постепенное смещение аминокислотных остатков однородно заряженного полипептида в заряженное с противоположным знаком по отношению к полипептиду полушарие поляризованной наночастицы. При этом в притягивающем полушарии наночастицы происходит постепенное набухание макромолекулярной опушки, которое сильнее выражено для полиэлектролитов с меньшей концентрацией одноименно заряженных звеньев в макроцепи.

В результате проведенного МД-моделирования однородно заряженного полиэлектролита и моделирования перестройки структуры опушечного слоя адсорбированной макроцепи на основе дифференциального уравнения динамики гауссовой цепи в потенциальном поле получены взаимно согласующиеся результаты. В поле однородно поляризованной наночастицы имеет место асимметричная деформация макроцепной опушки с концентрированием плотности заряженных звеньев цепи на одном полюсе, с зарядом противоположным знаку заряда звеньев, и с разрежением плотности – на другом.

Такие электрически индуцированные изменения конформационной структуры однородно заряженных полиэлектролитов на поверхности поляризованной золотой наночастицы будут оказывать существенное влияние на фотохимические процессы, протекающие в слое макромолекулярной опушки. Это может быть использовано в базовых элементах устройств наноэлектроники, нанозондах и сенсорах с управляемыми параметрами как под воздействием статического электрического поля, так и электромагнитного излучения различной частоты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Оренбургской области в рамках научного проекта № 19-43-560003, а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2020-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang P., Chiu Y., Tostanoski L.H., Jewell C.M.* // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 6465. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02153
2. *Zhang H., Nayak S., Wang W. et al.* // Langmuir. 2017. V. 33. P. 12227. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02359
3. *Fuller M.A., Köper I.* // Nano Convergence. 2019. V. 6. № 11. https://doi.org/10.1186/s40580-019-0183-4
4. *Qiu T.A., Torelli M.D., Vartanian A.M. et al.* // Anal. Chem. 2017. V. 89. P. 1823. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04161
5. *Angelatos A.S., Radt B., Caruso F.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 3071. https://doi.org/10.1021/jp045070x
6. *Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J. et al.* // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 8847. https://doi.org/10.1021/nn3027408
7. *Cantini E., Wang X., Koelsch P. et al.* // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. P. 1223. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00132
8. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2019. V. 81. № 2. P. 110. https://doi.org/10.1134/S1061933X19020078
9. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2020. V. 82. № 2. P. 136.
10. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* // Биофизика. 2020. Т. 65. № 2. С. 219.
11. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 7. С. 1066.
12. *Kucherenko M.G., Rusinov A.P., Chmereva T.M. et al.* // Optics and Spectroscopy. 2009. V. 107. № 3. P. 480. https://doi.org/10.1134/S0030400X0909029X
13. *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu., Chmereva T.M.* // High Energy Chemistry. 2009. V. 43. № 7. P. 592. https://doi.org/10.1134/S0018143909070169
14. *Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al.* // J. of Computational Chemistry. 2005. V. 26. P. 1781. https://doi.org/10.1002/jcc.20289
15. *MacKerell A.D., Bashford D., Bellott M. et al.* // J. of Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3586. https://doi.org/10.1021/jp973084f
16. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281. https://doi.org/10.1021/jp801931d
17. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089. https://doi.org/10.1063/1.464397
18. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926. https://doi.org/10.1063/1.445869
19. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.* // Вестн. ОГУ. 2008. № 9. С. 177.
20. *Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю., Чмерева Т.М.* // Там же. 2010. № 5. С. 124.
21. *Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Чмерева Т.М. и др.* // Там же. 2013. № 9. С. 100.
22. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.