

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОРОДНО ЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИПЕПТИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2021 г. Н. Ю. Кручинин*

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

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

Поступила в редакцию 13.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 30.10.2020 г.

Методом молекулярной динамики исследована индуцированная внешним полем перестройка конформационной структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности противоположно заряженной золотой наночастицы, направление поляризации которой изменялось с частотой, соответствующей сверхвысококачастотному электрическому полю. Рассчитаны зависимости средних угловых распределений атомов и радиальных распределений плотности атомов адсорбированного на поверхности наночастицы полиэлектролита. В ходе моделирования наблюдалось формирование кольцеобразной опушки из звеньев полиэлектролита, опоясывающей золотую наночастицу в ее экваториальной области. Плотность опушки адсорбированной полиэлектролитной макромолекулы на поверхности наночастицы зависела как от величины полного заряда наночастицы, так и от доли заряженных звеньев в макромолекуле.

DOI: 10.31857/S0023291221020063

1. ВВЕДЕНИЕ

Конъюгаты золотых наночастиц с макромолекулами полиэлектролитов находят широкое применение в качестве нанозондов в биохимических и биомедицинских исследованиях, а также используются в разнообразных химических сенсорах и в базовых элементах устройств наноэлектроники [1–7]. Одним из способов управления характеристиками таких наносистем является изменение конформационной структуры адсорбированной полимерной цепи под воздействием как статического электрического поля, так и электромагнитного излучения [8, 9].

В работах [10–12] исследовались конформационные изменения в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов, которые были адсорбированы на однородно заряженной поверхности золотой наночастицы и плоской подложки. Также были рассмотрены изменения конформационной структуры полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности в целом нейтральной поляризованной золотой наночастицы [12, 13], в том числе в сверхвысококачастотном электрическом поле [14]. В работе [15] был исследован характер перестройки конформации

адсорбированных полиамфолитов на поверхности поляризованного в поперечном направлении золотого нанопровода при вращении вектора поляризующего электрического поля. Во всех случаях наблюдались значительные электрически индуцированные изменения в конформационной структуре адсорбированного полиамфолитного полипептида, в том числе связанного с молекулами красителей и атомарными золотыми кластерами.

Особый интерес вызывает исследование конформационных изменений однородно заряженных полиэлектролитов на поверхности заряженных с противоположным знаком металлических наночастиц под воздействием сверхвысококачастотного электромагнитного излучения. Конформационная структура адсорбированного полиэлектролита будет изменяться в связи с колебаниями плотности индуцированных данным полем зарядов на поверхности наночастицы, и, очевидно, эта структура будет отличаться от ранее рассмотренного случая в целом нейтральной полиамфолитной макромолекулы [14]. В зависимости от величины полного заряда металлической наночастицы, а также числа заряженных звеньев

на единицу длины однородно заряженной макроцепи будет изменяться сила взаимодействия макромолекулы с наночастицей, а, следовательно, также будет изменяться и плотность опушки адсорбированной полиэлектролитной макромолекулы на поверхности наночастицы.

Такие конъюгаты из металлической плазмонной наночастицы и однородно заряженной макромолекулы полиэлектролита, в которых конформационная структура адсорбированной макроцепи будет изменяться под воздействием сверхвысокочастотного электромагнитного излучения и зависеть от величины полного заряда металлической наночастицы, могут быть использованы в сенсорах с управляемыми электрическим полем параметрами. Например, в таких, как сенсоры на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния или поверхностного плазмонного резонанса, а также при создании нанозондов в биомедицине и в элементах различных устройств нанoeлектроники, например, в чувствительном элементе люминесцентно-оптического измерителя концентрации молекулярного (в том числе — синглетного) кислорода [16, 17].

Поэтому целью данной работы является исследование изменений конформационной структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности золотой наночастицы, заряженной с противоположным знаком по отношению к заряду макроцепи, в сверхвысокочастотном электрическом поле.

2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности золотой наночастицы было произведено с использованием программного комплекса NAMD 2.14 [18].

Были рассмотрены три однородно заряженных полипептида, состоящие из 400 аминокислотных остатков:

1) полипептид A380D20 (суммарный заряд макроцепи $-20e$), состоящий из 380 звеньев Ala (A) 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 — $(A_2DA_2)_{80}$.

Модель золотой наночастицы была получена путем вырезания шара радиусом 1.5 нм из кристалла золота. Для полипептидов было использо-

вано силовое поле CHARMM22 [19]. Нековалентные взаимодействия с золотой наночастицей описывались потенциалом Леннард–Джонса, параметризованным в работе [20]. Потенциал Вандер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии использовался метод “частица–сетка” Эвальда [21] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами длиной 20 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [22].

Предварительно были получены стартовые конформационные структуры всех рассмотренных однородно заряженных полипептидов, которые полностью обволакивали золотую наночастицу. Для этого было произведено МД-моделирование, при котором отрицательно заряженная макромолекула полипептида располагалась в виде неравновесного клубка рядом с положительно заряженной поверхностью золотой наночастицы (поверхностная плотность заряда $+3e/\text{нм}^2$). Впоследствии полученные конформационные структуры для каждого рассмотренного полипептида были использованы в качестве стартовых конфигураций для МД-моделирования на поверхности заряженной золотой наночастицы, поляризованной в сверхвысокочастотном электрическом поле.

Далее было произведено МД-моделирование при постоянных значениях температуры 300 и 600 К (термостат Берендсена) для каждого рассмотренного однородно заряженного полипептида на поверхности противоположно заряженной золотой наночастицы с периодическим изменением во времени полярности наночастицы. Золотая наночастица заряжалась путем присваивания положительных парциальных зарядов [23] атомам, расположенным на поверхности. Были получены следующие значения поверхностной плотности заряда для однородно заряженной поверхности наночастицы (нижний индекс означает парциальный заряд одного атома на поверхности наночастицы): $\sigma_{0.02} = 0.4e/\text{нм}^2$, $\sigma_{0.05} = 1.0e/\text{нм}^2$, $\sigma_{0.15} = 3.0e/\text{нм}^2$, которым соответствовали полные заряды наночастицы: $Q_{0.02} \approx 11e$, $Q_{0.05} \approx 28e$, $Q_{0.15} \approx 85e$. Парциальные заряды на поверхности заряженной золотой наночастицы в дальнейшем суммировались с парциальными зарядами, индуцированными внешним электрическим полем.

Во внешнем электрическом поле на поверхности сферической металлической наночастицы заряды распределяются с поверхностной плотностью, пропорциональной косинусу угла между направлением вектора электрического поля и нормали к поверхности. Поэтому поляризация металлической наночастицы в электромагнит-

ном поле задавалась через изменение величины зарядов атомов на поверхности сферической наночастицы по закону косинуса угла ориентации нормали. В процессе МД-моделирования, плотности индуцированных зарядов периодически изменялись во времени по закону синуса с периодом колебаний $T = 2.4$ нс (частота колебаний 416.7 МГц) в течение 3 периодов колебаний. Пиковое значение индуцированного дипольного момента поляризованной наночастицы составляло $p_{\max}^{np} \approx 5.5$ кД. В этом случае на положительно заряженном полюсе наночастицы атомы приобретали индуцированные электрическим полем парциальные заряды равные $+0.5e$. Каждый период колебания был разбит на 8 равных временных отрезков по 0.3 нс, в течении которых поле не изменялось, а значение дипольного момента наночастицы на выбранном отрезке задавалось путем его усреднения по всей длине отрезка. Дипольный момент наночастицы изменялся в следующей последовательности, начиная со стартовой конформации полипептида, полученной на нейтральной наночастице: $+0.69p_{\max}^{np}$ (среднее значение на участке колебаний от $\pi/8$ до $3\pi/8$), $+0.97p_{\max}^{np}$ (от $3\pi/8$ до $5\pi/8$), $+0.69p_{\max}^{np}$ (от $5\pi/8$ до $7\pi/8$), 0 (от $7\pi/8$ до $9\pi/8$), $-0.69p_{\max}^{np}$ (от $9\pi/8$ до $11\pi/8$), $-0.97p_{\max}^{np}$ (от $11\pi/8$ до $13\pi/8$), $-0.69p_{\max}^{np}$ (от $13\pi/8$ до $15\pi/8$), 0 (от $15\pi/8$ до $17\pi/8$).

В результате сложения парциальных зарядов, индуцированных внешним электрическим полем и однородно распределенных по поверхности наночастицы, в ее экваториальной области образовался положительно заряженный пояс из находящихся на поверхности атомов, не изменяющих знак заряда при периодическом изменении полярности наночастицы, который был тем шире, чем больше полный заряд наночастицы.

По полученным результатам были рассчитаны радиальные зависимости плотности атомов и угловые распределения атомов полипептидов, сформированные по окончании всех временных отрезков МД-моделирования на неполяризованной наночастице и временных отрезков, когда наночастица имеет дипольные моменты $+0.97p_{\max}^{np}$ и $-0.97p_{\max}^{np}$. Зависимости угловых распределений атомов полипептидов были построены с шагом в 10° (отрицательно заряженному полюсу соответствует угол 180° , экваториальной области — угол 90° , а положительно заряженному полюсу — угол 0°). При этом зависимости угловых распределений атомов адсорбированной макроцепи были нормированы на амплитудные значения атомной плотности в экваториальной области, с учетом различий площади поверхности сферических по-

ясов, ограниченных окружностями различного радиуса.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По результатам МД-моделирования с периодическим изменением во времени полярности золотой наночастицы при температуре 300 К звенья однородно заряженной макромолекулы полипептида смещались с полюсов наночастицы в ее экваториальную область. Макромолекулярная опухка опоясывала наночастицу при всех рассмотренных значениях полного заряда наночастицы. На рис. 1а изображена стартовая конформационная структура полипептида A360D40, при которой он полностью обволакивает заряженную наночастицу [24]. На рис. 1б и 1в изображены конформационные структуры полипептида A360D40 по окончании МД-моделирования с периодическим изменением во времени полярности заряженной золотой наночастицы с полным зарядом $Q_{0.02}$ и $Q_{0.15}$ соответственно, а на рис. 2а и 2б изображены конечные конформации полипептида A320D80 при таких же значениях полного заряда золотой наночастицы. На этих рисунках видно, что золотую наночастицу в экваториальной области окружает кольцеобразная опухка полиэлектролитной макроцепи. При этом при небольшом значении полного заряда наночастицы $Q_{0.02}$ (рис. 1б и 2а) опухка макроцепи разрежена по сравнению с опухкой полипептида, полученной в результате МД-моделирования на наночастице с полным зарядом $Q_{0.15}$, когда макромолекулярная цепь плотно обволакивает наночастицу в экваториальной области (рис. 1в и 2б). У полипептида A320D80 из-за большего числа заряженных аминокислотных остатков на единицу длины по сравнению с другими рассмотренными полипептидами наблюдаются значительные выбросы петель макроцепи в раствор при низком полном заряде наночастицы (рис. 2а).

В течение последнего третьего периода изменения дипольного момента золотой наночастицы при МД-моделировании при температуре 300 К конформационная структура полиэлектролита сохраняла подобную кольцеобразную форму, незначительно флуктуируя под воздействием электрического поля в экваториальной области наночастицы. На рис. 3 изображены усредненные угловые распределения атомов полипептидов A380D20 (рис. 3а), A360D40 (рис. 3б) и A320D80 (рис. 3в) в течение последнего периода изменения дипольного момента золотой наночастицы при различных значениях ее заряда. Видно, что в сравнении со стартовым угловым распределением (рис. 3, кривые 4) наблюдаются пики максимумов среднего углового распределения атомов всех рассмотренных полипептидов в экваториальной

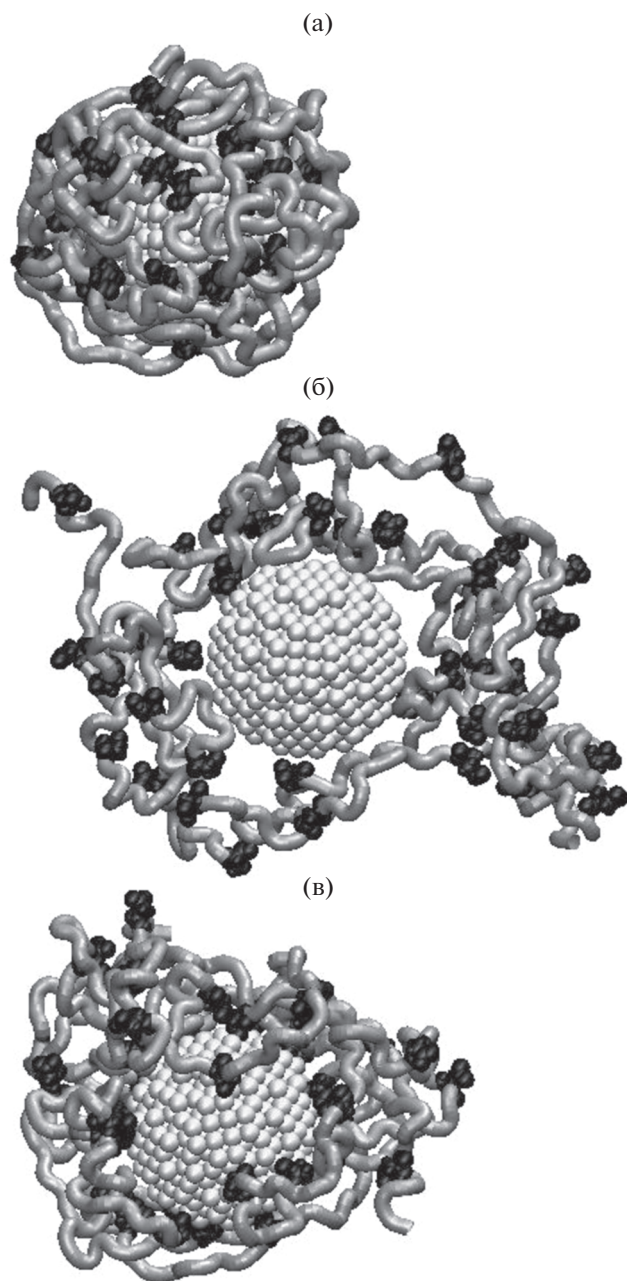


Рис. 1. Конформационные структуры полипептида A360D40 при МД-моделировании (температура 300 К) с периодическим изменением поляризации наночастицы: (а) стартовая конформация, (б) конечная конформация при полном заряде наночастицы $Q_{0,02}$ и (в) при $Q_{0,15}$ (вид со стороны одного из полюсов вдоль изменения дипольного момента наночастицы, серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Asp).

области наночастицы. Для полипептида A360D40 при полном заряде наночастицы $Q_{0,02}$ и $Q_{0,05}$ (рис. 3б, кривые 1 и 2) наблюдаются острые пики максимумов среднего углового распределения

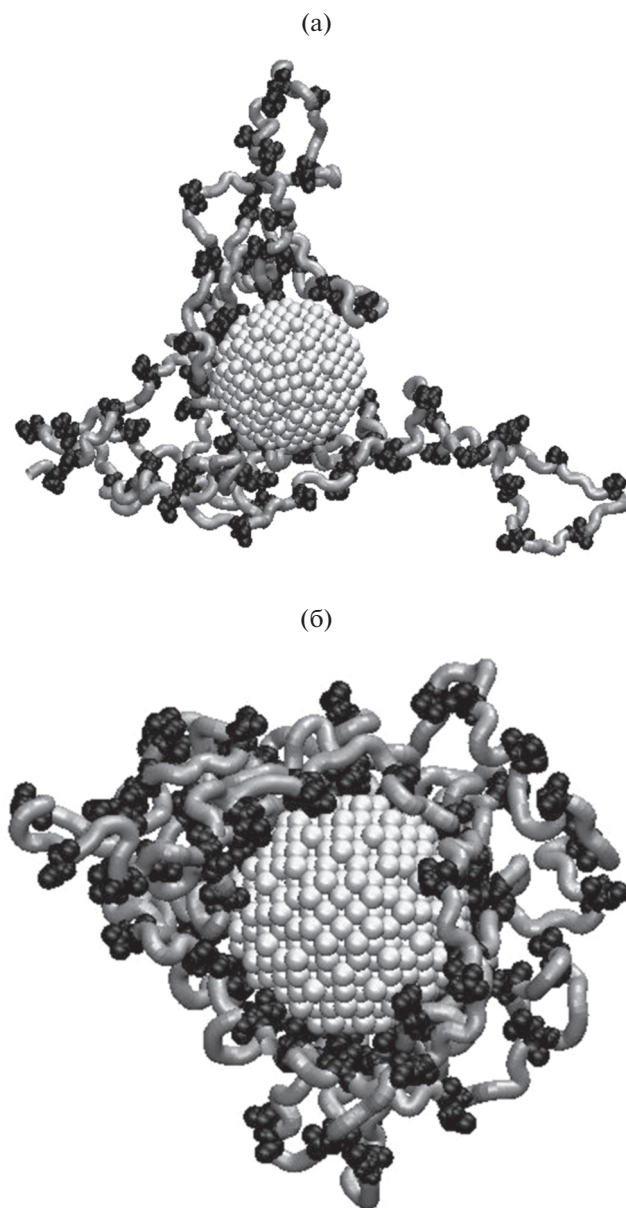


Рис. 2. Конформационные структуры полипептида A320D80 по окончании МД-моделирования с периодическим изменением поляризации наночастицы при температуре 300 К: (а) с полным зарядом наночастицы $Q_{0,02}$ и (б) $Q_{0,15}$ (вид со стороны одного из полюсов вдоль изменения дипольного момента наночастицы, серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Asp).

атомов полипептида в экваториальной области, а при полном заряде наночастицы $Q_{0,15}$ (рис. 3б, кривая 3) этот пик значительно снизился и уширился. Это связано с тем, что при более высоких значениях полного заряда наночастицы все большее количество звеньев полиэлектролита иммобилизуется на поверхности наночастицы из-за более сильного притяжения между заряженными

аминокислотными остатками и противоположно заряженной наночастицей.

Для полипептида A380D20 (рис. 3а) все усредненные угловые распределения атомов были схожи с кривыми 1 и 2 для полипептида A360D40 (рис. 3б), что связано с небольшим количеством заряженных звеньев макроцепи, которые располагаются в положительно заряженной экваториальной области. В то же время для полипептида A320D80 (рис. 3в) все усредненные угловые распределения атомов были схожи с кривой 3 (рис. 3а) для полипептида A360D40, причем пик углового распределения атомов в экваториальной области был всегда хорошо выражен, с последующим убыванием кривой распределения к полюсам. Это связано с большим количеством заряженных звеньев полипептида A320D80, которые не только были иммобилизованы в положительно заряженной экваториальной области наночастицы, но и смещались в сторону полюсов при переполаризации наночастицы.

На рис. 4 изображены усредненные на последнем периоде изменения полярности наночастицы радиальные зависимости плотности атомов полипептидов A380D20 (рис. 4а), A360D40 (рис. 4б) и A320D80 (рис. 4в) на поверхности заряженной наночастицы. На всех рисунках видно, что при увеличении полного заряда наночастицы плотность атомов всех полипептидов у ее поверхности увеличивается. Для полипептида A380D20 (рис. 4а) кривые 2 и 3, соответствующие зарядам наночастицы $Q_{0.05}$ и $Q_{0.15}$, лежат значительно выше, чем при заряде $Q_{0.02}$ (кривая 1). Для полипептидов A360D40 (рис. 4б) и A320D80 (рис. 4в) наиболее сильные изменения происходят при наибольшем рассмотренном полном заряде наночастицы $Q_{0.15}$ (кривая 3), что хорошо видно при анализе их конформационных структур, изображенных на рис. 1 и 2.

На рис. 5 показаны усредненные на последнем периоде МД-моделирования при температуре 300 К радиальные распределения плотности атомов всех полипептидов, сгруппированные на одном рисунке при одинаковом значении полного заряда наночастицы. На рис. 5а видно, что при самом низком значении заряда наночастицы $Q_{0.02}$ радиальные зависимости плотности атомов всех рассмотренных полипептидов имеют схожий вид и примерно одинаковые пиковые значения. По мере увеличения заряда наночастицы пиковые значения плотности атомов полипептидов вблизи поверхности увеличиваются. При заряде наночастицы $Q_{0.05}$ (рис. 5б) наибольший пик плотности атомов имеет полипептид A380D20, а наименьший пик – полипептид A320D80. При заряде наночастицы $Q_{0.15}$ (рис. 5в) наблюдается обратная картина: наибольший пик плотности атомов име-

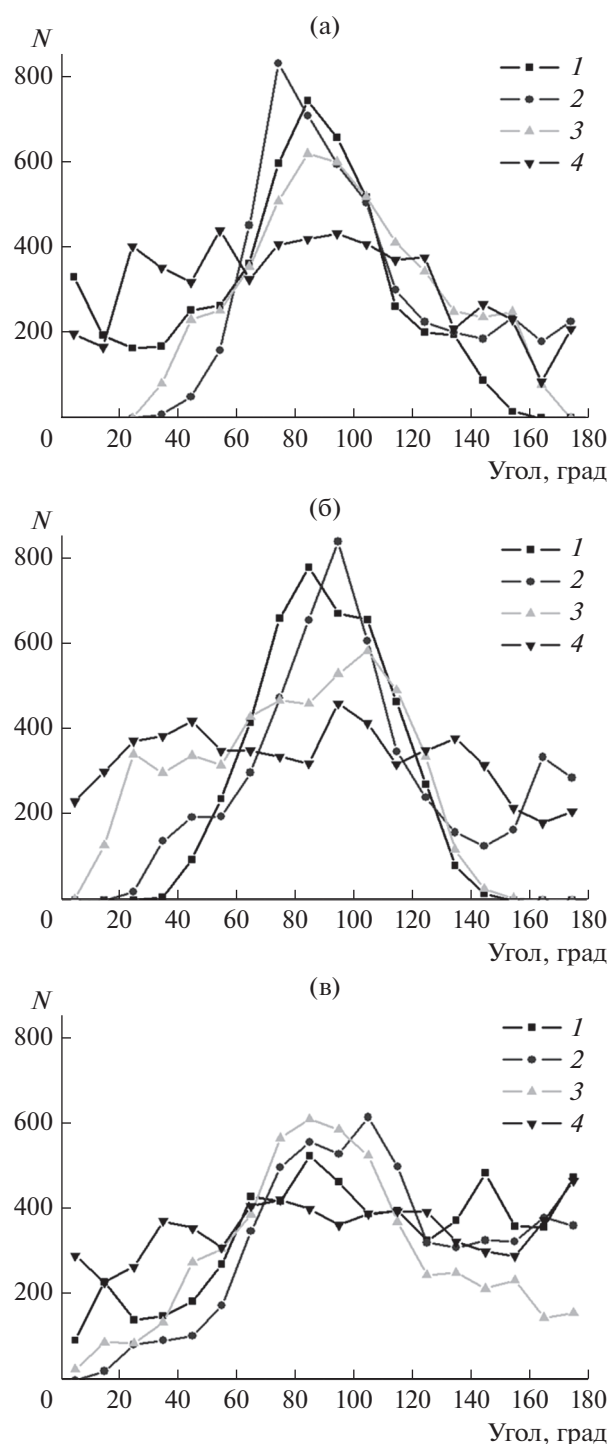


Рис. 3. Усредненные на последнем периоде изменения дипольного момента наночастицы зависимости угловых распределений атомов полипептидов A380D20 (а), A360D40 (б) и A320D80 (в) при МД-моделировании с температурой 300 К (1–3 – кривые, соответствующие различным полным зарядам наночастицы: 1 – $Q_{0.02}$, 2 – $Q_{0.05}$, 3 – $Q_{0.15}$; 4 – стартовое угловое распределение).

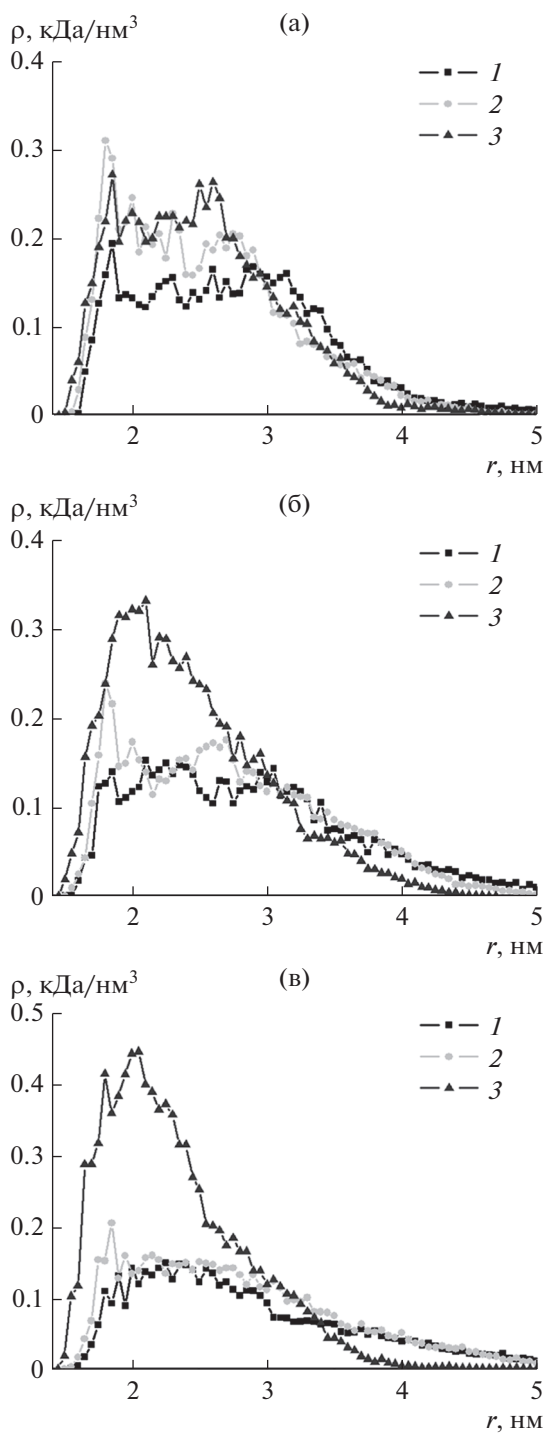


Рис. 4. Усредненные на последнем периоде изменения дипольного момента наночастицы радиальные распределения плотности атомов полипептидов A380D20 (а), A360D40 (б), A320D80 (в) при МД-моделировании с температурой 300 К (цифрами обозначены кривые соответствующие различным полным зарядам наночастицы: 1 – $Q_{0.02}$, 2 – $Q_{0.05}$, 3 – $Q_{0.15}$).

ет полипептид A320D80, а наименьший – полипептид A380D20.

Это связано с тем, что силы притяжения полиэлектролита к противоположно заряженной поверхности наночастицы тем больше, чем больше число заряженных звеньев на единицу длины полиэлектролита. Однако при большем количестве заряженных аминокислотных остатков на единицу длины полиэлектролита между заряженными звеньями возрастают силы отталкивания, которые препятствуют уплотнению опушки макроцепи. Поэтому для однородно заряженного полипептида с малой концентрацией заряженных звеньев A380D20 силы межзвенного отталкивания не являются помехой уплотнению опушки при увеличении полного заряда наночастицы. Однако для полипептида A320D80 с большой концентрацией заряженных звеньев при небольшом увеличении заряда наночастицы $Q_{0.05}$ силы отталкивания между заряженными звеньями значительно препятствуют уплотнению макромолекулярной опушки на поверхности наночастицы. При более высоком значении заряда наночастицы $Q_{0.15}$ силы притяжения полипептида A320D80 к поверхности увеличиваются, преобладая над силами межзвенного отталкивания, и значительно превышают таковые для полипептидов с малой долей заряженных звеньев (рис. 5в).

Также было проведено МД-моделирование с периодическим изменением во времени полярности заряженной золотой наночастицы при температуре 600 К. При малом заряде наночастицы $Q_{0.02}$ наблюдались значительные перемещения звеньев однородно заряженного полипептида между полюсами и выбросы петель макроцепи в раствор, которые в случае полипептидов A360D40 и A320D80 приводили к десорбции большей части звеньев с поверхности.

При значении полного заряда наночастицы $Q_{0.05}$ и температуре 600 К для всех полипептидов наблюдались перемещения звеньев макроцепи из одного полушария наночастицы в другое вслед за изменением направления дипольного момента наночастицы. На рис. 6а показана конформационная структура полипептида A360D40 в момент времени 6.6 нс после МД-моделирования на временном отрезке, когда дипольный момент наночастицы был направлен вниз. В этом случае отрицательно заряженные звенья полипептида сместились в нижнее полушарие, которое в этот момент времени было заряжено положительно, а при этом верхняя часть наночастицы была заряжена отрицательно. На рис. 6в изображены зависимости угловых распределений атомов полипептида A360D40 после МД-моделирования на временном отрезке, когда дипольный момент направлен вверх (кривая 2) и вниз (кривая 4) при значении полного заряда наночастицы $Q_{0.05}$. Вид-

но, что при разных направлениях дипольного момента наночастицы большая часть атомов полипептида находится в положительно заряженном в данный момент времени полушарии. То, что в целом наночастица заряжена положительно, не позволяет звеньям отрицательно заряженного полипептида десорбироваться с поверхности в раствор.

При значении полного заряда золотой наночастицы $Q_{0.15}$ в результате МД-моделирования при температуре 600 К с периодическим изменением во времени ее полярности для всех полипептидов наблюдалось образование макромолекулярного кольца, опоясывающего наночастицу в экваториальной области, схожего с наблюдавшимся в рассмотренных выше случаях при температуре 300 К. На рис. 6б изображена конформационная структура полипептида A360D40 в момент времени 6.6 нс при значении заряда наночастицы $Q_{0.15}$ после МД-моделирования на временном отрезке, когда дипольный момент наночастицы был направлен вниз. Видно, что большая часть звеньев макроцепи опоясывает наночастицу в районе экватора, отсутствуя на полюсах. На рис. 6в изображены зависимости угловых распределений атомов полипептида A360D40 после МД-моделирования на временном отрезке, когда дипольный момент направлен вверх (кривая 3) и вниз (кривая 5) при значении заряда наночастицы $Q_{0.15}$. Видно, что, несмотря на разное направление дипольного момента наночастицы, большая часть звеньев иммобилизована в положительно заряженной экваториальной области наночастицы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, МД-моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности в целом заряженной с противоположным знаком металлической наночастицы с периодическим изменением во времени ее полярности приводит к значительной перестройке конформационной структуры макроцепи, которая зависит как от величины полного заряда наночастицы, так и от доли заряженных звеньев в макромолекуле полиэлектролита, несущей избыточный заряд.

В экваториальной области наночастицы наблюдалось формирование кольцеобразной опушки из звеньев полиэлектролита, опоясывающей наночастицу. Пик радиального распределения плотности атомов адсорбированного однородно заряженного полипептида находился вблизи поверхности и был тем выше, чем больше полный заряд наночастицы. Также плотность опоясывающей наночастицу макромолекулярной опушки зависела от количества заряженных звеньев в полиэлектролите. С одной стороны, чем больше была доля одинаково заряженных звеньев в макро-

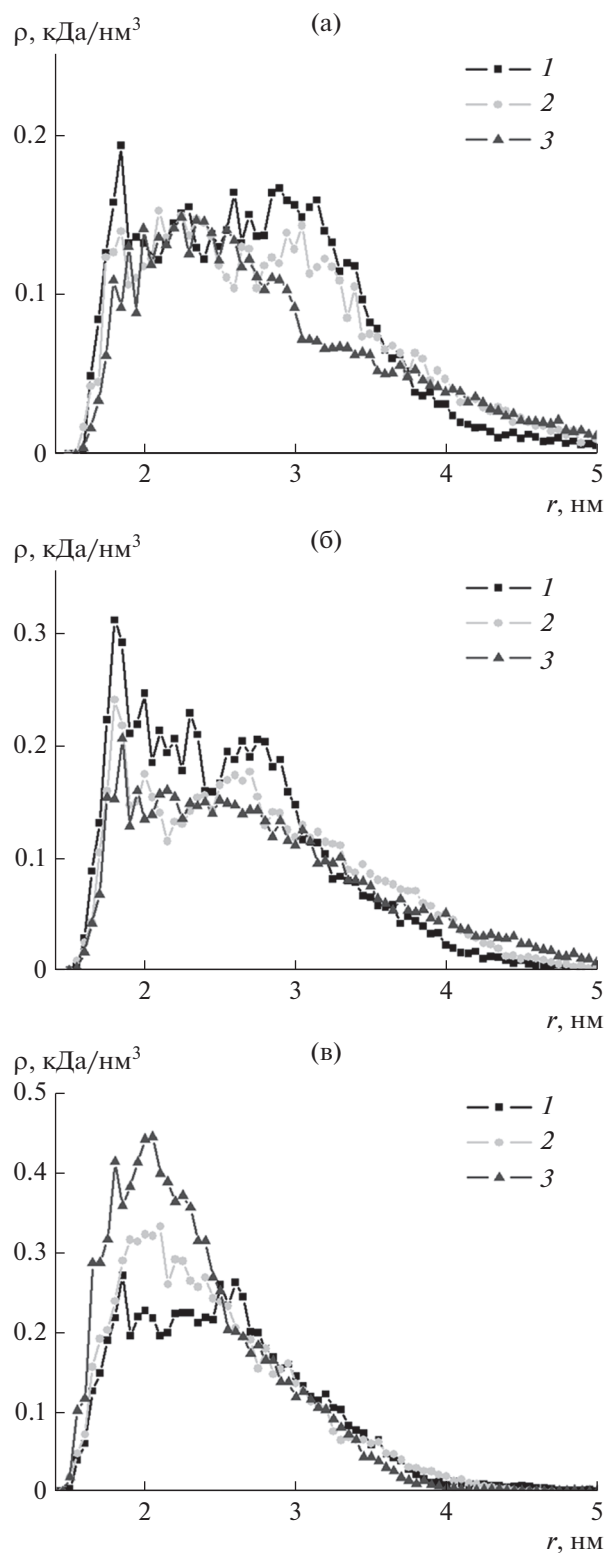


Рис. 5. Усредненные на последнем периоде изменения дипольного момента наночастицы радиальные распределения плотности атомов полипептидов при МД-моделировании (температура 300 К) с различным полным зарядом наночастицы: (а) $Q_{0.02}$, (б) $Q_{0.05}$, (в) $Q_{0.15}$. Цифрами обозначены распределения для разных полипептидов: 1 – A380D20, 2 – A360D40, 3 – A320D80.

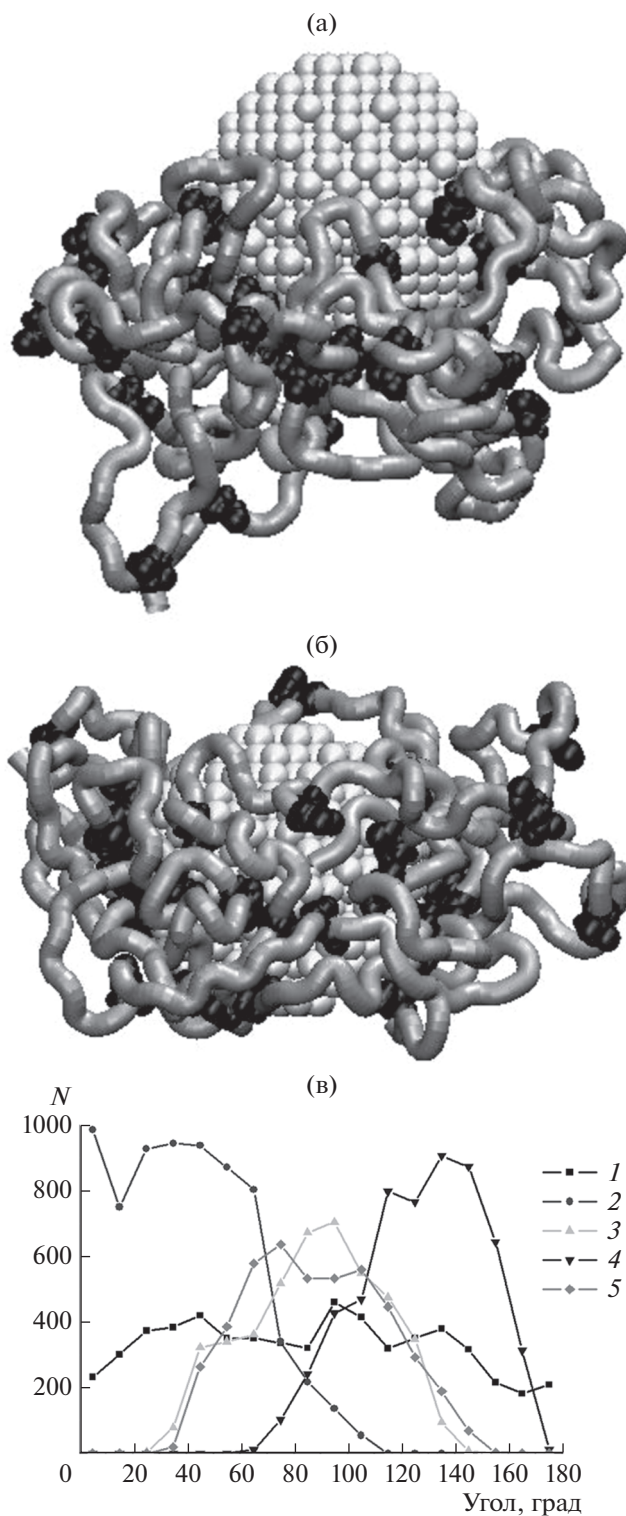


Рис. 6. Конформационные структуры полипептида A360D40 через 6.6 нс (дипольный момент наночастицы направлен вниз) после МД-моделирования с температурой 600 К при полном заряде наночастицы $Q_{0.05}$ (а) и $Q_{0.15}$ (б) (вид сбоку – полюса наночастицы находятся сверху и внизу, посередине – экваториальная область, серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Asp). (в) Зависимости угловых распределений атомов полипептида A360D40 при МД-моделировании с температурой 600 К. Цифрами обозначены: 1 – стартовое распределение, 2 и 3 – в момент времени 5.4 нс (дипольный момент наночастицы направлен вверх) при заряде наночастицы $Q_{0.05}$ и $Q_{0.15}$ соответственно, 4 и 5 – в момент времени 6.6 нс при $Q_{0.05}$ и $Q_{0.15}$ соответственно.

молекуле, тем больше были силы отталкивания между ними, что препятствовало уплотнению макромолекулярной опушки на поверхности наночастицы при увеличении ее полного заряда. С другой стороны, чем больше было количество заряженных звеньев в макроцепи, тем больше были силы притяжения к противоположно заряженной наночастице, что приводило к увеличению плотности атомов макромолекулы. Соотношение данных сил определяло результирующую плотность полиэлектролитной опушки на поверхности наночастицы.

В результате МД-моделирования при более высокой температуре однородно заряженных полипептидов на поверхности противоположно заряженной металлической наночастицы с периодическим изменением во времени ее полярности при низких значениях полного заряда наночастицы наблюдались перемещения звеньев полиэлектролита из одного полушария наночастицы в другое вслед за изменением направления ее дипольного момента. Такие колебания приводили к десорбции большей части звеньев сильно заряженных полиэлектролитов при самых низких значениях полного заряда наночастицы. При больших значениях полного заряда наблюдались лишь слабые смещения звеньев макроцепи в экваториальной области такие же, как и при низкой температуре МД-моделирования. При этом, как и при низкой температуре, образовывалась полиэлектролитная опушка, опоясывающая экваториальную область наночастицы.

Такие изменения конформационной структуры однородно заряженных полиэлектролитов на поверхности золотой наночастицы будут оказывать существенное влияние на фотохимические процессы, протекающие с участием адсорбированной макроцепи. Это может быть использовано в различных химических сенсорах, при создании нанозондов и в элементах устройств нанoeлектроники с управляемыми под воздействием электромагнитного излучения параметрами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fuller M.A., Köper I. // *Polymers*. 2018. V. 10(1336).
2. Fuller M.A., Köper I. // *Nano Convergence*. 2019. V. 6(11).

3. Zhang P., Chiu Y., Tostanoski L.H., Jewell C.M. // *ACS Nano*. 2015. V. 9(6). P. 6465.
4. Zhang H., Nayak S., Wang W., Mallapragada S., Vaknin D. // *Langmuir*. 2017. V. 33(43). P. 12227.
5. Panicker S., Ahmady I.M., Almeheidi A.M., Workie B., Sahle-Demessie E., Han C., Chehimi M.M., Mohamed A.A. // *Appl Organometallic Chem*. 2019. e4803.
6. Qiu T.A., Torelli M.D., Vartanian A.M., Rackstraw N.B., Buchman J.T., Jacob L.M., Murphy C.J., Hamers R.J., Haynes C.L. // *Anal. Chem*. 2017. V. 89. P. 1823.
7. Marsich L., Bonifacio A., Mandal S., Krol S., Beleites C., Sergio V. // *Langmuir*. 2012. V. 28(37). P. 13166.
8. Cantini E., Wang X., Koelsch P., Preece J.A., Ma J., Mendes P.M. // *Acc. Chem. Res*. 2016. V. 49(6). P. 1223.
9. Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J., Gartia M.R., Schulten K., Liu L. // *ACS Nano*. 2012. V. 6. P. 8847.
10. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 175.
11. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020. V. 94. P. 1433.
12. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Biophysics*. 2020. V. 65. P. 186.
13. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. С. 177.
14. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. С. 440.
15. Кручинин, Н.Ю., Кучеренко М.Г. // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. С. 57.
16. Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Чмерева Т.М., Игнатьев А.А., Кислов Д.А., Кручинин Н.Ю. // *Оптика и спектроскопия*. 2009. Т. 107. С. 505.
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., Bashford D., Bellott M., Dunbrack 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 III W.E., 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. Shankla M., Aksimentiev A. // *Nat. Commun*. 2014. V. 5. P. 5171.
24. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // *J. Mol. Graphics*. 1996. V. 14. P. 33.