

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕСТРОЕК МАКРОМОЛЕКУЛЫ, АДсорБИРОВАННОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ, ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2023 г. М. Г. Кучеренко¹, П. П. Неясов^{1*}, Н. Ю. Кручинин¹

¹Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

*E-mail: nejapetr@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.03.2022;

после доработки 14.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

Исследованы свойства специально созданной аналитической модели конформационных перестроек гауссовой макромолекулярной цепи, адсорбированной на поверхности металлической наночастицы во внешнем электрическом поле. Представлены результаты расчетов на основе этой модели структуры цепей полиэлектролитов, а также молекулярно-динамического моделирования конформаций полипептидов вблизи золотой наночастицы. Установлено, что увеличение напряженности внешнего электрического поля приводит к смещению звеньев макромолекулярной опушки на один из полюсов поляризованной наночастицы.

Ключевые слова: поляризованная наночастица, полиэлектролит, конформационные изменения, гауссова модель, макромолекулярная цепь, молекулярная динамика.

DOI: 10.31857/S0207401X23050059, EDN: GDFCWH

ВВЕДЕНИЕ

Исследования конформационной структуры макромолекулярных цепей полиэлектролитов, адсорбированных на поверхностях металлических наночастиц, вызывают большой интерес в связи с использованием плазмонных свойств таких частиц при создании и оптимизации характеристик разнообразных химических сенсоров, наноразмерных зондов и высоколокальных концентраторов электромагнитных полей [1–9]. В ряде случаев для управления параметрами таких систем используются индуцированные изменения конформационной структуры адсорбированных полимерных цепей, возникающие в результате действия внешнего электрического поля [10, 11]. Это обусловлено наличием у макромолекул заряженных звеньев, которые взаимодействуют с результирующим полем, включающим в себя вклад поля поляризованной наночастицы.

В работах [12–14] исследовались электрически индуцированные конформационные изменения в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на однородно заряженной поверхности золотой наночастицы и поверхности плоской подложки. При этом наблюдались значительные изменения конформационной структуры адсорбированного полиамфолита. Кроме того, бы-

ли рассмотрены изменения конформационной структуры полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности нейтральной поляризованной золотой наночастицы [14, 15], в том числе поляризованной в электрическом поле сверхвысокой частоты [16].

В то же время интерес вызывает исследование изменений в конформационной структуре однородно заряженного полиэлектролита, адсорбированного на поверхности металлической наночастицы, поляризованной в статическом или низкочастотном электрическом поле. В случае адсорбции на поверхности поляризованной наночастицы макромолекулы полиэлектролита, которая содержит заряженные звенья одного знака, однородно распределенные по макроцепи, изменения ее конформационной структуры будут значительно отличаться от случая адсорбции на поверхности электронейтральной полиамфолитной макромолекулы.

Гибридные наноразмерные системы из однородно заряженных макроцепей, адсорбированных на поверхности поляризованной металлической наночастицы могут быть использованы в сенсорных элементах люминесцентно-оптического измерителя концентрации молекулярного кислорода, включая и его активированную, син-

глетную форму [17, 18]. В этой связи целью данной работы является исследование на основе модели гауссовой цепи индуцированных электрическим полем изменений конформационной структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности проводящей поляризованной наночастицы. Результаты расчетов сравниваются с данными молекулярно-динамического (МД) моделирования (NAMD 2.13 [19]), проведенного для однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности поляризованной золотой наночастицы радиусом 1.5 нм.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Модель адсорбированной на поляризованной наночастице гауссовой макроцепи

Ранее в работах [20–22] было показано, что ван-дер-ваальсов адсорбционный потенциал поверхности наночастиц может быть эффективно представлен комбинацией модельных потенциалов “твердая стенка – дельта-функциональная яма”: $V_1(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0)$, где R – радиус наночастицы. В низкочастотном поле $E(r)$ наночастица поляризуется, и тогда к адсорбционному потенциалу $V_1(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0)$ добавляются потенциал внешнего поля и потенциал поляризованной глобулы: $V_2(r, \theta) = -eE_0r \cos \theta + V_p(r, \theta)$. В итоге получаем

$$\begin{aligned} V(r) &= V_1(r) + V_2(r, \theta) = \\ &= V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0) - eE_0r \cos \theta + V_p(r, \theta), \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} V_p(r, \theta) &= eE_0 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} R^3 \frac{\cos \theta}{r^2} = \\ &= eE_0 r \alpha'(\omega) \left(\frac{R}{r}\right)^3 P_1(\cos \theta), \end{aligned} \quad (2)$$

$\alpha'(\omega)$ – удельная дипольная поляризуемость шара, $P_1(\cos \theta)$ – полином Лежандра первой степени. Диэлектрические проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ и ε_2 в поляризационном потенциале (2) характеризуют металл частицы и окружающую среду соответственно.

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

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

Равновесные конфигурации адсорбированной макроцепи в модели идеальных гауссовых цепей, не учитывающей объемные взаимодействия звеньев, задаются конформационной функцией $\psi(\mathbf{r})$, опре-

деляющей плотность мономеров $n(\mathbf{r}) = \psi^2(\mathbf{r})$ и являющейся решением дифференциального уравнения, изоморфного уравнению Шредингера типа [23]:

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

где a – размер звена цепи, kT – тепловая энергия. При построении решения уравнения (4) в случае слабого поля E учет потенциала (2) может быть проведен в рамках теории возмущений [13]. Решение (4) может быть представлено в виде $\psi_l(r) = F_l(r)P_l(\cos \theta)$, где $P_l(\cos \theta)$ – полином Лежандра порядка l .

В случае сферически-симметричного потенциала $V(r) = V_1(r)$ без поляризующего поля (3) радиальные функции $F_l(r)$ определены в [13]:

$$\begin{aligned} F_l^I(r) &= A_l \left[\frac{I_{l+1/2}(q_l r)}{r^{1/2}} - \frac{I_{l+1/2}(q_l R)}{K_{l+1/2}(q_l R)} \frac{K_{l+1/2}(q_l r)}{r^{1/2}} \right], \\ &\quad R < r < r_0, \\ F_l^{II}(r) &= A_l \left[\frac{I_{l+1/2}(q_l r_0)}{K_{l+1/2}(q_l r_0)} - \frac{I_{l+1/2}(q_l R)}{K_{l+1/2}(q_l R)} \right] \frac{K_{l+1/2}(q_l r)}{r^{1/2}}, \\ &\quad r_0 < r < \infty, \end{aligned} \quad (5)$$

где $I_{l+1/2}(q_l r)$ и $K_{l+1/2}(q_l r)$ – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода с полуцелым индексом и собственными значениями $q_l^2 = -6\varepsilon_l / a^2 kT$. Общее трансцендентное уравнение для собственных значений q_l ,

$$\begin{aligned} \frac{a^2 kT}{6\alpha r_0} &= I_{l+1/2}(q_l r_0) K_{l+1/2}(q_l r_0) - \\ &- K_{l+1/2}^2(q_l r_0) \frac{I_{l+1/2}(q_l R)}{K_{l+1/2}(q_l R)}, \end{aligned} \quad (6)$$

позволяет определить q_l для каждого l , а вместе с ним и единственный дискретный уровень спектра ε_l .

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 ε_0 при учете возмущения $V_2(r, \theta) = -eE_0r \cos \theta + V_p(r, \theta)$ равны нулю для состояний $\psi_I^{(l=0)}(r)$, $\psi_{II}^{(l=0)}(r)$. Уточнение базисных состояний $\psi_I^{(l=0)}(r)$, $\psi_{II}^{(l=0)}(r)$ проведено на основе теории возмущений Релея–Шредингера. Поскольку угловая зависимость оператора возмущения сводится к полиному Лежандра $P_1(\cos \theta)$: $V_2(r, \theta) \sim \cos \theta$, вклад в поправки базисного состояния $\psi_{I,II}^{(l=0)}(r)$ бу-

дуг вносить только функции $\psi_1^{(l=1)}(r, \theta)$ и $\psi_{11}^{(l=1)}(r, \theta)$ с $l = 1$.

Выражения для радиально-углового распределения плотности звеньев адсорбированной макроцепи могут быть записаны в виде

$$n_l(r, \theta) = n_l^{(l=0)}(r) + n_l^{(1)}(r) \cos \theta + n_l^{(2)}(r) \cos^2 \theta, \quad (7)$$

$$R < r < r_0,$$

$$n_{11}(r, \theta) = n_{11}^{(l=0)}(r) + n_{11}^{(1)}(r) \cos \theta + n_{11}^{(2)}(r) \cos^2 \theta, \quad (8)$$

$$r_0 < r < \infty,$$

где

$$n_{l,11}^{(1)}(r) = 2 \frac{\langle \psi_{1,11}^{(l=0)} | V_2 | \psi_{1,11}^{(l=1)} \rangle}{\epsilon_1^{(0)} - \epsilon_0^{(0)}} F_0^{1,11}(r) F_1^{1,11}(r), \quad (9)$$

$$n_{l,11}^{(2)}(r) = \frac{|\langle \psi_{1,11}^{(l=0)} | V_2 | \psi_{1,11}^{(l=1)} \rangle|^2}{|\epsilon_1^{(0)} - \epsilon_0^{(0)}|^2} |F_1^{1,11}(r)|^2.$$

Собственные значения ϵ_l находим из уравнения $\epsilon_l = -q_l^2 a^2 k T / 6$, а коэффициенты $\langle \psi_{1,11}^{(l=0)} | V_2 | \psi_{1,11}^{(l=1)} \rangle$ представляют собой следующие интегралы:

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{1,11}^{(l=0)} | V_2 | \psi_{1,11}^{(l=1)} \rangle = \\ & = \begin{cases} \int_R^{r_0} F_0^I(r) V_2(r) F_1^I(r) r^2 dr, & \text{I: } R < r < r_0, \\ \int_{r_0}^{\infty} F_0^{II}(r) V_2(r) F_1^{II}(r) r^2 dr, & \text{II: } r_0 < r < \infty, \end{cases} \quad (10) \end{aligned}$$

где радиальные функции $F_{l=0,1}^{1,11}(r)$ определены выражениями (5).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты на основе конформационной модели адсорбированной гауссовой цепи

Результатами расчетов, основанных на зависимости $n(\mathbf{r}) = \psi^2(\mathbf{r})$ и формулах (1)–(10), стали графики радиально-углового распределения плотности звеньев $n(r, \theta)$ макроцепи, адсорбированной на поверхности металлической наночастицы во внешнем электрическом поле E_0 . Для всех приведенных расчетов значение диэлектрической проницаемости ϵ_2 раствора полипептида принималось равным четырем. Зависимости конформационной структуры макромолекулы от диэлектрической проницаемости металла, ϵ_1 , и растворителя ϵ_2 , в результатах расчетов не проявились. Коэффициенты $A_0 = A_1$ в формулах (5) принимались равными друг другу и нормировались на единицу. Все кривые и графики распределения плотности $n(r, \theta)$ звеньев представлены нор-

мированными на величину локального максимума плотности, n_{max} , значениями: $n_{max}(r, \theta)/n_{max}$.

Согласно теоретической модели увеличение эффективного отрицательного заряда звена e полипептида приводит к смещению молекулярной опушки на положительно заряженный полюс наночастицы (по направлению вектора напряженности внешнего поля E_0), что хорошо заметно на рис. 1. При достаточно слабом внешнем поле $E_0 < 10^4$ В/см смещение плотности звеньев незначительно и опушка покрывает всю поверхность наночастицы (рис. 1а), угловая зависимость в распределении концентрации звеньев $n(r, \theta)$ при этом не отчетливо выражена (рис. 1з).

Интересные особенности распределения плотности звеньев наблюдались при изменении размера наночастицы. Так, уменьшение радиуса R наночастицы до $R = 1.45$ и 1.4 нм приводило к такому распределению плотности звеньев опушки, что она оказывалась смещенной на оба полюса наночастицы. Данный факт можно объяснить уменьшением влияния возмущающего электрического поля поляризованной наночастицы (определяющего потенциальную энергию (2)), что приводит к смещению опушки также и по направлению вектора напряженности внешнего электрического поля E_0 к положительно заряженному полюсу. Уменьшение $R < 1.4$ нм приводит к симметричному распределению опушки на полюсах. Особенно отчетливо это заметно на радиально-угловых зависимостях плотности. Плоскостью симметрии при этом выступает экваториальное кольцо ($\theta = \pm 90^\circ$).

Были исследованы вариации конформационного отклика макроцепной опушки при изменении радиуса r_0 адсорбционной ямы. При $r_0 = 1.8$ нм опушка незначительно смещается к одному из полюсов, но уже при небольшом увеличении “сорбционного” радиуса — до $5 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-2} нм смещение опушки оказывается более значительным. В отличие от расчетов, выполненных с изменением радиуса наночастицы R , в данном случае не проявляет себя уменьшившийся фактор индуцированного электрического поля поляризации. Объяснение же наблюдаемого увеличения смещения опушки к полюсу может быть дано с позиции перераспределения плотности звеньев между областями, отделяемыми друг от друга потенциальной ямой: изменения r_0 , даже в небольших пределах, приводит к заметному увеличению степени конформационных изменений макромолекулы. При больших значениях r_0 поведение системы становится похожим на случай с изменением радиуса наночастицы в сторону его увеличения.

На рис. 2 показаны трехмерные распределения плотности звеньев макроцепи, $n(x, y, z)$, при изменении параметра глубины потенциальной ямы, α . Увеличение параметра α приводит к пере-

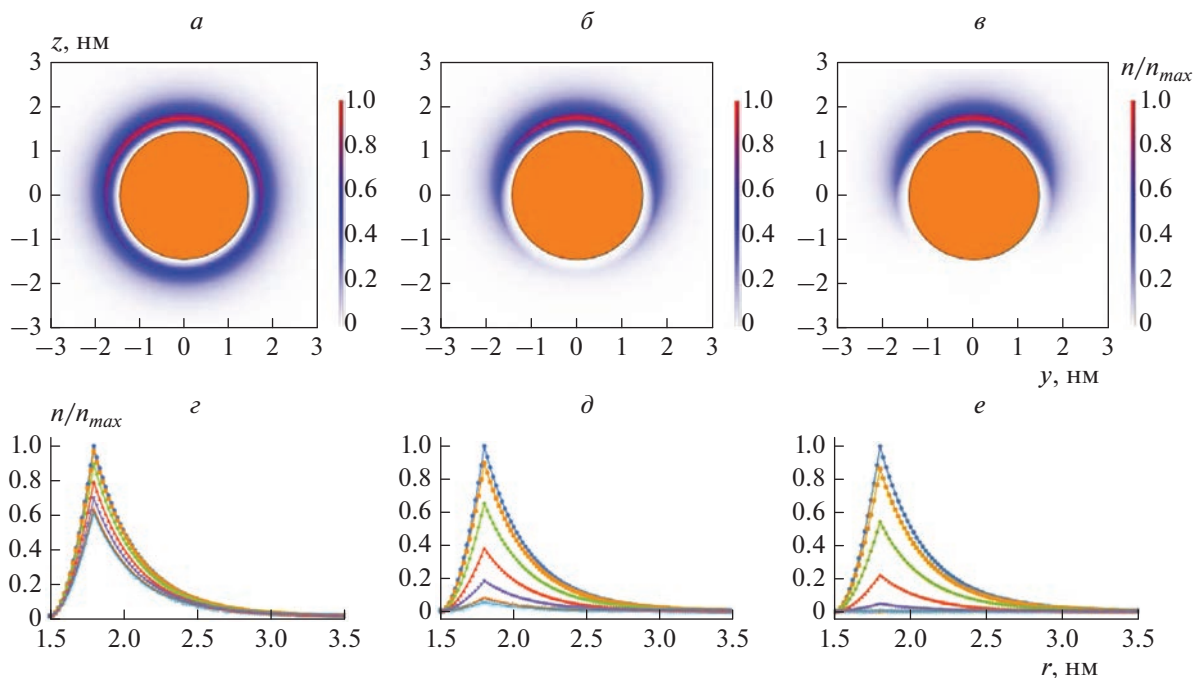


Рис. 1. Диаметральные сечения пространственных распределений плотности $n(y, z)$ звеньев полиэлектролита при различном эффективном заряде звена e : $-0.1 |e|$ (*a*), $-0.5 |e|$ (*b*), $-0.9 |e|$ (*v*); *z-e* — соответствующие им радиально-угловые распределения $n(r, \theta)$ для углов θ от 0° до 180° с шагом в 30° (кривые сверху вниз). Значения других параметров: $R = 1.5$ нм, $r_0 = 1.8$ нм, $\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$ эВ · нм, $T = 300$ К, $E_0 = 10^5$ В/см, $a = 0.5$ нм.

распределению плотности звеньев в окрестности полюса наночастицы как в области слоя между поверхностью наночастицы и сферой минимума потенциальной ямы (рис. 2*a–v*), так и во внешней области за потенциальной ямой (рис. 2*z–e*).

Увеличение температуры T от 270 до 320 К приводит от осевого к сферически-симметричному распределению молекулярной опушки (рис. 3). При достаточно низкой температуре, равной 270 К, из рис. 3*a, z* можно видеть, что звенья концентрируются около обоих полюсов наночастицы, что может быть объяснено низкой ($\sim kT$) кинетической энергией макроцепи, недостаточной для преодоления потенциального барьера, разделяющего созданные полем минимумы энергии на полюсах. При $T = 300$ К опушечный слой смещается в основном к отрицательно заряженному полюсу (рис. 3*b, d*), что может быть проявлением линейной связи между звеньями. При $T = 320$ К наблюдается однородное по поверхности наночастицы распределение плотности звеньев $n(r, \theta)$; см. рис. 3*в, e*. Однородное распределение достигается в случае, когда кинетическая энергия kT макроцепи превышает потенциальный барьер в области экватора и происходит относительно свободное перемещение звеньев с образованием конформаций макроцепи, отвечающих сферически-симметричному распределению плотности.

Полученные на основе расчетов пространственные распределения плотности $n(x, y, z)$ звеньев полиэлектролита при различной напряженности внешнего электрического поля E_0 : от 10^4 до 10^5 В/см, и соответствующие им радиально-угловые распределения $n(r, \theta)$ в диапазоне углов от 0° до 180° продемонстрировали изменения формы, соответствующие сечениям и аналогичные распределениям рис. 1. Это находит простое объяснение, поскольку эффективный заряд звена цепи и амплитуда напряженности внешнего поля входят в выражения для потенциала $V_2(r, \theta)$ в виде произведения (см. (2)), поэтому варьированию при исследовании следует подвергать величину силы eE_0 . Опушечный слой распределен почти однородно вокруг наночастицы, что объясняется достаточно слабым внешним полем $E_0 = 10^4$ В/см для $e = 0.5e$. При увеличении напряженности внешнего поля смещение плотности звеньев к полюсу становится все более значительным.

На рис. 4 показаны сечения $n(y, z)$ пространственной плотности и радиально-угловые распределения плотности звеньев полиэлектролита при различной длине a звена. При $a < 0.52$ нм молекулярная опушка смещена к полюсу наночастицы (рис. 4*a, б*). Распределение по поверхности частицы, близкое к однородному, наблюдается при значении длины звена, равном 0.54 нм. Так как исследуемая теоретическая модель не учиты-

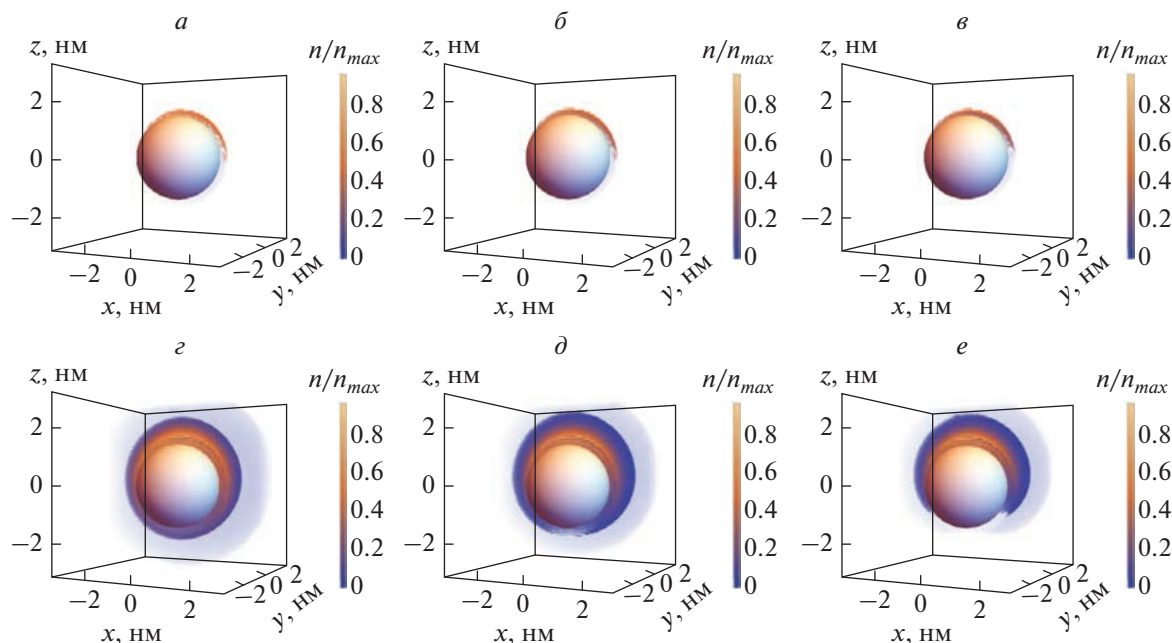


Рис. 2. Пространственные распределения плотности $n(x, y, z)$ звеньев полиэлектролита в слое между поверхностью наночастицы и минимумом адсорбционной ямы (а–в) при различных значениях параметра глубины ямы α : $4.9 \cdot 10^{-3}$ (а), $5 \cdot 10^{-3}$ (б), $5.1 \cdot 10^{-3}$ эВ $\cdot$ нм (в); г–е — распределения $n(x, y, z)$ во внешней, сопряженной области пространства при $r > r_0$. Значения других параметров: $e = -0.5 |e|$, $R = 1.5$ нм, $r_0 = 1.8$ нм, $T = 300$ К, $E_0 = 10^5$ В/см, $a = 0.5$ нм.

вает геометрических особенностей пространственного строения звеньев макромолекулы, мы получаем монотонное уменьшение степени анизотропии плотности опушки с увеличением длины звеньев.

Выбранный для аналитической модели базовый, т.е. без учета возмущения, сферически-симметричный потенциал является комбинацией потенциала твердой стенки с предельно короткодействующим (точечным) потенциалом на основе дельта-функции Дирака. Если проводить аналогию с уравнением Шредингера, в потенциальной яме дельта-функционального типа существует только один дискретный энергетический уровень, и именно его наличие в спектре приводит к адсорбции звеньев цепи вблизи твердой поверхности отталкивающей стенки адсорбента. Лишь отдельные звенья идеальной (т.е. без объемных взаимодействий) макроцепи притягиваются к поверхности полем с таким потенциалом. Число таких “прилипших” звеньев относительно невелико. Но именно их локализация на поверхности адсорбента вместе с линейной памятью первичной структуры макроцепи обуславливает формирование конформаций приповерхностного слоя цепи, называемого опушкой. При этом выбор типа короткодействующего потенциала непринципиален, и использование в этом качестве дельта-функции Дирака обусловлено соображениями математического удобства.

Это обстоятельство имеет статус блестящего открытия, которое было сделано Гроссбергом и Хохловым и изложено ими в монографии [23]. Для подтверждения этого вывода о нечувствительности решения уравнения Гроссберга–Хохлова к выбору вида потенциала с коротким радиусом действия мы, в свою очередь, в нашей работе [20] показали, что использование хорошо известного потенциала Морзе вместо модифицированного потенциала на основе дельта-функции Дирака практически не изменяет вида радиального распределения звеньев макроцепи, адсорбированной на поверхностях сферических или цилиндрических наночастиц. К такому же результату мы приходим и при использовании ван-дер-ваальсова потенциала 6–12 Леннарда–Джонса. Таким образом, простой модельный потенциал на основе комбинации потенциалов твердой стенки и дельта-функции Дирака, предложенный Гроссбергом и Хохловым [23], позволяет качественно верно, не обращаясь к трудоемким расчетам, провести оценку конформаций идеальной гауссовой макроцепи на поверхности со слабой, ван-дер-ваальсовой адсорбцией.

Учет поляризации наночастицы во внешнем электрическом поле, выполненный в нашей работе, позволяет проследить за трансформацией макроцепной опушки в поле достаточно малой величины напряженности, когда его действие на полимерную цепь, напрямую, а также опосредо-

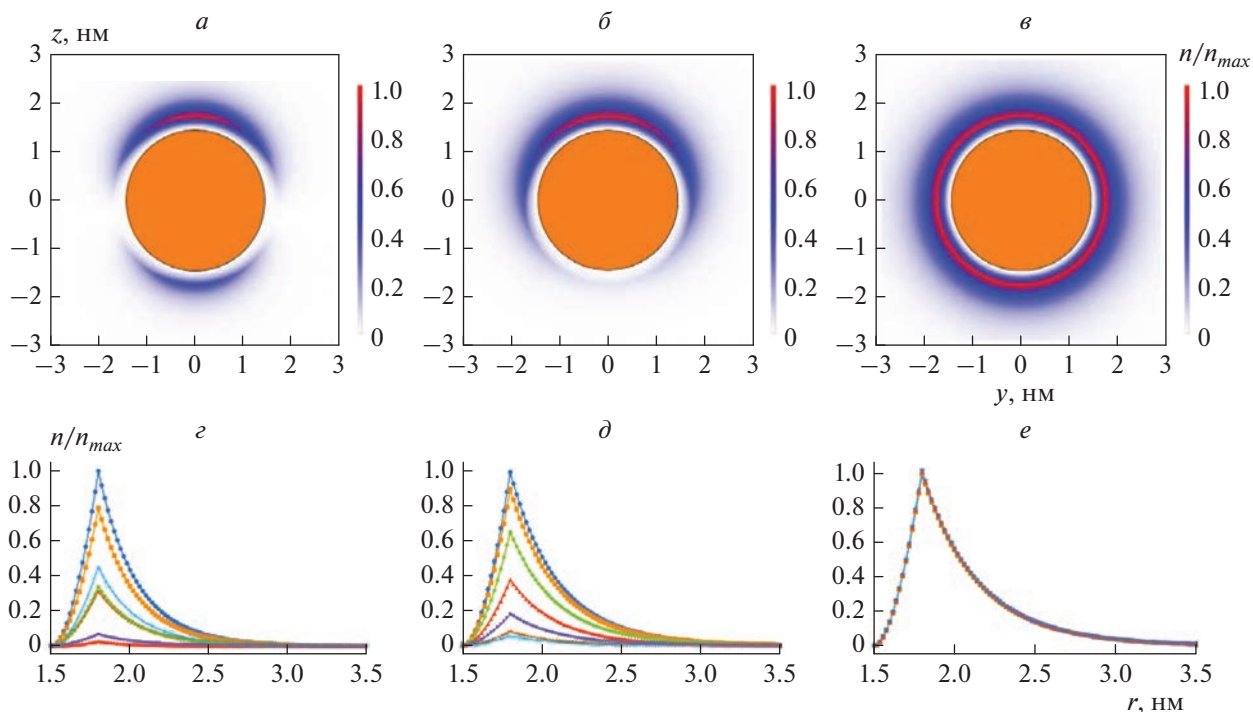


Рис. 3. Сечения пространственных распределений плотности $n(y, z)$ звеньев полиэлектролита при различной температуре T : 270 К (а), 300 К (б), 320 К (в); г–е – соответствующие им радиально-угловые распределения $n(r, \theta)$ для углов от 0° до 180° с шагом в 30° (кривые сверху вниз). Значения других параметров: $e = -0.5 |e|$, $R = 1.5$ нм, $\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$ эВ · нм, $r_0 = 1.8$ нм, $E_0 = 10^5$ В/см, $a = 0.5$ нм.

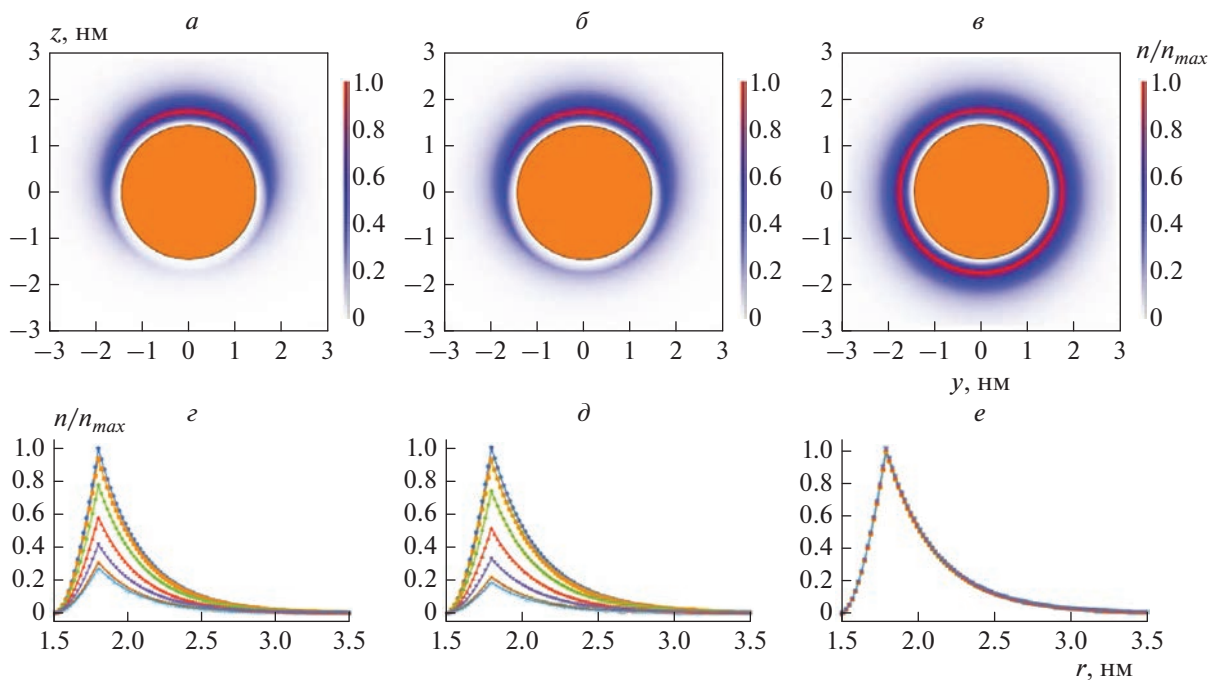


Рис. 4. Сечения пространственной плотности $n(y, z)$ звеньев полиэлектролита при различной длине a звена цепи: 0.5 (а), 0.52 (б), 0.54 нм (в); г–е – соответствующие им радиально-угловые распределения $n(r, \theta)$ в диапазоне углов от 0° до 180° с шагом в 30° (кривые сверху вниз). Другие значения параметров: $e = 0.5 |e|$, $R = 1.5$ нм, $\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$ эВ · нм, $r_0 = 1.8$ нм, $T = 300$ К, $E_0 = 10^5$ В/см.

ванно, через поле поляризованной наночастицы, можно рассматривать как возмущение. Ценность такой модели заключается в возможности правильно описать трансформации структуры опущенного слоя на качественном уровне, не апеллируя к реалистичным молекулярным потенциалам гладкой формы ввиду абсолютной непринципиальности их гладкого и далекодействующего характера. Ограничением предложенной модели, скорее, будет не упрощенный вид используемого потенциала, а модельные представления об идеальности полимерной макроцепи без объемных взаимодействий.

Строгое применение данной модели, построенной с использованием теории возмущений, возможно в рамках условий достаточной малости возмущающего потенциала в матричном элементе таком, что

$$\left| \frac{\langle \Psi_{1,\Pi}^{(l=0)} | V_2 | \Psi_{1,\Pi}^{(l=1)} \rangle}{\epsilon_1^{(0)} - \epsilon_0^{(0)}} \right| < 1.$$

Разность энергий $\epsilon_{0,1}^{(0)}$ в знаменателе составляет порядка 10^{-3} эВ для $T = 300$ К, тогда как потенциальная энергия взаимодействия полимерной цепи с полем напряженностью 10^6 В/см составляет порядка 10^{-4} эВ. Как видно, использование модели при данных параметрах вполне обоснованно. Следует отметить, что изменение таких параметров, как длина звена, глубина потенциальной ямы и температура, в общем, приводит к изменению энергетического параметра $\epsilon_{0,1}^{(0)}$. Для выполнения условия применимости теории возмущений энергию $\epsilon_{0,1}^{(0)}$ измеряли вместе с изменением V_2 .

Молекулярно-динамическое моделирование конформационных перестроек адсорбированной на металлической наночастице макромолекул однородно заряженных полипептидов во внешнем электрическом поле

Кроме моделирования конформационных перестроек макроцепей, выполненного на основе аналитической модели, было проведено МД-моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности поляризованной золотой наночастицы радиусом 1.5 нм с использованием программного комплекса NAMD 2.13 [19]. Были рассмотрены полипептиды, состоящие из 400 аминокислотных остатков с разной долей заряженных аминокислотных остатков Asp (D, заряд $-1e$), остальными звеньями макроцепи были Ala (A): $(A_{10}DA_9)_{20}$, $(A_5DA_4)_{40}$, $(A_2DA_2)_{80}$.

Было использовано силовое поле CHARMM22 [24]. Нековалентные взаимодействия с золотой наночастицей описывались потенциалом Леннард–Джонса, параметризованным в работе [25]:

глубина потенциальной ямы для атома золота задавалась равной -5.29 ккал/моль, а минимум потенциала находился на расстоянии 2.951 Å. Потенциал Ван-дер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм от центра атома с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами длиной 20 нм, заполненный молекулами воды модели TIP3P [26]. Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии использовался метод “частица–сетка” Эвальда (PME) [27] с шагом сетки 0.11 нм.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось при постоянной $T = 600$ К (термостат Берендсена) с последующим ее снижением до 300 К. Длина временной траектории достигала 15 нс. Для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного расстояния между атомами полипептида в различных конформациях (RMSD).

Предварительно полученные стартовые конформационные структуры рассмотренных заряженных полипептидов полностью обволакивали золотую наночастицу. Для этого в целом отрицательно заряженный полипептид располагался рядом с положительно заряженной поверхностью золотой наночастицы, которая имела заряд, сравнимый по величине с зарядом звена макроцепи (в этом случае парциальные заряды атомов на поверхности наночастицы были равны $+0.15e$, а полный заряд наночастицы был равен около $+85e$). Такие значения поверхностной плотности заряда являются типичными при МД-моделировании молекул на заряженных поверхностях адсорбентов [28]. Было рассмотрено по три разных стартовых клубка для каждого полипептида. По результатам МД-моделирования для каждого рассмотренного полипептида были получены по три конформационные структуры, полностью обволакивающие наночастицу.

Затем полученные структуры использовались при МД-моделировании конформаций на поверхности поляризованной наночастицы. Для этого 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: 1.4 , 2.7 , 5.5 и 10.9 кД. При этих значениях дипольного момента атомы на положительно заряженном полюсе наночастицы имели парциальные заряды, равные $+0.125e$, $+0.25e$, $+0.5e$ и $+1e$ соответственно. Это достаточно большие значения дипольного момента наночастицы, для получения которых нужны значительные по величине электрические поля, что

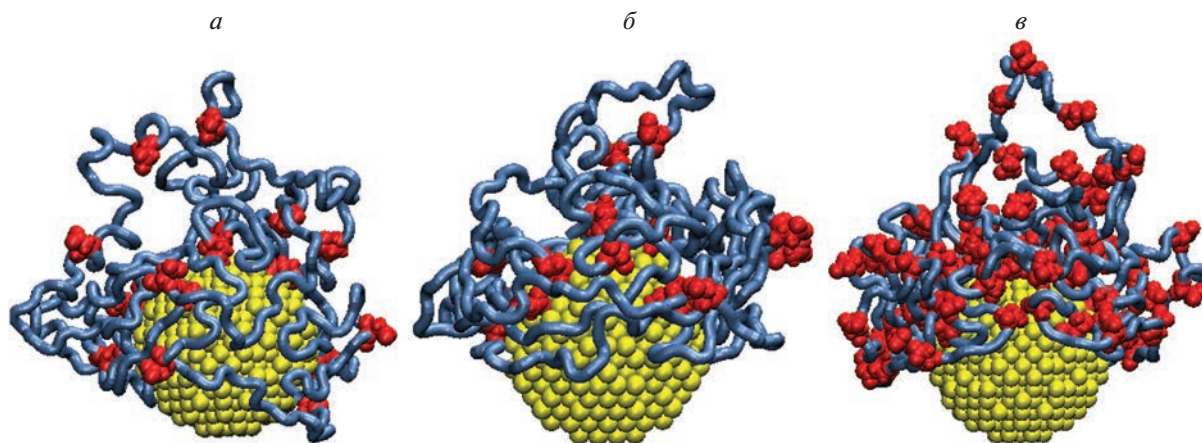


Рис. 5. Полипептид ($A_{10}DA_9$)₂₀ (а, б) и (A_2DA_2)₈₀ (в) на поверхности поляризованной в вертикальном направлении с дипольным моментом 2.7 (а) и 5.5 (б, в) кД золотой наночастицы радиусом 1.5 нм (синяя трубка — звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp).

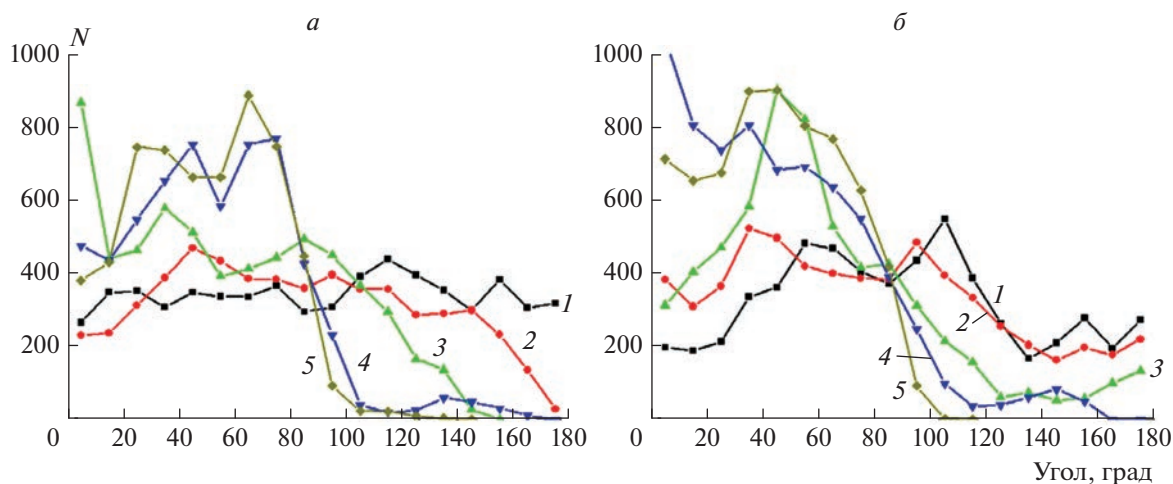


Рис. 6. Средние угловые зависимости распределения атомов ($A_{10}DA_9$)₂₀ (а) и (A_2DA_2)₈₀ (б) на поверхности поляризованной наночастицы, нормированные на экваториальную область. Цифрами обозначены значения дипольного момента наночастицы: 0 (1), 1.4 (2), 2.7 (3), 5.5 (4), 10.9 кД (5).

связано с небольшими размерами наночастицы по сравнению с размером рассмотренных сильно заряженных макроцепей. В случае использования наночастиц большего размера наблюдаемые эффекты были бы возможны при значительно меньших поверхностных плотностях заряда на поляризованной металлической наночастице и, соответственно, намного меньших значениях напряженности внешнего электрического поля: $\sigma = 3E \cos \theta / (4\pi)$.

По результатам МД-моделирования на конечном стационарном участке траектории по всем полученным конформациям на поверхности наночастицы рассчитывались средние угловые распределения атомов полипептида с шагом в 10° (отрицательно заряженному полюсу соответству-

ет угол 180° , экваториальной области — угол 90° , а положительно заряженному полюсу — угол 0°). Эти распределения были нормированы на амплитудные значения атомной плотности в экваториальной области с учетом различий площади поверхности сферических поясов, ограниченных окружностями различного радиуса.

По мере увеличения дипольного момента наночастицы происходила перестройка конформационной структуры отрицательно заряженного полипептида, при которой адсорбированная макромолекула смещалась в положительно заряженное полушарие поляризованной наночастицы (рис. 5; на этих рисунках вектор дипольного момента наночастицы направлен вверх, нижнее по-

лушарие заряжено отрицательно, а верхнее — положительно).

На рис. 6 изображены средние угловые распределения атомов полипептидов $(A_{10}DA_9)_{20}$ и $(A_2DA_2)_{80}$. На поверхности неполяризованной наночастицы наблюдается равномерное угловое распределение атомов с незначительными флуктуациями. Из данных графиков видно, что при увеличении дипольного момента наночастицы все большее количество аминокислотных остатков полипептида смещалось в положительно заряженное полушарие наночастицы. При значениях дипольного момента наночастицы, равных 5.5 и 10.9 кД для полипептида $(A_{10}DA_9)_{20}$, а для полипептида $(A_2DA_2)_{80}$ — уже при 2.7 кД практически все аминокислотные остатки находятся в положительно заряженном полушарии поляризованной наночастицы, за исключением небольшого их количества в ее экваториальной области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате расчетов плотности звеньев адсорбированной гауссовой макроцепи на основе выражений (7)–(10) аналитической модели была получена картина полимерной опушки, деформированной внешним полем и полем поляризованной наночастицы. Полученная картина качественно согласуется со структурами пептидных полиэлектролитов, адсорбированными на золотой наночастице, которые возникают в процессе МД-моделирования. Представленные в ходе реализации аналитической модели изменения радиально-углового распределения плотности звеньев однородно заряженной макроцепи полиэлектролита соответствуют МД-профилям плотности рассмотренных заряженных полипептидов. В результатах расчетов и одного и другого типа моделирования отчетливо проявляется асимметричное вытягивание опушки в направлении вектора дипольного момента наночастицы. 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.

В случае низкочастотных электрических полей амплитуда локального поля на полюсах частицы практически совпадает с напряженностью E_0 внешнего поля (фактор Лоренца для поля вблизи наночастицы близок к единице). Однако в области экваториальных углов $\theta \sim \pi/2$ поле диполя заметно изменяется, что находит отражение на кривых радиальных зависимостей плотности звеньев цепи, рассчитанных для различных углов на по-

верхности наночастицы в поляризующем внешнем поле. При изменении угла θ от полюса с зарядом, противоположным знаку заряда звеньев, к другому полюсу максимумы радиальных распределений концентраций звеньев полиэлектролита на поверхности поляризованной частицы значительно уменьшаются.

Таким образом, под воздействием электрического поля поляризованной золотой наночастицы конформационная структура однородно заряженного адсорбированного полиэлектролита заметно изменяется. Она существенно отличается как от случая полиэлектролита, адсорбированного на неполяризованной наночастице, так и от случая адсорбции в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов на поверхности поляризованной наночастицы [13, 14].

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 именно заряженных звеньев в макроцепи.

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. В прикладном аспекте это может быть использовано в базовых наноразмерных элементах устройств электроники, наноразмерных зондах и сенсорах с управляемыми параметрами — с помощью как статического электрического поля, так и переменного поля различной частоты. Вместе с тем необходимо указать и на некоторые отличия результатов по индуцированному изменению плотности звеньев полиэлектролита в притягивающей области, полученных на основе аналитической модели, от результатов по изменению плотности атомов полипептида, полученных методом молекулярной динамики. Очевидно, это связано с тем, что в модели идеальной гауссовой цепи не учитываются объемные взаимодействия между звеньями полиэлектролита, тогда как формат использованных МД-расчетов позволял принимать их во внимание.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang P., Chiu Y., Tostanoski L.H. et al. // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 6465; <https://doi.org/10.1021/acs.nano.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. P. 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. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 9; <https://doi.org/10.1134/S1990793120050036>
7. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 10; <https://doi.org/10.1134/S1990793121020196>
8. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 67; <https://doi.org/10.1134/S1990793121040023>
9. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S199079312232001X>
10. Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J. et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 8847. <https://doi.org/10.1021/nn3027408>
11. Cantini E., Wang X., Koelsch P. et al. // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. P. 1223. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00132>
12. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 175; <https://doi.org/10.1134/S1061933X19020078>
13. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // ЖФХ. 2020. Т. 94. С. 1066; <https://doi.org/10.1134/S0036024420070171>
14. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // Биофизика. 2020. Т. 65. С. 219; <https://doi.org/10.1134/S0006350920020104>
15. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 177; <https://doi.org/10.1134/S1061933X20020088>
16. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 440; <https://doi.org/10.1134/S1061933X20040067>
17. Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Чмерева Т.М. и др. // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 107. С. 510; <https://doi.org/10.1134/S0030400X0909029X>
18. Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu. et al. // High Energy Chem. 2009. V. 43. P. 592; <https://doi.org/10.1134/S0018143909070169>
19. Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al. // J. Comput. Chem. 2005. № 26. P. 1781; <https://doi.org/10.1002/jcc.20289>
20. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. // Вестн. ОГУ. 2008. № 9. С. 177.
21. Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю., Чмерева Т.М. // Вестн. ОГУ. 2010. № 5. С. 124.
22. Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Чмерева Т.М. и др. // Вестн. ОГУ. 2013. № 9. С. 100.
23. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
24. MacKerell Jr. A.D., Bashford D., Bellott M. et al. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3586; <https://doi.org/10.1021/jp973084f>
25. Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281; <https://doi.org/10.1021/jp801931d>
26. 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>
27. Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089; <https://doi.org/10.1063/1.464397>
28. Shankla M., Aksimentiev A. // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 5171; <https://doi.org/10.1038/ncomms6171>