

На правах рукописи

**Клинов Артем Павлович**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР:  
КСЕНОНУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ГРАФЕНОВЫЕ  
НАНОЛЕНТЫ**

Специальность 1.4.7 —  
«Высокомолекулярные соединения»

**Автореферат**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва — 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики имени Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук  
**Савин Александр Васильевич**

Официальные оппоненты: **Неелов Игорь Михайлович**,  
доктор физико-математических наук, профессор  
Центра химической инженерии Федерального  
государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования "Национальный  
исследовательский университет ИТМО",  
руководитель Международной лаборатории моде-  
лирования биополимеров и биосистем,

**Дмитриев Сергей Владимирович**,  
доктор физико-математических наук, профес-  
сор Института физики молекул и кристаллов  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Уфимский федеральный ис-  
следовательский центр Российской академии  
наук,  
заведующий лабораторией "Компьютерное моде-  
лирование в физике молекул и кристаллов"

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учре-  
ждение науки Институт биохимической физики  
имени Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 года в \_\_\_ ч. \_\_\_ мин. на заседании  
диссертационного совета 24.1.243.01 на базе Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра хими-  
ческой физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) по  
адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте  
ФИЦ ХФ РАН: <https://www.chph.ras.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 года.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
24.1.243.01,  
кандидат химических наук

Ладыгина Татьяна Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время большое внимание уделяется наноструктурам – объектам, имеющим небольшие пространственные размеры порядка десятков-сотен нм. Возрастающий интерес к таким объектам связан с возможностью тонкой настройки их свойств, например, путём механического воздействия на них или выбором определённой последовательности мономеров. Отдельный интерес представляют наноконструкции, в структуре которых содержится некоторое выделенное направление (ось). В таком случае вдоль этого направления возможна передача энергии или электрического тока. Можно также управлять свойствами наноструктуры путём её деформирования вдоль оси. Выделяют различные классы одномерных наноструктур: нанопровода, наноленты, наностержни или спиральные молекулы. В частности, в данной работе рассматриваются двойные спирали ксенонуклеиновых кислот (ксеноНК) и наноленты графена.

Ксенонуклеиновые кислоты (ксеноНК) – это полинуклеотиды с модифицированным остовом. Диапазон модификаций остова чрезвычайно широк: от модификации заместителей отдельных атомов дезоксирибозы до замены сахара на другие химические группы. В этом направлении один из первых шагов в поиске предшественников ДНК и РНК был выполнен под руководством А. Эшенмозера [1]. Одновременно с этим развивалась область применений искусственных олигонуклеотидов в терапии бессмысленными олигонуклеотидами (АСО), которая лишь в недавнее время дала плоды в виде одобренных лекарств [2]. В указанных применениях, как правило, используется совместимый с водой гидрофильный остов. Однако, при создании наноконструкций из ксеноНК использование гидрофобного остова может предоставить ряд преимуществ [3].

Пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК) – это разновидность ксеноНК, в которых соседние мономеры соединяются пептидными связями. Первый вариант ПНК (аминоэтилглициновая ПНК, азгПНК), разработанный в лаборатории П. Нильсена [4], способен образовывать дуплексы с ДНК или РНК, несмотря на отсутствие стереоцентров в остове ПНК. Другим следствием ахиральности мономеров азгПНК является отсутствие предпочтительной закрутки гомодуплексов ПНК-ПНК, которая может управляться с помощью присоединения хиральных мономеров (например, аминокислот), а также зависит от их строения и последовательности на конце [5; 6]. Хотя синтезированные позднее варианты ПНК с хиральным остовом лучше связываются с биологическими НК и поэтому более привлекательны для терапии АСО, ранние эксперименты по управлению хиральностью азгПНК имеют самостоятельный теоретический интерес. А именно: механизм изменения хиральности двойной спирали (переход между левой и правой закруткой), его зависимость от строения дуплекса и присоединённых хиральных аминокислот могут быть важны в практических применениях (например, спиральные молекулы в качестве хиральных сенсоров [7]), а также при описании аналогичных процессов в молекуле ДНК (например, B-Z переход).

Наноструктуры из двойных спиралей ДНК или ксеноНК могут использоваться в качестве проводов для передачи тепловой энергии [8; 9] или электрического тока [10; 11]. Особенностью передачи тепла в таких одномерных наноструктурах является аномальный характер коэффициента теплопроводности, то есть его резкое увеличение при удлинении цепи [12]. Похожее поведение было обнаружено в модели цепочки Ферми-Паста-Улама (ФПУ) в работах середины двадцатого века [13]. При создании подобных устройств принципиальную роль играет как пространственная организация мономеров, так и жесткость сегментов остова и подсистемы оснований. В этой работе впервые рассматривается качественное влияние этих параметров на эффективность передачи энергии в рамках одномерных и двухкомпонентных моделей.

Идея о полупроводниковых элементах на основе графеновых нанолент известна достаточно давно, однако ее реализация сталкивается с рядом трудностей. Одна из таких проблем – это изменение структуры и свойств графена при его размещении на подложках. С одной стороны, подложка должна иметь плоскую поверхность, которая как и нанолента должна быть свободна от атомарных дефектов. С другой стороны, в отдельных случаях подложка должна минимально рассеивать токи, проходящие через наноленту. Этим требованиям удовлетворяет подложка из кристалла гексагонального нитрида бора (h-BN) (как и графит имеющего слоистую структуру и гексагональную решетку), обладающая диэлектрическими свойствами. При осаждении графеновых нанолент на монослой h-BN они незначительно изгибаются в плоскости листа [14], а скольжение слоев графена/h-BN происходит с чрезвычайно небольшим коэффициентом трения  $\mu \approx 10^{-4}$  [15]. В настоящее время ведется активная разработка методов выращивания макроскопических многослойных кристаллов h-BN (в частности, в недавнее время стало возможным получение трёхслойных кристаллов h-BN [16]). Развитие компьютерных моделей графена на подложке не поспевает за экспериментальным – из-за большого количества атомов такие модели обычно рассматриваются с неподвижной подложкой или вовсе без неё. Чтобы решить эту задачу, необходимо разработать вычислительно эффективную крупнозернистую (КЗ) модель подложки, которая позволит изучать поведение нанолент графена на плоской поверхности подложки под действием скручивающей деформации и нагрева.

**Целью** диссертации является изучение строения одномерных наноструктур, влияния внешнего воздействия на их структуру, а также исследование явлений переноса в этих системах.

Для достижения цели исследования были рассмотрены следующие задачи:

1. Определить структуру двойных спиралей новых ксеноНК с углеводородным остовом. Оценить их стабильность в различных средах.
2. Изучить начальный этап процесса изменения хиральности двойных спиралей ПНК под действием концевой аминокислоты.

3. Разработать ряд моделей для описания теплопроводности двойных спиралей ксеноНК. Рассчитать зависимость коэффициента теплопроводности от температуры при различных параметрах моделей.

4. Разработать крупнозернистый потенциал взаимодействия наноленты графена с подложкой из кристалла h-BN.

5. Определить изменения структуры наноленты графена при скручивании на подложке h-BN.

6. Изучить кинетику расслоения нанолент графена на подложке h-BN.

#### **Научная новизна**

1. В работе изучаются двойные спирали ксеноНК с новым углеводородным остовом.

2. Ранее механизмы влияния хиральности аминокислоты на хиральность дуплекса ПНК не исследовались на атомистическом уровне.

3. Процесс передачи энергии в цепочке с акустическим вакуумом рассматривается впервые.

4. Впервые изучается процесс скручивания наноленты графена на подложке.

5. Кинетика расслоения наноленты графена на подложке описывается впервые.

6. Была разработана оригинальная КЗ модель взаимодействия атомов графена с подложкой.

#### **Теоретическая и практическая значимость**

Результаты моделирования ксеноНК с углеводородным остовом могут быть полезны при создании новых олигомеров с гидрофобным остовом для нанотехнологических нужд. Анализ влияния хиральности аминокислоты на хиральность дуплекса ПНК представляет теоретический интерес при рассмотрении процессов переключения хиральности в других системах. Крупнозернистая модель подложки h-BN может быть использована для моделирования деформаций нанолент графена, включающих большое число слоев. Предложенный для построения потенциала подход может быть применен для других подложек с периодической структурой. Метод оценки времени расслоения наноленты на подложке представляется полезным для оценки возможности разупорядочивания агрегата наночешуек графена на подложке.

#### **Методы исследования**

Для моделирования одномерных наноструктур применялись как методы классической молекулярной динамики, так и методы расширенной выборки (метадинамика). Для расчётов использовались пакеты LAMMPS, OpenMM и программы собственной разработки. Часть расчётов была выполнена в Межведомственном суперкомпьютерном центре Российской академии наук (МСЦ РАН).

**Достоверность результатов**, полученных в результате компьютерного моделирования, обусловлена применением хорошо изученных полноатомных силовых полей (AMBER, CHARMM), которые использовались в многочисленных работах и несколько раз модифицировались для достижения наилучшего

соответствия с экспериментальными данными по структуре ДНК и РНК. Расчёты проводились в пакете молекулярной динамики LAMMPS, который является одним из стандартных пакетов для моделирования наноструктур. Дополнительная точность результатов обеспечивается большим объёмом статистической выборки.

### **Апробация**

Основные научные результаты опубликованы в 4 статьях, входящих в перечень ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Также результаты были представлены на следующих конференциях:

1. Институт биохимической физики (ИБХФ РАН) – XIX Ежегодная молодёжная конференция с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗЫ "БИОХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА", III симпозиум "СОВРЕМЕННОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ" (2019).

2. Московский институт физических исследований (НИЯУ МИФИ) – IV международный симпозиум и школа для молодых учёных "Физика, инженерия и технологии для биомедицины" (2019).

3. Европейский институт биоинформатики (EMBL-EBI) – Онлайн-конференция virtual EMBL Conference: Bringing Molecular Structure to Life: 50 Years of the PDB (2021).

4. Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова (ФИЦ ХФ РАН) XX–XXIV Ежегодная научная конференция отдела полимеров и композиционных материалов (2019–2023).

### **Положения, выносимые на защиту**

1. КсеноНК с углеводородным остовом образуют стабильные двойные спирали с уотсон-криковскими парами оснований в вакууме и хлороформе. Выделяются два типа спиральных структур, отличные от канонической В-формы ДНК: "полюе" двойные спирали и структуры лестничного типа. На форму двойных спиралей существенно влияет агрегация остова, вызванная отсутствием в нём заряженных групп. Температура плавления дуплекса растёт при увеличении длины связующего сегмента остова от трёх до пяти атомов.

2. Левозакрученная двойная спираль ПНК с D-лизином на С-конце одной из цепей является менее стабильной, чем та же спираль с L-лизином. В случае D-лизина изменяется структура двойной спирали вблизи аминокислоты: разрушаются водородные связи между основаниями, возникают состояния с интеркалированными основаниями. В этом состоит начальный этап изменения закрутки двойной спирали ПНК.

3. Теплопроводность в модели двухбарьерных ротаторов определяется соотношением высот внутреннего и внешнего барьера потенциала вращения. Если высоты отличаются более, чем в пять раз, то наблюдается немонотонное изменение коэффициента теплопроводности цепи с температурой. При отсутствии внутреннего барьера реализуется режим акустического вакуума, при котором теплопроводность убывает до нуля при низких температурах. В двухкомпонентных моделях, где вращательные движения ротаторов дополняются их

продольными смещениями, в этом режиме происходит убывание коэффициента теплопроводности до некоторой постоянной величины.

4. При скручивании наноленты графена на подложке в ней возникают локализованные деформированные участки – твистоны. Ширина твистонов прямо пропорциональна числу слоёв наноленты. При скручивании наноленты со свободными граничными условиями твистоны могут не образоваться, если крутильная жёсткость подвешенного участка наноленты достаточно мала.

5. Двухслойная нанолента графена на подложке h-BN является метастабильной и разделяется на отдельные слои. Кинетика процесса расслоения определяется числом атомов в системе и аспектным отношением наноленты. Вытянутые наноленты расслаиваются быстрее, чем наноленты квадратной формы. Увеличение числа атомов в системе замедляет разделение наноленты на слои.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Полный объём диссертации составляет 125 страниц, включая 53 рисунка и 5 таблиц. Список литературы содержит 148 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Первая глава** диссертации состоит из двух частей, посвящённых литературному обзору ксеноНК и графеновых наноструктур, соответственно. В первой части представлено историческое развитие новых модификаций ксеноНК, а также их применений при создании наноконструкций. Отдельное внимание уделяется экспериментальным работам по воздействию на хиральность дуплексов ПНК путём присоединения хиральных аминокислот, изменения последовательности оснований или растворителя. Первая часть обзора завершается кратким замечанием о возможных методах моделирования ксеноНК и их недостатках. Во втором разделе обзора обсуждаются физические свойства нанолент графена, экспериментальные и теоретические работы по изменению этих свойств при скручивании и размещении графена на подложках h-BN.

Во **второй главе** впервые рассматриваются двойные спирали ксеноНК с углеводородным остовом (см. Рисунок 1) с различной длиной связующего сегмента (от трёх до пяти атомов: L3-L5) и последовательностями оснований: polyA:polyT (для краткости, polyA) и polyG:polyC (polyG). Задача состоит в оценке стабильности этих дуплексов в вакууме, органическом растворителе (хлороформе) и воде. С этой целью проводится моделирование дуплексов в рамках полноатомного силового поля AMBER, которое было дополнено значениями парциальных зарядов на остове ксеноНК, взятыми из силового поля PCFF. Поскольку дуплексы ксеноНК не были получены в эксперименте, их структура неизвестна. Начальная структура дуплексов была определена путём минимизации потенциальной энергии шага спирали методом сопряжённых градиентов.

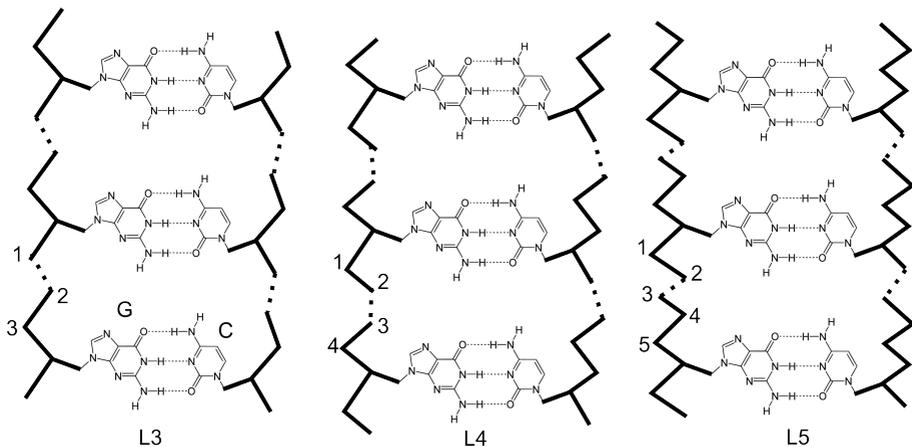


Рис. 1 — Структура дуплексов ксеноНК с углеводородным остовом с различной длиной связующего сегмента (L3-L5). В качестве иллюстрации показаны однородные дуплексы с G:C парами (polyG).

Полученная конфигурация шага спирали в минимуме энергии использовалась для построения регулярной (то есть полученной путём трансляции и поворотов вокруг оси координат одного мономера) двойной спирали.

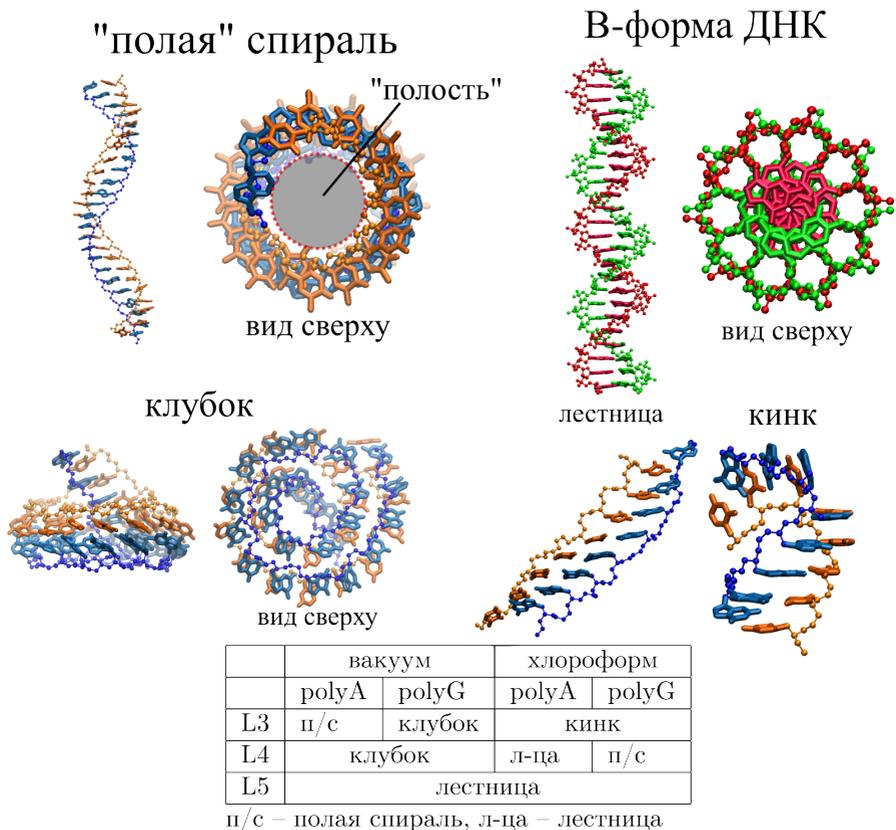
При моделировании в вакууме в качестве начального состояния рассматривались дуплексы длиной 24 пары оснований, а при расчёте в растворителе – 8 пар оснований. В обоих случаях после этапа релаксации системы моделирование было выполнено в ячейке постоянного объёма при температуре  $T = 300$  К в течение порядка 100 нс. Использовались два пакета молекулярной динамики: LAMMPS – для расчётов в вакууме, OpenMM – для систем с растворителем. Дополнительно путём постепенного нагрева системы были получены кривые плавления дуплексов ксеноНК в хлороформе. Конформационная подвижность шага спирали ксеноНК была исследована методом метадинамики. Применяя эту методику, были получены профили потенциала средней силы (PMF) в коллективных переменных Twist и Slide, характеризующих относительный поворот и сдвиг вдоль длинной оси шага спирали, соответственно.

Было показано, что дуплексы ксеноНК с новым углеводородным остовом образуют стабильные двойные спирали в вакууме и хлороформе (Рисунок 2). В воде водородные связи между основаниями сохраняются только в случае остова L5. О структуре получившихся дуплексов можно сделать следующие замечания. Во-первых, в отличие от сахаро-фосфатного остова ДНК в остове ксеноНК отсутствуют заряженные группы, в результате чего соседние мономеры не отталкиваются друг от друга, а могут, наоборот, притягиваться. Это приводит к агрегации дуплексов ксеноНК в вакууме в плотные клубки (в случае остовов L3, L4). В растворителе концы дуплексов ксеноНК также сближаются,

из-за чего двойная спираль изгибается вдоль своей оси, в том числе с образованием резких изгибов (кинков) в случае короткого остова L3 в хлороформе. Однако, в некоторых случаях двойная спираль ксеноНК не подвергается значительным деформациям и сохраняет в целом спиральную структуру. Например, дуплексы с остовом L5 переходят в лестничную конформацию в вакууме и различных растворителях. Помимо лестничной конформации в случае остовов L3 и L4 дуплекс также может приобретать форму "полой" двойной спирали (Рисунок 2), при которой имеется небольшая закрутка спирали. Следует заметить, что обе конформации спирали (полая и лестничный дуплекс) наблюдались для одного и того же остова L4 в хлороформе, но с разными последовательностями оснований (polyA – лестница, polyG – полая спираль). Этот результат указывает на существенную гибкость углеводородного остова и наличие большого числа доступных ему конформаций. В связи с этим возникает вопрос о том, исчерпывает ли приведенный выше список конформаций дуплексов (клубки, лестницы, полые спирали) наиболее характерные состояния двойной спирали. Частичный ответ на этот вопрос был получен в ходе расчётов методом молекулярной динамики для шага спирали, где было установлено, что состояния шага спирали, соответствующие "спирали без полости" (или канонической В-форме ДНК), являются энергетически невыгодными. Стабильность двойных спиралей ксеноНК была также оценена в численном эксперименте с постепенным увеличением температуры системы в хлороформе. Было показано, что температуры плавления дуплексов увеличиваются с ростом длины связующего сегмента остова.

Объектом исследования **третьей главы** являются дуплексы пептидно-нуклеиновых кислот (ПНК), как немодифицированные, так и включающие аминокислоту на С-конце одного из олигомеров. В общей сложности рассматриваются три системы (Рисунок 3). Первая система представляет собой левозакрученный дуплекс ПНК длиной восемь пар оснований с последовательностью GGCATGCC, структура которого представлена в Protein Databank. Вторая и третья система представляют собой тот же дуплекс, у которого к С-концу одной из цепей присоединен D- или L-лизин, соответственно. Из экспериментов П. Нильсена известно, что вторая система с D-лизином в отличие от двух других должна быть нестабильной: D-лизин должен вызвать изменение закрутки спирали из левой в правую [5]. Целью численного эксперимента является установление механизма начального этапа этого процесса. Основные расчёты были выполнены в силовом поле parm99 пакета AMBER (в тексте это силовое поле обозначено "amber"). Известно, что результаты моделирования дуплексов ДНК или ПНК зависят от выбранного силового поля. Чтобы выяснить, как это могло повлиять на полученные результаты, нами было проведено моделирование также в двух других силовых полях, разработанных в лаборатории М. Фейга путём модификации силовых полей AMBER и CHARMM, соответственно: "amber-mod" и "charmm-mod" [17].

Моделирование трёх систем проводилось методами классической молекулярной динамики в ячейке постоянного объёма при постоянной температуре.



п/с – полая спираль, л-ца – лестница

Рис. 2 — Различные типы структур дуплексов ксеноНК, обнаруженные в численном эксперименте. Для сравнения показана двойная спираль ДНК в В-форме.

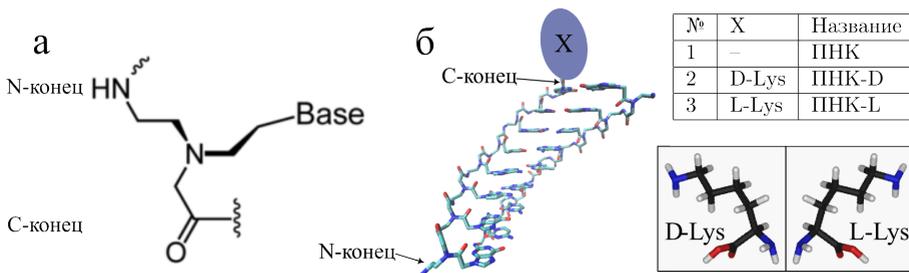


Рис. 3 — (а) Химическая структура мономера ПНК. Base обозначает нуклеиновое основание. (б) Три молекулярные системы, для которых проводилось ПА моделирование в явной воде.

Пакет LAMMPS использовался для релаксации начального состояния системы и предварительного короткого счёта (длительностью до 50 нс). Этот счёт был продолжен в пакете OpenMM (длительность до 1.4 мкс). OpenMM также использовался для получения кривых плавления немодифицированных дуплексов ПНК в различных силовых полях.

Исследование сравнения стабильности трёх систем началось с моделирования в силовом поле amber в пакете LAMMPS при температуре  $T = 300$  К. Как оказалось, при этой температуре во всех трёх случаях первоначальная структура дуплекса полностью сохраняется, а влияние аминокислоты никак не проявляется. Поэтому температура системы была увеличена до 350 К. В ходе расчёта при этой температуре структура дуплексов ПНК и ПНК-L также не изменяется, однако в системе ПНК-D конец дуплекса с аминокислотой претерпевает изменение структуры (Рисунок 4, а). На конце цепи произошел разрыв концевой пары оснований, при этом одно из оснований встало между двумя другими (интеркаляция оснований). Этот дефект не релаксировал со временем, а привёл к разрыву соседних пар оснований и начал распространяться вглубь цепи. Детальный анализ полученной траектории показал, что дефект возник на заключительном этапе релаксации системы. В дополнительном расчёте с другими начальными условиями возникновение дефекта не наблюдалось. Отсюда следует, что дестабилизация дуплекса на конце с аминокислотой является редким событием, для наблюдения которого требуется достаточно длинная траектория.

Такая траектория была получена для двух систем с лизином (ПНК-D, ПНК-L) при моделировании в силовом поле amber при повышенной температуре  $T = 350$  К (использовался пакет OpenMM). Для каждой системы общая

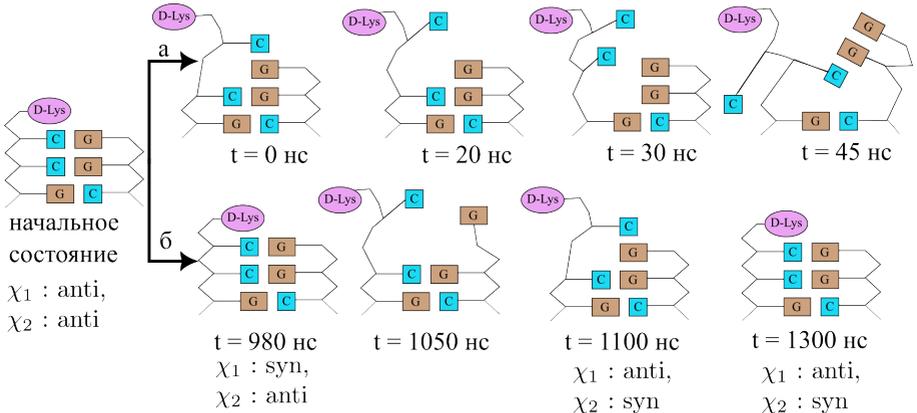


Рис. 4 — (а) Схематическая иллюстрация распространения концевой дефекта внутрь дуплекса. (б) Схема образования концевой дефекта. Обе схемы составлены по результатам молекулярно-динамического моделирования: (а) – в пакете LAMMPS, (б) – OpenMM. Время  $t$  отсчитывается от окончания процесса релаксации системы.

продолжительность траектории составила 1.4 мкс. Оказалось, что за это время концевые дефекты, аналогичные рассмотренным выше, могут возникнуть через время порядка 1 мкс (Рисунок 4, б). Для каждой из систем было обнаружено одно событие долговременного (порядка 400 нс) разрыва и последующего соединения водородных связей между основаниями в концевой паре. Выяснилось, что в случае L-лизина восстанавливается уотсон-крикковская пара оснований, а для D-лизина происходит переворачивание сначала цитозина, а затем гуанина, поэтому восстанавливается пара оснований с отличной от начальной геометрией. Был проведён анализ распределения четырёх коллективных переменных (углов поворота вокруг гликозидной связи концевых оснований  $\chi_1, \chi_2$ , а также расстояний от лизина ( $dr_{LYS}$ ) и аминокруппы на конце пептидной цепи ( $dr_{NHE}$ ) до концевой пары оснований) в зависимости от хиральности аминокислоты и состояния концевой пары оснований. Из построенных гистограмм (Рисунок 5) следует, что в среднем как аминокислотный остаток, так и аминокгруппа в случае дуплекса с D-лизином располагаются ближе к концевой паре, чем для системы с L-лизином. Также видно, что близкий контакт аминокгруппы с концевой парой коррелирует с разрывом водородных связей между основаниями. Эти особенности могут обуславливать более низкую стабильность дуплекса с D-лизином.

В заключение обсудим результаты экспериментов, проведённые в различных силовых полях. Сначала рассмотрим плавление немодифицированных

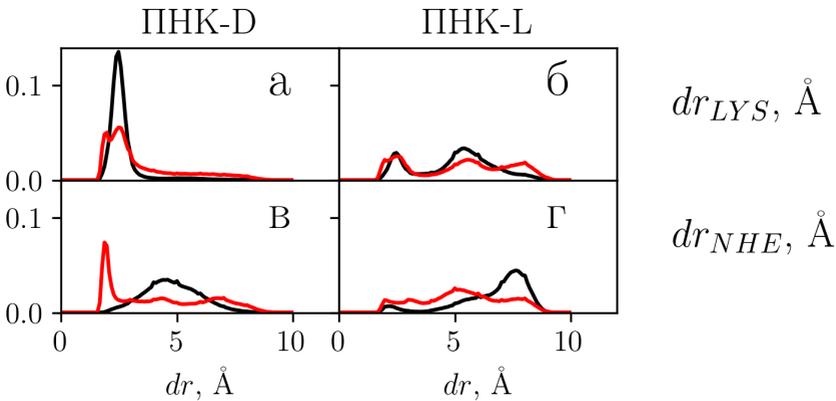


Рис. 5 — Гистограммы распределения коллективных переменных для двух систем: (а, в) ПНК-D и (б, г) ПНК-L. Показаны гистограммы для коллективных переменных (а, б)  $dr_{LYS}$ , (в, г)  $dr_{NHE}$ . Чёрная (bound) и красная (unbound) кривые обозначают состояния концевой пары оснований с целыми или разорванными водородными связями, соответственно. Расчёты проведены в силовом поле amber.

дуплексов ПНК (Рисунок 6). Оценки температуры плавления дуплекса ПНК лежат в диапазоне от 390 до 460 К. Сопоставление с экспериментальными данными для похожих дуплексов ПНК указывает на существенное завышение температуры плавления. Эта проблема была ранее обнаружена в работах М. Фейга [18]. Что касается характера процесса плавления, то обращает на себя внимание резкий ход кривой плавления в случае силового поля `charmm-mod`. Закрутка спирали в этом силовом поле слабо утрачивается при нагреве в отличие от `amber`, где средний угол закрутки спирали постепенно уменьшается с ростом температуры. Дополнительно был выполнен расчёт дуплексов ПНК с лизином (ПНК-D и ПНК-L) в силовом поле `charmm-mod` продолжительностью 300 нс. Длительность счёта оказалась недостаточной для наблюдения процессов распада концевой пары оснований. В гистограммах распределения переменных  $dr_{NHE}$ ,  $dr_{LYS}$  отсутствует зависимость от хиральности аминокислоты в отличие от приведённых выше расчётов. Таким образом, выбор силового поля может существенно влиять на результаты моделирования дуплексов ксеноНК. Установление физических причин этой зависимости остаётся задачей для будущего исследования.

**Четвёртая глава** посвящена теоретическому исследованию теплопроводности дуплексов ксеноНК в рамках низкоразмерных моделей цепочки, где каждый из мономеров описывается одной или двумя степенями свободы. Наиболее интересные результаты были получены для модели двухбарьерных ротаторов и модели с продольной жёсткостью (модели 1, 2 на Рисунке 7). В обоих случаях двойная спираль ксеноНК представляется в виде системы дисков, соответствующих парам оснований с фиксированной геометрией (разрывы водородных

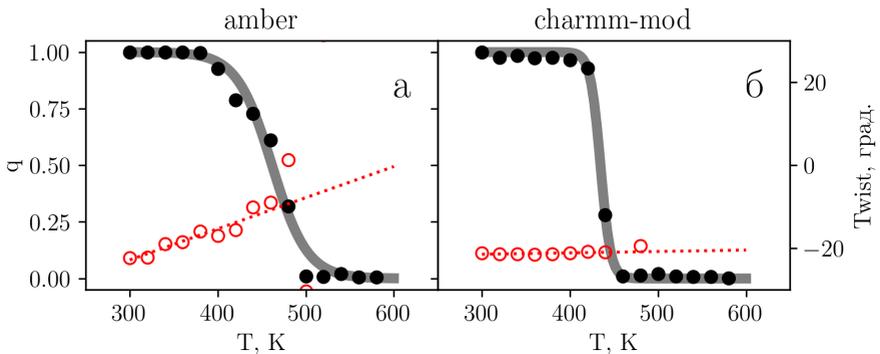


Рис. 6 — Плавление дуплексов ПНК в различных силовых полях: (а) `amber`, (б) `charmm-mod`. Сплошная кривая и заполненные маркеры обозначают кривую плавления  $q(T)$ , где параметр порядка  $q = 1/8 \sum_{i=1}^8 hb(i)$ , где  $hb(i)$  характеризует состояние водородной связи в  $i$ -той паре оснований ( $hb(i) = 0$  (1), если связь разорвана (сохранена)). Пустые маркеры и пунктирная линия соответствуют изменению среднего угла закрутки спирали ( $Twist$ ) от температуры (шкала справа).

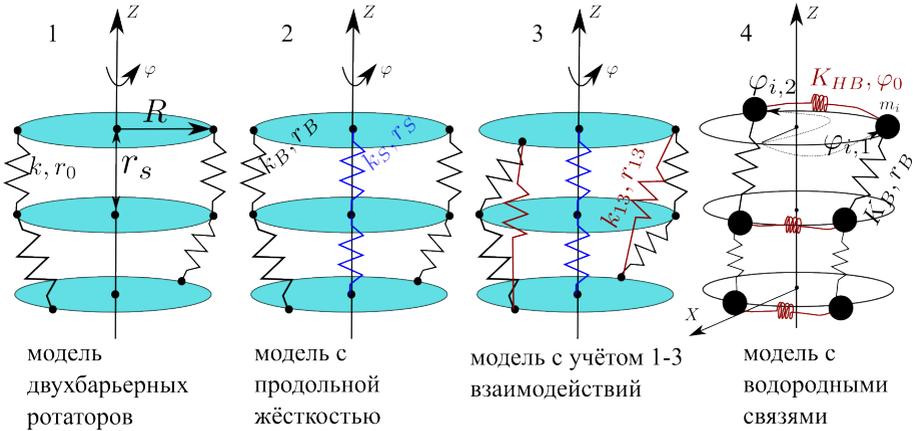


Рис. 7 — Рассматриваемые механические модели двойных спиралей ксеноНК.

связей не допускаются). При этом в первой модели диски могут только вращаться вокруг оси спирали, удерживаемые гармоническими пружинами "оствова" с жёсткостью  $k_B$ . Во второй модели дополнительно учитываются продольные смещения дисков, которые также обеспечиваются пружинами жёсткости  $k_S$ , отвечающими за стеклинговые взаимодействия пар оснований. Задача этой главы состоит в изучении температурной зависимости коэффициента теплопроводности системы дисков  $\kappa(T)$  от параметров системы.

Для расчёта коэффициента теплопроводности использовалась стандартная методика, при которой рассматривается цепочка с двумя термостатами на концах системы. Термостаты задают температурный градиент вдоль цепи, который приводит к возникновению постоянного потока энергии  $J$  в средней области цепи без термостатов. Коэффициент теплопроводности определяется как:

$$\kappa(T, N) = \frac{J(N-1)}{\Delta T},$$

где  $\Delta T$  – температурный скачок в средней области, состоящей из  $N$  частиц,  $T$  – средняя температура системы, равная полусумме температур термостатов. В численном эксперименте с помощью алгоритма Верле интегрируются уравнения движения, описывающие систему, состоящую из  $N_0 = 60$  дисков. Полученные траектории используются для оценки установившегося потока энергии и скачка температур в средней области цепи.

Особенностью модели двухбарьерных ротаторов является возможность управления потенциалом взаимодействия соседних мономеров  $U(\Delta\varphi)$  путём сжатия или растяжения цепи дисков ( $\Delta\varphi$  – угол поворота между соседними дисками). Например, если  $r_s \geq r_0$  (здесь  $r_s$  – расстояние между соседними дисками вдоль оси,  $r_0$  – равновесная длина пружин остова), то потенциал  $U$  имеет единственный минимум при  $\Delta\varphi = 0$ . Если сжать цепочку дисков вдоль оси так, чтобы

выполнялось соотношение  $r_s < r_0$ , то потенциал  $U$  вырождается и становится двухъямным с минимумами при  $\Delta\varphi = \arccos((2R^2 - r_0^2 + r_s^2)/2R^2)$  ( $R$  – радиус диска) и ”внутренним” барьером при  $\Delta\varphi = 0$ . Как было показано в работах Савина А.В. и Гендельмана О.В., переход к вырожденному потенциалу существенно снижает теплопроводность системы [19]. Здесь нами рассматривается вопрос о том, как изменяется температурное поведение  $\kappa(T)$  в области сжатых состояний  $r_s \leq r_0$ . При этом удобнее рассматривать не сжатие системы с фиксированными геометрическими параметрами, а перейти к семейству потенциалов  $U(\Delta\varphi, p)$  (Рисунок 8), где высота ”внешнего” барьера потенциала зафиксирована:  $U(\pm\pi) = 1$ , а безразмерный параметр  $p = U(0)/U(\pi) = U(0)$  определяет отношение высоты внутреннего барьера потенциала к внешнему. Результаты расчётов коэффициента теплопроводности для короткой цепи ( $N_0 = 60$ ) при различных значениях параметра  $p$  представлены на Рисунке 9. При больших значениях параметра  $p > p_0$  ( $p_0 \sim 0.15$ ) теплопроводность монотонно спадает с температурой, что соответствует поведению цепочки классических ротаторов и объясняется рассеянием фононов на роторблизерах. При меньших значениях параметра  $0 < p < p_0$  наблюдается немонотонное поведение коэффициента теплопроводности  $\kappa(T)$ . Отдельного внимания заслуживает случай  $p = 0$ , соответствующий также соотношению  $r_s = r_0$ , при котором теплопроводность системы убывает до нуля в области низких температур. Это необычное поведение коэффициента  $\kappa(T)$  объясняется особенностью потенциала взаимодействия  $U(\Delta\varphi)$ : при  $p = 0$  в разложении потенциала в степенной ряд отсутствуют линейные слагаемые, то есть  $U(\Delta\varphi) \sim \Delta\varphi^4$ . В такой системе отсутствуют линейные фононы (режим акустического вакуума), а перенос энергии обеспечивается только нелинейными фононами, за счёт которых происходит рост, а не уменьшение коэффициента теплопроводности при  $T \ll 1$ . При увеличении длины цепи до  $N_0$

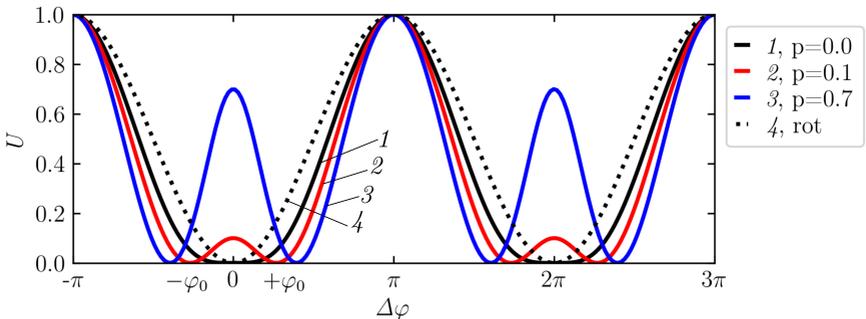


Рис. 8 — Периодический двухбарьерный потенциал взаимодействия соседних мономеров при различных высотах внутреннего барьера  $p$ , разделяющего вырожденные состояния  $\pm\varphi_0$ . Пунктирная кривая показывает потенциал, соответствующий модели классических ротаторов  $U(x) = (1 - \cos x)/2$ .

= 600 качественное поведение  $\kappa(T)$  сохраняется. Как и в модели классических ротаторов, ожидается быстрая сходимость  $\kappa(T)$  с ростом длины цепи.

В модели с продольной жёсткостью к вращательным движениям дисков добавляются их смещения вдоль оси спирали. Помимо параметра  $p$  появляется ещё один параметр: отношение жёсткости пружин стекинга и остова  $k_S/k_B$ . Для удобства будем считать, что  $k_B = 1$ . Рассмотрим случай  $p = 0$ , при котором комбинируется угловая компонента системы без линейных фононов (акустический вакуум) и продольная линейная компонента. Как показывают результаты расчётов (Рисунок 10, а), в этом случае коэффициент теплопроводности стремится к постоянной величине при уменьшении температуры до нуля. Подобное поведение возникает из-за ненулевого скачка температур в средней области между термостатами, который обеспечивается вращательными движениями дисков (Рисунок 10, б).

Рассмотренные выше две модели учитывают стекинговые взаимодействия оснований ксеноНК, а также ограничения, накладываемые конструкцией остова. В модели с продольной жёсткостью можно дополнительно учесть взаимодействия через одного соседа (1-3 взаимодействия, см. модель 3 на Рисунке 7). Это

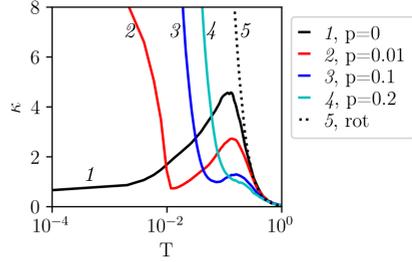


Рис. 9 — Зависимость коэффициента теплопроводности  $\kappa$  от температуры  $T$  для различных величин высоты внутреннего барьера  $p$ . Пунктирной линией показаны результаты для модели классических ротаторов.

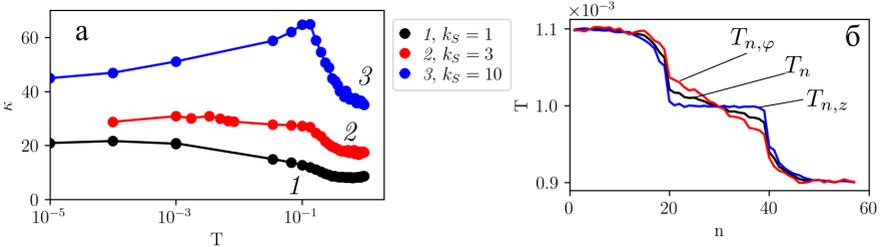


Рис. 10 — (а) Теплопроводность в модели с продольной жесткостью в случае  $p = 0$ . Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры в случае различных значений продольной жесткости  $k_S$ . (б) Температурные профили, полученные при  $p = 0$ ,  $k_S = 10$ ,  $T = 10^{-3}$ . Различными кривыми показаны температуры по компонентам:  $T_n = \frac{1}{2}(T_{n,\varphi} + T_{n,z}) = \frac{1}{2}(\dot{\varphi}_n^2 + \dot{z}_n^2)$ .

взаимодействие увеличивает жёсткость остова и приводит к частичному снятию вырождения (в случае двухъямного потенциала взаимодействия соседних мономеров, то есть при  $p > 0$ ): в системе остаётся два основных состояния (однородная спираль с левой или правой закруткой). Как показал анализ теплопроводности в рамках этой модели, это обстоятельство не приводит к качественным изменениям температурной зависимости коэффициента теплопроводности. В заключение в данной главе рассматривается модель, в которой пара оснований не является единым целым, а состоит из двух мономеров, связанных гармонической пружиной (модель 4 на Рисунке 7). Каждое из оснований обладает вращательной степенью свободы, а межцепные пружины играют роль водородных связей между основаниями, что делает модель похожей на модель ДНК Якушевич Л.В. [20]. Нами было показано, что жёсткость поперечных связей  $K_{HB}$  не влияет на величину потока энергии и качественный вид зависимости  $\kappa(T)$ . Этот параметр определяет эффективную высоту барьера вращения элемента цепи и соответствующее ей значение, при котором достигается максимум коэффициента  $\kappa$ .

В пятой главе излагается методика построения КЗ потенциала взаимодействия с периодической подложкой на примере взаимодействия атома углерода с зафиксированной подложкой h-BN. Идея построения потенциала состоит в поэтапном огрублении более точного полноатомного (ПА) потенциала, состоящего из парных вандерваальсовых взаимодействий атомов углерода с атомами бора и азота (параметры взяты из силового поля UFF). Сначала область определения потенциала разбивается на три части, отличающиеся расположением относительно уголка подложки (Рисунок 11, а). В качестве примера рассматривается область I. Для каждого расстояния  $z$  от атома углерода до плоскости ближайшей поверхности подложки на площадке  $P_x \times P_y$  вычисляется среднее значение энергии взаимодействия с подложкой  $P_{CG}^I(z)$  (здесь  $P_x, P_y$  – периоды подложки вдоль осей  $x, y$ , соответственно). Зависимость  $P_{CG}^I(z)$  приближается функцией, подобной потенциалу Леннарда-Джонса  $W_{LJ}$ :

$$P_{CG}^I(z) \approx \tilde{P}_{CG}^I(z) = W_{LJ}(\varepsilon_1, \sigma_1, z).$$

Здесь функция  $W_{LJ}$  определяется выражением:

$$W_{LJ}(\varepsilon, \sigma, r) = \varepsilon[k(\sigma/r)^l - l(\sigma/r)^k]/(l - k),$$

где  $l = 10, k = 3.75$ .

Аналогичная процедура для области III даёт потенциал  $\tilde{P}_{CG}^{III}(x)$ . В области II два потенциала  $\tilde{P}_{CG}^{III}(x), \tilde{P}_{CG}^I(z)$  сшиваются в непрерывный потенциал так, чтобы наилучшим образом соответствовать энергии в ПА приближении. Итоговый КЗ потенциал представлен на Рисунке 11, б и может быть записан в виде:

$$P(x, z) \equiv \tilde{P}_{CG}(x, z) = \begin{cases} \tilde{P}_{CG}^I(z) = W_{LJ}(\varepsilon_1, \sigma_1, z), & z > 0, x > 0 \\ \tilde{P}_{CG}^{III}(x) = W_{LJ}(\varepsilon_2, \sigma_2, x), & z < 0, x < 0 \\ \tilde{P}_{CG}^{II}(x, z) = W_{LJ}(\varepsilon(\varphi), \sigma(\varphi), r), & z > 0, x < 0, \end{cases} \quad (1)$$

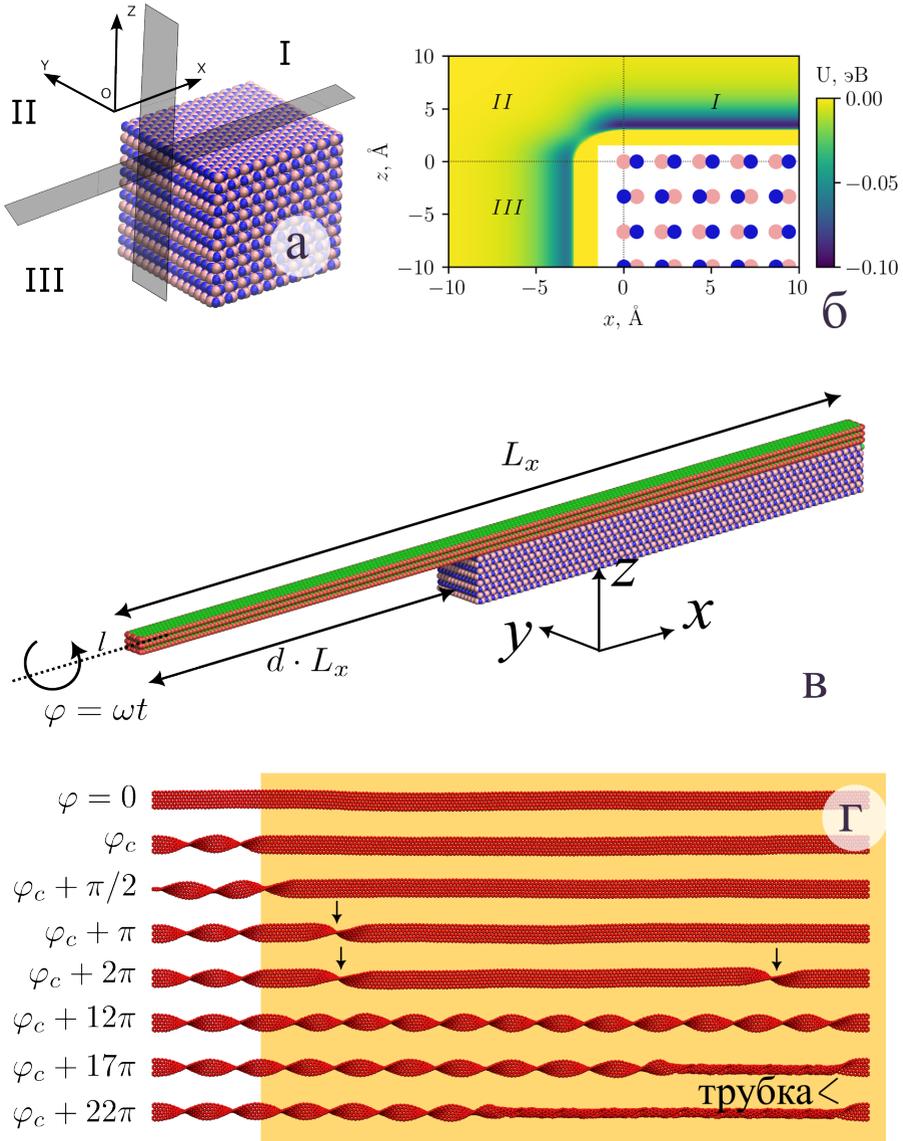


Рис. 11 — (а) Подложка из бесконечного в трёхмерном пространстве кристалла гексагонального нитрида бора h-BN, ограниченного плоскостями  $x = 0$  и  $z = 0$  (показанный на рисунке фрагмент кристалла продолжается вдоль оси  $Y$ , а также в направлениях  $Z$ - и  $X$ +). (б) Температурная карта КЗ потенциала взаимодействия с подложкой. (в) Схема численного эксперимента по скручиванию наноленты. (г) Образование  $\pi$ -твистонов (обозначенных стрелками) в однослойной наноленте при скручивании с фиксированными ГУ.

где значения параметров  $\varepsilon_1 = 0.0903$  эВ,  $\sigma_1 = 3.46$  Å,  $\varepsilon_2 = 0.0604$  эВ,  $\sigma_2 = 3.3$  Å. В этой системе уравнений в области II осуществлен переход к полярным координатам:  $x = r \cos \varphi$ ,  $z = r \sin \varphi$  при  $\varphi \in [\pi/2, \pi]$ , а значение параметров  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  определяется углом поворота  $\varphi$ :

$$\begin{cases} \varepsilon(\varphi) = (\varepsilon_1 \sin^2 \varphi + \varepsilon_2 \cos^2 \varphi)(1 - \alpha \sin^2 2\varphi), \\ \sigma(\varphi) = \sigma_1 \sin^2 \varphi + \sigma_2 \cos^2 \varphi. \end{cases}$$

Значение параметра  $\alpha$ , обеспечивающее наилучшее соответствие с энергией в ПА приближении, равно 0.54.

Физический смысл параметров  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  состоит в средней энергии и среднем расстоянии адгезии одного атома углерода наноленты на подложке, соответственно. Индексы 1, 2 обозначают верхнюю (гексагональную) и боковую поверхность подложки, соответственно. Полученные значения средних энергий и расстояний адгезии незначительно отличаются от таковых в ПА приближении, если рассматриваются фрагменты наноленты размером более 100 атомов. Значение энергии адгезии  $\varepsilon_1$  несколько завышено по сравнению с оценками, полученными методом теории функционала плотности другими авторами. Повторение процедуры построения КЗ потенциала для подложки из графита даёт значение параметра  $\varepsilon_1 = 0.052$  эВ. Для дальнейшего важно заметить, что эта энергия меньше, чем энергия адгезии на подложке h-BN. Следовательно, взаимодействие наноленты с подложкой h-BN является энергетически более выгодным, чем с другой нанолентой. В частности, поэтому двухслойная нанолента графена на подложке h-BN должна распадаться на отдельные слои, адгезированные на подложке (см. **седьмую главу**).

В **шестой главе** рассматривается скручивание многослойных нанолент графена, часть которых расположена на подложке h-BN (Рисунок 11, в). Исследуется зависимость этого процесса от числа слоёв наноленты (от одного до трёх), доли подвешенного участка  $d$ , а также типа граничных условий (ГУ): фиксированные или свободные ГУ. Энергия модельной системы складывается из энергии взаимодействия наноленты с подложкой, которая описывается построенным в пятой главе КЗ потенциалом, а также внутренней энергии наноленты, которая задаётся с помощью ПА силового поля, предложенного в работе Савина А.В. и др. [21]. Это силовое поле имеет классический вид, то есть состоит из слагаемых, отвечающих энергии валентных связей и валентных углов, а также двугранных и неправильных углов, и вандерваальсовых взаимодействий атомов наноленты. В силовом поле не допускаются разрывы связей между атомами. Скручивание наноленты осуществляется путём непрерывного вращения её левого края вокруг оси наноленты с угловой скоростью  $\omega = 2\pi$  нс<sup>-1</sup>. В ходе расчёта поддерживается постоянная температура системы ( $T = 300$  К) с помощью термостата Ланжевена с параметром затухания  $\gamma = 0.1$  пс<sup>-1</sup>. Моделирование нанолент графена было выполнено в пакете LAMMPS.

Основной результат численного моделирования состоит в качественном описании процесса скручивания наноленты на подложке. Скручивание состоит

из следующих этапов. Сначала крутильные деформации накапливаются только в подвешенном участке наноленты. При увеличении угла закрутки до некоторого критического угла закрутки  $\varphi_c$  энергия системы накапливается в линейном режиме:  $U = K\varphi^2 + C$ . Величина  $\varphi_c$  зависит от крутильной жёсткости подвешенного участка  $K$ , которая пропорциональна числу слоёв наноленты и обратно пропорциональна длине этого участка. После достижения критического угла  $\varphi_c$  энергия деформаций переходит на участки наноленты, расположенные на подложке. Внутри неё могут возникать и накапливаться локализованные деформированные участки, названные в работах других авторов  $\pi$ -твистонами [22] (Рисунок 11, г). Так при угле закрутки  $\varphi = \varphi_c + \pi$  возникает один  $\pi$ -твистон, при  $\varphi_c + 2\pi$  их становится два и так далее. Твистоны всегда возникают при скручивании с фиксированными ГУ. Если же правый конец наноленты свободен, возможно как образование твистонов, так и сверхскручивание (то есть скручивание не только контура наноленты, но и её оси) подвешенного участка наноленты. Первый сценарий реализуется в том случае, когда дальнейшее скручивание подвешенного участка становится энергетически невыгодным (если жёсткость  $K$  этого участка достаточно велика). Важно заметить, что при свободных ГУ при дальнейшем скручивании твистоны достигают конца наноленты и вызывают её расслоение. В работе также был проведён анализ энергетических профилей твистонов при моделировании с фиксированными ГУ в области углов скручивания, где в наноленте присутствует единственный  $\pi$  или  $2\pi$ -твистон. Пик на профиле характеризуется шириной и полной энергией твистона. Ширина твистона составляет порядка 30-50 продольных ячеек, определяется жёсткостью наноленты и увеличивается пропорционально числу слоёв. Энергия твистона складывается из энергии деформации наноленты и энергии взаимодействия с подложкой. При этом наибольший вклад вносит энергия деформации наноленты, и этот вклад увеличивается с ростом числа слоёв.

В **седьмой главе** моделируется расслоение двухслойных нанолент графена на подложке h-BN. Как было отмечено в **пятой главе**, наноленте графена энергетически выгодно разделиться на слои, расположенные на подложке h-BN. Однако, процесс расслоения имеет достаточно большой энергетический барьер. Его преодоление при температуре  $T = 300$  К в рамках компьютерного моделирования можно наблюдать только, если приложить достаточно большую скручивающую нагрузку (**шестая глава**). С другой стороны, небольшие наноленты достаточно быстро (в течение нескольких нс) распадаются при нагреве до высоких температур  $T \geq 900$  К. Задачей этой главы является определение механизмов и характеристик процесса расслоения нанолент в зависимости от её геометрии и размера.

В численном эксперименте (см. схему на Рисунке 12) были получены кинетические кривые  $[A](t)$ , где  $[A](t)$  – концентрация двухслойных нанолент, определяемая в их количестве во всём объёме системы. Чтобы рассчитать эту кривую, суммируются кривые из  $N_0$  (200 ÷ 300) независимых расчётов (реплик), отличающихся входным параметром для генератора случайных чисел

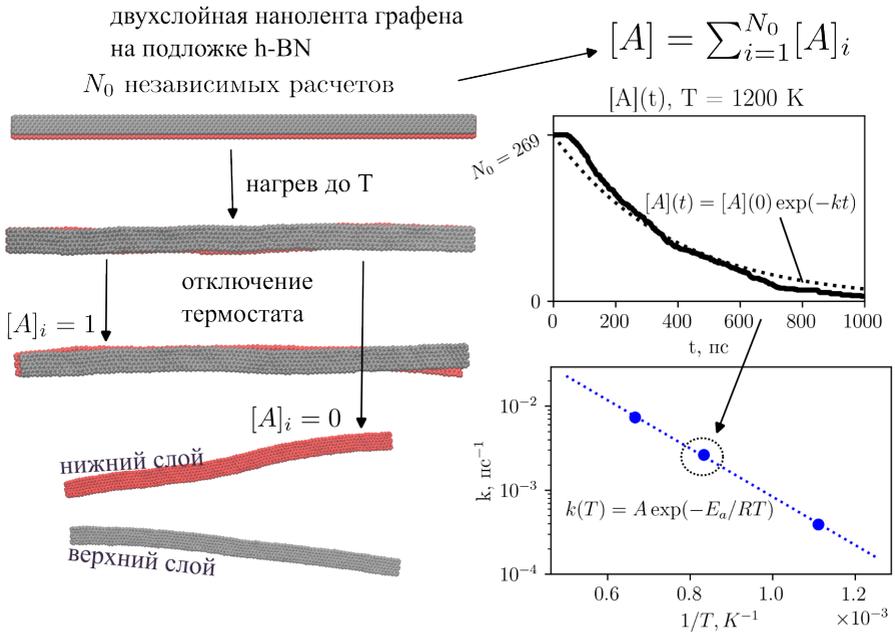


Рис. 12 — Методика расчёта констант скорости и энергии активации расслоения двухслойной наноленты (подробности см. в тексте). В качестве иллюстрации показана нанолента размера  $L_x = 24.3 \text{ нм}$ ,  $L_y = 1.1 \text{ нм}$ .

термостата Ланжевена. В каждом из расчётов система состоит из изолированной двухслойной наноленты графена, расположенной на верхней поверхности подложки h-BN вдали от её края. Система нагревается из начального состояния до целевой температуры  $T$  с фиксированными краями, чтобы избежать преждевременного расслоения наноленты. После достижения температуры  $T$  термостат отключается, а концы наноленты освобождаются. На последнем этапе записываются кинетические кривые  $[A](t)$ . Для анализа полученных кривых использовались следующие допущения. Предполагалось, что расслоение протекает по единственному механизму и реакция имеет первый порядок. В таком случае кинетическая кривая аппроксимируется соотношением:  $[A](t) = [A](0) \exp(-kt)$ , где  $k$  – константа скорости. Значения констант скорости, полученные для различных температур  $T$ , использовались для оценки энергии активации процесса  $E_a$  по уравнению Аррениуса:  $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$ , где  $A$  – предэкспоненциальный множитель.

Результаты численного эксперимента, проведённого для пяти нанолент, представлены в Таблице 1. Наноленты сгруппированы в две серии экспериментов. В первой серии (верхняя часть таблицы) увеличивается длина наноленты, а ширина остается постоянной. Во второй – изменяется соотношение сторон

Таблица 1 — Результаты численного эксперимента по расслоению двухслойных нанолент графена длины  $L_x$  и ширины  $L_y$ , один слой которой включает  $N_{at}$  атомов углерода. Величины  $A$  и  $E_a$  обозначают предэкспоненциальный множитель и энергию активации процесса расслоения, соответственно.

$L_x \times L_y, \text{нм}^2$	$N_{at}$	$s = L_x/L_y$	$A, \text{пс}^{-1}$	$E_a, \text{эВ}$
$5.9 \times 1.1$	294	5.2	0.22	0.38
$12.0 \times 1.1$	594	10.6	0.20	0.40
$24.3 \times 1.1$	1194	21.4	0.63	0.57
$12.0 \times 1.1$	594	10.6	0.20	0.40
$7.1 \times 2.0$	590	3.6	0.36	0.72
$3.9 \times 3.7$	594	1.1	1.14	0.88

наноленты  $s$ , а число атомов в одном слое остаётся приблизительно постоянным. Из этой таблицы видно, что с ростом размера системы энергия активации растёт. При этом энергия активации меньше для вытянутых нанолент, чем для нанолент квадратной формы. Детальный анализ показал, что энергия барьера определяется двумя факторами. Во-первых, это энергия деформированного участка наноленты (перешейка), возникающего при продольном сползании на подложку. Энергия перешейка пропорциональна ширине наноленты. Во-вторых, энергия барьера увеличивается с ростом числа атомов в системе из-за увеличения энергии вандерваальсового взаимодействия двух слоёв. Первый фактор объясняет рост энергии активации во второй серии эксперимента, где число атомов наноленты постоянное. Второй фактор приводит к росту энергии барьера в первой серии экспериментов с постоянной шириной наноленты.

В заключение заметим, что нанолента может расслаиваться несколькими способами. В частности, для продольных нанолент  $s > 3$  можно выделить два механизма расслоения: продольный (через узкую сторону) и поперечный (через широкую). Расслоение квадратных нанолент начинается с относительного поворота слоёв и их дальнейшего сдвига.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В данной работе было проведено моделирование методами молекулярной динамики двух классов одномерных наноструктур: двойные спирали ксеноНК и графеновые наноленты на подложке h-BN.

1. Были впервые изучены двойные спирали ксеноНК с новым углеводородным остовом. Было показано, что эти двойные спирали являются стабильными структурами в вакууме и в органическом растворителе (хлороформ) при комнатной температуре. Строение дуплексов существенно отличается от канонической В-формы ДНК и представляет собой широкие полые спирали или лестничные

структуры. Последние характерны для длинных фрагментов остова. Стабильность дуплексов улучшается с ростом длины связующего сегмента остова от трёх до пяти атомов.

2. Был проанализирован начальный этап процесса изменения хиральности двойной спирали ПНК под действием концевой аминокислоты (D- и L-лизина). Моделирование в силовом поле amber показало, что левозакрученная двойная спираль ПНК с D-лизином на C-конце одной из цепей менее стабильна, чем та же спираль с L-лизином. Возможный механизм дестабилизации дуплекса состоит в образовании концевого дефекта с интеркалированным основанием или переключении комплементарного гуанина в син-конформацию по углу вращения вокруг гликозидной связи. Предполагается, что дестабилизация спирали в конечном итоге приведёт к полному расхождению цепей и сборке дуплекса другой хиральности. Результаты моделирования существенно зависят от выбранного силового поля: так в силовом поле charmm-mod обнаруженные изменения на конце дуплекса с аминокислотой не наблюдались.

3. Были предложены новые одномерные и двухкомпонентные модели для описания теплопроводности двойных спиралей ксеноНК. В рамках этих моделей был изучен процесс передачи энергии через цепочку. Среди рассмотренных моделей наиболее интересная ситуация возникает в режиме акустического вакуума. В одномерной модели двухбарьерных ротаторов его наличие приводит к уменьшению теплопроводности до нуля в пределе низких температур, а в двухкомпонентной модели со стеккиновыми взаимодействиями – к уменьшению коэффициента теплопроводности до постоянного значения.

4. С целью эффективного моделирования процессов изменения структуры наноленты графена при взаимодействии с подложкой был построен крупнозернистый потенциал взаимодействия графеновой наноленты с плоской подложкой из кристалла h-BN. Модель наноленты с этим потенциалом позволяет существенно ускорить расчеты систем с большим числом атомов. Используемый при получении потенциала подход может быть применен для других подложек, чей период не совпадает с периодами решетки графена.

5. Было проведено моделирование скручивания наноленты графена на подложке h-BN. Было показано, что скручивание сопровождается образованием деформированных участков наноленты на подложке – твистонов. Ширина твистонов определяется жесткостью наноленты, она прямо пропорциональна числу слоёв. Если в процессе скручивания наноленты при фиксированных ГУ твистоны образуются всегда, то при свободном правом крае они возникают только в том случае, если крутильная жесткость участка наноленты на подложке мала.

6. Было показано, что двухслойная нанолента графена на подложке h-BN является метастабильной и со временем разделяется на слои. Была проанализирована кинетика процесса расслоения наноленты. Показано, что скорость разделения слоёв наноленты зависит от соотношения сторон: вытянутые наноленты расслаиваются быстрее, чем наноленты квадратной формы. Обнаружены два механизма разделения слоёв наноленты. Продольный механизм, при котором

слои наноленты смещаются вдоль длинной стороны, характерен для вытянутых нанолент. Для квадратных нанолент реализуется второй механизм, при котором слои наноленты перед сползанием поворачиваются относительно друг друга в плоскости листа.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eschenmoser A. Chemical Etiology of Nucleic Acid Structure // *Science*. — 1999. — Т. 284, № 5423. — С. 2118—2124.
2. Liczner C., Duke K., Juneau G., Egli M., Wilds C. J. Beyond ribose and phosphate: Selected nucleic acid modifications for structure–function investigations and therapeutic applications // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. — 2021. — Т. 17. — С. 908—931.
3. Taylor A. I., Beuron F., Peak-Chew S.-Y., Morris E. P., Herdewijn P., Holliger P. Nanostructures from Synthetic Genetic Polymers // *ChemBioChem*. — 2016. — Т. 17, № 12. — С. 1107—1110.
4. Nielsen P. E., Egholm M., Berg R. H., Buchardt O. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide // *Science*. — 1991. — Т. 254, № 5037. — С. 1497—1500.
5. Wittung P., Nielsen P. E., Buchardt O., Egholm M., Norden B. DNA-like double helix formed by peptide nucleic acid // *Nature*. — 1994. — Т. 368, № 6471. — С. 561—563.
6. Wittung P., Eriksson M., Lyng R., Nielsen P. E., Norden B. Induced Chirality in PNA-PNA Duplexes // *Journal of the American Chemical Society*. — 1995. — Т. 117, № 41. — С. 10167—10173.
7. Yashima E., Maeda K., Furusho Y. Single- and Double-Stranded Helical Polymers: Synthesis, Structures, and Functions // *Accounts of Chemical Research*. — 2008. — Т. 41, № 9. — С. 1166—1180.
8. Savin A. V., Mazo M. A., Kikot I. P., Manevitch L. I., Onufriev A. V. Heat conductivity of the DNA double helix // *Physical Review B*. — 2011. — Т. 83, № 24. — С. 245406.
9. Xu Z. Thermal transport in DNA : дис. ... канд. / Xu Zaoli. — Iowa State University, 2015. — С. 94.
10. Hatcher E., Balaeff A., Keinan S., Venkatramani R., Beratan D. N. PNA versus DNA: Effects of structural fluctuations on electronic structure and hole-transport mechanisms // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — Т. 130, № 35. — С. 11752—11761.

11. Beall E., Ulku S., Liu C., Wierzbinski E., Zhang Y., Bae Y., Zhang P., Achim C., Beratan D. N., Waldeck D. H. Effects of the Backbone and Chemical Linker on the Molecular Conductance of Nucleic Acid Duplexes // *Journal of the American Chemical Society*. — 2017. — T. 139, № 19. — C. 6726—6735.
12. Rubtsova N. I., Qasim L. N., Kurnosov A. A., Burin A. L., Rubtsov I. V. Ballistic Energy Transport in Oligomers // *Accounts of Chemical Research*. — 2015. — T. 48, № 9. — C. 2547—2555.
13. Fermi E., Pasta J., Ulam S. The Diffusion Bonding of Silicon Carbide and Boron Carbide Using Refractory Metals // *LASL Report LA-1940*. — 1955.
14. Preis T., Kick C., Lex A., Weiss D., Eroms J., Narita A., Hu Y., Müllen K., Watanabe K., Taniguchi T. Graphene nanoribbons on hexagonal boron nitride: Deposition and transport characterization // *Applied Physics Letters*. — 2019. — T. 114, № 17. — C. 173101.
15. Liu Y., Song A., Xu Z., Zong R., Zhang J., Yang W., Wang R., Hu Y., Luo J., Ma T. Interlayer friction and superlubricity in single-crystalline contact enabled by two-dimensional flake-wrapped atomic force microscope tips // *ACS Nano*. — 2018. — T. 12, № 8. — C. 7638—7646.
16. Ma K. Y., Zhang L., Jin S., Wang Y., Yoon S. I., Hwang H., Oh J., Jeong D. S., Wang M., Chatterjee S., Kim G., Jang A.-R., Yang J., Ryu S., Jeong H. Y., Ruoff R. S., Chhowalla M., Ding F., Shin H. S. Epitaxial single-crystal hexagonal boron nitride multilayers on Ni (111) // *Nature*. — 2022. — T. 606, № 7912. — C. 88—93.
17. Jasiński M., Feig M., Trylska J. Improved Force Fields for Peptide Nucleic Acids with Optimized Backbone Torsion Parameters // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2018. — T. 14, № 7. — C. 3603—3620.
18. Jasiński M., Miszkiewicz J., Feig M., Trylska J. Thermal Stability of Peptide Nucleic Acid Complexes // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2019. — T. 123, № 39. — C. 8168—8177.
19. Savin A. V., Gendelman O. V. Mechanical control of heat conductivity in molecular chains // *Physical Review E*. — 2014. — T. 89, № 1. — C. 012134.
20. Yakushevich L. V. Nonlinear DNA dynamics: a new model // *Physics Letters A*. — 1989. — T. 136, № 7. — C. 413—417.
21. Savin A. V., Kivshar Y. S., Hu B. Suppression of thermal conductivity in graphene nanoribbons with rough edges // *Physical Review B*. — 2010. — T. 82, № 19. — C. 195422.
22. Savin A. V., Korznikova E. A., Dmitriev S. V. Twistons in graphene nanoribbons on a substrate // *Physical Review B*. — 2020. — T. 102, № 24. — C. 1—10.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи:

1. Savin A. V., Klinov A. P. Twisting of graphene nanoribbons partially located on flat substrates // EPL. — 2020. — Т. 132, № 3. — С. 36002.
2. Клинов А. П., Мазо М. А., Смирнов В. В. Теплопроводность цепочки ротаторов с двухбарьерным потенциалом взаимодействия // Физика твердого тела. — 2021. — Т. 63, № 7. — С. 975–981.
3. Савин А. В., Клинов А. П. Расслоение многослойных нанолент графена на плоских подложках // Физика твердого тела. — 2022. — Т. 64, № 10. — С. 1592–1599.
4. Strelnikov I. A., Kovaleva N. A., Klinov A. P., Zubova E. A. C–B–A Test of DNA Force Fields // ACS Omega. — 2023. — Т. 8, № 11. — С. 10253–10265.

### Труды конференций:

1. Клинов А. П., Мазо М. А. Влияние температуры на структуру аминокислотной пептидно-нуклеиновой кислоты // Сборник трудов XX Ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов. Москва, 18-20 февраля 2019 г. – Москва : ТОРУС-ПРЕСС, 2019. – 130 с. : ил. — 2019. — С. 78–80.
2. Klinov A. P., Savin A. V., Sharogradskaya A. A., Mazo M. A. Nucleic acids with modified backbone: a theoretical study // Сборник тезисов IV международного симпозиума и школы для молодых ученых «Физика, инженерия и технологии для биомедицины». Москва, 26-30 октября 2019 г. – Москва : НИЯУ МИФИ, 2019. – 236 с. : ил. — 2019. — С. 151–152.
3. Клинов А. П., Мазо М. А., Смирнов В. В. Теплопроводность в одномерной торсионной решетке с бистабильным потенциалом // Сборник трудов XXII Ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов. Москва, 1-3 марта 2021 г. – Москва : ТОРУС-ПРЕСС, 2021. – 196 с. : ил. — 2021. — С. 88–91.
4. Клинов А. П., Бруданин В. С., Мазо М. А. Влияние концевой аминокислоты на свойства пептидно-нуклеиновой кислоты // Сборник трудов XXIII Ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов. Москва, 28 февраля - 2 марта 2022 г. – Москва : ТОРУС-ПРЕСС, 2022. – 186 с. : ил. — 2022. — С. 76–78.
5. Клинов А. П. Анализ структуры и свойств перспективных наноструктур: ксенонуклеиновые кислоты и графен // Сборник трудов XXIV Ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов. Москва, 27 февраля - 1 марта 2023 г. – Москва : ТОРУС-ПРЕСС, 2023. – 224 с. : ил. — 2023. — С. 94–95.

*Клинов Артем Павлович*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР: КСЕНОНУКЛЕИНОВЫЕ  
КИСЛОТЫ И ГРАФЕНОВЫЕ НАНОЛЕНТЫ

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать \_\_\_\_\_.\_\_\_\_.\_\_\_\_\_. Заказ № \_\_\_\_\_

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография \_\_\_\_\_

