

ГОСТЬ НОМЕРА

УДК 539.199, 544.723.2

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ МАКРОЦЕПЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ



Кручинин Никита Юрьевич, доктор физико-математических наук, доцент, доцент кафедры радиофизики и электроники, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: kruchinin_56@mail.ru

***Аннотация.** Методом молекулярной динамики исследована конформационная структура полиамфолитных и полиэлектролитных полипептидов на поверхности металлических наночастиц сферической и сфероидальной формы. Данные исследования актуальны и могут быть использованы при создании и модификации различных химических сенсоров, основанных на эффектах поверхностного плазмонного резонанса и гигантского комбинационного рассеяния света. На поверхности заряженной сферической металлической наночастицы обволакивающая полиамфолитная опушка набухла, а на поверхности поляризованной наночастицы полиамфолитная оболочка вытягивалась в направлении оси поляризации. При воздействии на такую наносистему переменного электрического поля образовывалась опоясывающая кольцеобразная полиамфолитная опушка. Полиэлектролитный полипептид смещался вдоль большей оси поляризованного вытянутого наносфероида тем сильнее, чем выше был его дипольный момент.*

Ключевые слова: молекулярная динамика, макромолекула, полипептид, наночастица, конформационные изменения.

Для цитирования: Кручинин Н. Ю. Молекулярно-динамическое моделирование конформаций макроцепей на поверхности металлических наночастиц // Шаг в науку. – 2024. – № 4. – С. 4–10.

MOLECULAR DYNAMICS MODELING OF MACROCHAIN CONFORMATIONS ON THE SURFACE OF METAL NANOPARTICLES

Kruchinin Nikita Yuryevich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Radiophysics and Electronics, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: kruchinin_56@mail.ru

***Abstract.** The conformational structure of polyampholyte and polyelectrolyte polypeptides on the surface of spherical and spheroidal metal nanoparticles was studied using the molecular dynamics method. The data from the study are relevant and can be used to create and modify various chemical sensors based on the effects of surface plasmon resonance and giant Raman scattering. On the surface of a charged spherical metal nanoparticle, the enveloping polyampholyte fluff swelled, and on the surface of a polarized nanoparticle, the polyampholyte shell stretched in the direction of the polarization axis. When such a nanosystem was exposed to an alternating electric field, a ring-shaped encircling polyampholyte fluff was formed. The higher the dipole moment of the polarized elongated nanospheroid, the more strongly the polyelectrolyte polypeptide shifted along the major axis.*



Key words: *molecular dynamics, macromolecule, polypeptide, nanoparticle, conformational changes.*

Cite as: Kruchinin, N. Yu. (2024) [Molecular Dynamics Modeling of Macrochain Conformations on the Surface of Metal Nanoparticles]. *Shag v nauku* [Step into science]. Vol. 4, pp. 4–10.

Введение

Гибридные наносистемы, представляющие из себя плазмонные металлические наночастицы с полимерной оболочкой, находят широкое применение при создании различных химических сенсоров и элементов для устройств нанoeлектроники. Форма поверхности наночастицы существенно влияет на конформационную структуру адсорбированных на ней макромолекулярных цепей [3–7].

Особенно актуальным является создание таких наносистем, свойствами которых можно управлять воздействием электромагнитного излучения или статического электрического поля. Если адсорбированная на поверхности наночастицы макромолекула содержит заряженные звенья, то под воздействием электрического поля ее конформационная структура будет изменяться. На поверхности металлической наночастицы, помещенной в электрическое поле, индуцируются электрические заряды, которые распределены по ее поверхности неоднородно, а распределение зарядов существенно зависит от формы наночастицы. При этом электрическое поле около наночастицы сильно искажается, что оказывает существенное влияние на форму окружающей наночастицу полимерной оболочки. В том случае, если с макроцепью связаны фотоактивные молекулы, то их расположение относительно поверхности адсорбента также будет изменяться при изменении конформаций макромолекулы.

Молекулярно-динамическое моделирование

Метод молекулярной динамики (МД) позволяет исследовать конформационные изменения макромолекул на поверхности наночастиц. В данной работе для моделирования методом МД использовался программный комплекс NAMD. В качестве наночастиц были рассмотрены золотые наночастицы сферической, а также вытянутой сфероидальной формы. В качестве макроцепей были рассмотрены в целом нейтральные полиамфолитные полипептиды, содержащие одинаковое количество положительно и отрицательно заряженных аминокислотных остатков, а также однородно заряженные полиэлектролитные полипептиды.

Сначала были получены конформационные структуры полипептидов, адсорбированных на нейтральной поверхности наночастицы, которые в дальнейшем были использованы при МД-моделировании на поверхности заряженной или поляризованной золотой наночастицы. По результатам моделирования рассчитывались радикальные распределения плотности атомов полипептидов.

Результаты

В результате МД-моделирования полиамфолитных полипептидов на поверхности нейтральной сферической золотой наночастицы при их достаточно большой длине макроцепь полностью обволакивала наночастицу, образуя вокруг наночастицы плотную опухку (рисунок 1а) [1].

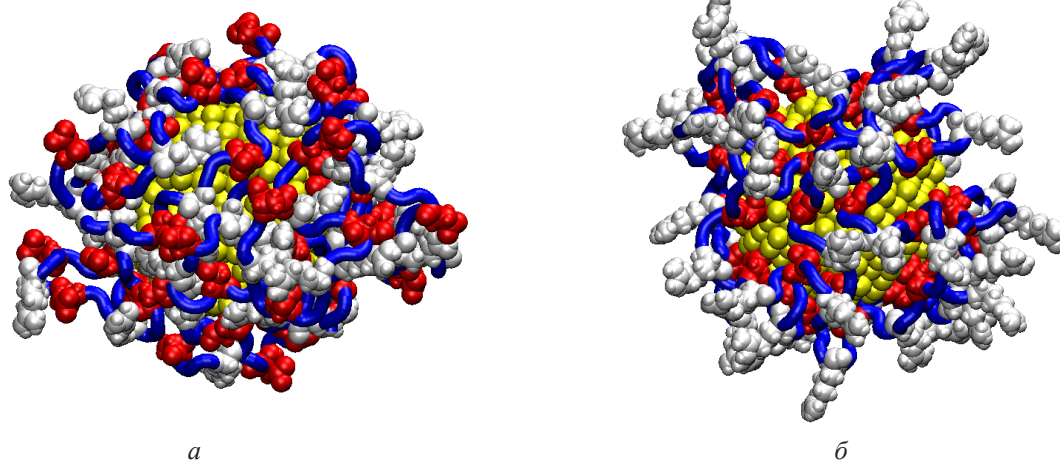
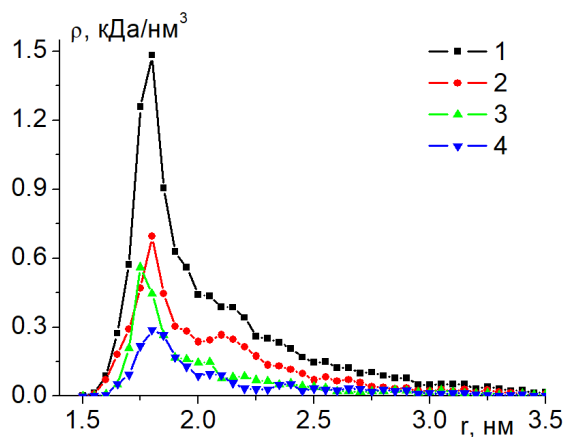


Рисунок 1. Полиамфолитный полипептид $(ADA_2RA)_{50}$ после МД-моделирования на нейтральной (а) и положительно заряженной (б) золотой наночастице диаметра 3 нм (синяя трубка – звенья Ala, белым цветом изображены звенья Arg, красным – Asp, а желтым – наночастица)

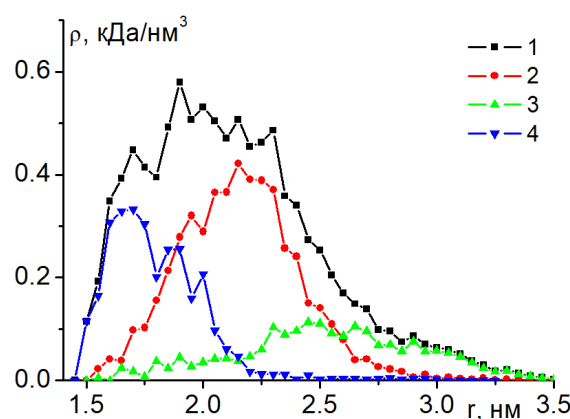
Источник: разработано автором

В том случае, когда поверхность наночастицы была заряжена (рисунок 1б), полимерная оболочка значительно набухла. От поверхности в пространство вокруг заряженной наночастицы выбрасывались петли макроцепи. На поверхности положительно заряженной наночастицы образовывалась слоистая

макромолекулярная оболочка. Она состояла из слоя отрицательно заряженных аминокислотных остатков Asp, адсорбированных у поверхности наночастицы, затем шел слой нейтральных звеньев Ala, а на периферии располагался слой отталкивающихся от наночастицы положительно заряженных звеньев Arg.



а



б

Рисунок 2. Радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида $(ADA_2RA)_{50}$ на нейтральной (а) и положительно заряженной (б) сферической золотой наночастице

Примечание: на рисунке: 1 – зависимость средней плотности по всем атомам полипептида; 2, 3 и 4 – усредненные плотности по типам аминокислотных остатков Ala, Arg и Asp.

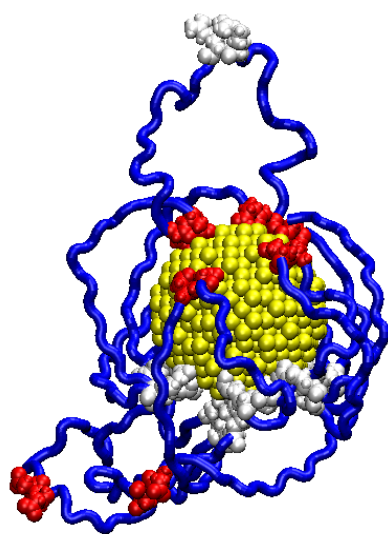
Источник: разработано автором

На рисунке 2а изображены радиальные зависимости средней плотности атомов полиамфолитного полипептида на поверхности нейтральной золотой сферической наночастицы. Видно, что у поверхности наночастицы наблюдается характерный пик на кривой радиального распределения плотности по всем атомам полипептида, а кривые радиальных распределений плотности по отдельным его звеньям по

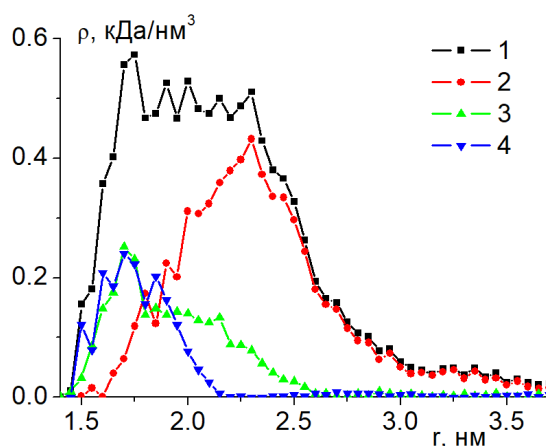
форме схожи с ним. На поверхности положительно заряженной наночастицы наблюдается сильное снижение кривой радиального распределения средней плотности по всем атомам полипептида (рисунок 2б), что говорит о набухании полиамфолитной опушки на поверхности наночастицы. При этом произошло смещение профилей радиальных распределений плотности атомов по отдельным аминокислотным остаткам

относительно друг друга в зависимости от знака заряда каждого звена. Опушка набухала тем сильнее,

чем больше было расстояние между разноименно заряженными звеньями в полиамфолитной макроцепи.



а



б

Рисунок 3. а) Полипептид $A_8(A_8D_2A_{16}R_2A_8)_8A_8$ на поверхности поляризованной в вертикальном направлении (вверху положительный полюс, внизу отрицательный полюс) золотой наночастицы; б) радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида $(A_4R_2A_8D_2A_4)_{20}$ на поверхности поляризованной золотой наночастицы с дифференциацией по типам звеньев

Источник: разработано автором

На поверхности поляризованной сферической металлической наночастицы (рисунок 3а) происходило вытягивание полиамфолитной оболочки в направлении оси поляризации наночастицы. Чем больше было расстояние между разноименно заряженными аминокислотными остатками в макромолекуле, тем больше было соотношение между толщиной оболочки вдоль и поперек направления поляризации

наночастицы. Радиальные зависимости средней плотности атомов полиамфолитного полипептида на поверхности поляризованной сферической наночастицы также имеют характерный вид (рисунок 3б): у поверхности наночастицы располагались профили радиальной плотности звеньев заряженных аминокислотных остатков, а далее идет слой нейтральных звеньев.

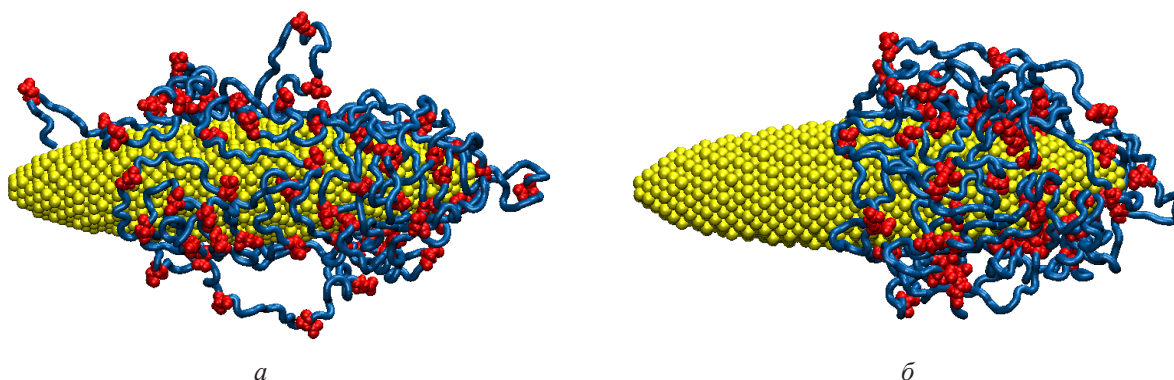


Рисунок 4. Полиэлектролитный полипептид $(A_5DA_4)_{80}$ после МД-моделирования на поверхности поляризованной (дипольный момент направлен слева-направо) вдоль большой оси вытянутой золотой сфероидальной наночастицы с дипольным моментом: p (а) и $2p$ (б)

Источник: разработано автором

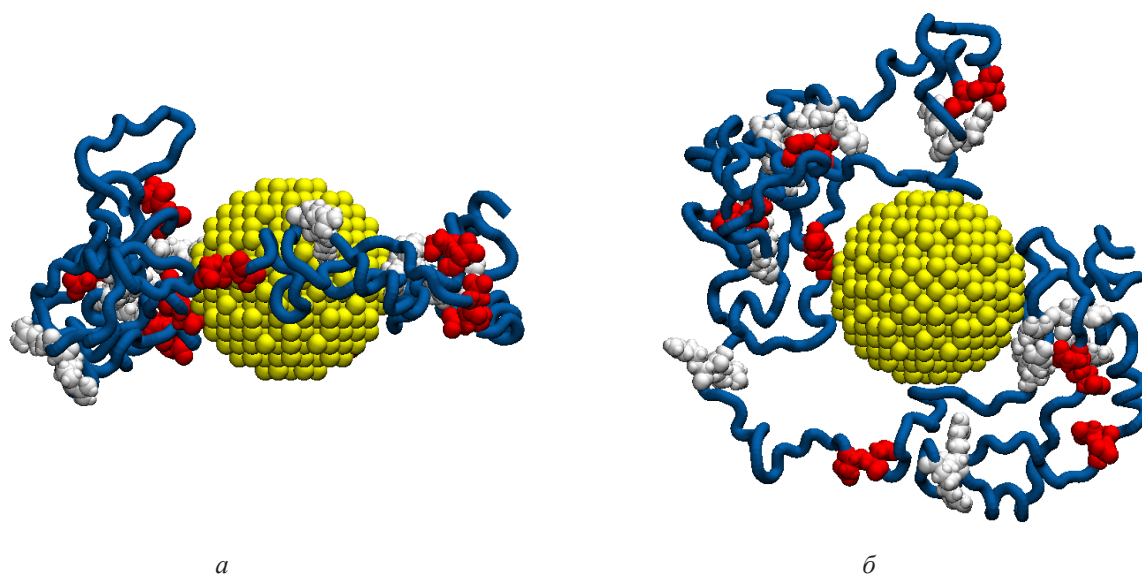


Рисунок 5. Конформации полиамфолитного полипептида $A_8(A_8D_2A_{16}R_2A_8)_8A_8$ (а – вид сбоку, б – вид сверху) по окончании МД-моделирования с периодическим изменением поляризации наночастицы в вертикальном направлении

Источник: разработано автором

Другая картина наблюдается, если на поверхности поляризованной наночастицы располагается однородно заряженный полиэлектролит. На рисунке 4 изображен полиэлектролитный полипептид на поверхности поляризованной вдоль большой оси вытянутой сфероидальной золотой наночастицы. В данном случае по мере увеличения дипольного момента наночастицы происходило все больше смещение изначально обволакивающей всю наночастицу макромолекулы на противоположно заряженный по отношению к макроцепи полюс поляризованного наносфероида. Изменяя

напряженность внешнего поляризующего статического электрического поля, возможно управление смещением макроцепи вдоль большой оси наносфероида.

В случае периодического изменения внешнего электрического поля со сверхвысокой частотой происходили такие конформационные изменения полиамфолитного полипептида, при которых макроцепь смещалась в экваториальную область наночастицы, образуя при этом опоясывающую кольцеобразную опушку (рисунок 5).

Заключение

Таким образом, структура полимерной оболочки, окружающей металлическую наночастицу, может значительно изменяться под воздействием внешнего электрического поля. Такое управление формой макромолекулярной оболочки на поверхности плаз-

монной наночастицы может быть использовано в наносенсорике, основанной на методах спектроскопии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния и поверхностного плазмонного резонанса, а также на диполь-дипольном переносе энергии между связанными макроцелью молекулами донора и акцептора.

Литература

1. Кручинин Н. Ю., Кучеренко М. Г. Молекулярно-динамическое моделирование перестройки конформационной структуры полиамфолитных макромолекул на поверхности поляризованной металлической наночастицы // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82, № 2. – С. 177–185. – <https://doi.org/10.31857/S0023291220020081>.
2. Кручинин Н. Ю., Кучеренко М. Г. Молекулярно-динамическое моделирование конформационных изменений макромолекул полиэлектролитов на поверхности заряженной или поляризованной вытянутой сфероидалной металлической наночастицы // Коллоидный журнал. – 2021. – Т. 83, № 5. – С. 557–571. – <https://doi.org/10.31857/S0023291221050074>.
3. Altintas Z. et al. (2015) NanoMIP based optical sensor for pharmaceuticals monitoring. *Sensors and Actuators B*. Vol. 213, pp. 305–313. – <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.043>. (In Eng.).
4. Bedford E. E. et al. (2012) Surface plasmon resonance biosensors incorporating gold nanoparticles. *Macromol. Biosci.* Vol. 12(6), pp. 724–739. – <https://doi.org/10.1002/mabi.201100435>. (In Eng.).
5. Kumar S. et al. (2011) Surface-grafted stimuli-responsive block copolymer brushes for the thermo-, photo- and ph-sensitive release of dye molecules. *Macromolecules*. Vol. 44, pp. 7385–7393. – <https://doi.org/10.1021/ma2010102>. (In Eng.).
6. Stornes M., Shrestha B., Dias R. S. (2018) pH-Dependent polyelectrolyte bridging of charged nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*. Vol. 122(44), pp. 10237–10246. – <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06971>. (In Eng.).
7. Zengin A., Tamer U., Caykara T. (2015) A new plasmonic device made of gold nanoparticles and temperature responsive polymer brush on a silicon substrat. *J Colloid Interface Sci*. Vol. 448, pp. 215–221. – <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.027>. (In Eng.).

Информация об авторе:

Никита Юрьевич Кручинин, доктор физико-математических наук, доцент, доцент кафедры радиофизики и электроники, Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

ORCID iD: 0000-0002-7960-3482, **Scopus Author ID:** 35170029600, **Researcher ID:** E-9513-2015

e-mail: kruchinin_56@mail.ru

Н. Ю. Кручинин с 2006 года и по настоящее время является преподавателем в Оренбургском государственном университете. Он защитил кандидатскую диссертацию «Исследование структуры и конформационной динамики макромолекул на поверхностях твердых адсорбентов и в нанокластерах» по специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния в 2012 году в Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова, докторскую диссертацию «Формирование структуры и конформационная динамика полимерных цепей на поверхности адсорбентов, включая поверхности нанотел» по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния в 2023 году в Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова.

Кручинин Н. Ю. является лауреатом премии губернатора Оренбургской области в сфере науки и техники (2020 г.).

Никита Юрьевич являлся руководителем проекта «Исследование адсорбции полиамфолитных полипептидов на поверхности поляризованной металлической наночастицы» (РФФИ проект № 19-43-560003, 2019 г.), а также принимал участие в реализации научных проектов:

– «Исследование трансформации энергии электронного возбуждения в молекулярных системах, конденсированных на поверхности твердых диэлектриков» (задание Министерства образования и науки РФ № 1.3.06, 2006–2010 гг.);

– «Разработка научных основ технологии создания наноструктурированных материалов с использованием биополимеров» (госконтракт № 02.5.13.11.3086, 2007 г.) в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы»;

- «Создание функциональных наносистем на основе ячеечных структур оксида алюминия, заполненных окрашенными макромолекулярными цепями с селективным фотооткликом» (РФФИ проект № 08-02-99035-р_офи, 2006–2008 гг.);
- «Разработка лазерной технологии локального концентрирования фотоактивированных реагентов в структурах функциональных наносистем» (РФФИ проект № 10-02-96021, 2010–2012 гг.);
- «Разработка методов создания функциональных наноустройств для датчика – измерителя молекулярного кислорода с дистанционным мониторингом состояний по оптическому каналу» (госконтракт № 16.513.11.3015, 2011 г.);
- «Разработка методов формирования упорядоченных массивов наноструктур на основе оксида алюминия для люминесцентных сенсоров кислорода» (госконтракт № 16.513.11.3042, 2011–2012 гг.);
- «Плазменная передача энергии и повышение эффективности свечения молекулярных источников на поверхности цилиндрических оболочечных наноструктур» (РФФИ проект 16-42-560671 р_а, 2016 г.);
- «Инактивация патогенных микроорганизмов и деструкция бактериальных пленок в реакциях с участием высоковозбужденных состояний фотосенсибилизаторов» (государственное задание № FSGU-2020-0003, 2020–2022 гг.);
- «Альтернативные физико-химические методы инактивации патогенных микроорганизмов» (государственное задание № FSGU-2023-0003, 2023–2024 гг.).

Никита Юрьевич – автор более 80 научных и учебно-методических работ, в том числе индексируемых в РИНЦ и международных базах Scopus и Web of Science.

Статья поступила в редакцию: 08.09.2024; принята в печать: 27.09.2024.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.