

ПЕРЕСТРОЙКА КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИПЕПТИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОПРОВОДА ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2021 г. Н. Ю. Кручинин¹, *, М. Г. Кучеренко¹

¹Центр лазерной и информационной биофизики
Оренбургского государственного университета,
просп. Победы 13, Оренбург, 460018 Россия

*e-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 19.06.2020 г.

После доработки 30.06.2020 г.

Принята к публикации 03.07.2020 г.

Методом молекулярной динамики исследованы конформационные изменения полиамфолитных и однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности поляризованного в поперечном направлении нанопровода, в том числе, при вращении вектора поляризующего электрического поля. На поверхности поляризованного в поперечном направлении нанопровода наблюдалось вытягивание макромолекулярной опушки полиамфолитного полипептида в направлении поляризации, а однородно заряженный полипептид смещался в поляризованную область поперечного сечения с зарядом, противоположным знаку заряда звеньев макроцепи. Отношение толщины опушки в направлении поляризации к ее толщине в ортогональном направлении в поперечном сечении оказалась тем больше, чем больше расстояние между разноименно заряженными звеньями в полиамфолитном полипептиде. Во вращающемся вокруг оси металлического нанопровода электрическом поле наблюдается вращение в том же направлении вокруг нанопровода адсорбированных на его поверхности однородно заряженных полипептидов, а также полиамфолитных полипептидов, у которых расстояния между положительно и отрицательно заряженными звеньями в макроцепи было больше половины длины окружности нанопровода.

DOI: 10.31857/S0023291220060087

1. ВВЕДЕНИЕ

Управление конформационными изменениями макромолекулярных цепей, адсорбированных на поверхности плазмонных нанобъектов, под воздействием электрического поля, а также электромагнитного излучения вызывает особый интерес с точки зрения создания или модификации различных химических сенсоров и элементов устройств нанoeлектроники с регулируемыми характеристиками [1–3]. Целесообразным представляется использование в качестве таких наносистем золотых наностержней или нанопроводов [4, 5], на поверхности которых адсорбируются полиамфолитные или однородно заряженные макромолекулы. При этом золотые наностержни или нанопровода могут образовывать упорядоченные массивы и решетки [6, 7].

В работах [8–12] были исследованы конформационные изменения полиамфолитных полипептидов на поверхности однородно заряженных золотой подложки и наночастицы, а также на по-

верхности поляризованной золотой наночастицы, в том числе, при изменении направления ее поляризации с частотой, соответствующей сверхвысокочастотному электрическому полю. В случае адсорбции полиамфолитной макроцепи на поверхности поляризованной наночастицы [9–11] наблюдалось набухание макромолекулярной опушки с преимущественным выбрасыванием петель в направлении оси поляризации. Этот эффект может найти применение в наносистемах с управляемой анизотропией в зависимости от направления внешнего электрического поля. Такими наносистемами могут быть поляризованные в поперечном направлении металлические наностержни или нанопровода, которые образуют упорядоченные массивы и решетки, и на поверхности которых адсорбируются макромолекулы полиамфолитов или полиэлектролитов. При изменении направления вектора внешнего электрического поля, который при этом всегда находится в поперечном направлении по отношению к оси нанопровода, конформационная структура

адсорбированной макроцепи, содержащей заряженные звенья, будет изменяться в зависимости от направления приложенного электрического поля.

В ряде работ [13–15] исследовались возможности создания наноустройств и наномоторов на базе углеродных нанотрубок, в которых для обеспечения функционирования использовалось вращающееся в поперечном направлении электрическое поле. Поэтому наносистемы, в которых конформационная структура адсорбированных на поверхности цилиндрических нанообъектов макромолекулярных цепей будет изменяться под воздействием вращающегося в поперечном направлении электрического поля, также могут найти применение при создании подобных наномоторов и наноустройств.

Электрическая составляющая циркулярно поляризованного монохроматического электромагнитного поля, распространяющегося вдоль оси z параллельно оси наноцилиндра, имеет вид

$$\mathbf{E}(t) = (E_0 \mathbf{n}_x + iE_0 \mathbf{n}_y) \exp(i\Omega t - kz). \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{n}_x, \mathbf{n}_y$ – единичные орты координатных декартовых осей x и y . В длинноволновом пределе для волнового числа $k \rightarrow 0$ фазы $kz, k(z + \Delta z)$ волны (1) мало отличаются друг от друга, и на длине $l \ll 1/k$ получаем вращающееся с частотой Ω электрическое поле напряженностью E_0 . В адиабатически медленном варианте вращения поля необходимо, чтобы частота Ω была много меньше характерных частот ω_c конформационных переходов фрагментов макроцепи ~ 1 ГГц (1 нс^{-1}). Таким образом, как и в работах [9–11], мы вновь будем рассматривать СВЧ-поля, но уже не только линейной, но и циркулярной поляризации.

Адсорбционный потенциал поверхности нанопровода кругового сечения в случае ван-дер-ваальсовой адсорбции может быть эффективно представлен комбинацией простейших модельных потенциалов “твердая стенка–дельта-функциональная яма”: $V_1(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0)$ (R – радиус цилиндра) [16, 17]. При помещении проводящего нанопровода в однородное электрическое поле его потенциал в результате поляризации приобретает зависимость от угловой переменной φ в плоскости поперечного сечения. В переменном монохроматическом СВЧ-поле $\mathbf{E}(t) = E_0(\mathbf{n}_x + i\mathbf{n}_y) \exp(i\Omega t)$ имеет место изменение поляризации по гармоническому закону с частотой Ω , и к адсорбционному потенциалу $V_1(r)$ добавляется потенциал $-eE_0 r \cos(\varphi - \Omega t)$ внешнего поля $\mathbf{E}(t)$, а также потенциал $V_p(r, \varphi - \Omega t)$ поля поляризованной поверхности наноцилиндра: $V_2(r, \varphi, \Omega t) = -eE_0 r \cos(\varphi - \Omega t) + V_p(r, \varphi - \Omega t)$. Тогда суммарный потенциал поля в пространстве

вне нанопровода с циркулярно поляризованной волной (1) может быть записан в виде

$$V(\mathbf{r}, t) = V_1(r) + V_2(r, \Phi(t)) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0) - eE_0 r \cos \Phi + V_p(r, \Phi), \quad (2)$$

где $\Phi(t) = \varphi - \Omega t$,

$$V_2(r, \Phi) = -eE_0 r \cos \Phi + \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2} R^2 e E_0 \frac{\cos \Phi}{r} \quad (3)$$

– энергия взаимодействия звена полиэлектролита, несущего заряд e , с первичным внешним электрическим полем и полем поляризации провода. Диэлектрические проницаемости $\varepsilon_1(\omega), \varepsilon_2$ в (3) характеризуют металл нанопровода и окружающую среду соответственно. Напряженность квазистатического поля $\mathbf{E}_2(r, \varphi, t) = -\nabla V_2/e$ вне цилиндра, т.е. для $r > R$, при помещении его в поле $\mathbf{E}(t)$ принимает вид

$$\mathbf{E}_2(r, \varphi, t) = E_0 \mathbf{n}_x \cos \Omega t + E_0 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2} \frac{R^2}{r^2} \times \left[(1 - 2 \sin^2 \varphi) \cdot \mathbf{n}_x \cos \Omega t + \sin 2\varphi \cdot \mathbf{n}_y \sin \Omega t \right]. \quad (4)$$

В случае макроцепного полиамфолита вместо заряда e звена можно ввести эффективный дипольный момент \mathbf{p} электронейтральной группы звеньев. Используя (4), можем записать энергию $V_2^p = -\mathbf{p} \mathbf{E}_2(r, \varphi, t)$ взаимодействия поля $\mathbf{E}_2(r, \varphi, \Omega t)$ с дипольным моментом \mathbf{p} полиамфолита в виде

$$V_2^p(r, \varphi, t) = -E_0(\mathbf{p} \mathbf{n}_x) \cos \Omega t - E_0 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2} \frac{R^2}{r^2} \times \left[(1 - 2 \sin^2 \varphi) \cdot (\mathbf{p} \mathbf{n}_x) \cos \Omega t + \sin 2\varphi \cdot (\mathbf{p} \mathbf{n}_y) \sin \Omega t \right]. \quad (5)$$

Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_1(\omega)$ металла нанопровода имеет сильную дисперсию в оптическом диапазоне частот. В случае слабого СВЧ-поля учет потенциалов (3) и (5) при построении аналитической модели перестройки конформационной структуры макроцепи, как это было сделано, например, в работе [9], может быть произведен в рамках теории возмущений.

Авторами ряда работ исследовались наносистемы, в которых макромолекулярные цепи были адсорбированы на поверхностях нанообъектов различной формы, с целью использования подобных наносистем в люминесцентно-оптическом измерителе концентрации кислорода [16, 17]. В качестве таких наносистем с управляемыми под воздействием электрического поля параметрами также могут быть использованы рассмотренные в данной статье наноструктуры, представляющие собой поляризованный металлический нанопровод с адсорбированной на его поверхности поли-

амфолитной или однородно заряженной макроцепью.

Таким образом, целью данной работы является исследование перестройки конформационной структуры полиамфолитных и однородно заряженных полипептидов на поверхности поляризованного в поперечном направлении золотого нанопровода, в том числе, при вращении вектора поляризующего электрического поля.

2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование было проведено с использованием программного комплекса NAMD 2.13 [18]. Была рассмотрена молекулярная система, в которой полипептид располагался на поверхности цилиндрического золотого нанопровода. При этом атомы нанопровода в процессе МД-моделирования оставались зафиксированными.

Модель золотого нанопровода была получена путем вырезания цилиндра радиусом 1.5 нм и длиной 15.5 нм из кристалла золота. Были рассмотрены четыре в целом нейтральных полиамфолитных полипептида с разным порядком расположения заряженных аминокислотных остатков:

1) полипептид A400R100D100, состоящий из 600 аминокислотных остатков с 400 звеньями Ala (A) с равномерно распределенными 100 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) и 100 звеньями Arg (R, заряд $+1e$) – (ADAARA)₁₀₀,

2) полипептид A480R60D60, состоящий из 600 аминокислотных остатков с 480 звеньями Ala с равномерно распределенными 60 звеньями Asp и 60 звеньями Arg – (AADAARA)₆₀,

3) полипептид A784R98D98, состоящий из 980 аминокислотных остатков с 784 звеньями Ala с равномерно распределенными 49 парами звеньев Asp и 49 парами звеньев Arg – (A₄RRA₈DDA₄)₄₉,

4) полипептид A880R54D54, состоящий из 988 аминокислотных остатков с 880 звеньями Ala с равномерно распределенными 27 парами звеньев Asp и 27 парами звеньев Arg – A₈(A₈DDA₁₆RRA₈)₂₇A₈.

Также были рассмотрены три однородно заряженных полипептида, состоящие из 800 аминокислотных остатков:

5) полипептид A760D40 (суммарный заряд макроцепи $-40e$), состоящий из 760 звеньев Ala с равномерно распределенными 40 звеньями Asp – (A₁₀DA₉)₄₀,

6) полипептид A720D80 (суммарный заряд макроцепи $-80e$), состоящий из 720 звеньев Ala с равномерно распределенными 80 звеньями Asp – (A₅DA₄)₈₀,

7) полипептид A640D160 (суммарный заряд макроцепи $-160e$), состоящий из 640 звеньев Ala

с равномерно распределенными 160 звеньями Asp – (A₂DA₂)₁₆₀.

Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM22 [19]. Их нековалентные взаимодействия с золотым нанопроводом описывались потенциалом Леннарда-Джонса, параметризованным в работе [20]. 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) [21] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с длиной ребра 24 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [22]. Для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного расстояния (RMSD) между атомами полипептида в различных конформациях.

МД-моделирование производилось в три этапа. На первом этапе каждая из первых четырех макромолекул в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов располагалась в виде неравновесного клубка рядом с поверхностью незапряженного цилиндрического золотого нанопровода, а каждая макроцепь из остальных однородно заряженных полипептидов располагалась рядом с положительно заряженной поверхностью нанопровода (поверхностная плотность заряда $+3.3 e/\text{нм}^2$). МД-моделирование производилось при постоянной температуре (термостат Берендсена), равной 900 К, с последующим ее понижением до 300 К. Это позволяло достигать более глубоких конформационных минимумов энергии макроцепи, в том числе, на более коротком участке траектории. Длина временной траектории достигала 15 нс. Были рассмотрены по три разных стартовых клубка для каждого полипептида. По результатам МД-моделирования были получены по три конформационные структуры для каждого рассмотренного полипептида, при которых он обволакивал нанопровод. Эти структуры были использованы затем в качестве стартовых конфигураций на втором этапе МД-моделирования, на котором полипептиды располагались на поверхности поляризованного в поперечном направлении нанопровода.

Локальное электрическое поле нанопровода, поляризованного в поперечном направлении, задавалось путем присваивания парциальных зарядов атомам нанопровода, расположенным на цилиндрической поверхности, по закону косинуса, что отвечало однородной поляризации нанопровода в поперечном направлении. Были получены следующие значения индуцированного дипольного момента нанопровода на единицу его длины: $p_{0.125} = 0.75$ кД/нм, $p_{0.25} = 1.5$ кД/нм, $p_{0.50} =$

$= 3.0$ кД/нм и $p_{1.00} = 6.0$ кД/нм. Нижний индекс у дипольного момента p означает максимальную величину парциального заряда одного атома в положительно заряженной области поляризованного нанопровода. По результатам МД-моделирования на поляризованном нанопроводе при различных значениях его дипольного момента на конечном стационарном участке траектории по всем полученным конформациям на поверхности нанопровода рассчитывались радиальные распределения средней плотности атомов полипептида с дифференциацией по типам звеньев, а также средние угловые распределения атомов полипептида с шагом в 10° по поперечному сечению. (Отрицательно заряженному полюсу по поперечному сечению нанопровода соответствует угол 180° , а положительно заряженному полюсу — угол 0°).

На третьем этапе производилось МД-моделирование полипептидов в поляризующем электрическом поле, вращающемся вокруг оси нанопровода. При этом в качестве стартовых конформационных структур полипептидов использовались конформации, полученные в результате МД-моделирования на поверхности поляризованного нанопровода. Для этого распределение парциальных зарядов на поверхности золотого нанопровода изменялось в соответствии с изменением направления поляризующего электрического поля, а, следовательно, и дипольного момента поперечного поляризованного нанопровода, который поворачивался на каждом отрезке МД-моделирования на 30° вокруг оси. При этом за все время МД-моделирования дипольный момент нанопровода поворачивался на один полный оборот вокруг оси. Время МД-моделирования при каждом изменении направления дипольного момента нанопровода достигало 0.5 нс, а температура МД-моделирования составляла 900 и 300 К. По результатам МД-моделирования при вращении дипольного момента нанопровода были построены средние угловые распределения атомов аминокислотных остатков при разных направлениях дипольного момента нанопровода.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. МД-моделирование полиамфолитных полипептидов на поверхности золотого нанопровода во вращающемся электрическом поле

В результате МД-моделирования полиамфолитных полипептидов на поверхности нейтрального неполяризованного золотого нанопровода макромолекулярная цепь адсорбировалась на его поверхности, обволакивая его. На рис. 1а [23] изображена конформационная структура полипептида A784R98D98 на поверхности неполяризованного нанопровода.

Схожие конформационные структуры были получены и для других рассмотренных полиамфолитных полипептидов. При этом формировались характерные радиальные распределения средней плотности атомов полипептида (рис. 2а, кривые 1–3) с пиком радиальной плотности у поверхности нанопровода [24] вне зависимости от типа звеньев, схожие со случаями адсорбции на плоской поверхности и поверхности сферической наночастицы [8–12]. Средние угловые распределения атомов полипептида по поперечному сечению по всем результатам МД-моделирования (рис. 2б, кривые 1–3) указывают на однородное в целом распределение атомов вокруг нанопровода с флуктуациями, которые объясняются объемом выборки.

При МД-моделировании на поверхности поляризованного в поперечном сечении золотого нанопровода происходила перестройка конформационной структуры адсорбированной полиамфолитной макроцепи, которая значительно отличалась от случая адсорбции на поверхности неполяризованного нанопровода (рис. 1б). По мере увеличения дипольного момента нанопровода с $p_{0.125}$ до $p_{1.00}$ все большее количество аминокислотных остатков Asp смещались к поверхности в положительную заряженную область нанопровода (вверху на рис. 1б), а аминокислотные остатки Arg смещались к поверхности в отрицательно заряженную область нанопровода (внизу на рис. 1б).

Кроме того, наблюдалось вытягивание макромолекулярной опушки в поперечном сечении в направлении дипольного момента из-за отталкивания одноименно заряженных по отношению к поверхности остатков в полярных областях нанопровода (рис. 1б). Это наиболее ярко выражено у полипептидов A784R98D98 и A880R54D54 с их большим расстоянием между разноименно заряженными аминокислотными остатками в макроцепи. По мере увеличения расстояния между положительными и отрицательными звеньями в макроцепи наблюдается выбрасывание все больших по размерам петель макроцепи в поперечном сечении нанопровода вдоль дипольного момента (рис. 1б). Такая перестройка конформационной структуры начиналась при значении дипольного момента нанопровода равном $p_{0.50}$ для всех полипептидов, а макромолекулярная опушка максимально вытягивалась при значении дипольного момента нанопровода равном $p_{1.00}$. При меньших значениях дипольного момента нанопровода такие конформационные изменения были слабо выражены.

Радиальные распределения средней плотности атомов полипептида на поверхности поляризованного нанопровода (рис. 2а, кривые 4–6) также значительно отличаются от распределений на неполяризованном нанопроводе (рис. 2а, кривые 1–3)

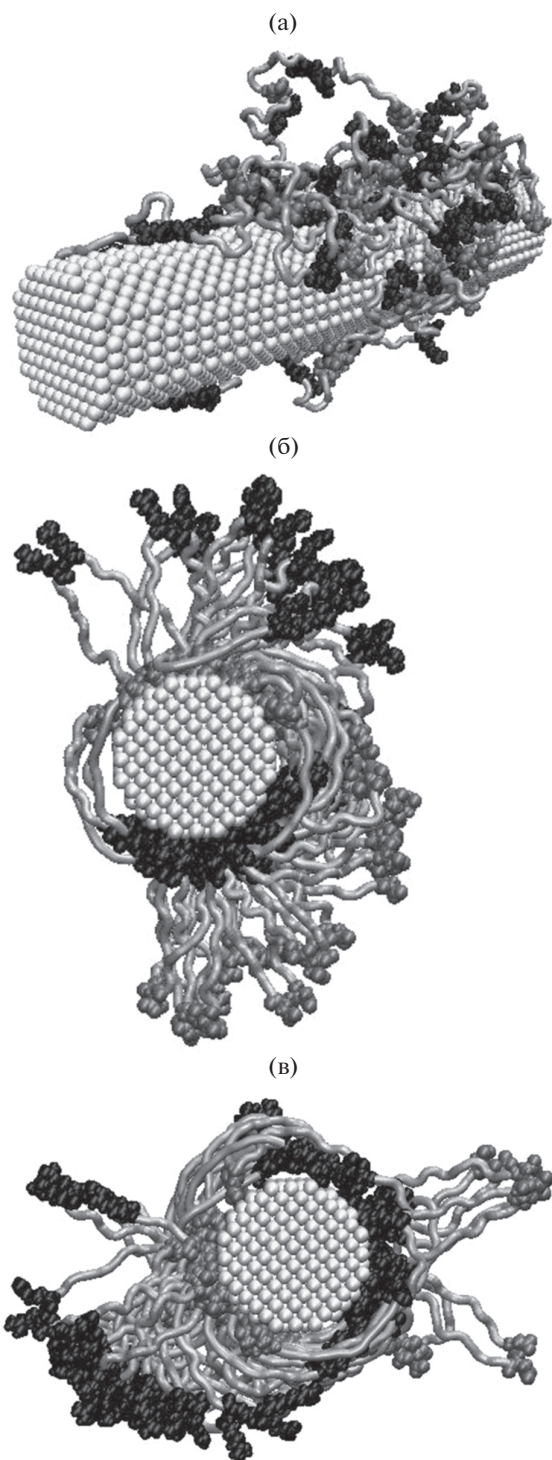


Рис. 1. Результаты МД-моделирования полипептида A784R98D98 на поверхности золотого нанопровода. (а) Неполаризованный незаряженный нанопровод. (б) Поларизованный в вертикальном направлении нанопровод с дипольным моментом $p_{1,00}$ – вид с торца, дипольный момент направлен снизу вверх. (в) Тот же поларизованный нанопровод после поворота его дипольного момента на 270° по часовой стрелке – дипольный момент направлен справа налево. Светло-серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Arg, а серым – Asp.

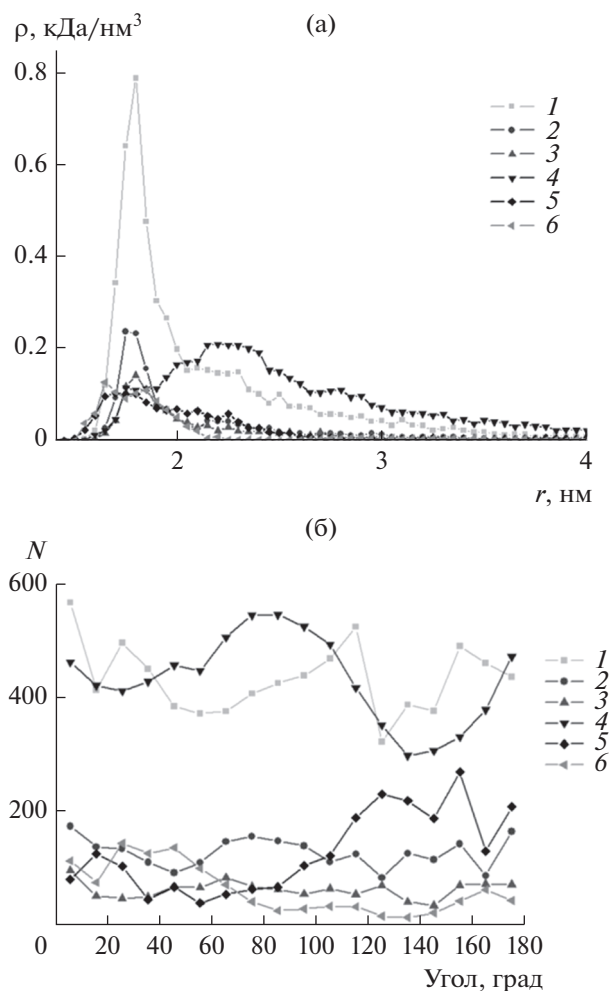


Рис. 2. Радиальные зависимости средней плотности (а) и средние угловые распределения (б) атомов полипептида A784R98D98 на неполаризованном (кривые 1–3) и поларизованном с дипольным моментом $p_{1,00}$ (кривые 4–6) золотом нанопровode с дифференциацией по типам звеньев. Кривые 1 и 4 – аминокислотные остатки Ala, 2 и 5 – остатки Arg, 3 и 6 – остатки Asp.

и схожи с распределениями на поларизованной сферической металлической наночастице [9–11]. На рис. 2а видно, что пики радиального распределения средней плотности заряженных аминокислотных остатков Arg и Asp полипептида находятся у поверхности поларизованного нанопровода, а профиль радиального распределения средней плотности звеньев Ala смещен от поверхности.

На рис. 2б (кривые 4–6) изображены средние угловые распределения атомов полипептида A784R98D98 на поверхности поларизованного в поперечном направлении золотого нанопровода. Видно, что на поларизованном нанопровode произошло перераспределение аминокислотных остатков Arg в его отрицательно заряженную область, а звенья Asp сместились в его положитель-

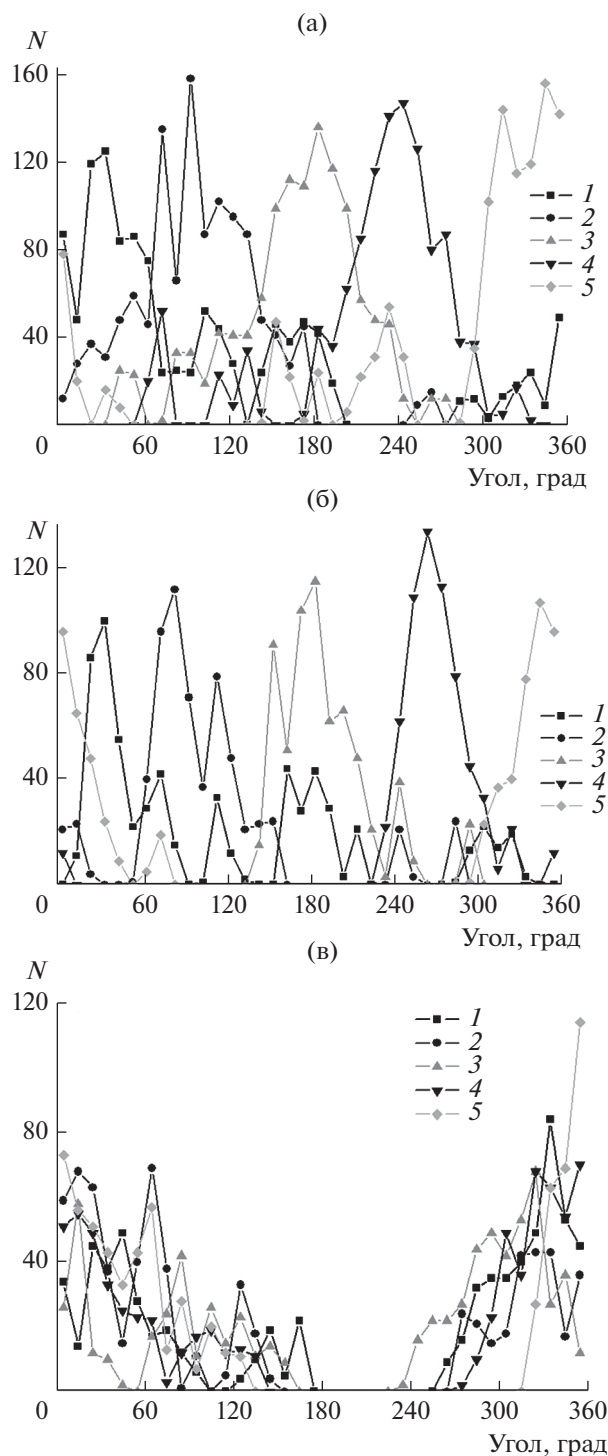


Рис. 3. Средние угловые распределения атомов аминокислотных остатков Asp полипептидов A784R98D98 (а), A880R54D54 (б) и A480R60D60 (в) при углах поворота дипольного момента нанопровода 0° (1), 90° (2), 180° (3), 270° (4) и 360° (5).

но заряженную область, что также схоже со случаем поляризованной металлической наночастицы [9–11].

Средняя толщина макромолекулярного слоя на поверхности поляризованного нанопровода вдоль дипольного момента (рис. 1б, в вертикальном направлении) была больше средней толщины макромолекулярного слоя в ортогональном поперечном направлении (рис. 1б, в горизонтальном направлении) для полипептида A400R100D100 в 1.4 раза, для A480R60D60 – в 1.6 раза, для A784R98D98 – в 1.9 раза, а для A880R54D54 – в 2.4 раза.

Далее полученные конформационные структуры полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности поляризованного золотого нанопровода, были использованы в качестве стартовых для МД-моделирования при вращении дипольного момента нанопровода, значение которого было равно $p_{1,00}$. При МД-моделировании при температуре 900 и 300 К наблюдались изменения конформационной структуры полипептидов A784R98D98 и A880R54D54, при которых полипептид поворачивался вслед за вращающимся дипольным моментом нанопровода. Вместе с тем, при температуре 300 К такие конформационные изменения были выражены менее ярко из-за того, что потенциальные барьеры для звеньев макроцепи преодолеваются труднее, чем при высокой температуре моделирования.

На рис. 1в изображена конформационная структура полипептида A784R98D98 после поворота дипольного момента нанопровода на 270° по часовой стрелке (температура 900 К). При этом дипольный момент нанопровода направлен справа налево. Видно, что аминокислотные остатки Arg, адсорбированные на поверхности, находятся в правой отрицательно заряженной области нанопровода, а адсорбированные звенья Asp – в его левой положительно заряженной области. При этом петли опушки макроцепи располагаются под некоторым углом к направлению дипольного момента нанопровода и немного отстают от заряженных звеньев полипептида, адсорбированных на поверхности, при вращении дипольного момента поперечно поляризованного нанопровода.

На рис. 3 изображены средние угловые распределения атомов аминокислотных остатков Asp полипептидов при углах поворота дипольного момента нанопровода на 0° , 90° , 180° , 270° и 360° от начального направления снизу вверх, соответствующего рис. 1б. По оси абсцисс отложен угол при обходе оси нанопровода по часовой стрелке. Видно, что пик углового распределения атомов звеньев Asp полипептидов A784R98D98 (рис. 3а) и A880R54D54 (рис. 3б) следует за углом поворота дипольного момента нанопровода.

Другая картина при вращении дипольного момента нанопровода наблюдалась для полипептидов A400R100D100 и A480R60D60 с небольшим расстоянием между заряженными звеньями в

макроцепи. При повороте вектора дипольного момента происходило такое смещение заряженных звеньев полипептида, при котором заряженные звенья одного знака, изначально адсорбированные на поверхности нанопровода, удалялись во внешнюю область макромолекулярной опушки, а изначально находящиеся на внешнем крае опушки звенья противоположного знака, наоборот, смещались к той части поверхности нанопровода, зарядовое состояние которой изменилось. В целом это приводило к тому, что полиамфолитный полипептид не поворачивался вслед за вращающимся дипольным моментом нанопровода. Это хорошо видно на рис. 3в, где показаны средние угловые распределения атомов аминокислотных остатков Asp полипептида A480R60D60, полученные при повороте дипольного момента нанопровода: большая часть звеньев Asp осталась в той же области, где они находились изначально.

3.2. МД-моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности золотого нанопровода во вращающемся электрическом поле

При МД-моделировании отрицательно заряженных полипептидов на поверхности поляризованного в поперечном направлении золотого нанопровода по мере увеличения его дипольного момента макромолекулярная цепь все сильнее смещалась в положительно заряженную область нанопровода из стартовой конформации, при которой макромолекула обволакивала нанопровод.

На рис. 4а изображена полученная в результате МД-моделирования конформационная структура полипептида A720D80 на поляризованном нанопроводе с дипольным моментом $p_{1,00}$, а на рис. 4б — на нанопроводе с дипольным моментом $p_{0,25}$.

При значении дипольного момента $p_{1,00}$ отрицательно заряженный полипептид полностью сместился в верхнюю положительно заряженную область поперечно поляризованного нанопровода (рис. 4а), а при значении дипольного момента $p_{0,25}$ такое смещение выражено в меньшей степени (рис. 4б). Это хорошо видно на графиках средних угловых распределений атомов полипептида A720D80 (рис. 5а). На поверхности неполяризованного нанопровода (рис. 5а, кривая 1) наблюдается равномерное распределение атомов полипептида A720D80 вокруг нанопровода. Когда дипольный момент нанопровода был равен $p_{0,125}$ (рис. 5а, кривая 2), небольшая часть звеньев макроцепи сместилась в положительно заряженную область нанопровода. Однако уже при значении дипольного момента $p_{0,25}$ большая часть аминокислотных остатков сместились в положительно заряженную область нанопровода (рис. 5а, кривая 3), а при $p_{0,5}$ и $p_{1,00}$ почти все звенья полипеп-

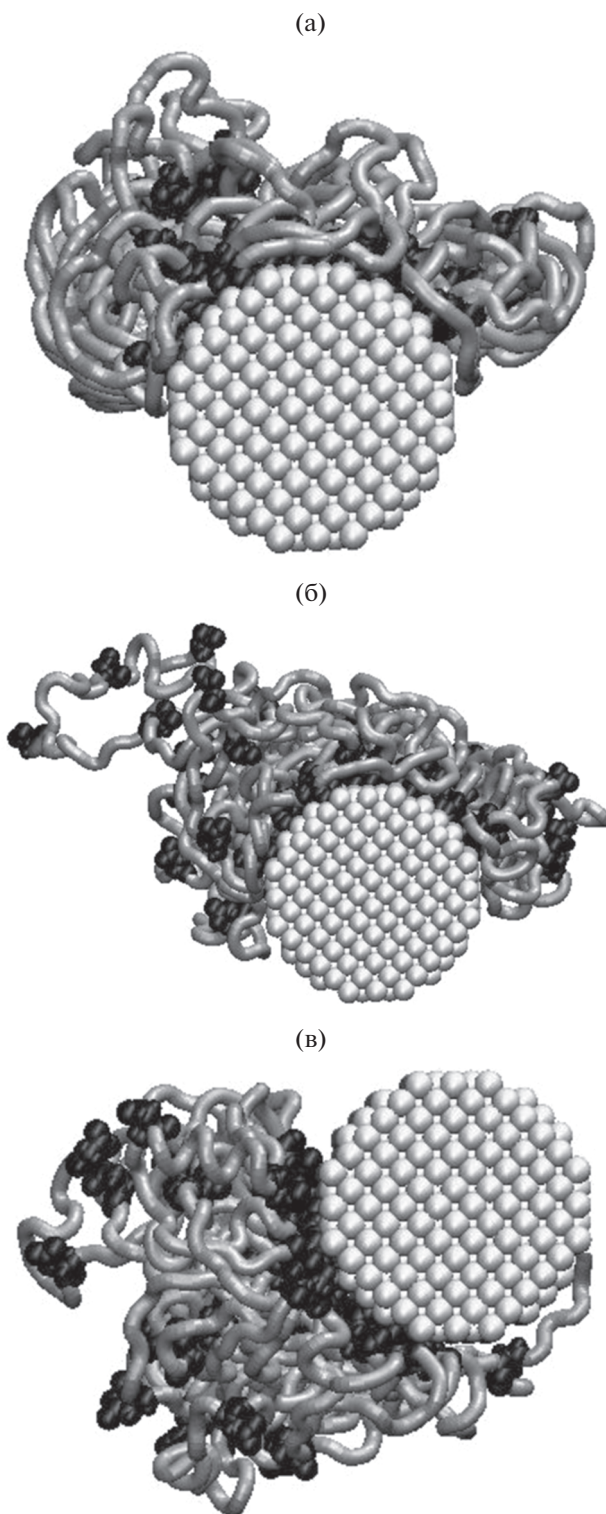


Рис. 4. Результаты МД-моделирования полипептида A720D80 на поверхности поляризованного в вертикальном направлении нанопровода с направленным снизу вверх дипольным моментом $p_{1,00}$ (а) и $p_{0,25}$ (б), а также после поворота дипольного момента $p_{0,25}$ на 270° по часовой стрелке, когда он направлен справа налево (в). Светло-серая трубка — звенья Ala, черным цветом изображены звенья Arg, а серым — Asp.

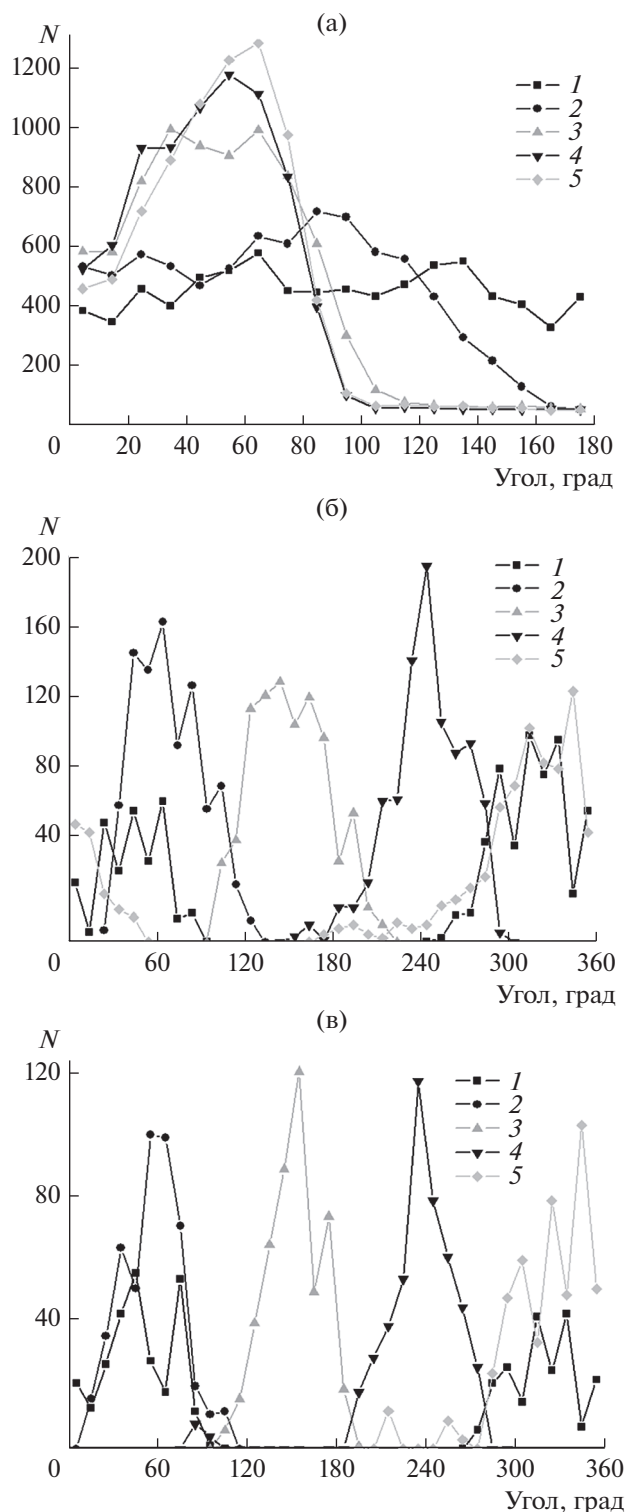


Рис. 5. (а) Средние угловые распределения атомов полипептида A720D80 на золотом нанопроводе, поляризованном с разными дипольными моментами: 1 – 0, 2 – $p_{0.125}$, 3 – $p_{0.25}$, 4 – $p_{0.50}$, 5 – $p_{1.00}$. Средние угловые распределения атомов аминокислотных остатков Asp полипептидов A720D80 (б) и A760D40 (в) при углах поворота дипольного момента нанопровода 0° (1), 90° (2), 180° (3), 270° (4) и 360° (5).

тида находятся в положительно заряженной области (рис. 5а, кривые 4 и 5). Схожие конформационные структуры и средние угловые распределения атомов макроцепи были получены и для полипептидов A760D40 и A640D160.

Полученные конформационные структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности поляризованного золотого нанопровода с дипольным моментом $p_{0.25}$, были использованы в качестве стартовых для МД-моделирования при вращении дипольного момента нанопровода, значение которого также составляло $p_{0.25}$. При этом для всех рассмотренных однородно заряженных полипептидов наблюдалось вращение всей макроцепи вслед за вращающимся дипольным моментом нанопровода.

На рис. 4в изображена конформационная структура полипептида A720D80 после поворота дипольного момента нанопровода на 270° по часовой стрелке (дипольный момент нанопровода направлен справа налево), полученная в результате МД-моделирования при температуре 900 К. Вся макромолекулярная цепь сместилась в левую положительно заряженную при данном направлении дипольного момента область нанопровода, при этом большая часть заряженных остатков Asp находится у поверхности в данной области нанопровода. Тем не менее, видно, что макроцепь не располагается строго по центру положительно заряженной области (в левой части нанопровода), то есть отстает от текущего угла поворота дипольного момента. Такой же эффект наблюдался для полипептидов A760D40 и A640D160 при МД-моделировании при температуре 900 и 300 К. Это хорошо видно на графиках средних угловых распределений атомов аминокислотных остатков Asp полипептидов A720D80 (рис. 5б) и A760D40 (рис. 5в) при разных направлениях дипольного момента нанопровода. Положение пика углового распределения атомов аминокислотных остатков Asp однородно заряженных полипептидов при вращении дипольного момента нанопровода отстает от его текущего значения. Такое запаздывание может быть связано с тем, что плотность зарядов на поверхности нанопровода в полярной области меняется слабо согласно изменению функции косинуса, а потому разности сил электростатического притяжения в полярной области недостаточно для преодоления ван-дер-ваальсова взаимодействия между макроцепью и нанопроводом. При этом для полиамфолитных полипептидов A784R98D98 и A880R54D54 такой эффект запаздывания был выражен слабее либо совсем не наблюдался, что может быть связано с тем, что полиамфолитные полипептиды при вращении обволакивали нанопровод полностью.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на поверхности поляризованного в поперечном направлении относительно оси золотого нанопровода конформационная структура адсорбированных полиамфолитных и однородно заряженных полипептидов существенно изменяется. В случае полиамфолитных полипептидов наблюдается вытягивание макромолекулярной опушки в направлении поляризации. При этом отношение толщины макромолекулярной опушки в направлении поляризации к толщине в ортогональном направлении в поперечном сечении тем больше, чем больше расстояние между разноименно заряженными звеньями в макроцепи. В случае однородно заряженных полипептидов по мере увеличения степени поляризации нанопровода происходит постепенное смещение аминокислотных остатков в заряженную с противоположным знаком по отношению к полипептиду область поперечно оси поляризованного нанопровода.

Во вращающемся вокруг оси металлического нанопровода электрическом поле наблюдается вращение в том же направлении вокруг нанопровода адсорбированных на его поверхности однородно заряженных звеньев полипептидов. Для полиамфолитных полипептидов появление такого эффекта вращения зависит от расстояния между положительно и отрицательно заряженными звеньями в макроцепи. Для того чтобы наблюдалось вращение полиамфолитного полипептида вокруг нанопровода во вращающемся электрическом поле, расстояние между положительно и отрицательно заряженными звеньями в макроцепи должно быть сравнимо с половиной длины окружности нанопровода или быть больше.

Обнаруженные эффекты могут найти применение в различных химических сенсорах и элементах устройств наноэлектроники с регулируемыми под воздействием электрического поля параметрами, в том числе с управляемой анизотропией, например в сенсорах на основе гигантского комбинационного рассеяния. Кроме того, подобные эффекты могут быть использованы при создании различных наноустройств и молекулярных машин, например, таких, как наномоторы и нанопереклюатели.

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. *Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J., Gartia M.R., Schulten K., Liu L.* // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 8847.
2. *Lhenry S., Leroux Y.R., Orain C., Conan F., Cosquer N., Le Poul N., Reinaud O., Le Mest Y., Hapiot P.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 4501.
3. *Ho Y., Shendruk T.N., Slater G.W., Hsiao P.* // Langmuir. 2013. V. 29. P. 2359.
4. *Li D., Ma Y., Duan H., Deng W., Li D.* // Biosens. Bioelectron. 2018. V. 99. P. 389.
5. *Feng J., Xu L., Cui G., Wu X., Ma W., Kuang H., Xu C.* // Biosens. Bioelectron. 2016. V. 81. P. 138.
6. *Zhao X., Dong J., Cao E., Han Q., Gao W., Wang Y., Qi J., Sun M.* // Appl. Mater. Today. 2019. V. 14. P. 166.
7. *Yilmaz M., Senlik E., Biskin E., Yavuz M.S., Tamer U., Demirel G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 5563.
8. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 175.
9. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 177.
10. *Kruchinin N. Yu., Kucherenko M.G.* // Biophysics. 2020. V. 65. P. 186.
11. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 440.
12. *Kruchinin N. Yu., Kucherenko M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. P. 1433.
13. *Ostler D., Kannam S.K., Daivis P.J., Frascoli F., Todd B.D.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 28158.
14. *Ostler D., Kannam S.K., Frascoli F., Daivis P.J., Todd B.D.* // Langmuir. 2019. V. 35. P. 14742.
15. *Fu Z., Liang D., Jiang S., Zhao P., Han K., Xu Z.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 30649.
16. *Kucherenko M.G., Rusinov A.P., Chmereva T.M., Ignat'ev A.A., Kislov D.A., Kruchinin N. Yu.* // Optics and Spectroscopy. 2009. V. 107. № 3. P. 480.
17. *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N. Yu., Chmereva T.M.* // High Energy Chem. 2009. V. 43. P. 592.
18. *Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kale L., Schulten K.* // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1781.
19. *MacKerell A.D., Jr., Bashford D., Bellott M., Dunbrack Jr. R.L., Evanseck J.D., Field M.J., Fischer S., Gao J., Guo H., Ha S., Joseph-McCarthy D., Kuchnir L., Kuczera K., Lau F.T.K., Mattos C., Michnick S., Ngo T., Nguyen D.T., Prodhom B., Reiher W.E. III, Roux B., Schlenkrich M., Smith J.C., Stote R., Straub J., Watanabe M., Wiorkiewicz-Kuczera J., Yin D., Karplus M.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3586.
20. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281.
21. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
22. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
23. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // J. Mol. Graphics. 1996. V. 14. P. 33.
24. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* // Хим. физика и мезоскопия. 2016. Т. 18. С. 225.