

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ  
ИМЕНИ Н.Н. СЕМЁНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

**КЛИНОВ АРТЕМ ПАВЛОВИЧ**

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

1.4.7 — высокомолекулярные соединения

диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Савин Александр Васильевич

Москва — 2023

## Содержание

	Стр.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> . . . . .	5
<b>Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> . . . . .	12
1.1 КсеноНК с модифицированным остовом . . . . .	12
1.1.1 Исторический обзор . . . . .	12
1.1.2 КсеноНК в качестве наноконструкций . . . . .	17
1.1.3 Управление хиральностью двойных спиралей ПНК . . . . .	18
1.1.4 Методы моделирования ксеноНК . . . . .	22
1.2 Листы графена на подложках . . . . .	24
1.2.1 Графен – физические свойства . . . . .	24
1.2.2 Скручивание нанолент графена – эксперимент и теоретический анализ механических свойств . . . . .	26
1.2.3 Графен на подложках h-BN . . . . .	29
1.3 Заключение . . . . .	30
<b>Глава 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДУПЛЕКСОВ КСЕНОНК С ПРОСТЕЙШИМ УГЛЕВОДОРОДНЫМ ОСТОВОМ</b> . . . . .	32
2.1 Постановка задачи . . . . .	32
2.2 Методика расчета . . . . .	33
2.2.1 Молекулярная динамика в явном растворителе . . . . .	34
2.2.2 Метадинамика . . . . .	35
2.3 Результаты . . . . .	38
2.3.1 Моделирование ксеноНК в вакууме . . . . .	38
2.3.2 Моделирование ксеноНК в растворителе . . . . .	41
2.3.3 Плавление ксеноНК в хлороформе . . . . .	43
2.3.4 Метадинамика . . . . .	44
2.4 Выводы . . . . .	45
<b>Глава 3. МЕХАНИЗМ ИЗМЕНЕНИЯ ХИРАЛЬНОСТИ ДВОЙНЫХ СПИРАЛЕЙ ПНК</b> . . . . .	48
3.1 Постановка задачи . . . . .	48
3.2 Методика расчета . . . . .	49
3.3 Результаты . . . . .	52

	Стр.
3.3.1	Оценка стабильности дуплексов ПНК в пакете LAMMPS . . . 52
3.3.2	Моделирование ПНК с лизином – длинные траектории . . . 54
3.3.3	Плавление ПНК в пакете OpenMM . . . . . 57
3.3.4	Замечание о сравнении силовых полей - обсуждение . . . . 59
3.4	Выводы . . . . . 60
<b>Глава 4.</b>	<b>ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ДВОЙНЫХ СПИРАЛЕЙ КСЕНОНК</b> 61
4.1	Постановка задачи . . . . . 61
4.2	Методика расчёта . . . . . 61
4.2.1	Расчёт коэффициента теплопроводности и теплоёмкости . . 61
4.3	Результаты . . . . . 64
4.3.1	Модель двухбарьерных ротаторов . . . . . 64
4.3.2	Модель ротаторов с продольной жесткостью (стекингом) . . 71
4.3.3	Одномерная модель $\beta$ -ФПУ с учетом взаимодействия 1-3 соседей . . . . . 76
4.3.4	Модель дисков с продольной жёсткостью и 1-3 взаимодействиями . . . . . 78
4.3.5	Модель с водородными связями . . . . . 80
4.4	Выводы . . . . . 81
<b>Глава 5.</b>	<b>ПОСТРОЕНИЕ КРУПНОЗЕРНИСТОГО ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЛЕНТЫ ГРАФЕНА С ПОДЛОЖКОЙ h-BN</b> . . . . . 83
5.1	Постановка задачи . . . . . 83
5.2	Построение КЗ потенциала . . . . . 83
5.3	Обсуждение . . . . . 86
<b>Глава 6.</b>	<b>СКРУЧИВАНИЕ НАНОЛЕНТ ГРАФЕНА НА ПОДЛОЖКЕ h-BN</b> . . . . . 90
6.1	Постановка задачи . . . . . 90
6.2	Методика расчета . . . . . 90
6.2.1	Модель наноленты графена на подложке h-BN . . . . . 90
6.2.2	Начальное состояние системы . . . . . 92
6.2.3	Скручивание наноленты . . . . . 93

	Стр.
6.3	Результаты . . . . . 94
6.3.1	Скручивание наноленты с фиксированными ГУ . . . . . 94
6.3.2	Скручивание наноленты со свободными ГУ . . . . . 96
6.4	Выводы . . . . . 99
<b>Глава 7. РАССЛОЕНИЕ НАНОЛЕНТ ГРАФЕНА НА ПОДЛОЖКЕ</b>	
	<b>Н-ВН ПРИ НАГРЕВЕ . . . . . 100</b>
7.1	Постановка задачи . . . . . 100
7.2	Методика расчета . . . . . 100
7.3	Результаты . . . . . 101
7.4	Обсуждение . . . . . 105
7.5	Выводы . . . . . 107
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . . 108</b>
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ . . . . . 110</b>
	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ . . . . . 111</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

В настоящее время большое внимание уделяется наноструктурам – объектам, состоящим из относительно небольшого количества атомов или имеющим небольшие пространственные размеры (десятки-сотни нм). Возрастающий интерес к таким объектам связан с возможностью тонкой настройки их свойств, например, путем механического воздействия на них или выбором определенной 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 путем ее 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. Первоначальная мотивация исследования ксеноНК состояла в поиске предшественников ДНК и РНК (работы А. Эшенмозера [1]). Одновременно с этим развивалась область применений искусственных олигонуклеотидов в терапии антисмысловыми олигонуклеотидами (АСО), которая лишь в недавнее время дала плоды в виде одобренных лекарств-олигомеров [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]. В главе 2 нами рассматриваются новые варианты ксеноНК с гидрофобным углеводородным остовом.

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 их дуплексов

(ПНК-ПНК), которая может управляться с помощью присоединения хиральных мономеров (например, аминокислот), а также зависит от их строения и последовательности на конце. 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 [5, 6] 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, В-Z переход). Анализ начального этапа этого процесса приведён в главе 3.

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 (его резкий рост при увеличении длины 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. Качественное влияние этих параметров на эффективность передачи энергии рассматривается в рамках одномерных и двухкомпонентных моделей (глава 4).

В главах 5–7 рассматриваются модели графеновых нанолент на плоских подложках. 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 скольже-

ние 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 недавней работе был получен трёхслойный кристалл 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 крупнозернистую (КЗ) модель подложки (см. глава 5), которая позволит эффективно изучать поведение нанолент графена на плоской поверхности подложки под действием скручивающей деформации (глава 6) и нагрева (глава 7).

### **Цели и задачи исследования**

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 [17, 18]). Для расчётов использовались пакеты LAMMPS [19], OpenMM [20] 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 [21], CHARMM [22]), 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. Семёнова (ФИЦ ХФ РАН) – XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV Ежегодная научная конференция отдела полимеров и композиционных материалов (2019, 2020, 2021, 2022, 2023).

#### **Личный вклад автора**

Автор принимал активное участие в постановке задач, самостоятельно провел численные расчеты, а также их обработку и анализ. Соискатель самостоятельно подготовился к выступлению на конференциях, участвовал в написании опубликованных статей.

#### **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: полые двойные спирали и структуры лестничного типа. В обоих случаях дуплексы существенно отличаются от канонической В-формы ДНК. 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 жесткость подвешенного участка наноленты достаточно мала.
5. Двухслойная нанолента графена на подложке h-BN является нестабильной 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.

### **Благодарности**

Выполнение этой работы было бы невозможно без помощи моих коллег – сотрудников лаборатории физики и механики полимеров ФИЦ ХФ РАН. Мне хотелось бы отдельно поблагодарить Мазо М.А., моего научного руководителя Савина А.В., Смирнова В.В. и Зубову Е.А. за помощь в организации научного

исследования. Я также высоко ценю содействие Стрельникова И.А. в вопросах технического характера.

## Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Под одномерными наноструктурами нами понимаются вытянутые вдоль некоторого направления объекты, размер которых не превышает 100 нм. Это более широкое понятие дополняет существующий в литературе класс одномерных наноматериалов [23], в который включают нанопровода, нановолокна, нанотрубки и наностержни, состоящие из неорганических, углеродных или полимерных веществ. Особое внимание в данной работе уделяется двум классам одномерных наноструктур: двойным спиральям ксенонуклеиновых кислот и нанолентам графена.

### 1.1 КсеноНК с модифицированным остовом

#### 1.1.1 Исторический обзор

Термин "ксенонуклеиновые кислоты" (xeno-nucleic acids, XNA, ксеноНК) впервые появляется в работе П. Хердевейна [24] для обозначения синтетических олигонуклеотидов, в остове которых находится сахар, отличный от рибозы и дезоксирибозы. Приставка "ксено" подчеркивает чужеродность этих олигомеров стандартным биологическим генетическим системам, указывая на их неспособность образовывать двойные спирали с биологическими НК или взаимодействовать с полимеразам. Практически во всех более поздних работах термин "ксеноНК" используется в более широком смысле как название класса модифицированных олигонуклеотидов, где изменения химической структуры могут затрагивать нуклеиновые основания, сахара и фосфатные группы (вместе или отдельно) [2, 25, 26]. В рамках данной работы нами рассматриваются только ксеноНК с модифицированным остовом и биологическими нуклеиновыми основаниями (Рисунок 1). Некоторые олигомеры ксеноНК, подобно олигомерам ДНК или РНК, могут формировать друг с другом (или с биологическими НК) двойные спирали (дуплексы) с водородными связями между основаниями (гибридизоваться). Эти двойные спирали называют гомодуплексами, если они образованы олигомерами с идентичной структурой остова, и гетеродуплексами, если строение остова двух олигомеров отличается.

Одно из ключевых исследований, положившее начало различным направлениям разработки ксеноНК, было проведено под руководством А. Эшенмозера в рамках проекта Цюрихского технологического института (ETH). Итоги много-

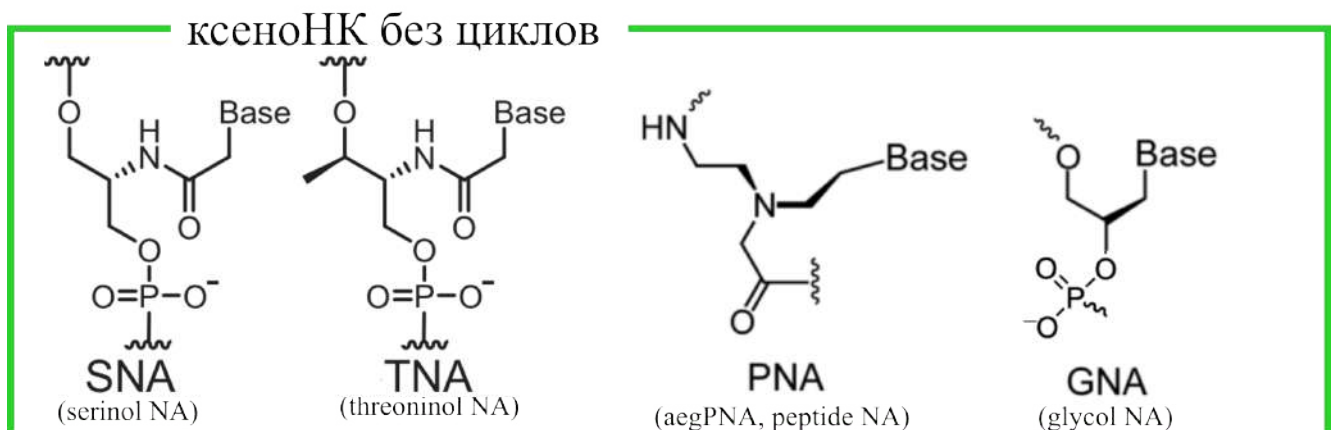
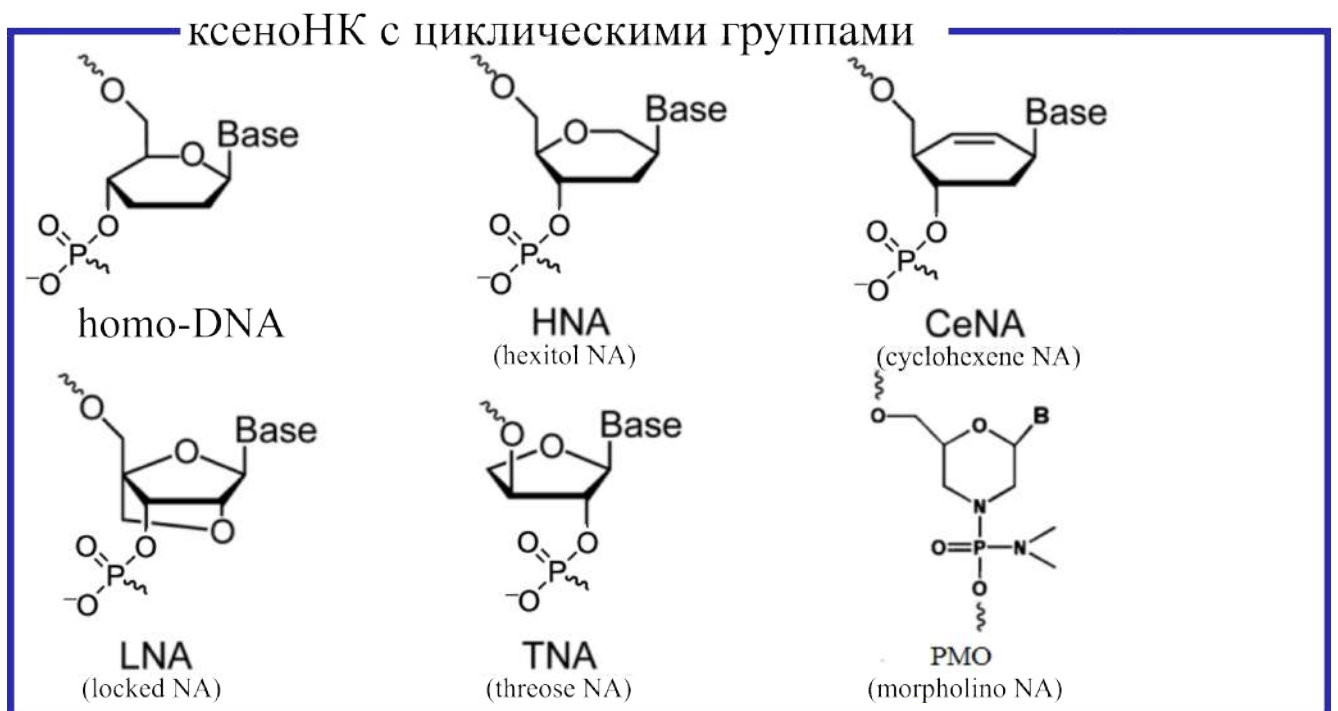
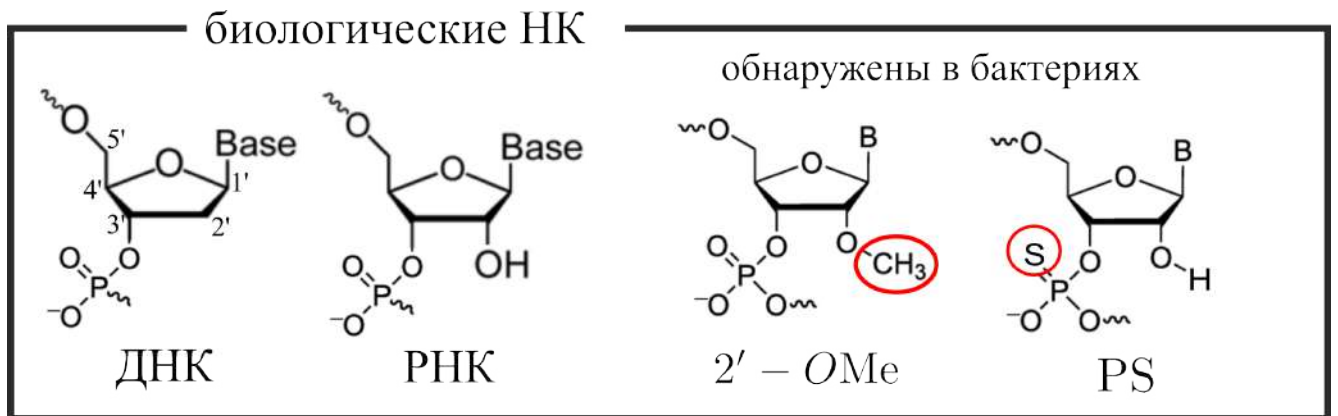


Рисунок 1 — Мономеры различных вариантов ксеноНК. В/Base обозначает нуклеиновое основание.

летней работы этого проекта подведены в статье [1]. Целью исследования был систематический поиск предшественников биологических НК, которые удовлетворяют ряду критериев: способны образовывать информационные системы с парами оснований, способны самореплицироваться и другие. В эксперименте можно проверить критерии, которые относятся к образованию двойных спиралей с уотсон-криковскими (WC) или иными парами оснований. Было установлено, что олигомеры с сахарами в пиранозной форме образуют стабильные гомодуплексы и не гибридизуются с ДНК или РНК (иными словами, пиранозные олигомеры представляют самостоятельную систему спаривания оснований). Гексопиранозы дают спирали только с обратными хугстиновскими (rH) парами, при этом температура плавления ( $T_m$ ) дуплексов значительно ниже, чем у ДНК с такой же последовательностью. Однако,  $T_m$  значительно повышается, если из гексозы удалить две гидроксильные группы (получившаяся структура названа  $\beta$ -homoDNA и она уже содержит WC пары). Олигомеры на основе пентопираноз также формируют гомодуплексы с WC парами. Пиранозный цикл более жесткий по сравнению с фуранозным, что приводит к увеличению температуры плавления спирали и к большей восприимчивости к несовпадениям пар оснований. В перечисленных выше примерах речь идет об олигомерах, которые содержат в основной цепи мономера 6 ковалентных связей (как в ДНК и РНК). Очевидно, что этого естественного требования о совпадении числа ковалентных связей с таковым в ДНК недостаточно для образования стабильных гибридов. Если уменьшить число связей до 5, то в некоторых случаях можно добиться связывания олигомера с биологическими НК. Например, в случае пентопиранозы (а именно: 3'-4'-ликсозы) происходит связывание с ДНК, а для тетрофуранозы (именно: 2'-3'-треозы, олигомер на ее основе был назван треозной НК, ТНК) возможна гибридизация с ДНК и РНК [27].

Дальнейшие исследования концентрируются на более практическом аспекте ксеноНК – их применении в терапии антисмысловыми олигонуклеотидами (АСО, antisense oligonucleotides). Чтобы понять логику модификаций остова ксеноНК, следует кратко рассмотреть основные требования к АСО. В типичном варианте терапии АСО олигомер из обычных или модифицированных нуклеотидов (или их комбинации) вводится в живую клетку, где он связывается с комплементарной последовательностью молекулы-мишени РНК (матричной РНК, микроРНК или малой интерферирующей РНК). В результате связывания образуется двуспиральный фрагмент, который распознается РНКазой H – ферментом,

разрезающим двойные спирали. В конечном итоге разрезание спирали приводит к регуляции экспрессии целевых генов. Из этой схемы видно, что модифицированные нуклеотиды должны стабильно связываться с целевой РНК (образуя дуплекс с WC парами), а получившийся комплекс не должен сильно отличаться по структуре от двойной спирали РНК (иначе связывание дуплекса с ферментом будет малоэффективным). Также важно, чтобы лекарственный олигомер связывался именно с целевой последовательностью оснований и слабо гибридизовался с близкими последовательностями (low off-target activity). Дополнительные требования к структуре остова АСО возникают при транспортировке олигомера к клетке – они касаются устойчивости молекулы к действию экзонуклеаз. Перечень одобренных лекарств-олигомеров, содержащих модифицированные нуклеотиды, представлен в обзоре [2].

Интересно отследить последующее развитие идей А. Эшенмозера при разработке новых олигомеров для АСО. В лаборатории П. Хердевейна было показано, что структуру шестичленного цикла мономера можно адаптировать для образования стабильных дуплексов с биологическими НК. Например, использование  $\alpha$ -изомера (вместо  $\beta$ ) при синтезе homoDNA позволяет получить олигомер, которые формирует параллельные дуплексы с ДНК и РНК [28]. Эта же научная группа предложила две другие структуры олигомеров с шестичленным циклом: HNA (гекситоловая НК с пиранозным циклом) и CeNA (циклогексеновая НК, содержит цикл с одной двойной связью). Анализ кристаллических структур этих гибридов показал, что дуплексы имеют похожую на А-форму ДНК конформацию, но с большим радиусом спирали: в случае HNA-HNA и CeNA-CeNA параметр Slide  $\approx -2.5 \text{ \AA}$ , для сравнения в А-форме ДНК Slide  $\approx -1.5 \text{ \AA}$  [29, 30]. Следует заметить, что близкие значения параметров встречаются для кристаллов других ксеноНК с линейным строением остова, например, ПНК-ПНК: Slide =  $-2.5 \text{ \AA}$  [31], ГНК-ГНК: Slide  $\approx -3 \text{ \AA}$  [32]. Для сравнения структура дуплекса homoDNA-homoDNA ( $\beta$ -изомер) имеет лестничное строение (много шагов с большим Slide  $\approx 6 \text{ \AA}$  и Twist  $\approx 0$ ), что должно препятствовать связыванию с биологическими НК [33]. Шестичленный цикл также является частью структуры морфолиновых олигомеров (РМО), которые были предложены в качестве ксеноНК с весьма низкой стоимостью синтеза [34]. Несмотря на их успешные клинические применения [35] и интерес со стороны исследователей [36], структура дуплексов РМО до сих пор неизвестна.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что переход к шестичленному циклу в структуре остова ксеноНК приводит к значительным изменениям структуры дуплекса. Из-за большего, чем у пятичленного цикла, числа степеней свободы эти изменения в некоторых случаях сложно установить (например, структуру кристалла homoDNA-homoDNA расшифровывали 14 лет [33]), что затрудняет поиск новых модификаций. Более широкая спираль может менее эффективно связываться с РНКазой Н. Поэтому при создании АСО часто модифицируют саму рибозу или фосфатные группы, а также в некоторых случаях упрощают структуру мономера, переходя к линейной цепочке. Проиллюстрировать преимущества модифицированных олигомеров можно на двух примерах, которые не только показали свою клиническую эффективность, но задолго до этого были обнаружены в биологических системах – это модификация PS (замена одного из атомов кислорода на фосфатной группе, не участвующих в диэфирной связи, на серу) и 2Me (метоксигруппа у C2' атома рибозы, C2'-O2'-CH<sub>3</sub>) [2]. PS-модификация за счет нейтрализации заряда на фосфатной группе увеличивает стабильность дуплекса, а также существенно повышает устойчивость олигомера к нуклеазам, при этом минимально искажается структура дуплекса. Нуклеазная устойчивость также улучшается при других заменах фосфатной группы – например, при её замене на пептидную связь или другие. Основным эффектом от изменения заместителей у C2' атома рибозы состоит в стабилизации C3'-эндо конформации, что дополнительно стабилизирует дуплекс ксеноНК с РНК. Этой стабилизации также можно добиться "блокировкой" рибозы в C3'-эндо конформации путем добавления в структуру сахара дополнительного мостика между C2'-C4' атомами, как это сделано в олигомерах LNA (заблокированные НК), предложенных Дж. Венгелем [37]. Заметим, что эта методика оказалась плодотворной (мираверсен – одно из лекарств, где используются мономеры LNA) и позднее были предложены варианты оптимизации остова LNA.

До сих пор нами рассматривались варианты остовов ксеноНК, содержащие циклическую группу. Однако, образование дуплексов ксеноНК возможно и в случае отсутствия циклов в структуре остова [38]. Наиболее яркий пример такой структуры – это пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК) [4], которые более подробно описываются в разделе 1.1.3. С первого взгляда может показаться, что разрыв цикла должен значительно дестабилизировать двойную спираль, поскольку утрачивается выигрыш свободной энергии, связанный с преорганизацией спирали (см. ниже). Действительно, олигомеры, в которых из дезоксирибозы уда-



лен О4'-атом или устранена одна из валентных связей С1'-С2', С2'-С3', имеют существенно меньшую температуру плавления дуплекса  $T_m$  [38]. Однако в то же время существуют такие варианты остова, которые наоборот увеличивают стабильность гомодуплексов (например, гликолевая НК (ГНК) [32]) или гетеродуплексов (ПНК, SNA (сериноловая НК), TNA (треониноловая НК)). Отличие в стабильности дуплексов определяется целым набором факторов, влияние которых в общем случае затруднительно разделить [39]. Например, повышенную температуру плавления дуплекса ПНК-ПНК объясняют отсутствием зарядов на остове [40], а также более гибким (по сравнению с содержащими циклические группы) остовом. В случае ГНК, SNA, TNA остов несёт фосфатные группы, которые заряжены и не могут вызывать дополнительную стабилизацию. Поэтому упрочнение дуплекса может возникать из-за преорганизации спирали – ситуации, при которой остов олигомера "фиксирует" конформацию в однонитевом состоянии, близкую к конформации остова в составе дуплекса. В результате этой фиксации уменьшается энтропийный вклад в изменение свободной энергии гибридизации, возникающий из-за ограничения доступных остову конформаций.

### 1.1.2 КсеноНК в качестве наноконструкций

Ксенонуклеиновые кислоты, как и их биологические аналоги ДНК и РНК, применяются при создании наноконструкций [41, 42]. В работе [3] авторы продемонстрировали возможность создания нанобъектов, включающих олигомеры с модифицированным остовом. В частности, были собраны тетраэдрические структуры из олигомеров длиной 55 нуклеотидов с четырьмя вариантами структуры остова (2'-F-RNA, FANA (фторарабинозная НК), HNA, CeNA), а также октаэдр на основе олигомера FANA длиной 1700 звеньев, собранного по принципу ДНК-оригами. Было показано, что преимущество конструкций из модифицированных полимеров состоит в большей устойчивости к деградации под действием микроорганизмов. Особенностью этой работы является использование оригинальной методики для синтеза длинных искусственных олигомеров, для которой были разработаны мутантные полимеразы. В другой работе [43] исследовались сенсоры на основе одностенных углеродных нанотрубок, обернутых олигомерами нуклеиновых кислот. Недостатком таких устройств на основе ДНК является высокая чувствительность к концентрации соли в растворе. Оказалось, что при использовании олигомеров LNA с более жёстким остовом можно ослабить влияние соли на свойства сенсора. Эту особенность остова LNA также использовали при созда-

нии фотонного провода из дуплекса нуклеиновых кислот [44]. Дуплекс в данном случае играет роль поддерживающей конструкции, которая организует расположение флуорофоров в пространстве. Ожидалось, что использование олигомеров LNA с большей температурой плавления позволит увеличить эффективность фёрстерсовского резонансного переноса энергии между флуорофорами, однако, в действительности существенной разницы между ДНК и LNA не было обнаружено.

КсеноНК также используются при создании сферических нуклеиновых кислот – наночастиц золота, функционализированных одинаковыми олигомерами. Интересно, что такие частицы могут попадать внутрь клеток путем эндоцитоза, поэтому являются перспективными кандидатами в качестве носителя при доставке лекарств. Эффективность захвата частиц зависит от строения остова олигомеров [45], причем некоторые модификации могут ее как усиливать (FRNA), так и ослаблять (L-DNA (зеркальная ДНК) или 2'О-Me-RNA) по сравнению с биологическими НК. Предполагается, что отличие вариантов остова возникает из-за разной аффинности олигомеров к фагоцитарным рецепторам клеток. Сферические НК также могут применяться при детекции олигомеров ДНК или РНК [46, 47].

Путём добавления в ДНК гидрофобных групп можно получить наноконструкции, способные создавать в клеточной мембране нанопоры [48—50]. Пептидные нуклеиновые кислоты благодаря особенностям их структуры предоставляют большие возможности при использовании в наноструктурах [51]. Например, олигомеры ПНК могут внедряться (strand invasion) в дуплексы ПНК, вытесняя одну из нитей ДНК. Этот эффект, в частности, используется при модификации собранных из ДНК наноконструкций [52]. В работе [53] были получены уникальные супрамолекулярные структуры, собранные из динуклеотидов GC с остовом ПНК. Динуклеотиды соединяются друг с другом, образуя двунитевые фрагменты с уотсон-криковскими парами, которые далее формируют лестничные агрегаты. Было показано, что динуклеотиды ДНК не могут образовывать такие агрегаты из-за отталкивания фосфатных групп. Получившиеся супрамолекулярные структуры из димеров ПНК являются фотонными кристаллами и имеют широкий спектр флуоресценции. Ранее аналогичные по структуре кристаллы гуанина были найдены в пигментных клетках хамелеонов (и они определяют изменение окраски животного) [54].

### 1.1.3 Управление хиральностью двойных спиралей ПНК

Впервые в 1991 году группа датских ученых под руководством П. Нильсена синтезировала вариант ксеноНК, в котором мономеры соединяются пептидными связями (Рисунок 1, 2) [4]. Получившийся олигомер был назван аминоксилглициновой пептидно-нуклеиновой кислотой (аэГПНК), который для краткости в этой работе также называется ПНК. Олигомеры с этим вариантом остова способны связываться как друг с другом, так и с РНК и ДНК. Интересно, что небольшое изменение химической структуры остова (удлинение фрагмента между остовом и основанием или фрагмента между мономерами на один атом углерода) приводит к уменьшению стабильности дуплекса [55]. Также получившийся остов обладает интересной особенностью — в нём отсутствуют стереоцентры. Поэтому остов не проявляет предпочтение к определённой закрутке двойной спирали — гомодуплексы ПНК в растворе [5] и кристалле [56] образуют лево- или правозакрученные двойные спирали с одинаковой вероятностью. Это обстоятельство несколько ухудшает способность связываться с ПНК из-за уменьшения энтропии — при связывании с хиральными ДНК или РНК олигомер ПНК переходит от конфигурационного пространства, в котором возможны левая и правая закрутка спирали, к области, где возможна только правая закрутка спирали.

В последующие годы структура остова первоначальной аэГПНК многократно модифицировалась [57, 59]. Наиболее успешные модификации включают присоединение химических групп к  $C_\gamma$ -атому остова (Рисунок 2), в результате

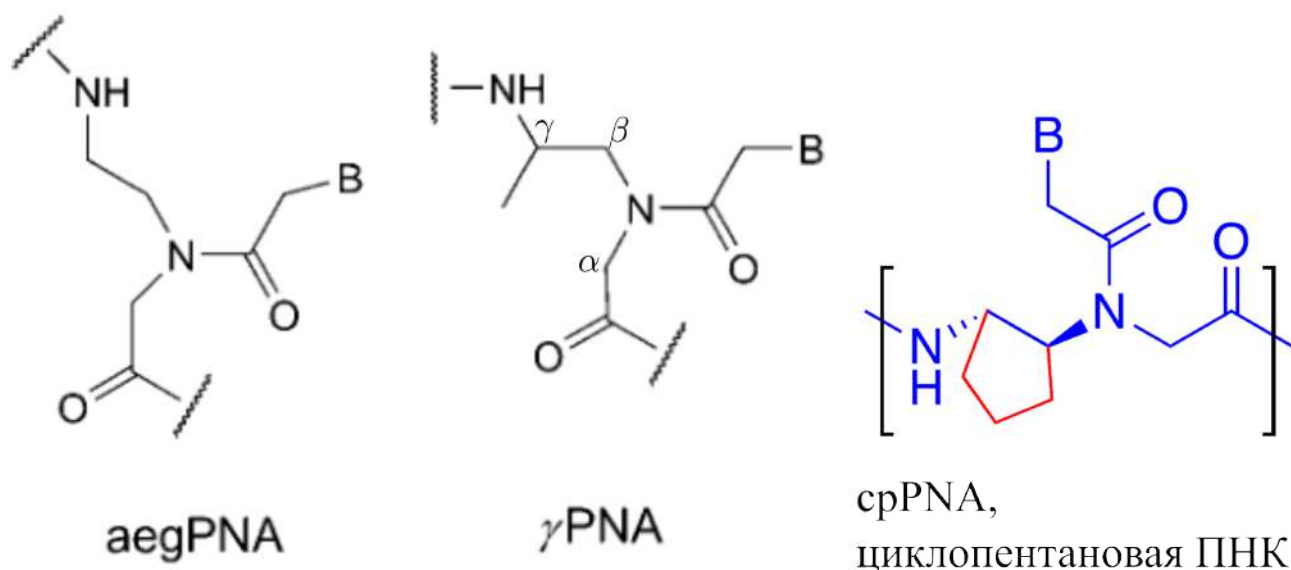


Рисунок 2 — Разновидности остова ПНК [57, 58].

чего можно улучшить растворимость олигомера в воде. Кроме того, остов становится хиральным, что увеличивает стабильность гетеродуплексов с РНК. Другой способ модификации остова – это внедрение таких жёстких химических групп, как пятичленные циклы. Их роль состоит в преорганизации олигомера в конформации, близкой к таковой в гетеродуплексе, что приводит к дополнительной стабильности системы. Следует заметить, что применение олигомеров ПНК в терапии АСО встречает ряд трудностей, к которым относится слабая восприимчивость к РНКазе Н и высокая токсичность [60]. В последнее время в качестве антимикробных соединений также изучаются сополимеры ПНК с пептидами [61].

Вернёмся к обсуждению остова ПНК без стереоцентров и рассмотрим экспериментальные работы, где изучается влияние различных факторов на хиральность гомодуплексов ПНК. Хиральность дуплексов НК в растворе определяют в основном с помощью спектров кругового дихроизма (КД):  $\Delta\varepsilon(\omega) = \varepsilon_L - \varepsilon_R$ , где  $\varepsilon_L, \varepsilon_R$  – коэффициенты экстинкции для излучения на частоте  $\omega$  с левой и правой круговой поляризацией, соответственно. Отметим некоторые особенности спектров КД, которые могут оказаться полезными при обсуждении результатов. Среды с оптической активностью дают ненулевой спектр КД. Примером такой среды является раствор хиральных молекул, например, двойных спиралей ДНК. Если изменить знак хиральности всех молекул раствора, то спектр КД также поменяет знак. Поэтому спектр КД рацемического раствора (в котором концентрация левых и правых энантиомеров одинаковая) равен нулю. Однако, нулевой спектр  $\Delta\varepsilon = 0$  также даст раствор без оптической активности, например, раствор дуплексов с неупорядоченной (неспиральной) структурой. Фактически эти две ситуации нельзя различить только по спектрам КД. Также важно заметить, что вывод о хиральности энантиомеров из сравнения со спектрами КД других НК следует делать с большой осторожностью. Так авторы работы [5] с помощью сравнения со спектрами КД ДНК ошибочно отнесли спектры ПНК с L-лизином на конце к спектрам раствора правозакрученных спиралей. Эта неточность была исправлена в последующих работах [62].

В одном из первых экспериментов была изучена двойная спираль ПНК с хиральной аминокислотой на конце [5, 6]. Рассматривались дуплексы ПНК длиной 9 пар оснований с D- или L-лизином на C-конце олигомеров. Оказалось, что одной аминокислоты достаточно, чтобы изменить предпочтительную хиральность дуплексов ПНК: олигомеры с D-лизином дают спектры КД, указывающие на правую закрутку спиралей, с L-лизином – на левую. Столь сильное влияние

небольшой хиральной добавки на хиральность всей полимерной системы называется "эффектом сержанта и солдат" (sergeant and soldiers effect) [63]. Как и следовало ожидать, этот тонкий эффект зависит от молекулярных взаимодействий на конце цепи с аминокислотой. Например, спектры КД существенно изменяются, если аминокислоту заменить на другую (в частности, лизин на глутамат) или изменить рН системы [6]. Если на конце цепи находится пара оснований АТ, то спектр КД будет иметь меньшую интенсивность, чем в случае GC пары (Рисунок 3). Можно сказать, что в случае АТ пары спектр близок к рацемическому, и можно предположить, что АТ пара некоторым образом блокирует изменение хиральности дуплекса. В дополнение к типу аминокислоты и последовательности оснований на конце спектры КД определяются длиной олигомера и растворителем [64]. Несмотря на большой набор экспериментальных данных, физический механизм влияния этих факторов на спектры КД и предпочтительную хиральность дуплексов ПНК остаётся неясным.

Другой интересный вопрос, поставленный в ранних экспериментах [5, 6], касается кинетики процесса смешивания комплементарных олигомеров ПНК с концевыми аминокислотами. При смешивании олигомеров в растворе происходит два физических процесса. Во-первых, олигомеры гибридизуются друг с другом, образуя двойные спирали. Во-вторых, двойные спирали могут изменять свою хиральность, "подстраиваясь" под знак хиральности аминокислоты. Как оказалось, эти два процесса протекают на разном временном масштабе. Гибридизация, отслеживаемая по гипохромному эффекту, проходит на порядки быстрее, чем установление равновесной хиральности спиралей, которая фиксируется с помощью спектров КД. Иными словами, сначала образуются двунитевые фрагменты и только потом фрагменты закручиваются в спирали определённой хиральности. Второй процесс характеризуется величиной активационного барьера в 9 ккал/моль. Был предложен следующий механизм этого процесса. Предполагается, что начальная смесь двуспиральных фрагментов рацемическая, как и исходный набор отдельных олигомеров. Однако, левые и правые двуспиральные фрагменты с концевыми лизином имеют разную свободную энергию: спирали с несоответствующей аминокислоте хиральностью менее стабильны. В таких спиралях, по-видимому, аминокислота некоторым образом действует на дуплекс и вызывает его перестроение в противоположную закрутку. Здесь предлагаются два возможных пути перестроения дуплекса: во-первых, аминокислота может привести к полному расхождению цепей дуплекса и их повторной гибридизации в дуплекс

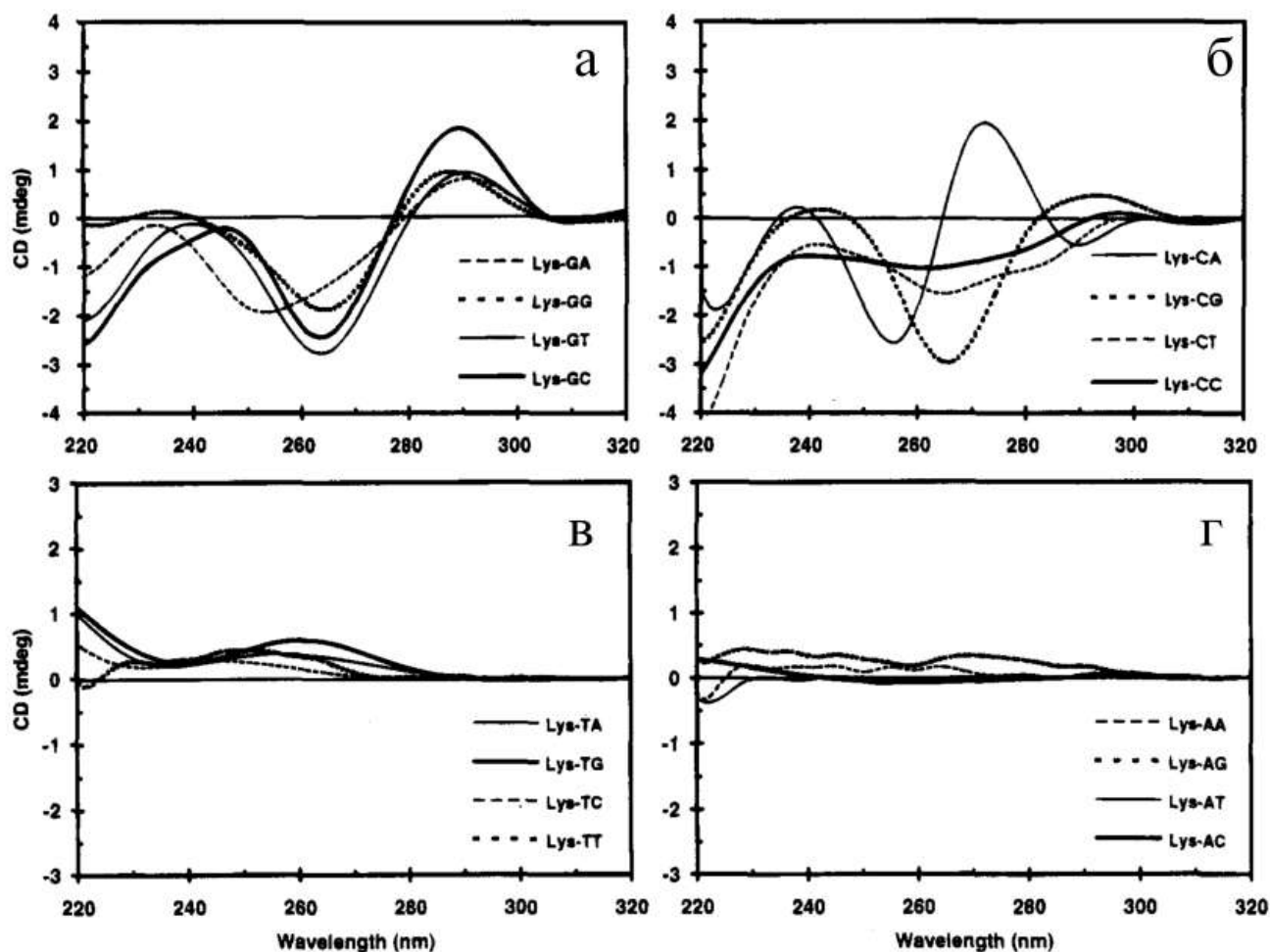


Рисунок 3 — Спектры КД, полученные для тетрамера ПНК, к которому присоединена аминокислота на С-конце, в зависимости от последовательности на конце. Спектры сгруппированы по концевому основанию: (а) G, (б) C, (в) T, (г) A. Результаты взяты из работы [6].

”правильной” хиральности. Ясно, что этот вариант должен быть весьма затрачен по энергии. Другой вариант состоит во внутренней перестройке спирали без расхождения цепей. Какой из этих способов имеет место в действительности, в настоящее время не установлено.

#### 1.1.4 Методы моделирования ксеноНК

При изучении моделей ксеноНК используются те же методы, что при моделировании биологических НК. Основная информация о системах ксеноНК была получена из молекулярно-динамических расчетов в рамках полноатомных (ПА) силовых полей. В отличие от силовых полей, разработанных для ДНК и РНК, для ксеноНК не было создано специального силового поля, которое бы использовалось повсеместно (как, например, AMBER [65] или CHARMM [66]).

Небольшим числом авторов используются обобщённые силовые поля (АМОЕВА [67], AMBER GAFF [68]), описывающие органические структуры. При выборе параметров остова ксеноНК обычно опираются на существующие силовые поля (AMBER, CHARMM), дополняя их распределением парциальных зарядов на мономере. Заряды получают, например, с помощью методики RESP (является частью пакета Amber), в которой рассчитанное с помощью квантово-механических (КМ) пакетов распределение заряда аппроксимируется классической кулоновской энергией взаимодействия с набором точечных зарядов. Также часто модифицируют параметры двугранных углов остова (см., например, [69]). Основной недостаток ПА силовых полей состоит в том, что подбор параметров ориентируется на КМ расчёты малых фрагментов и может некорректно воспроизводить подвижность полимерной цепи, которая определяется также взаимодействием с растворителем и ионами. Это приводит к ряду проблем при моделировании дуплексов ДНК. Например, старые версии AMBER излишне стабилизировали В-форму при моделировании в спиртовом растворе [70], а поле CHARMM некорректно воспроизводило экспериментальное соотношение VI-VII конформаций в зависимости от последовательности [66]. Эти недостатки были устранены в более поздних версиях силовых полей [65]. Однако эти примеры иллюстрируют необходимость большой экспериментальной и вычислительной работы для поиска и исправления ошибок силовых полей. Как правило, из-за недостатка экспериментальной информации по структуре ксеноНК эта работа не проводится в полном объёме. В лучшем случае удается получить стабильные экспериментальные структуры дуплексов ксеноНК (например, [69]), а существование возможных "неканонических" конформаций остаётся под вопросом.

Для некоторых задач моделирования ДНК и РНК используют крупнозернистые (КЗ) модели, в которых атомы нуклеотида объединяются в группы (зёрна) [71]. Уменьшение количества степеней свободы приводит к упрощению модели (а, значит, делает её более удобной для интерпретации), а также ускоряет численные расчёты. В частности, с помощью подобных моделей решались задачи сборки наноструктур из ДНК [72], а также моделирование нуклеосом [73]. Однако для ксеноНК этот подход практически не применялся (за исключением работы [74]).

В 80е годы прошлого века были проведены первые экспериментальные работы по обмену протонов (на дейтерий) нуклеиновых оснований ДНК. Было показано, что водороды, задействованные в водородных связях между основаниями, активно обмениваются в растворе, что указывает на временное раскрытие

оснований. Механизмы возникновения локальных раскрытий двойной спирали заинтересовали специалистов из области нелинейной физики. Ими был предложен ряд моделей (наиболее известные из которых - это модель Якушевич [75] и модель Пейрара-Бишопа [76], также см. подробный обзор в разделе 1.2 диссертации Фахретдинова М. И. [77]), в которых были найдены солитонные решения. Солитоны рассматриваются как инициаторы плавления промоторной области генов. Эта гипотеза имеет ряд недостатков: любые движения молекулы ДНК (в том числе солитонные) должны гаситься вязким растворителем (водой) [78], неоднородная последовательность оснований приводит к рассеянию солитонов [79]. Заметим также, что недавние изображения промоторного комплекса, полученные методом крио-электронной микроскопии, указывают на пошаговый механизм плавления ДНК, при котором ключевую роль играет дестабилизация дуплекса за счет взаимодействий с полостью белка (гидрофобные карманы для аденина, каналы белка) [80].

Хотя "одномерные" модели ДНК (вроде упомянутых выше, в которых ДНК представляется решёткой с небольшим числом степеней свободы у мономеров) имеют ряд недостатков, они чрезвычайно привлекательны, поскольку позволяют наглядно описывать сложные движения двойной спирали. Поэтому нами была предложена аналогичная модель для двойных спиралей ксеноНК, описывающая вращательную подвижность мономеров. В нашей модели основное внимание уделяется движениям двойной спирали, при которых не происходит расхождения отдельных цепей.

## 1.2 Листы графена на подложках

### 1.2.1 Графен – физические свойства

Графен — это двумерная структура, состоящая из одного слоя атомов углерода, находящихся в  $sp^2$ -гибридизации. Стабильные двумерные однослойные структуры (Рисунок 4) также могут быть получены из кристаллов  $h$ -VN или ди-халькогенидов  $X\text{Y}_2$  (где монослой состоит из одного слоя атомов переходной группы  $X = \text{Mo}, \text{W}$ , зажатого между двумя слоями  $Y = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [81]. Графен в форме наноллистов или вытянутых нанолент благодаря плоскому строению обладает рядом особенных по сравнению с обычными трехмерными материалами свойств, что делает его привлекательным в различных прикладных областях. Ниже кратко обсуждаются эти свойства.



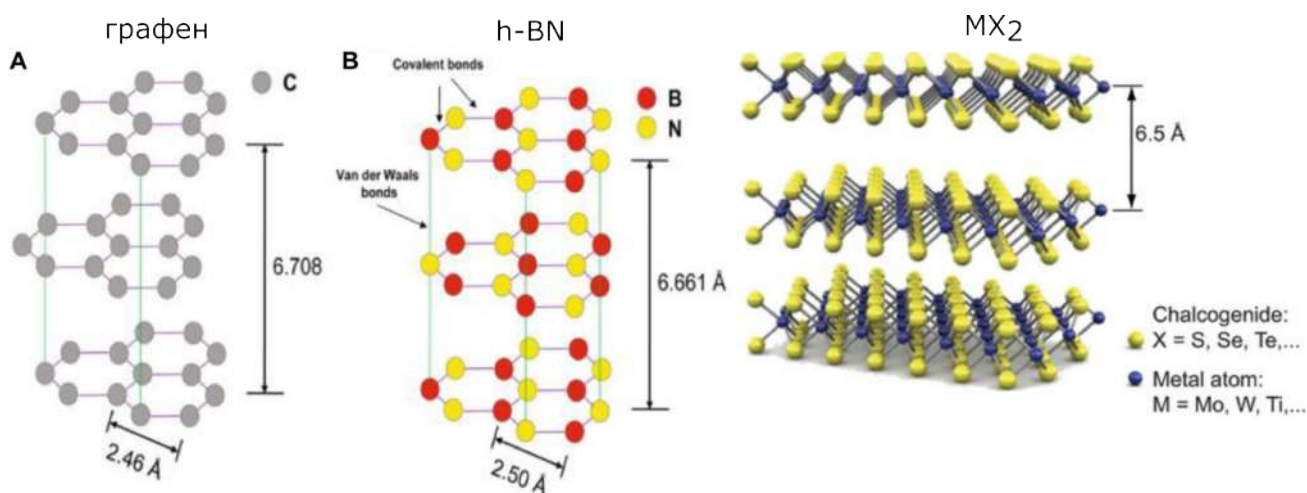


Рисунок 4 — Строение решетки графита, гексагонального нитрида бора (h-BN) и дихалькогенидов [82, 83].

Одиночная нанолента графена обладает большим модулем Юнга (1 ТПа [84], для сравнения у металлов 0.1-0.2 ТПа), однако модуль сдвига и изгибная жёсткость гораздо меньше, чем у трёхмерных материалов. Это приводит к тому, что наноленты графена являются чрезвычайно гибкими и могут образовывать разнообразные структуры — сворачиваться в нанорулоны (nanoscrolls), складываться в петлеобразные структуры (wrinkles, folded graphene), образовывать периодическую ”гармошку” на поверхности подложки (crumpled graphene) и другие. Авторы работы [85] убедительно показали, что механика листа графена похожа на механику листа бумаги. С помощью фотолитографии можно получить аналогичные ”бумажным пружинкам” структуры с широким диапазоном величин жёсткости конструкции. Изгибная жесткость многослойных нанолент графена достаточно сложным образом зависит от количества слоев и угла изгиба [86]. К механическим свойствам гетероструктур на основе графена можно также отнести сверхскольжение (superlubricity) [87]. Наконец, наноленты графена могут быть скручены (Рисунок 5, а также см. раздел 1.2.2).

Электронные свойства графена определяются строением зон электронных уровней. Листы графена являются полуметаллами, что ограничивает их применение в микроэлектронике. Было предложено два способа модификации графена, которые могут увеличить ширину запрещенной зоны (и сделать графен полупроводником) — это использование узких нанолент (ширина порядка нескольких нм) [88] или изменение морфологии листа (например, путем скручивания, см. 1.2.2) [89]. Первый способ требует синтеза нанолент, при котором точно контролируются размер и форма границы (зигзаг или кресло). Это связано с существенным

влиянием формы границы на строение зон узкой наноленты [90]. Хотя в видимом диапазоне графен прозрачен, были попытки использовать его в устройствах по преобразованию энергии свет в электрический ток [91]. Заметим также, что многослойные (два [92] или три слоя [93]) наноленты графена обладают сверхпроводящими свойствами (при  $T \sim 10$  К), если слои повернуты относительно друг друга на небольшой «магический» угол ( $\sim 1-2$  градуса).

### 1.2.2 Скручивание нанолент графена – эксперимент и теоретический анализ механических свойств

Сначала рассмотрим экспериментальные работы по скручиванию нанолент графена (Рисунок 5). Благодаря большой гибкости наноленты скрученные участки (резкие изгибы) могут возникать спонтанно из-за взаимодействий с подложкой [88]. Можно управлять скручиванием наноленты, если разместить один из ее краёв на подложке из железа, фрагмент которой можно вращать в приложенном магнитном поле [85]. Скрученные наноленты также были синтезированы из низкомолекулярных мономеров ТТФ (tetrathiafulvalene) внутри углеродных нанотрубок малого диаметра (1-2 нм) [95]. Из-за конфайнмента мономеры соединяются в одиночную протяженную наноленту с атомами серы на её границе. При этом нанолента скручивается, что позволяет регистрировать её методами просвечивающей электронной микроскопии. Скрученная внутри нанотрубки пристиновая нанолента может служить прекурсором для нанотрубки меньшего диаметра [96]. Скрутить подвешенную между двумя подложками наноленту можно путём термической активации её центрального участка. Например, авторы работы [97] предложили использовать в качестве активации энергию испарения полимерной подложки (ПММА). В предложенной методике монослой (или двух-

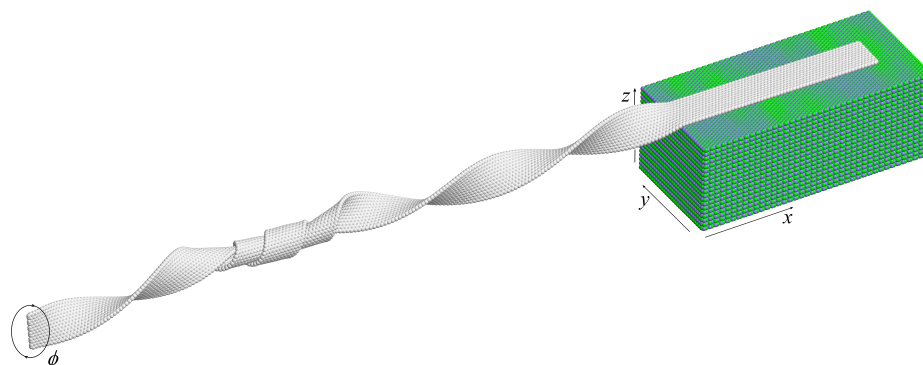


Рисунок 5 — Скручивание наноленты графена. Показана деформация скручивания наноленты, часть которой лежит на подложке h-BN [94].

слойная нанолента) графена сначала размещается на подложке ПММА с одной стороны и на экспериментальной подложке с другой. При нагреве до 440 К происходит испарение ПММА с поверхности монослоя и образование скрученного участка (curled graphene). Как было показано в молекулярно-динамической модели, закручивание наноленты можно получить, если задать случайным образом дополнительные импульсы в центральной области [91]. Аналогичным образом устроена активация центрального участка изначально плоского монослоя с помощью инфракрасного лазера [89]. Заметим, что скрученные подобным образом наноленты способны создавать на два порядка большие электрические токи в ответ на облучение светом по сравнению с плоским монослоем графена. В заключение отметим, что были синтезированы олигомеры, состоящие из нескольких ароматических колец (однако, подчеркнём, что это не наноленты), которые изначально имеют закрученную структуру. К таким полимерам относится супертвистациновый графен (supertwistacene graphene) [98], а также углеродные нанопояса (carbon nanobelts) — в работе [99] предложен синтез нанопояса, закрученного в ленту Мёбиуса.

Таким образом, на настоящий момент в эксперименте сложно управлять процессом скручивания наноленты и изучать свойства наноленты в зависимости от величины нагрузки. Точный контроль закрутки наноленты возможен в рамках компьютерного моделирования. Теоретические работы в этом направлении обсуждаются далее.

Интересной особенностью небольших пристиновых (немодифицированных) нанолент является неустойчивость их плоского состояния (см. [100]). На краях такой наноленты расположены атомы углерода с ненасыщенными связями, взаимодействие которых между собой создает силу, растягивающую границу наноленты. Этой силы оказывается достаточно, чтобы перевести всю наноленту в скрученное состояние. С увеличением ширины влияние этой силы на закрутку резко ослабевает при ширине в 13 атомов углерода. Модификация боковой границы наноленты (например, присоединение атомов водорода) полностью устраняет эффект спонтанной закрутки — плоское состояние наноленты становится основным.

Авторы работы [101] предложили крупнозернистую механическую модель листа графена. С её помощью удалось рассмотреть очень длинные фрагменты нанолент ( $500 \times 50 \text{ нм}^2$ ), состоящие из одного или нескольких (до четырёх) слоёв. При увеличении угла закрутки нанолента переходит в "седлообразное" состояние

(saddle-like), при котором закрутка распределена равномерно вдоль длинной оси. При определенном угле закрутки происходит переход в "сверхскрученное" состояние (coil-like), где отдельные участки наноленты образуют плотную трубку. Этот переход вызван как вандерваальсовыми взаимодействиями слоёв наноленты, так и релаксацией деформации наноленты вблизи центрального участка. Заметим, что сверхскрученное состояние похоже на скрученный графен, который обсуждался выше (curled graphene, ср. [91]).

В литературе рассматривались механические свойства скрученных однослойных и многослойных нанолент, а именно: изменение модуля упругости, прочность на растяжение и устойчивость к сжатию [102—105], а также теплопроводность [105—107]. Было показано, что скручивание наноленты графена, состоящей из одного, двух или трёх слоёв, на небольшой угол ( $\approx 60$  градусов) приводит к увеличению значения максимальной деформации растяжения  $\varepsilon_{max}$  [102]. Критический угол закрутки, при котором происходит спонтанный переход из седлообразное в сверхскрученное состояние, может быть увеличен в случае узких нанолент (ширина менее 4 нм), если использовать наноленты графена, сшитые под небольшим углом [103]. Скручивание также приводит к небольшому (приблизительно на 10 %) уменьшению модуля Юнга наноленты графена [104]. При скручивании наноленты на угол  $\pi$  значительно повышается ее устойчивость к Эйлерову изгибу [105].

При увеличении угла закрутки коэффициент теплопроводности однослойной наноленты графена монотонно снижается [106, 108—110]. Рассеяние фононов усиливается при больших углах закрутки, когда нанолента переходит в сверхскрученное состояние [108]. При малых углах закрутки снижение теплопроводности может быть связано с ростом неоднородностей напряжений внутри скрученной наноленты [109] или с ростом ангармонизма решётки, а также усилением рассеяния на границе наноленты [110]. Авторы статьи [105] в отличие от указанных выше работ обнаружили немонотонное увеличение коэффициента теплопроводности с ростом угла закрутки. Они связывают такое поведение коэффициента с двумя основными факторами: с ростом нагрузки увеличивается вклад ZA фононов в перенос тепла (и теплопроводность растёт), однако, смягчение валентных связей снижает теплопроводность. Следует заметить, что в модели не учитываются парные вандерваальсовы взаимодействия атомов графена. Отсюда можно сделать вывод, что именно парные взаимодействия вносят основной вклад в снижение теплопроводности при закрутке (сами авторы объясняют от-

личие полученной зависимости коэффициента другим термостатом). К тому же, эти взаимодействия, по-видимому, также должны препятствовать передаче тепла (в плоскости наноленты) в многослойных нанолентах, поскольку приводят к взаимодействию ZA фононов соседних слоёв. В работе [106] было показано, что увеличение закрутки, как и увеличение числа слоёв от одного до трёх, приводит к уменьшению коэффициента теплопроводности наноленты графена. Авторы статьи [107] показали, что при скручивании наноленты, состоящей из десяти слоев графена, коэффициент теплопроводности сначала уменьшается, а потом увеличивается. Такое поведение объясняется сжатием системы (более плотной упаковкой атомов) при небольших углах закрутки, которое приводит к усилению рассеяния фононов. Этот фактор компенсируется возросшей теплоемкостью фононов при больших углах закрутки.

### 1.2.3 Графен на подложках h-BN

В экспериментах наноленты или листы графена часто размещаются на различных подложках (металлические – Cu, Ni, полимерные – PDMS, ПММА, кремниевые, h-BN и другие). Взаимодействия графена с подложкой существенно изменяют его свойства и структуру. Например, графен, выращенный на металлических подложках, сморщивается (wrinkled graphene) из-за дефектов на поверхности [111]. С другой стороны, складки на графене могут появиться при его охлаждении (после этапа химического осаждения) из-за разницы коэффициентов температурного расширения подложки (металлической или SiC) и графена (последний обладает отрицательным коэффициентом температурного расширения) [112]. Масштабные структурные дефекты приводят к ухудшению проводимости графена, а металлические подложки дополнительно вызывают экранирование зарядов. При создании транзисторов на основе графеновых нанолент важно минимизировать влияние подложки на свойства графена. Оказалось, что для решения этой задачи "идеально" [16] подходит гексагональный нитрид бора (h-BN).

Кристалл h-BN, как и графит, состоит из отдельных слоёв, представляющих гексагональную решётку, в которой чередуются атомы азота и бора (Рисунок 4). Наноленты графена при осаждении на монослой h-BN незначительно изгибаются в плоскости подложки [14, 113]. Монослой h-BN прозрачен в оптическом диапазоне и устойчив к химической деградации. К тому же нитрид бора является диэлектриком, поэтому минимально рассеивает токи в графене. В настоящее время разработаны технологии получения макроскопических (wafer-scale)

кристаллических образцов нитрида бора, состоящего из одного [114, 115] или большего числа слоёв (в работе [16] удалось вырастить трёхслойный кристалл). Благодаря этим свойствам гетероструктуры на основе h-BN и графена являются перспективными кандидатами для создания нанотранзисторов.

Монослойные структуры обладают низким коэффициентом трения при скольжении слоев относительно друг друга [87]. Например, коэффициент трения скольжения для пары h-BN/графен составляет  $10^{-4}$  [15]. Столь небольшое значение объясняется несоизмеримостью их решеток.

### 1.3 Заключение

В данной главе представлен обзор литературы о двух классах одномерных наноструктур: ксенонуклеиновые кислоты и графеновые наноленты.

КсеноНК с модифицированным остовом в основном применяются в биомедицинских приложениях: при создании АСО, аптамеров, конструировании искусственных организмов [26]. С другой стороны, есть направление исследований, посвященное использованию олигомеров ксеноНК в наноконструкциях из нуклеиновых кислот. Как правило, при этом применяются те же гидрофильные или амфифильные остовы, совместимые с биологическими системами. Возможность использовать более подходящие для нанотехнологических нужд гидрофобные остовы представляется естественной, однако практически не рассматривалась в литературе.

ПНК представляют собой уникальный пример олигомеров без стереоцентров, которые формируют в растворе ахиральные двойные спирали. Отсутствие хиральности является недостатком, если олигомер применяется в АСО, однако, позволяет использовать молекулы в качестве хиральных сенсоров. В литературе накоплено достаточно большое количество экспериментальных сведений об управлении хиральностью двойных спиралей ПНК путём присоединения аминокислоты или изменения последовательности на конце цепи. Однако, не исследовался вопрос о механизме процесса перестройки спирали на атомистическом уровне.

Хорошо известны такие модели динамики ДНК, как модель Якушевич или модель Пейрара-Бишопа. В отличие от моделей на основе ПА силовых полей или КЗ моделей их основное назначение состоит не в количественном описании молекулярных процессов, а в качественном предсказании новых явлений, обусловленных нелинейными характеристиками системы. Одним из таких

предсказаний, до сих пор не нашедшее убедительных экспериментальных подтверждений, было описание бризеров, ответственных за спонтанное плавление двойной спирали ДНК. Скалярные модели ДНК естественным образом можно обобщить для моделирования дуплексов ксеноНК. Какого рода новые качественные явления при этом могут быть обнаружены, представляется интересным и неизученным вопросом.

Диапазон возможных применений графена, его производных и других слоистых наноструктур чрезвычайно велик и продолжает расширяться. По выражению А. Гейма, "у графена жизни больше, чем у кошки", и постоянно обнаруживаются новые, неожиданные возможности его применения [116]. Одной из таких новых областей является создание гетероструктур из слоёв графена и h-BN. Схожесть структуры этих двух слоев приводит к минимальной деформации нанолент графена при осаждении на подложку из h-BN, а при относительном смещении слоев возникает сверхскольжение. Следующим шагом, в настоящее время слабо представленным в экспериментальных и теоретических работах, является рассмотрение многослойных нанолент графена на подложке h-BN, исследование их стабильности и условий расслоения (в частности, в зависимости от температуры и величины скручивающей деформации). Поскольку требуется лишь качественное описание динамики наноленты на подложке, то моделирование можно провести, основываясь на качественной, крупнозернистой модели взаимодействия наноленты графена с подложкой h-BN.

## Глава 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДУПЛЕКСОВ КСЕНОНК С ПРОСТЕЙШИМ УГЛЕВОДОРОДНЫМ ОСТОВОМ

### 2.1 Постановка задачи

Рассмотрим двойные спирали ксеноНК с гидрофобным остовом, имеющим наиболее простую химическую структуру в виде углеводородной цепочки (Рисунок 6). Дуплексы устроены аналогичным ДНК образом: они состоят из двух антипараллельных цепей с комплементарными (уотсон-криковскими) парами оснований. Рассматриваются три варианта остова, которые отличаются числом атомов углерода в основной цепи – они обозначены L3, L4, L5 (Рисунок 6). Для каждого варианта остова рассматривается две последовательности нуклеотидов: poly(A):poly(T) (далее для краткости poly(A)) и poly(G):poly(C) (poly(G)). Таким образом, в общей сложности было проведено моделирование шести дуплексов.

Задача состоит в оценке возможности образования данными вариантами остова стабильных двойных спиралей с уотсон-криковскими парами. Также исследуются конфигурации спирали в зависимости от последовательности оснований и длины связующего сегмента остова.

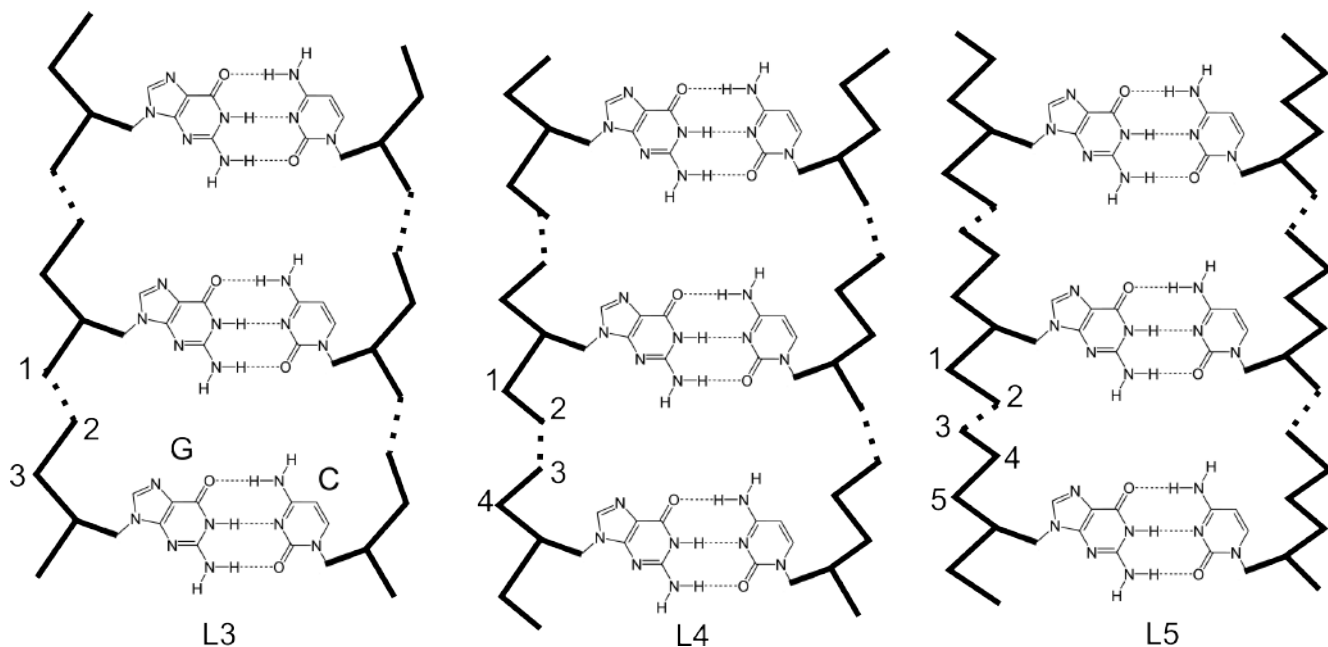


Рисунок 6 — Структура дуплексов ксеноНК с углеводородным остовом с различной длиной связующего сегмента (L3-L5). В качестве иллюстрации показаны однородные дуплексы с G:C парами poly(G):poly(C).



## 2.2 Методика расчета

Для описания потенциальной энергии системы использовалось силовое поле parm99 пакета AMBER [21], из которого были взяты парциальные заряды атомов оснований, а также параметры валентных и парных взаимодействий всех атомов системы. Для определения парциальных зарядов на углеводородном остове ( $\delta H, \delta C$ ) мы воспользовались инкрементами зарядов из силового поля CFF [117]: были выбраны значения  $\delta H = 0.053e$ ,  $\delta C = -n\delta H$ , где  $n$  обозначает количество атомов водорода, присоединенных к углероду остова, ( $e > 0$  - элементарный заряд). Поскольку в силовом поле parm99 сумма зарядов на нуклеиновом основании не равна нулю, мы дополнительно вычли эту сумму из заряда атома углерода в остове, который связан с основанием (это необходимо для нейтрализации заряда нуклеотида).

Далее рассмотрим начальное состояние системы в виде регулярной спиральной структуры, которое можно описать при помощи преобразований трансляции и поворота одного элемента цепи (пары оснований с фрагментами остова). Найдем характеристики этого состояния с помощью минимизации энергии одного шага спирали.

Пусть дуплекс состоит из  $N$  одинаковых пар оснований, где пара с номером  $i$  описывается набором координат  $\mathbf{r}_{i,k}, i \in \overline{1, N}, k \in \overline{1, M}$ , где  $M$  - число атомов в одной паре,  $\mathbf{r}_{i,k}$  - координаты  $k$ -того атома в  $i$ -той паре. Рассмотрим регулярные состояния спирали, при которых координаты различных мономеров связаны операциями трансляции и поворотов:

$$\mathbf{r}_{i,k} = \hat{R}_i \mathbf{r}_{i-1,k} + \mathbf{Z} + \mathbf{S}_k, i \in \overline{2, N}, \quad (2.1)$$

где  $\hat{R}_i$  - оператор поворота на угол  $\varphi = \text{Twist}$  вокруг оси, параллельной  $z$  и проходящей через центр  $i - 1$  пары оснований  $C_{i-1}$ ,  $\mathbf{Z} = (0, 0, \text{Rise})$  - смещение вдоль оси  $z$ ,  $\mathbf{S}_k = R\mathbf{S}_{k-1}, k \in \overline{2, N}, \mathbf{S}_1 = (\text{Slide}, \text{Shift}, 0)$  - смещение в плоскости  $xy$ . Параметры Twist, Rise, Slide, Shift аналогичны определенным в 3DNA параметрам шага спирали [118]. Таким образом, набор параметров  $\mathbf{X} = \{\{\mathbf{r}_{1,k} | k \in \overline{1, M}\}, \text{Twist}, \text{Rise}, \text{Slide}, \text{Shift}\}$  определяет некоторое регулярное состояние спирали. Рассмотрим теперь регулярные состояния цепочки, состоящей из двух пар оснований  $N = 2$ . Пусть потенциальная энергия такой системы описывается функцией  $U_2(\mathbf{r}_{i,k})$ . В таком случае требуется решить задачу на поиск минимума этой функции:

$$U_2(\mathbf{r}_{i,k}(\mathbf{X})) \rightarrow \min : \{\mathbf{X}\}. \quad (2.2)$$

Найдем решение задачи  $X_0$  с помощью метода сопряженных градиентов [119]. Далее для построения начального состояния системы с числом пар оснований  $N \geq 2$  подставим  $X_0$  в соотношения (2.1).

Полученная выше конфигурация регулярной спирали используется в качестве начального состояния системы в молекулярно-динамическом моделировании. В начале расчёта дуплекс ксеноНК с длиной  $N = 24$  пары оснований помещается в ячейку с периодическими граничными условиями. Размеры ячейки задаются так, чтобы расстояние между соседними образами дуплекса превышало 20-30 Å. Моделирование проводится в вакууме. Парные взаимодействия атомов учитываются с радиусом обрезания 10 Å со сглаживанием на участке 9-10 Å (парные кулоновские обрезались на 20 Å). Дальнодействующие кулоновские взаимодействия рассчитываются с помощью суммирования по Эвальду (метод PPPM [120], относительная ошибка расчёта силы взаимодействия составляла  $10^{-5}$ ). Шаг интегрирования уравнений движения составил 2 фс. Расчёты были выполнены в пакете LAMMPS [19]. Для фиксации длин и углов валентных связей с атомом водорода использовался алгоритм SHAKE (максимальное количество итераций равно 10, точность определения решения составляла  $10^{-6}$ ). Сначала проводится релаксация начального состояния системы, которая состоит из минимизации потенциальной энергии дуплекса (метод сопряжённых градиентов) и постепенного нагрева системы до 300 К (нагрев состоит из трёх интервалов длительностью 20 пс и соответствует температурам 1, 100, 300 К). После релаксации рассматривается динамика системы в NVT-ансамбле (температура равна 300 К и поддерживается постоянной с помощью термостата Ланжевена,  $\gamma = 20 \text{ пс}^{-1}$ ). Траектория системы записывается с интервалом 1 пс.

### 2.2.1 Молекулярная динамика в явном растворителе

Были также проведены расчёты гомодуплексов ксеноНК в явном растворителе (вода (модель TIP3P [121]) и хлороформ  $\text{CHCl}_3$ ). Параметры взаимодействия с растворителем были взяты из пакета AMBER [122]. Молекулярно-динамические расчёты были выполнены в пакете OpenMM [20]. Начальное состояние системы создавалось следующим образом. Фрагмент регулярной спирали ксеноНК (длинной восемь пар оснований), полученной в ходе минимизации энергии, помещался в кубической ячейке, заполненной молекулами растворителя (использовалась программа tleap пакета AmberTools22 [122]) так, чтобы расстояние от дуплекса до стенок ячейки было порядка 12-13 Å. Для этого состояния применяется ло-

кальная минимизация энергии (параметры: максимальное число итераций - 1000, норма вектора сил не превышает 10 кДж/моль/нм в минимуме энергии). Интегрирование уравнений движений производится с шагом 2 фс, причём зафиксированы длины связей (в случае хлороформа) и величины валентных углов (в случае воды), содержащие атомы водорода. Далее система нагревается до 300 К в течение 2 нс. Температура во всех случаях поддерживается термостатом Ланжевена (значение параметра затухания составляет  $\gamma = 20 \text{ пс}^{-1}$ ). На следующем шаге в ходе 5 под-этапов, продолжительностью 2 нс каждый, система моделируется при постоянной температуре  $T = 300 \text{ К}$ , при этом положения атомов дуплекса зафиксированы вблизи начальных положений гармоническими пружинами (с жёсткостью, которая уменьшается в ходе расчёта, начиная от 100 ккал/моль/Å<sup>2</sup> (100, 25, 25/4, 25/16, 25/64)). Далее эти ограничивающие связи отключаются. На следующем этапе проводится расчёт длительностью 10 нс при постоянном давлении (использовался баростат Монте-Карло, давление – 1 атм) и температуре. На этом этапе устанавливается равновесный объём ячейки, который далее фиксируется. Продуктивный счёт проходит в NVT-ансамбле. Длительность счёта составляет 100 нс. Траектория системы, полученная в продуктивном расчёте, используется для анализа структуры дуплекса.

Состояние системы после продуктивного счёта используется для моделирования плавления дуплекса ксеноНК. Для этого температура системы постепенно повышается (с шагом в 30 К, продолжительность этапа – 10 нс) до 600–900 К в зависимости от последовательности оснований.

### 2.2.2 Метадинамика

Классическая молекулярная динамика обычно используется для изучения динамики системы вблизи некоторого локального минимума. Однако, если расположение минимумов заранее неизвестно, для их поиска можно воспользоваться методами расширенной выборки, в частности, методом метадинамики [17]. Этот метод позволяет рассчитать потенциал средней силы (PMF) –  $W(\xi_1, \dots, \xi_{N_{cv}})$ , характеризующий изменение свободной энергии при переходе между различными состояниями системы, которые описываются  $N_{cv}$  коллективными переменными  $\xi_i$ . Каждая коллективная переменная является некоторой функцией координат атомов системы:  $\xi_i = \xi_i(\mathbf{r}_k)$ . Хотя этот метод требует больших вычислительных ресурсов, чем метод сопряжённых градиентов, он позволяет получить профиль потенциала средней силы, который также учитывает энтропийную составляю-

щую энергии системы. Для улучшения сходимости PMF следует ограничить конформационную подвижность системы. Для этого воспользуемся способом, который ранее рассматривался в работах К. Калладина и В. Олсон [123] – зафиксируем геометрию отдельных пар оснований, представив их в виде твёрдых тел.

Рассмотрим один шаг спирали ксеноНК в вакууме (Рисунок 7). Его состояние описывается шестью переменными шага спирали: Twist, Roll, Tilt, Rise, Slide, Shift. Выберем в качестве управляемых коллективных переменных Twist и Slide, которые обозначают относительный поворот и сдвиг пар оснований вдоль большой оси ( $N_{cv} = 2$ ,  $\xi_1 = \text{Twist}$ ,  $\xi_2 = \text{Slide}$ ) – Рисунок 7. В методе метадинамики функция PMF приближается суммой гауссовых функций (взятых с противоположным знаком), положение центров которых отражает области конформационного пространства, где система проводит наибольшее время (2.3). Эта сумма добавляется к потенциальной энергии ( $U \rightarrow U - W$ ), что приводит к вытеснению системы из локальных минимумов и переходу к другим областям энергетического ландшафта. Оценку PMF, вычисленную в момент времени  $t$ , можно записать в виде:

$$W_{est}(\xi_1, \dots, \xi_{N_{cv}}, t) = - \sum_{t_m = \Delta t, 2\Delta t, \dots}^{t_m \leq t} A \prod_{i=1}^{N_{cv}} \exp\left(-\frac{(\xi_i - \xi_i^m)^2}{2\sigma_i^2}\right), \quad (2.3)$$

где  $\xi_1, \dots, \xi_{N_{cv}}$  - набор из  $N_{cv}$  коллективных переменных,  $\Delta t$  - время добавления нового пика,  $A$  - амплитуда гауссовой функции,  $\xi_i^m$  - середина добавленного в момент времени  $t_m$  гауссового пика. В нашем случае:  $N_{cv} = 2$ ,  $\xi_1 = \text{Twist}$ ,  $\xi_2 = \text{Slide}$ . В

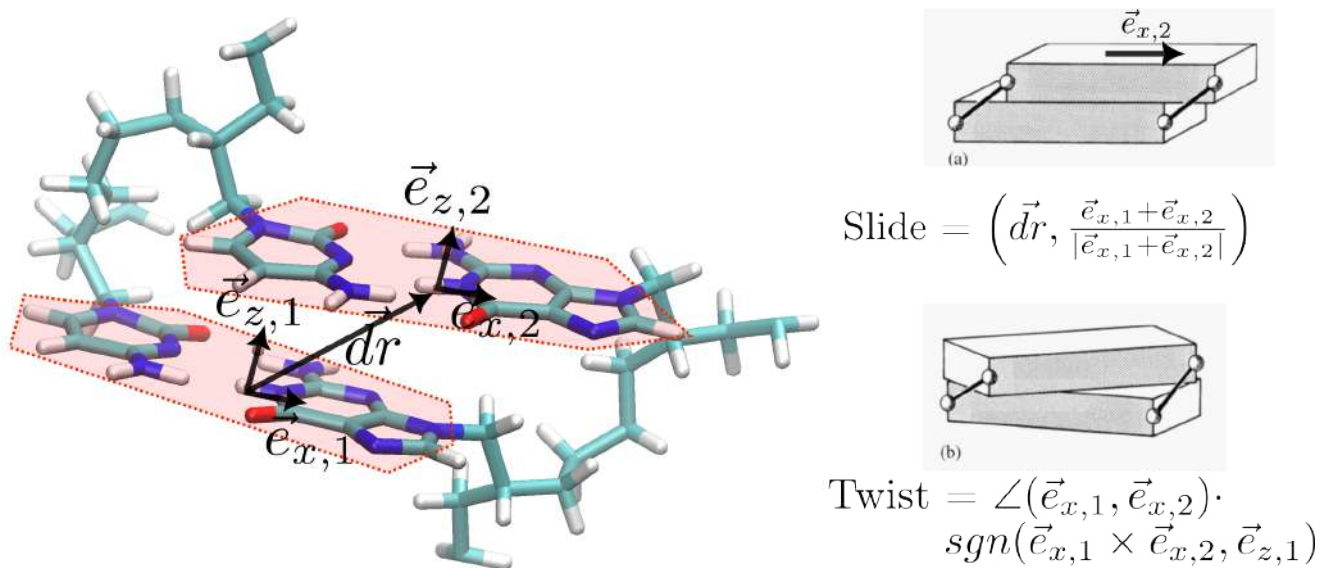


Рисунок 7 — Шаг спирали ксеноНК и определение коллективных переменных Twist, Slide. При создании изображений молекулярных систем в данной работе использовался пакет VMD [124].

определенный момент времени (после того, как заполнены все локальные минимумы и динамика системы становится свободной в пространстве коллективных переменных) эта оценка начинает осциллировать вблизи постоянного значения, которое можно использовать как оценку функции РМФ:

$$\lim_{t \rightarrow t_0} W_{est}(t) = W_{final}. \quad (2.4)$$

Один шаг спирали является чрезвычайно подвижной системой. Поэтому для улучшения сходимости РМФ требуется ввести дополнительные ограничения технического характера. Во-первых, ограничим диапазон возможных значений коллективных переменных:  $\xi_i^{(1)} < \xi_i < \xi_i^{(2)}$ . Выберем следующие границы области:  $\xi_1^{(1)} = -100$  град.,  $\xi_1^{(2)} = 100$  град.,  $\xi_2^{(1)} = -10$  Å,  $\xi_2^{(2)} = 10$  Å. Чтобы удержать систему внутри области, следует добавить гармонический потенциал  $U_{bounds}(\xi_1, \xi_2)$ :

$$U_{bounds} = \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 \frac{1}{2} K_i (\xi_i - \xi_i^{(j)})^2 (\delta_{j,2} H(\xi_i - \xi_i^{(2)}) + \delta_{j,1} H(\xi_i + \xi_i^{(1)})),$$

где  $K_1 = 1.1$  ккал/моль/град<sup>2</sup>,  $K_2 = 250$  ккал/моль/Å<sup>2</sup>,  $H(x)$  – функция Хевисайда ( $H(x) = 0$  при  $x \leq 0$ ,  $H(x) = 1$  при  $x > 0$ ).

Пары оснований могут поворачиваться вокруг локальных осей  $x$  и  $y$  (изменяющих Roll и Tilt, соответственно). Ограничим наклоны пар оснований относительно друг друга потенциалом  $U_R$ :

$$U_R = \frac{1}{2} K_R [(\vec{e}_{z,1}, \vec{e}_{z,2}) - 1]^2,$$

где  $K_R = 111$  ккал/моль.

Таким образом, потенциальная энергия системы имеет вид:

$$U(\mathbf{r}_k, t) = U_{AA}(\mathbf{r}_k) - W_{est}(\xi_1, \xi_2, t) + U_{bounds}(\xi_1, \xi_2) + U_R.$$

В этом уравнении  $U_{AA}$  – исходный потенциал системы, описываемый ПА силовым полем.

Расчёты потенциала средней силы проводились с помощью программы LAMMPS [19], использовался пакет colvars [18]. Начальное положение системы было получено с помощью минимизации энергии шага спирали (метод сопряжённых градиентов) по координатам атомов остова. Уравнения движения интегрировались с шагом 1 фс. Температура системы поддерживалась постоянной

( $T = 300$  K) с помощью термостата Ланжевена ( $\gamma = 20$  пс<sup>-1</sup>) – при этом использовалось два отдельных термостата для системы твёрдых тел и для атомов остова. Параметры для метадинамики:  $\Delta t = 200$  пс,  $A = 1$  ккал/моль,  $\sigma_1 = 3$  град.,  $\sigma_2 = 0.2$  Å. Расчёт проводился на 8 репликах, которые периодически обмениваются найденными гауссовыми пиками (метод multiple-walker metadynamics). Продолжительность счёта на одной реплике – порядка 600 нс.

## 2.3 Результаты

### 2.3.1 Моделирование ксеноНК в вакууме

Проведём процедуру минимизации энергии для шага спирали в вакууме, в результате чего получим набор параметров для описания регулярной спирали (Таблица 1). Регулярные двойные спирали длиной  $N = 24$  пары оснований, построенные на основе этих параметров представлены на Рисунке 8. Как видно из Таблицы 1, отличительной особенностью двойных спиралей ксеноНК с линейным остовом является большое значение параметра Slide. Это значение существенно превышает по модулю типичные значения в различных формах ДНК. Следовательно, ксеноНК с таким остовом в отличие от ДНК образует не компактные, а широкие развернутые спирали. Диаметр спирали, как и значение Slide, увеличивается при удлинении связующего сегмента остова.

Таблица 1 — Параметры спирали в начальном состоянии системы. Значения Twist и Roll указаны в градусах, Slide, Rise и диаметра спирали – в Å. Для сравнения приведены параметры модельных спиралей ДНК в А, В и С-форме, созданные с помощью веб-сервера w3DNA [125].

Остов	Последовательность	Twist	Rise	Slide	Roll	Диаметр
L3	A <sub>24</sub>	17.7	3.9	1.5	0.4	20.3
L3	G <sub>24</sub>	14.7	3.6	3.0	0.8	28.3
L4	A <sub>24</sub>	30.6	3.6	3.7	5.3	20.7
L4	G <sub>24</sub>	30.6	3.7	3.9	5.1	19.8
L5	A <sub>24</sub>	34.8	4.2	5.3	-1.1	29.9
L5	G <sub>24</sub>	31.1	3.3	6.1	5.2	27.5
ДНК (А-форма)		30.3	3.3	-1.4	12.4	23.4
ДНК (В-форма)		36.0	3.4	0.5	1.7	21.7
ДНК (С-форма)		38.4	4.0	1.8	-11.5	20.0

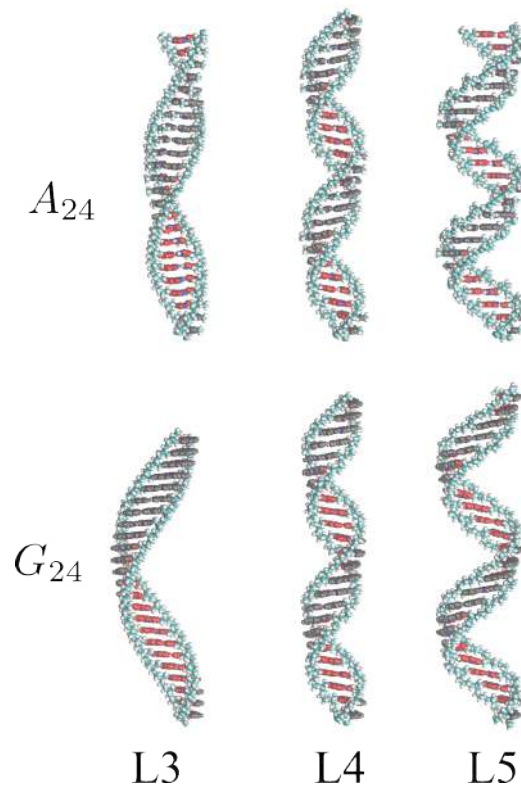


Рисунок 8 — Конфигурация регулярных двойных спиралей, которая использовалась в качестве начального состояния молекулярно-динамического расчета.

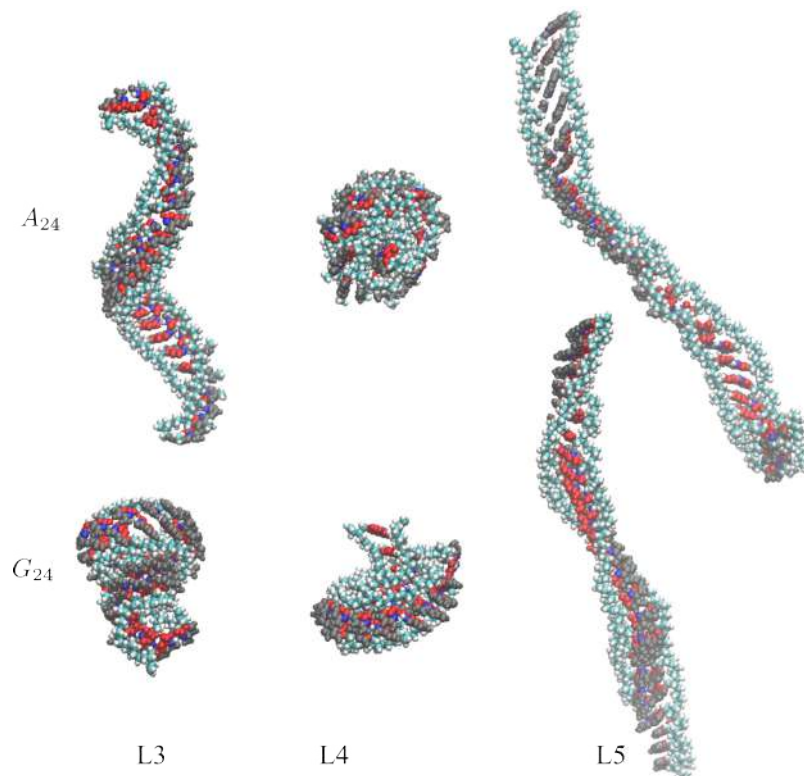


Рисунок 9 — Конфигурация двойных спиралей после расчета методом молекулярной динамики при моделировании в вакууме при температуре  $T = 300\text{K}$ .

Теперь проведём моделирование получившихся регулярных спиралей в вакууме при температуре  $T = 300$  К. Продолжительность счёта составила 60-100 нс. В ходе расчёта в NVT-ансамбле регулярная структура двойных спиралей утрачивается практически во всех шести системах (Рисунок 9). Спирали с остовом L5 растягиваются вдоль оси спирали. Более короткие дуплексы L4 – наоборот, сжимаются, образуя сверхскрученные участки спирали. В случае последовательности poly(G) спираль полностью переходит в сверхспирализованное состояние. Отличие двух последовательностей состоит также в том, что в дуплексе poly(A) разрушаются примерно 30 % водородных связей. Наиболее короткий остов L3 с последовательностью poly(G) также проявляет тенденцию к сжатию спирали. Однако, спираль L3 с последовательностью poly(A), единственная из шести вариантов, сохраняет регулярную структуру. Её структура характеризуется параметрами Twist = 23 град., Slide = 3 Å, Rise = 4 Å, Roll = -3 град., значения которых аналогичны С-форме ДНК (Таблица 1).

Полученные результаты интересно сравнить с аналогичными экспериментальными структурами. Например, авторы работы [126] синтезировали гликолевую нуклеиновую кислоту (ГНК), основная цепь остова которой состоит из 5 атомов (и соответствует L4 в нашем моделировании) – Рисунок 10. Авторы назвали ГНК "минимальной" нуклеиновой кислотой, подразумевая небольшое количество атомов в связующем сегменте. Наши результаты указывают на то, что длина этого сегмента может быть уменьшена ещё на один атом – при этом получится остов L3, при котором также возможно образование стабильных уотсон-криковских пар. Этот результат можно объяснить меньшим отталкиванием атомов в остове L3 по сравнению с заряженными фосфатными группами в остове ГНК.

### 2.3.2 Моделирование ксеноНК в растворителе

Чтобы оценить стабильность дуплексов в органических растворителях, проведём расчёты двойных спиралей ксеноНК длиной восемь пар оснований в ячейке, заполненной молекулами хлороформа. В первую очередь рассмотрим траектории, полученные при постоянной температуре ( $T = 300$ К) в ячейке фиксированного объёма. Двойные спирали с остовом L3 оказались нестабильными (Рисунок 11): хотя практически все водородные связи между основаниями сохраняются, в спирали образуется "кинк" – резкий изгиб спирали на одном шаге, где происходит "разрыв" стекинг-взаимодействий. Такие изгибы можно оха-



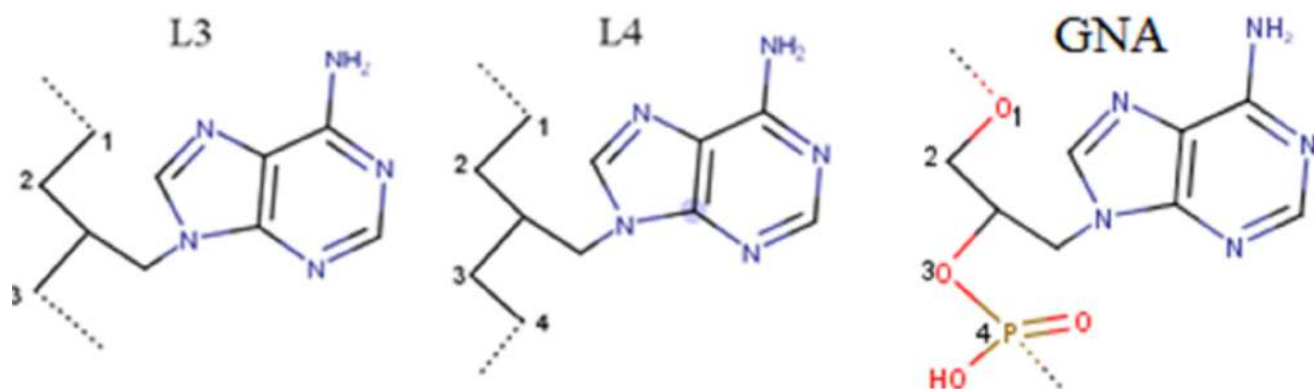


Рисунок 10 — Сравнение структуры мономеров L3 и L4 с мономеров гликолевой нуклеиновой кислоты (GNA).

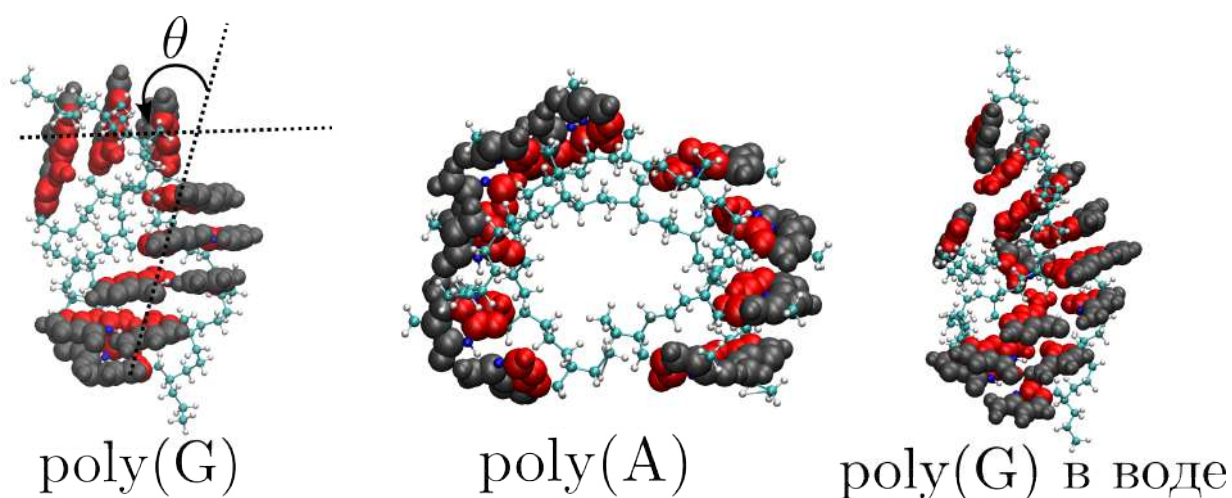


Рисунок 11 — Структура дуплексов ксеноНК при моделировании в хлороформе ( $T = 300 \text{ K}$ ), случай остова L3. В конечном состоянии в двойной спирали возникает резкий изгиб (кинк).

характеризовать большим значением параметра Roll ( $\text{Roll} > 60$  град.). В случае последовательности poly(A) кинк образуется практически сразу после релаксации, в отличие от poly(G), где для этого требуется время порядка 40 нс. Небольшое отличие двух последовательностей также состоит в несколько большей стабильности кинка в случае poly(G), где Roll не превышает 90 град. Можно выделить два фактора, которые участвуют в стабилизации резкого изгиба дуплекса ксеноНК. Во-первых, происходит сближение концевых фрагментов остова, которое наиболее ярко проявилось при моделировании в вакууме. Во-вторых, в начальном состоянии системы спираль сама по себе немного изогнута (среднее значение Roll составляет порядка 20 град.). Следует заметить, что образование кинков не является особенностью ксеноНК и хорошо известно для ДНК: кинки в ДНК возникают в гидрофобном окружении (в полостях белков [127]) или в воде при сильном

скручивании (в кольцевых ДНК [128]). Таким образом, стабильность дуплексов с остовом L3 ограничивается только короткими фрагментами спирали (4-5 пар оснований) и значительно зависит от последовательности.

Рассмотрим результаты расчётов для дуплексов с остовом L4 (Рисунок 12). Спираль с последовательностью poly(A) разворачивается и переходит в лестничную конформацию. В случае другой последовательности, poly(G), наоборот, спиральная структура сохраняется. Из-за притяжения концов спирали, дуплекс резко изгибается. Однако этот изгиб в отличие от остова L3 распределяется по всем шагам, а не концентрируется в одном месте (максимальный Roll на шаге не превышает 30-40 град.). Лестничные структуры также формируются из спиралей с остовом L5 для обеих последовательностей оснований (Рисунок 12). Параметры структуры при этом получаются такие же, как при моделировании в вакууме.

Таким образом, моделирование дуплекса в хлороформе показало наличие двух качественных типов динамического поведения системы. Первый способ характерен для дуплексов с коротким остовом (L3, L4) и заключается в изгибе короткого олигомера. Второй способ проявляется для дуплексов с длинным остовом (L4, L5) и состоит в переходе дуплекса в лестничную конформацию. Оба способа характеризуются сохранением водородных связей между основаниями (даже в случаях, когда сама спираль сильно деформируется – в том числе с образованием кинков).

В заключение этого раздела рассмотрим результаты моделирования дуплексов ксеноНК в воде. Поскольку вода несовместима с гидрофобным остовом, следует ожидать уменьшения стабильности системы. Действительно, как показывают расчёты (Рисунок 13), существенно ухудшается стабильность системы в случае последовательности polyA – для остовов L3, L4 разрушается 40-60 % связей между основаниями (что означает по существу разрушение двойной спи-

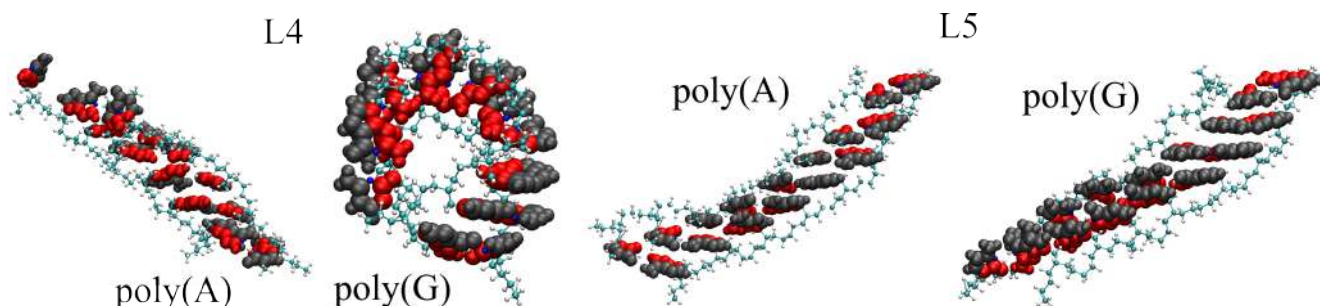


Рисунок 12 — Структура дуплексов ксеноНК при моделировании в хлороформе (T = 300 K), случай остова L4 и L5.

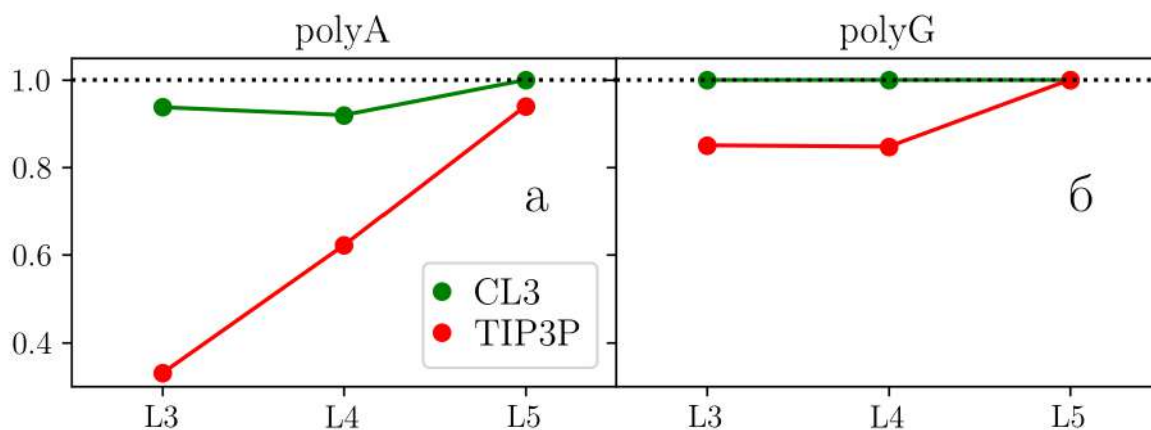


Рисунок 13 — Зависимость доли неразрушенных водородных связей от длины связующего сегмента остова. Маркеры сгруппированы в две группы в зависимости от последовательности: (а) polyA, (б) polyG. Различные кривые обозначают различную среду: вода (TIP3P), хлороформ (CL3). Значения получены путём усреднения по последним 30 нс траектории, полученной при температуре  $T = 300$  К.

рали). Однако, в случае остова L5 или последовательности polyG дестабилизация не столь выраженная, разрывается лишь одна из пар оснований на конце цепи. Что касается структуры двойных спиралей в воде, то наблюдаются похожие тенденции к сжатию двойной спирали в случае коротких фрагментов остова. Например, спираль с остовом L3 (в случае последовательности polyG, для polyA нет стабильной спирали) сильно изгибается, но без образования кинка (который становится менее энергетически выгодным в гидрофильном окружении). В концевой G:C паре произошел разрыв водородных связей, в результате чего цитозин смог приблизиться к другим парам оснований, что и привело к образованию изгиба спирали (Рисунок 11). Аналогичная ситуация имеет место в случае остова L4 с последовательностью polyG – двойная спираль изгибается так же, как в хлороформе, концевые G:C разорваны и основания образуют дополнительные связи с дуплексом. Лестничная структура двойных спиралей с остовом L5 имеет такой же вид, как при моделировании в хлороформе.

### 2.3.3 Плавление ксеноНК в хлороформе

Выше было показано, что при моделировании в хлороформе водородные связи между основаниями в дуплексах ксеноНК не разрушаются при температуре  $T = 300$  К, хотя структура самой спирали может значительно деформироваться

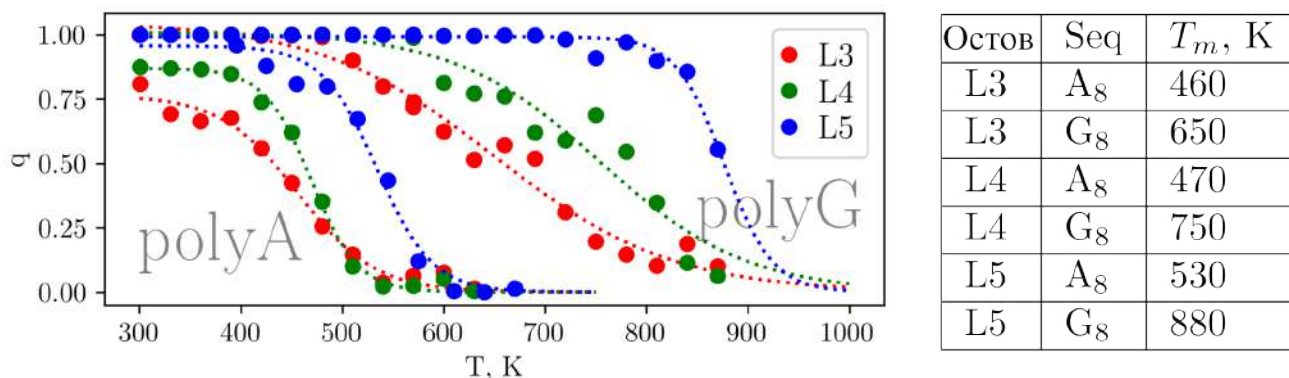


Рисунок 14 — Кривые плавления для дуплексов ксеноНК с углеводородным остовом при моделировании в хлороформе. В таблице представлены оценки температуры плавления дуплекса  $T_m$ .

в некоторых случаях (остовы L3 и L4). Возникает естественный вопрос о том, в какой мере эти дуплексы будут устойчивы к увеличению температуры, а также как эта устойчивость связана с характеристиками остова. С целью выяснения этого вопроса был проведён численный эксперимент по плавлению дуплексов ксеноНК в хлороформе. Кривые плавления, полученные в ходе этого эксперимента представлены на Рисунке 14. Температура плавления дуплекса  $T_m$  в первую очередь определяется последовательностью оснований:  $T_m$  в несколько раз больше для последовательности poly(G), чем для poly(A). Здесь можно заметить, что хотя зависимость  $T_m$  от содержания GC пар (а, значит, от числа водородных связей между основаниями) является общеизвестной, в последнее время появилась также точка зрения о важной роли стекинговых взаимодействий в процессе плавления [129]. Помимо последовательности  $T_m$  также зависит от длины сегмента остова: при увеличении длины сегмента температура плавления растёт. Предположительно, этот рост связан с увеличением стабильности структуры дуплекса. Также заметим, что значения  $T_m$  для polyA лишь незначительно отличаются от  $T_m$  для дуплекса ПНК той же длины, но другой последовательности (Рисунок 24).

### 2.3.4 Метадинамика

Представленные выше результаты моделирования ксеноНК указывают на наличие двух типов структур дуплекса – лестничные структуры и полые двойные спирали. Один и тот же остов (L4) в зависимости от последовательности может давать как лестничные, так и полые дуплексы. В то же время, остовы L3 образуют только полые спирали, а L5 – только лестничные. Остается неясным, могут ли

дуплексы на основе этих остовов находится в других конформациях, например, в канонической В-форме ДНК. Оценить энергетический ландшафт конформационного пространства можно путём моделирования одного шага спирали в вакууме методом метадинамики.

Результаты этого моделирования представлены на Рисунке 15. Профиль PMF в плоскости коллективных переменных Twist и Slide характеризуется кольцевой областью (для сравнения см. также работу [130]). Такая форма области возникает из-за ограничений на растяжение фрагмента остова, соединяющего пары оснований. В наиболее грубом приближении можно считать этот фрагмент нерастяжимым (длины  $l$ ), как это сделано в модели двойной спирали Калладина [123]. В случае нерастяжимого фрагмента кольцевая область должна пересекать область координатные прямые в точках ( $Slide = l, Twist = 0$ ) и ( $Slide = 0, Twist = Twist_{max}$ ). С увеличением размера остова,  $l$  увеличивается, поэтому кольцевая область немного расширяется. Разница между шагами AA и GG практически не проявляется на графиках PMF. Также важно заметить, что минимумы PMF находятся вдали от кривой  $Slide = 0$ . Если перейти к одномерным профилям PMF по переменной Slide (Рисунок 16), то можно видеть, что в  $Slide = 0$  находится энергетический барьер величиной порядка 5 ккал/моль. Величина этого барьера не зависит от типа остова и определяется стекинговыми взаимодействиями. Отсюда следует важный вывод о структуре двойных спиралей на основе углеводородных остовов: В-форма (то есть состояние двойной спирали с незначительным значением параметра  $Slide \approx 0$ ) является энергетически невыгодным состоянием спирали.

## 2.4 Выводы

Были впервые рассмотрены ксеноНК с простейшим углеводородным остовом. Как оказалось, они способны образовывать стабильные дуплексы с уотсон-криковскими парами оснований в вакууме и хлороформе. В воде большая часть водородных связей разрушается за исключением случая остова L5. С увеличением длины остовного фрагмента устойчивость двойной спирали к нагреву увеличивается. Это явление можно объяснить тем, что при увеличении длины остова уменьшается тенденция системы к самоагрегации (которая дестабилизирует спираль). Агрегация системы играет существенную роль в случае остовов L3/L4, она приводит к коллапсу двойной спирали в клубок в вакууме и ее изгибу в растворителе, который сопровождается образованием кинков (в хлороформе). Однако, следует заметить, что отсутствие заряженных групп в остове также позволяет ис-



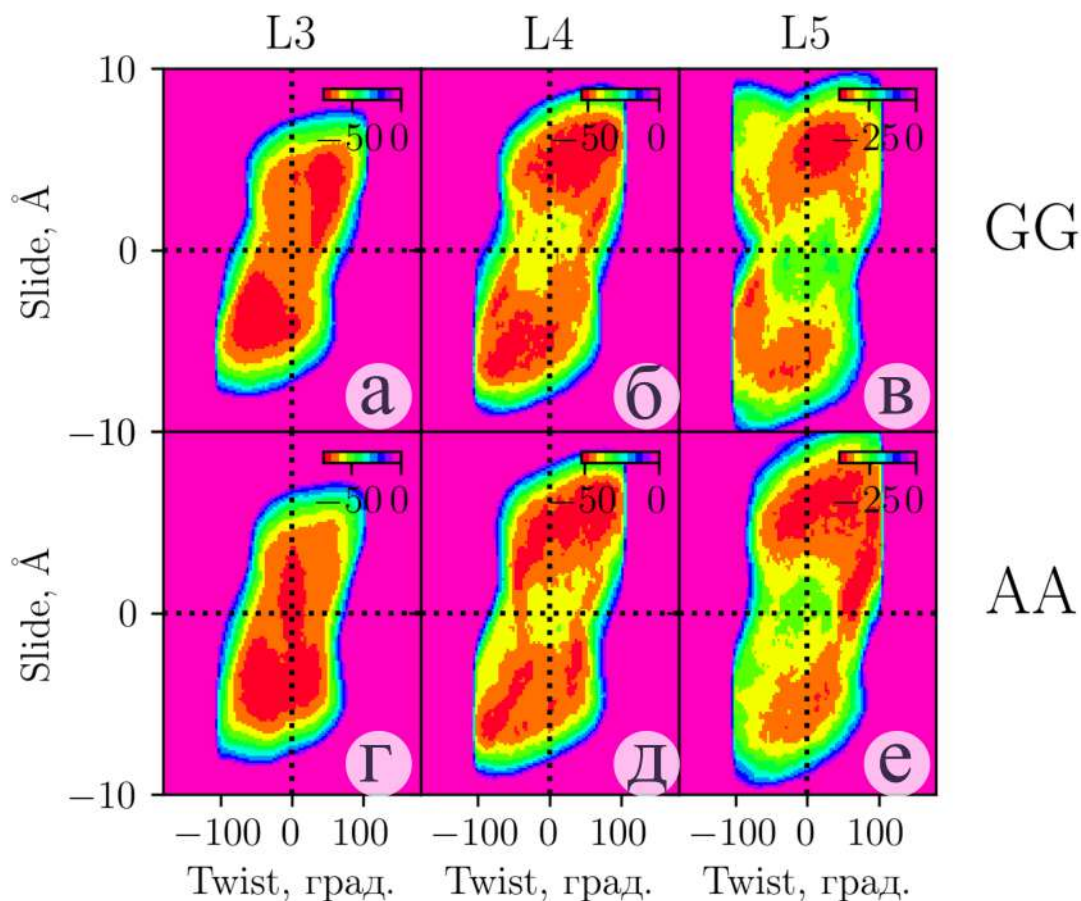


Рисунок 15 — Температурные карты для функции потенциала средней силы  $W(\text{Twist}, \text{Slide})$  для шага GG (а-в) и AA (г-е) с различными длинами связующего сегмента остова: L3 (а, г), L4 (б, д) и L5 (в, е).

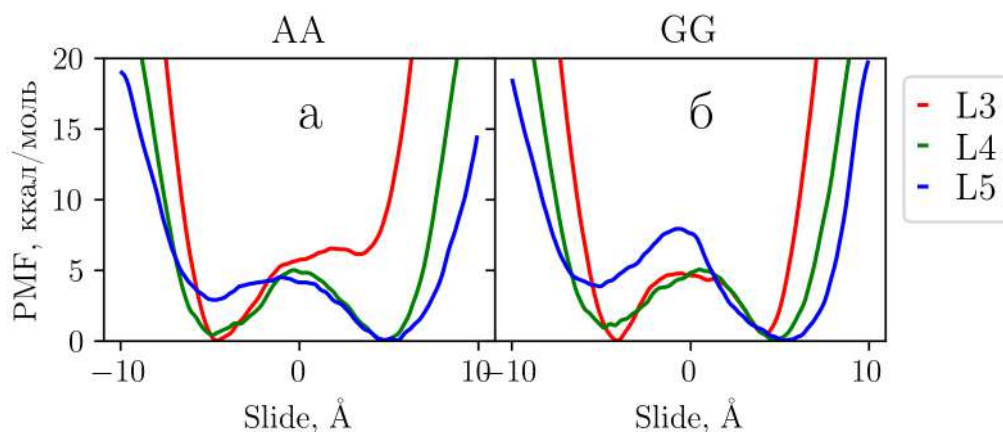


Рисунок 16 — Одномерные профили потенциала средней силы вдоль коллективной переменной Slide для двух шагов спирали: AA (а) и GG (б). Различные кривые обозначают длину связующего сегмента остова.

пользовать для создания искусственных олигомеров более короткие связующие сегменты остова, чем предполагалось ранее.

Короткие олигомеры в хлороформе образуют структуры двух видов: это лестничные структуры и полые двойные спирали. В-форма двойной спирали, характерная для ДНК в клетке, является энергетически невыгодной для новых ксеноНК с углеводородным остовом.

### Глава 3. МЕХАНИЗМ ИЗМЕНЕНИЯ ХИРАЛЬНОСТИ ДВОЙНЫХ СПИРАЛЕЙ ПНК

#### 3.1 Постановка задачи

Как было показано в экспериментальных работах [5, 6], хиральность аминокислоты, присоединенной к С-концу одного из олигомеров в составе дуплекса ПНК (химическая структура остова ПНК представлена на Рисунке 2), определяет хиральность двойной спирали ПНК. В частности, D-лизин на конце стабилизирует правую закрутку спирали, а L-лизин – левую. В таком случае естественно предположить, что левозакрученная спираль ПНК с D-лизином на конце не будет стабильной и аминокислота будет вызывать перестройку дуплекса. Чтобы выяснить начальные этапы этого процесса, проводится компьютерное моделирование следующих трёх систем (Рисунок 17). Первая система (обозначим ее "ПНК") состоит из левозакрученной двойной спирали ПНК с последовательностью (N-GGCATGCC-C)<sub>2</sub>. Вторая и третья система (ПНК-D и ПНК-L) отличаются от первой наличием D- или L-лизина на С-конце одной из нитей ПНК. Ожидается, что вторая система будет менее стабильна, чем первая и третья (которые служат в качестве контрольных систем). Также будет проанализирована разница между взаимодействиями аминокислот различных хиральностей с концевым фрагментом дуплекса.

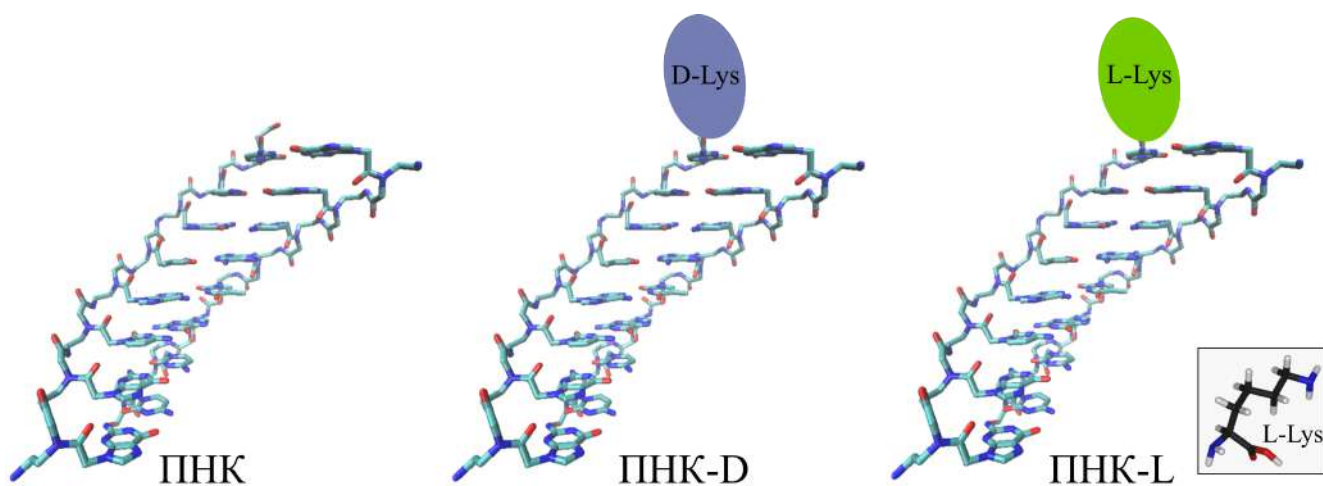


Рисунок 17 — Три молекулярные системы, для которых проводилось ПА моделирование в явной воде.



### 3.2 Методика расчета

Для каждой системы проводилось моделирование системы методами молекулярной динамики. В общей сложности в работе использовалось три версии ПА силовых полей. Основная часть расчетов была выполнена в силовом поле AMBER [21] с набором парциальных зарядов из работы [131] (название в тексте – "amber"). В дополнение к этому моделирование системы проводилось в модифицированной версии ПА силовых полей AMBER и CHARMM, включающих правки для двугранных углов остова ПНК [69]. В тексте эти силовые поля названы "amber-mod", "charmm-mod", соответственно. Необходимость использования нескольких силовых полей обусловлена существенной зависимостью результатов моделирования систем с НК от выбранного потенциала системы (см. [69, 132], а также раздел 3.3.4).

Начальное состояние каждой из трёх систем было создано следующим образом. Координаты левозакрученной спирали ПНК были взяты из экспериментальной кристаллической структуры (PDB ID: 3MBS) [31]. В случае систем ПНК-D и ПНК-L эта структура была дополнена D- или L-лизинном, соответственно, который был присоединен к одной из цепей на С-конец, оканчивающейся цитозином (Рисунок 17). На концы обеих цепей дуплекса были добавлены концевые группы (ацетильная группа  $\text{COCH}_3$  на N-конец и аминогруппа  $\text{NH}_2$  на С-конец). Заметим, что аминогруппа, следующая в цепи после лизина, играет принципиальную роль при взаимодействии с дуплексом. Получившийся дуплекс помещается в ортогональную ячейку, размеры которой выбраны так, чтобы расстояние от дуплекса до края ячейки не превышало  $15 \text{ \AA}$ . Ячейка была заполнена молекулами воды (использовалась модель воды TIP3P [121]). Молекула ПНК с аминокислотой несёт положительный заряд (находящийся на аминогруппе лизина  $\text{NH}_3$ ), для нейтрализации которого в систему был добавлен один ион хлора (параметры иона хлора были взяты из работы [133]).

При расчёте учитываются периодические граничные условия. Парные взаимодействия атомов учитываются с радиусом обрезания  $10 \text{ \AA}$  со сглаживанием на участке  $9\text{-}10 \text{ \AA}$  (при моделировании в OpenMM использовался радиус обрезания  $12 \text{ \AA}$ ). Дальнодействующие кулоновские взаимодействия рассчитываются с помощью суммирования по Эвальду (метод PPPM [120]). Для ускорения счёта использовался шаг интегрирования  $2 \text{ фс}$ , а длины валентных связей и величины валентных углов, содержащих водороды (связи типа X-H, углы H-X-H, где X-

любой атом), были зафиксированы при помощи алгоритма SHAKE. Траектория системы записывалась с шагом 1 пс.

Расчёты проводились в двух молекулярно-динамических программах: LAMMPS [19] и OpenMM [20]. LAMMPS использовался нами для получения релаксированного состояния и коротких (менее 50 нс) траекторий для оценки стабильности дуплексов. Пакет OpenMM позволяет значительно ускорить расчеты с применением графических процессоров. Поэтому с его помощью были получены длительные траектории (в том числе порядка 1.4 мкс), а также рассмотрено плавление дуплексов ПНК.

В пакете LAMMPS моделирование системы состоит из этапа релаксации и продуктивного счёта. Релаксация системы начинается с минимизации энергии методом сопряжённых градиентов. Затем система постепенно нагревается до целевой температуры  $T$  ( $T = 300, 350, 400\text{K}$ ) в течение 2 нс. В ходе нагрева положения атомов нуклеиновых оснований зафиксированы, релаксируют атомы остова и растворителя. Температура системы задаётся термостатом Ланжевена (коэффициент затухания  $\gamma = 20 \text{ пс}^{-1}$ ). На следующем этапе атомы оснований фиксируются вблизи начальных положений гармоническими пружинами жёсткости  $K$ . В течение трех этапов (каждый из которых длится 2 нс) коэффициент постепенно уменьшается ( $K = 100, 50, 25 \text{ ккал/моль/Å}^2$ ). Затем система моделируется в течение 5 нс в NPT-ансамбле (для поддержания постоянной температуры используется термостат Нозе-Гувера при температуре  $T$ , а для поддержания давления – баростат Нозе-Гувера  $p = 1 \text{ атм}$ ). В ходе этого расчета устанавливается равновесный объем ячейки. Значение этого объёма используется на следующем, последнем этапе – этапе продуктивного счёта в NVT-ансамбле (температура  $T$  поддерживается термостатом Ланжевена).

Расчёты в пакете OpenMM проводились для систем ПНК-D и ПНК-L при температуре 350 К в силовых полях amber и charmm-mod. Начальное состояние в этих расчётах (координаты и скорости частиц, размер ячейки) соответствует конечному кадру траектории, полученному ранее в пакете LAMMPS. Расчет продолжался в NVT-ансамбле с теми же параметрами термостата и парных взаимодействий.

В дополнение к расчетам при постоянной температуре системы в пакете OpenMM был проведен численный эксперимент по плавлению дуплекса. Начальное состояние было получено или в LAMMPS (см. выше), или в OpenMM при температуре  $T = 300 \text{ К}$  (см. протокол в разделе 2.2.1). Из этого состояния прово-

дится поэтапный нагрев системы до температуры порядка 500-600 К с шагом в 20 К (продолжительность этапа – 20 нс).

Каждый кадр траектории содержит состояние системы, которое можно охарактеризовать с помощью следующих параметров (Рисунок 18). Во-первых, для  $i$ -той пары оснований введём переменную  $hb(i)$  ( $1 \leq i \leq 8$ ), которая описывает состояние водородных связей между основаниями в  $i$ -той паре:  $hb(i) = 1$ , если связи не разорваны, и  $hb(i) = 0$ , если связи разрушены. Критерием разрыва связей будем считать удаление атомов всех донорно-акцепторных пар на расстояние более  $3.5 \text{ \AA}$  (в равновесном состоянии расстояние между парами атомов лежит в диапазоне  $2.8\text{-}3.0 \text{ \AA}$ ). Наибольший интерес для нас представляет параметр  $hb(8)$ , отражающий состояние концевой пары оснований вблизи аминокислоты. Параметры шагов спирали (Twist, Rise, Slide и др.) были получены с помощью программы 3DNA [118]. При вычислении средних значений этих параметров учитываются только шаги с неразрушенными водородными связями. Для анализа состояния двойной спирали также удобно воспользоваться следующими четырьмя коллективными переменными (Рисунок 18). Во-первых, это торсионные углы вокруг гликозидной связи  $\chi$ . Наибольший интерес для нас пред-

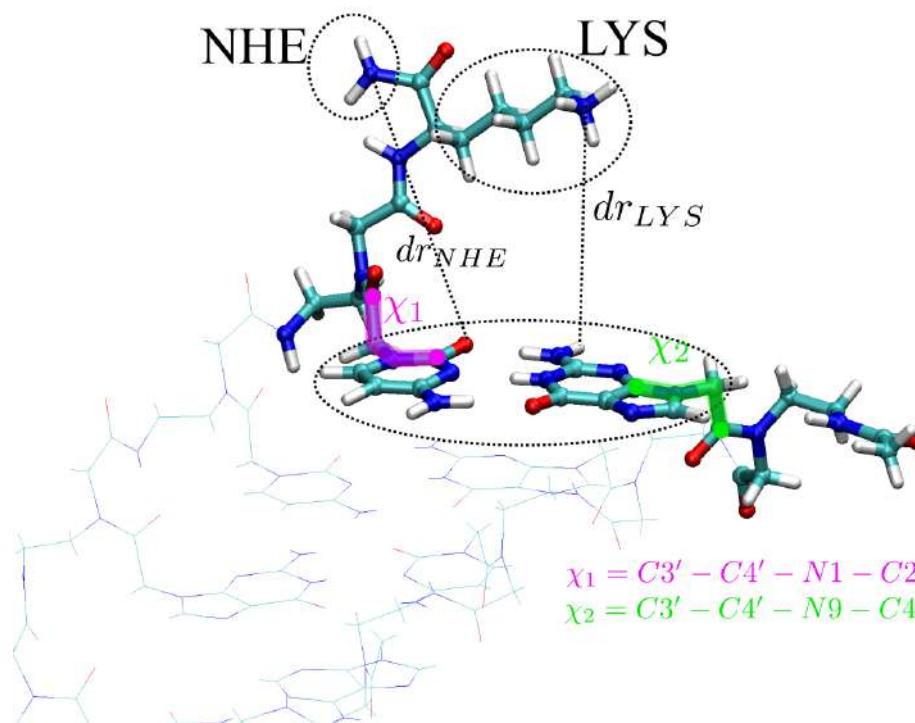


Рисунок 18 — Определение коллективных переменных, используемых при анализе состояния двойной спирали. Выделена последняя пара оснований (G:C) дуплекса с лизином (LYS) на конце. Пептидная цепь после лизина оканчивается аминокислотой (NHE).

ставляют углы  $\chi$  у концевых мономеров:  $\chi_1$  – торсионный угол у соседнего с аминокислотой цитозина,  $\chi_2$  – у его комплементарного партнера, гуанина. Изменение знака этого угла соответствует переворачиванию отдельного основания и часто происходит при образовании хугстиновских пар оснований. Также для анализа расположения аминокислотного остатка относительно дуплекса введём две переменные  $dr_{LYS}$ ,  $dr_{NHE}$ , которые равны расстоянию между гидрофобным хвостом лизина и аминокруппы на конце пептидной цепи до концевой пары оснований, соответственно (расстояние между группами атомов определяется как минимальное расстояние между парами атомов отдельных групп).

### 3.3 Результаты

#### 3.3.1 Оценка стабильности дуплексов ПНК в пакете LAMMPS

Сначала был проведён расчёт трёх систем (ПНК, ПНК-D и ПНК-L) при стандартной для подобного рода экспериментов температуре  $T = 300$  К (длительность отдельной траектории составила 30-50 нс). Обсуждаются результаты для силового поля *amber*. Оказалось, что начальная структура системы в виде однородной левозакрученной спирали сохраняется во всех трёх случаях. Влияние концевой аминокислоты не проявляется, что может быть связано с большой величиной барьера перехода, который можно преодолеть лишь на больших временах счёта. Чтобы ускорить процесс перехода, температура системы была увеличена до 350 К и было проведено моделирование при этой температуре. В результате расчёта при этой температуре структура спиралей ПНК и ПНК-L также не отклоняется от начальной конфигурации. Однако в случае системы ПНК-D в соседней с аминокислотой парой оснований произошёл разрыв водородных связей (Рисунок 19). На конце цепи возник дефект, который представляет собой пару оснований, расположенную друг над другом. Этот дефект возник на последнем этапе релаксации системы, при котором устанавливается объём ячейки. Интересно, что в ходе дальнейшего расчёта этот дефект не исчезает, а приводит к разрушению водородных связей в следующей за ним паре оснований (Рисунок 20). Далее происходит два события: во-первых, отрезок цепи с двумя цитозинами и лизином приближается к остову ПНК, а, во-вторых, один из цитозинов встраивается между основаниями в соседней цепи. Возможно, что такой механизм разрушения двойной спирали путём пошаговой интеркаляции отдельных оснований имеет место в реальных системах. Чтобы оценить достоверность полученной траектории для

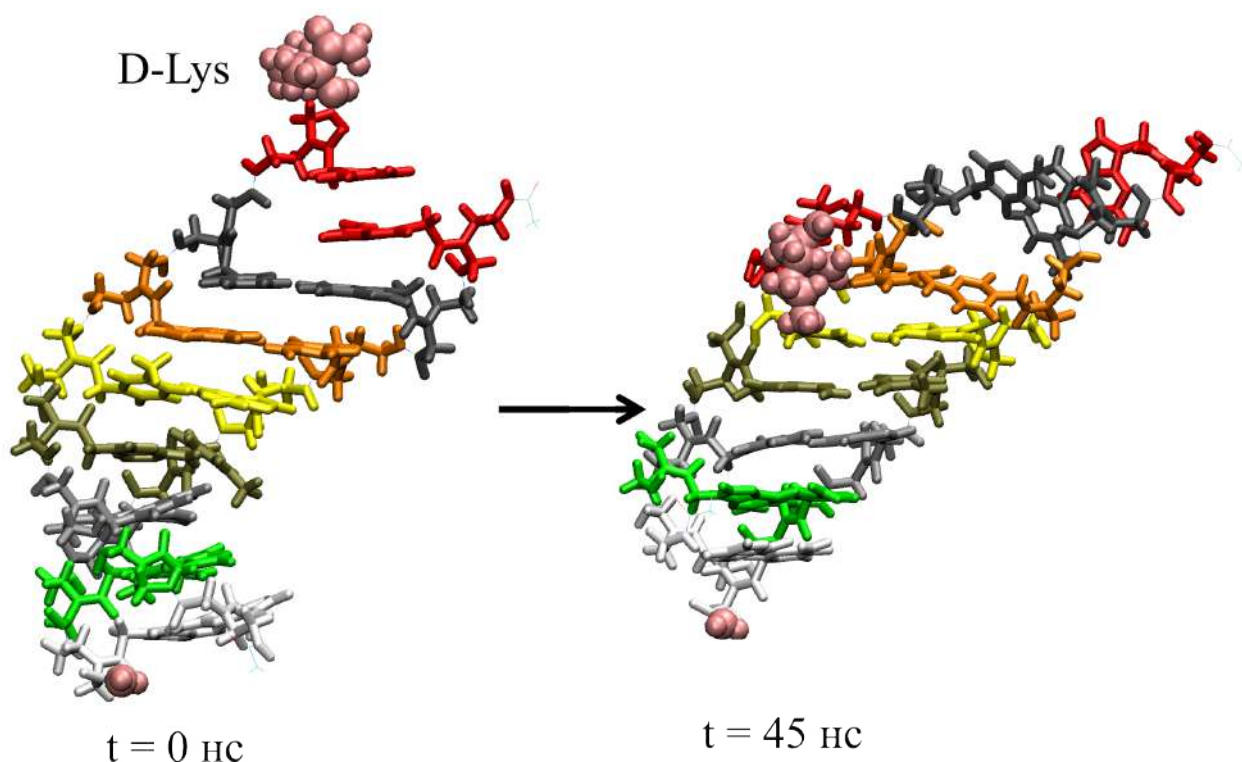


Рисунок 19 — Структура дуплекса ПНК-D при температуре  $T = 350 \text{ К}$ . Показаны первый и последний кадр продуктивного счёта. Различными цветами показаны мономеры с комплементарными парами оснований. Момент времени  $t = 0$  соответствует окончанию этапа релаксации (и началу продуктивного счёта).

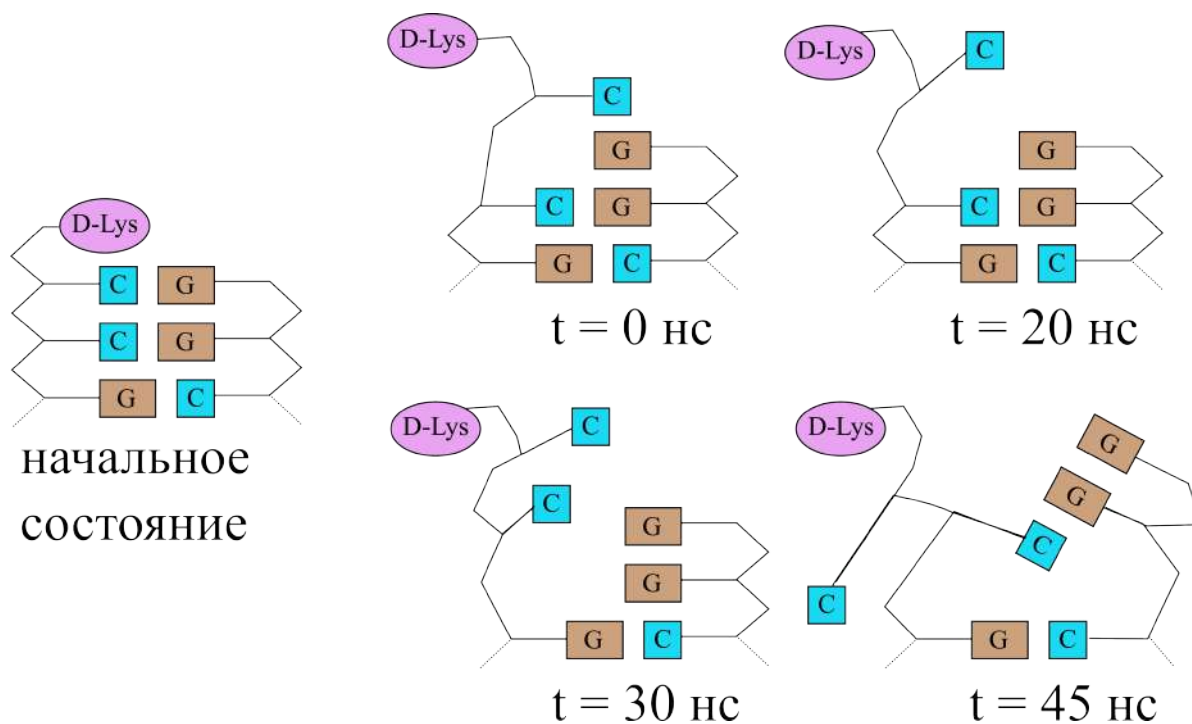


Рисунок 20 — Схематическая иллюстрация распространения концевой дефекта внутрь дуплекса. Время  $t$  отсчитывается от окончания процесса релаксации системы.

системы ПНК-D, был проведён дополнительный расчёт с измененными начальными условиями. Как оказалось, в новом расчёте дефект на конце не возникает. Далее эта траектория используется для более длинного счёта в пакете OpenMM.

Таким образом, при моделировании в пакете LAMMPS было показано, что в рассматриваемых системах можно ожидать дестабилизации двойной спирали на временах порядка десятков нс. Однако, для этого требуется повышение температуры системы до 350 К. Кроме того, образование дефекта на конце является достаточно редким событием. Принимая во внимание эти соображения, далее расчёты проводятся в пакете OpenMM для сбора большой статистики.

### 3.3.2 Моделирование ПНК с лизином – длинные траектории

Проведём моделирование двух систем с лизином (ПНК-D и ПНК-L) при температуре  $T = 350$  К в пакете OpenMM. Сначала обсудим результаты, полученные в силовом поле amber. Для этого силового поля продолжительность траекторий составила порядка 1.4 мкс. Из Рисунка 21 видно, что за время счёта водородные связи в концевой паре оснований претерпевали неоднократные разрывы. Обычно эти разрывы сопровождаются быстрым восстановлением водородных связей. Однако, приблизительно в середине траектории в обеих системах происходит длительный разрыв водородных связей, продолжительность которого составила порядка 400 нс. В конце траектории в обеих системах происходит

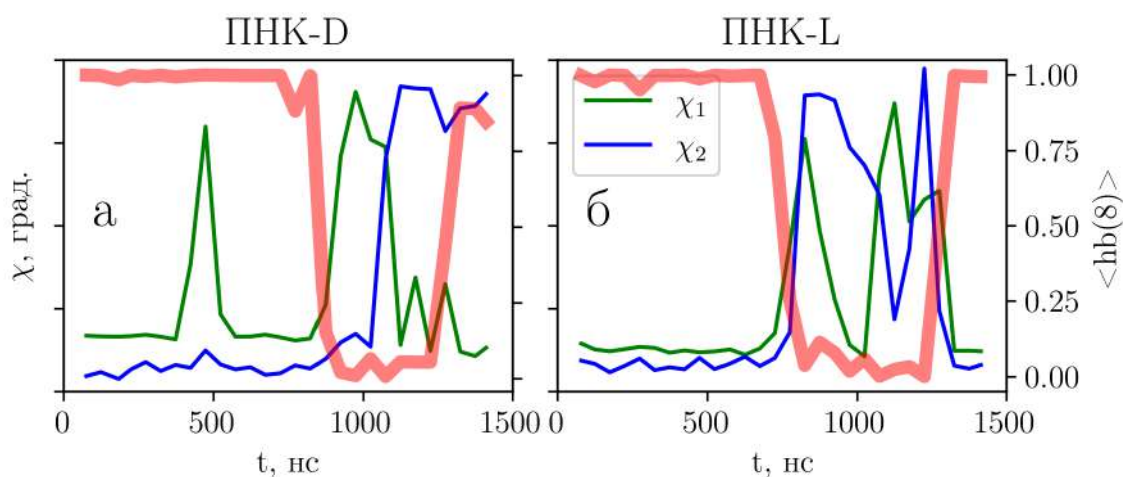


Рисунок 21 — Временные зависимости средних значений углов вращения вокруг гликозидной связи  $\chi_1$ ,  $\chi_2$ , полученные из траекторий двух систем с лизином: (а) ПНК-D и (б) ПНК-L. Жирной линией показана зависимость параметра  $hb(8)$ , характеризующего состояние водородных связей в последней паре оснований.

Шкала значений для этой линии находится справа.

восстановление водородных связей. Однако, конечные состояния дуплексов отличаются значением угла гликозидной связи гуанина  $\chi_2$ : в случае D-лизина этот угол перешел в син-конформацию (то есть гуанин перевернулся) в отличие от первоначальной анти-конформации у L-лизина.

Следует заметить, что разрывы водородных связей между основаниями на конце двойной спирали являются типичным явлением и ранее многократно наблюдались (в других работы они называются "fraying bases"). Поэтому сами разрывы связаны с нахождением пары на конце, а не действием аминокислоты. Действительно, другая пара оснований на другом конце цепи также претерпевает разрывы.

На основе полученного набора данных проанализируем влияние хиральности аминокислоты на конформационную подвижность концевой пары оснований. Также выясним, как состояние водородных связей концевой пары влияет на распределение состояний системы. Последнее можно сделать, если построить распределения отдельно для двух временных интервалов  $0 < t < t_u$  и  $t_u < t < t_b$ , где  $t_u$ ,  $t_b$  – границы интервала, соответствующего длительному разрыву водородных связей (это интервал [850, 1250] нс для ПНК-D и [750, 1250] нс для ПНК-L). Рассмотрим сначала гистограммы углов поворота вокруг гликозидной связи (Рисунок 22). Видно, что разрушение водородной связи приводит к увеличению подвижности отдельных оснований. Например, цитозин после разрыва связей может свободно переворачиваться и переходить в син-конформацию (см. гистограмму для  $\chi_1$ ). Это же верно для гуанина (см.  $\chi_2$ ). Однако, в зависимости от хиральности аминокислоты поведение угла  $\chi_2$  отличается: если D-лизин стабилизирует син-конформацию гуанина, то в случае L-лизин основание свободно вращается вокруг гликозидной связи и ярко выраженных пиков в гистограмме нет. Заметим, что средние расстояния от группы LYS, NHE меньше для системы ПНК-D, чем для ПНК-L. Разделение концевой пары оснований не влияет на расстояние от аминокислоты до нее (см. гистограммы  $dr_{LYS}$ ). Среднее расстояние до концевой аминокислотной группы пептидной цепи уменьшается при разрыве водородных связей (см.  $dr_{NHE}$ ). При этом в случае системы ПНК-D в распределении образуется небольшой пик, который соответствует прямого контакту этой группы с парой оснований. Исходя из этого, можно предположить, что сближение аминокислотной группы запускает распад связей между основаниями (или играет важную роль в их ослаблении).



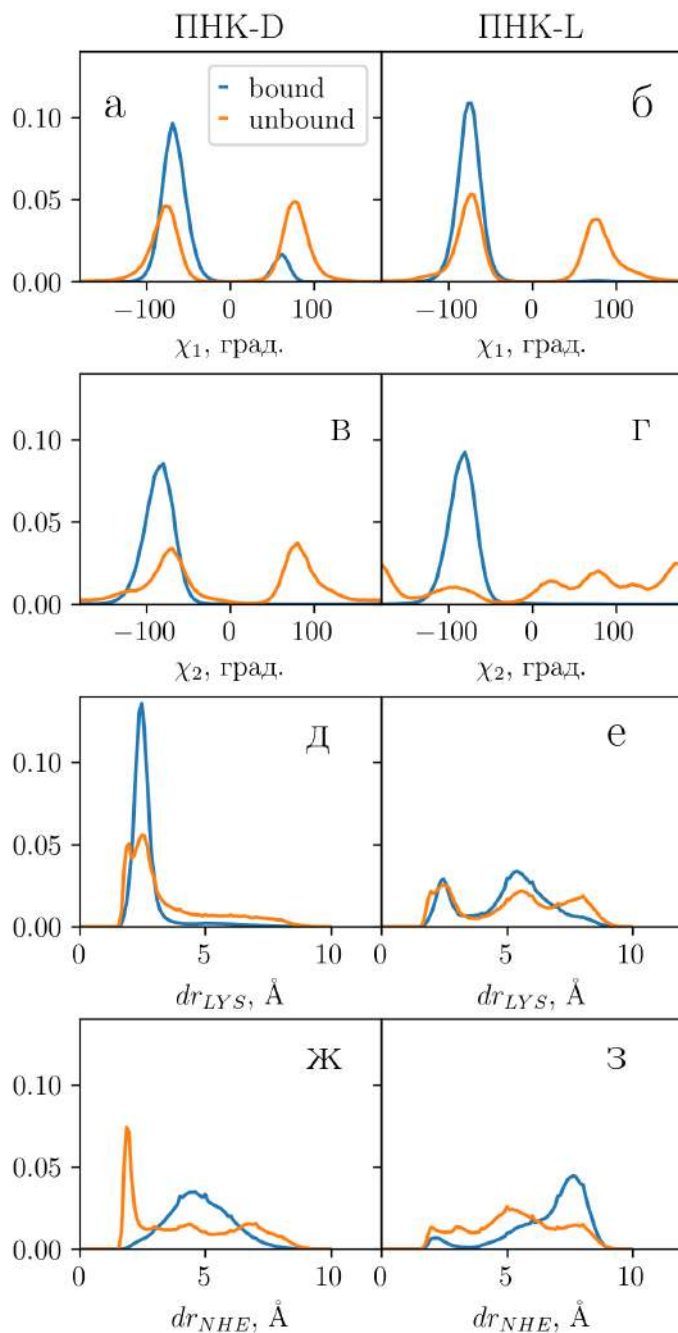


Рисунок 22 — Гистограммы распределения коллективных переменных для двух систем: (а, в, д, ж) ПНК-D и (б, г, е, ж) ПНК-L. Показаны гистограммы для коллективных переменных (а, б)  $\chi_1$ , (в, г)  $\chi_2$ , (д, е)  $dr_{LYS}$ , (ж, з)  $dr_{NHE}$ . Различные кривые соответствуют двум состояниям системы (bound/unbound – целые или разрушенные водородные связи в концевой паре оснований). Расчёты проведены в силовом поле amber.



Рассмотрим теперь результаты расчётов в силовом поле charmm-mod, выполненные при тех же условиях (температуре, количестве молекул воды). Размер траекторий составил порядка 300 нс. Этого времени оказалось недостаточно для наблюдения аналогичных событий долговременного распада водородной связи на конце цепи. Тем не менее, возможно провести анализ распределений коллективных переменных (Рисунок 23). Из этих гистограмм видно, что в среднем группы LYS и NHE находятся дальше от концевой пары оснований, чем в силовом поле amber. При этом отличие между аминокислотами различных хиральностей практически не проявляется. Можно предположить, что это связано с более слабым притяжением химических групп в силовом поле charmm-mod.

### 3.3.3 Плавление ПНК в пакете OpenMM

Назначение эксперимента с плавлением двойной спирали ПНК без концевых лизинов аналогично расчётам, проведенным в пакете LAMMPS при различной температуре – это оценка стабильности двойной спирали ПНК, нахождение условий, когда структура дуплекса разрушается под действием тепловых флуктуаций. Рассмотрим результаты моделирования процесса плавления ПНК в различных силовых полях. Оценки температуры плавления  $T_m$  лежат в диапазоне 390-460 К (Таблица 2). Заметим, что эти значения существенно выше, чем типичные значения  $T_m$ , полученные в эксперименте. Например, в работе [134] приводится значение  $T_m = 347$  К для более длинной двойной спирали ПНК с

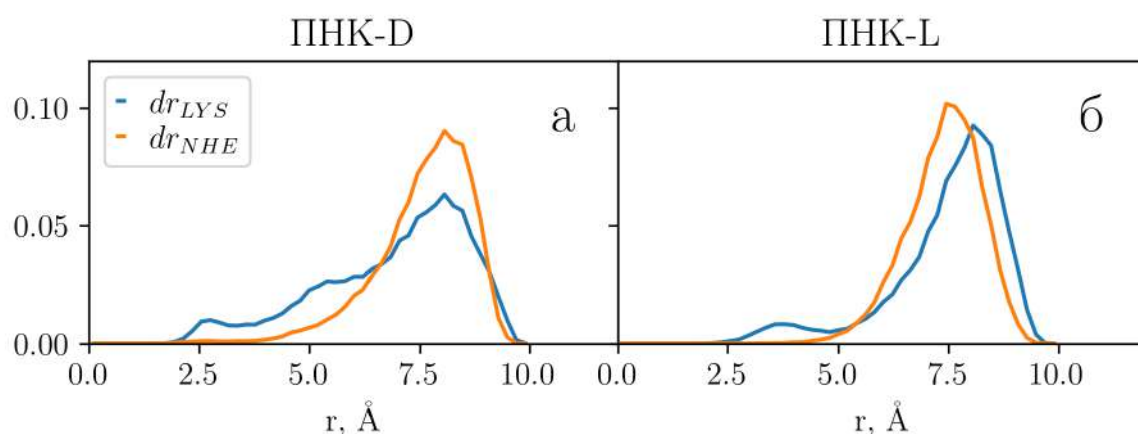


Рисунок 23 — Гистограммы распределения коллективных переменных для двух систем: (а) ПНК-D и (б) ПНК-L. Различные кривые соответствуют двум состояниям концевой пары оснований: (bound) с целыми или (unbound) разорванными водородными связями. Расчёты проведены в силовом поле charmm-mod.

Таблица 2 — Параметры расчётов с плавлением ПНК.  $N_R$  — количество независимых расчётов (реplik),  $N_{wat}$  — количество молекул воды в ячейке.

Силовое поле	$N_R$	Размер ячейки, $\text{\AA}^3$	$N_{wat}$	$T_m$ , К
amber	2	46 x 61 x 68	6041	460
amber-mod	1	66 x 66 x 66	9293	390
charmm-mod	1	65 x 65 x 65	9293	435

последовательностью AGTCGTAACA. В той же работе проводился аналогичный численный эксперимент по плавлению, который также дал завышенные оценки  $T_m$ . Для рассмотренных выше расчётов важно заметить, что выбранная нами температура  $T = 350$  К лежит вдали от области плавления. Следовательно, разделение цепей в результате тепловых флуктуаций не должно быть существенным в проведённом эксперименте.

Характеристики процесса плавления определяются выбранным силовым полем (Рисунок 24). Например, в случае силового поля charmm-mod кривая плавления имеет более узкий переходный участок, чем в силовых полях amber/amber-mod. Анализ траекторий процесса плавления показал, что в силовых полях amber в конце траектории не происходит полного разделения цепей дуплекса. Это особенность плавления не отражается в параметре порядка  $q$  из-за того, что с ростом температуры водородные связи возникают между парами оснований, которые не

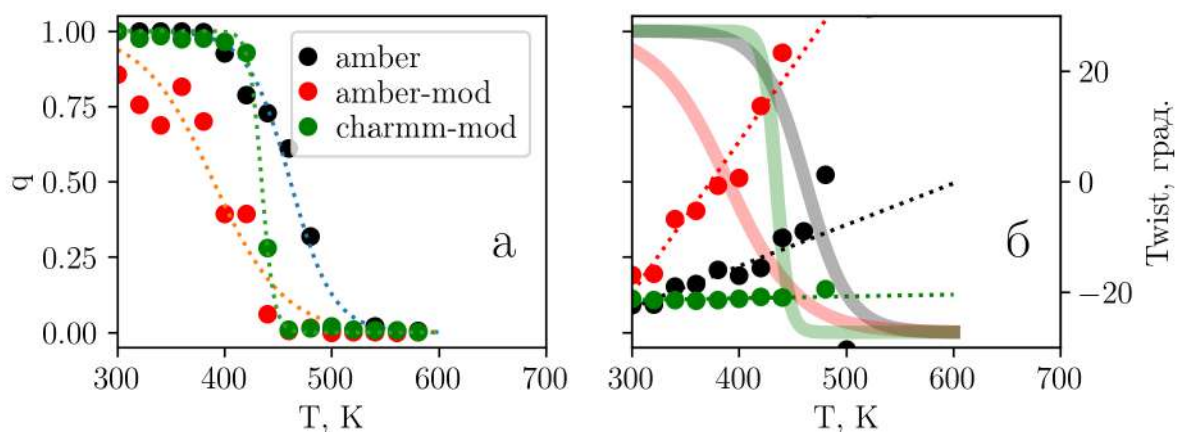


Рисунок 24 — (а) Кривые плавления для дуплексов ПНК без концевых аминокислот, полученные в различных силовых полях. В качестве параметра порядка  $q$  используется выражение  $1/8 \sum_{i=1}^8 hb(i)$ . (б) Кривые плавления сравниваются с зависимостью среднего угла закрутки спирали (Twist) от температуры (маркеры, шкала справа).

стояли рядом в начальной структуре. Поэтому  $T_m$  для силовых полей amber и amber-mod будет несколько выше, чем измеренная. В charmm-mod же происходит полное разделение цепей. Еще одно отличие силовых полей состоит в изменении угла закрутки спирали при нагреве (Рисунок 24, б). Угол закрутки уменьшается с ростом температуры, молекула переходит в лестничную конформацию. Однако, в силовом поле amber это изменение гораздо более резкое по сравнению с charmm-mod, где угол закрутки слабо изменяется с ростом температуры. Подводя итоги сравнению силовых полей, можно сказать, что плавление ПНК в charmm-mod носит кооперативный характер.

### 3.3.4 Замечание о сравнении силовых полей - обсуждение

При оценке достоверности полученных результатов важно учитывать, что современные полноатомные силовые поля могут давать артефакты при рассмотрении конформационных переходов в молекулах (например, при переходе между различными конформациями ДНК или при связывании ДНК с белками) [132]. Отличия силовых полей проявляются также при моделировании дуплексов ПНК: авторами работы [69] было установлено, что силовое поле AMBER в сравнении с CHARMM дает менее стабильные структуры дуплексов. Небольшое различие также состоит в значении параметра Slide, которое на 1 Å меньше при моделировании в CHARMM, чем в AMBER. В дополнение к указанным несоответствиям нами было показано, что плавление ПНК при нагреве протекает по-разному при использовании AMBER/CHARMM.

Достаточно сложно сказать, какими именно особенностями потенциалов силовых полей AMBER и CHARMM вызваны наблюдаемые в моделировании ПНК различия – требуется отдельное исследование. Этот вопрос поднимался авторами работы [132] в отношении результатов моделирования другой системы: дуплексов ДНК с различными последовательностями в растворе NaCl различной концентрации. Из эксперимента известно, что при увеличении концентрации соли NaCl дуплексы ДНК переходят из В- в А-форму в случае последовательности poly(G) и из В- в С-форму – в случае poly(AC). В численном эксперименте эти переходы не воспроизводятся: в AMBER poly(G) не переходит в А-форму, но poly(AC) переходит в С-форму, в случае CHARMM В-форма дуплекса poly(G) нестабильна при низких концентрациях соли и переходит в А-форму, а poly(AC) не переходит полностью в С-форму при повышении концентрации соли. Из анализа результатов расчётов следует, что AMBER излишне стабилизирует В-форму

именно за счёт стекинг-взаимодействий, удерживающих систему вблизи минимума В-формы. Силовое поле CHARMM устроено несколько сложнее: стекинг-взаимодействия "тянут" систему в А-форму, а взаимодействия внутри остова – в С-форму. Хотя эти результаты нельзя напрямую перенести для дуплексов ПНК, основания которой несут иной набор парциальных зарядов, они указывают на область, где можно искать ошибки потенциалов силовых полей.

### 3.4 Выводы

В данной главе было проведено моделирование дуплексов ПНК с концевыми лизинами различной хиральности и без аминокислот.

В большинстве случаев при моделировании с присоединённым к концу цепи D-лизином левозакрученная двойная спираль оказывается менее стабильной, чем при моделировании системы с L-лизином в аналогичных условиях. Были обнаружены различные пути дестабилизации спирали ПНК с D-лизином. В частности, возможно образование дефекта в виде интеркалированного основания на конце цепи, которое приводит к дальнейшему разделению цепей. В этом случае аминокислота играет роль "якоря", который притягивается к остову ПНК, деформирует цепь и способствует ее дальнейшему расплетанию. Возможно, что хиральность аминокислоты определяет близость остатка к дуплексу. С другой стороны, D-лизин может вызвать переход концевой гуанина в син-конформацию по углу вращения вокруг гликозидной связи. В этом процессе принципиальное значение имеет, по-видимому, не аминокислотный остаток, а аминогруппа на конце пептидной цепи. Взаимодействие этой группы с концевой парой оснований может привести к разрушению водородных связей внутри пары. В конечном итоге, эти события могут являться начальным этапом процесса изменения закрутки двойной спирали.

Результаты моделирования ПНК существенно зависят от используемого ПА силового поля. В данной главе основные выводы сделаны из расчётов в силовом поле amber. Альтернативное силовое поле (charmm-mod), как оказалось, имеет ряд особенностей: по сравнению с силовым полем amber плавление дуплекса ПНК носит более кооперативный характер, стекинг-взаимодействия слабее, чем водородные связи, а притяжение аминокислоты к парам оснований менее выражено. Эти отличия в дополнение к уже известным могут повлиять на результаты моделирования процесса изменения хиральности дуплекса.

## Глава 4. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ДВОЙНЫХ СПИРАЛЕЙ КСЕНОНК

### 4.1 Постановка задачи

Двойные спирали ксеноНК, а также в более широком смысле любые спиральные полимерные молекулы (или спиральные супрамолекулярные стопки мономеров) могут рассматриваться в качестве перспективных одномерных наноструктур для передачи тепловой энергии. При этом следует выяснить, каким образом на теплопроводность влияют такие особенности дуплексов ксеноНК, как наличие нескольких энергетических подсистем (остов, стекинг, водородные связи), а также возможность переключаться между несколькими состояниями (например, между лево- и правозакрученной двойной спиралью). Эти вопросы естественно рассмотреть с помощью упрощённых одномерных (скалярных) и двухкомпонентных механических моделей цепи (Рисунок 25). В качестве базовой модели была выбрана модель двухбарьерных ротаторов (модель дисков на пружинах, Рисунок 25, 1) [135, 136]. В этой модели двойной спирали ксеноНК диски соответствуют парам оснований (предполагается, что их геометрия не изменяется со временем), а пружины – фрагментам остова. Модель допускает только вращательные движения пар оснований. Также рассматриваются более сложные модели, учитывающие некоторые аспекты взаимодействий в реальных дуплексах ксеноНК. Так в модели с продольным смещением дисков вдоль оси спирали  $Z$  (Рисунок 25, 2) жёсткость  $k_S$  служит для описания стекинг-взаимодействий. В дополнение к этому в моделях 3, 4 добавлены взаимодействия мономеров через одно звено (1-3 взаимодействия). В модели 5 двойная спираль представляется в виде двух отдельных цепей, мономеры которых соединены межцепными связями, которые соответствуют водородным связям между комплементарными основаниями. Для каждой из моделей рассчитывается температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $\kappa(T)$  при различных значениях параметров модели.

### 4.2 Методика расчёта

#### 4.2.1 Расчёт коэффициента теплопроводности и теплоёмкости

Рассмотрим цепь, состоящую из  $N_0$  дисков, в рамках одной из пяти моделей, представленных на Рисунке 25. Полная энергия такой системы описывается

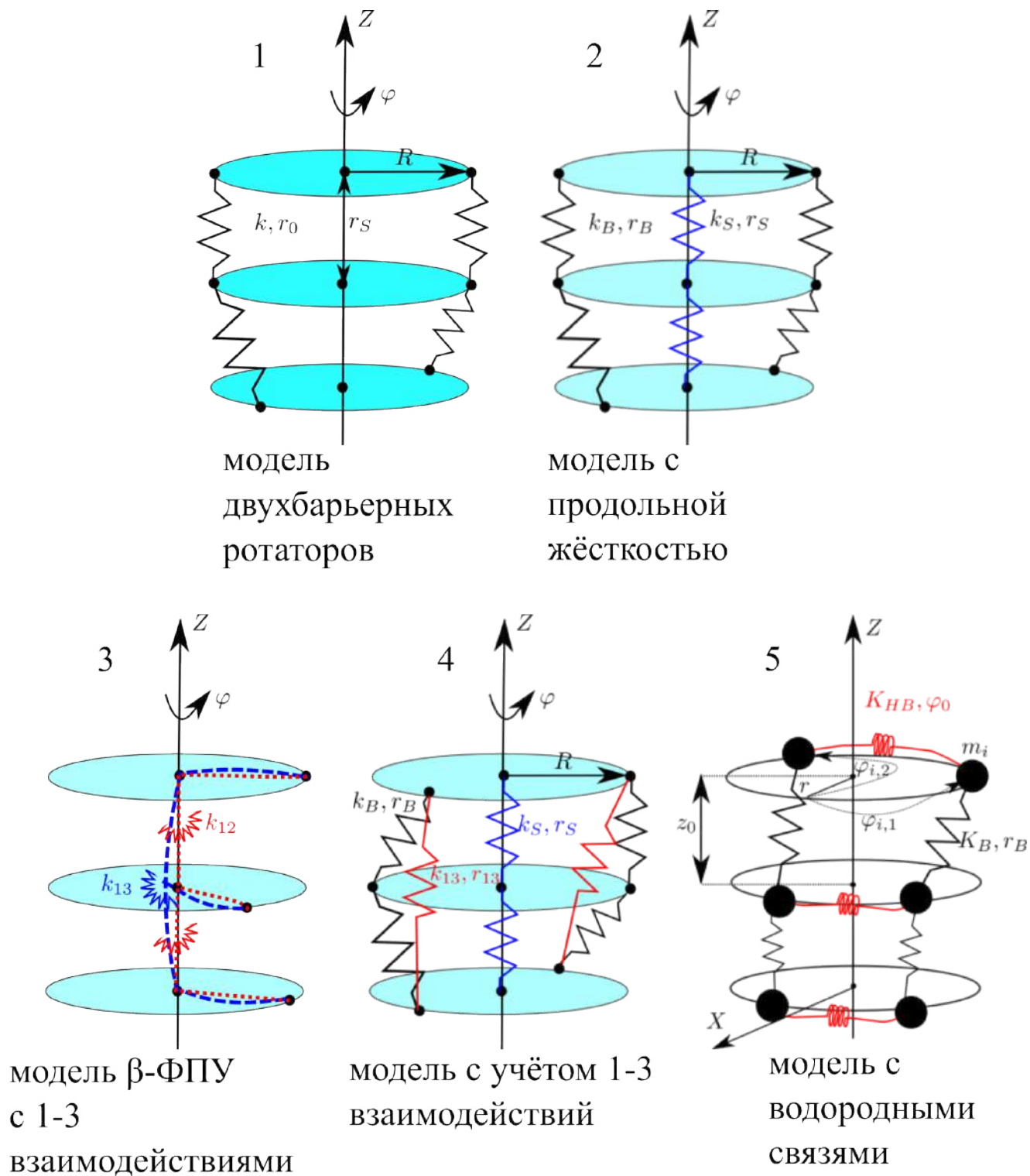


Рисунок 25 — Модели, рассматриваемые в данной главе.

гамильтонианом:

$$H = H_M(\{x_{n,k}\}, \{\dot{x}_{n,k}\}) = \sum_{k=1}^{k_{max}} \sum_{n=1}^{N_0} \left( \frac{1}{2} \tilde{M}_{n,k} \dot{x}_{n,k}^2 \right) + U_M(\{x_{n,k}\}), \quad (4.1)$$

где  $\{x_{n,k}\}, \{\dot{x}_{n,k}\}$  – набор координат и скоростей частиц, соответственно,  $n \in \overline{1, N_0}$  обозначает номер частицы в цепи,  $k \in \overline{1, k_{max}}$  – номер компоненты частицы ( $k_{max} = 1$  для одномерных моделей 1,3 и  $k_{max} = 2$  для моделей 2,4,5),  $M \in \overline{1, 5}$  – номер модели.  $\tilde{M}_{n,k}$  обозначает обобщенную массу частицы, которая является моментом инерции для угловых координат и массой для декартовых координат. Заметим, что для простоты момент инерции частицы и её масса считаются независимыми скалярными величинами. Конкретный вид потенциальной энергии  $U(\{x_{n,k}\})$  обсуждается в соответствующих различных моделях разделах (см. раздел 4.3).

Поместим  $N_T$  крайних звеньев цепи (слева и справа, соответственно) в термостаты Ланжевена с температурами  $T_{\pm} = (1 \pm 0.1) \cdot T$ . Зададим начальное условие, в котором положения частиц  $x_{n,k}(t = 0) = x_{n,k}(\varphi_n, z_n)$  образуют регулярную спиральную структуру:

$$\begin{cases} \varphi_n = (n - 1) \cdot \varphi_0, & n \in \overline{1, N_0}, \\ z_n = (n - 1) \cdot z_0, & n \in \overline{1, N_0}, \end{cases}$$

а распределение скоростей соответствует равновесному распределению при температуре  $T$ . Для крайних частиц системы предполагаем фиксированные граничные условия, если не оговорено иное. Таким образом, динамика системы определяется следующими уравнениями движения:

$$\begin{cases} \tilde{M}_{n,k} \ddot{x}_{n,k} = -\frac{\partial H}{\partial x_{n,k}} - \gamma_k \dot{x}_{n,k} + \sqrt{2\gamma_k k_B T_+} \eta_{n,k}(t), & n \in \overline{1, N_T}, \\ \tilde{M}_{n,k} \ddot{x}_{n,k} = -\frac{\partial H}{\partial x_{n,k}}, & n \in \overline{N_T + 1, N_0 - N_T} \\ \tilde{M}_{n,k} \ddot{x}_{n,k} = -\frac{\partial H}{\partial x_{n,k}} - \gamma_k \dot{x}_{n,k} + \sqrt{2\gamma_k k_B T_-} \eta_{n,k}(t), & n \in \overline{N_0 - N_T + 1, N_0}, \end{cases} \quad (4.2)$$

где  $k \in \overline{1, k_{max}}$  – номер компоненты,  $\gamma_k$  – вязкость, константа Больцмана  $k_B$  полагается равной единице, а для случайного процесса  $\eta_{n,k}(t)$  выполняются соотношения:

$$\langle \eta_{n,k}(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta_{n_1, k_1}(t_1) \eta_{n_2, k_2}(t_2) \rangle = \delta_{n_1, n_2} \delta_{k_1, k_2} \delta(t_1 - t_2).$$

При расчёте коэффициента теплопроводности будем считать, что массы частиц одинаковы и равны единице:  $\tilde{M}_{n,k} = \tilde{M}_k = 1$ . Для интегрирования

уравнений движения использовался алгоритм Верле с шагом интегрирования порядка 0.01 – 0.05 в безразмерных единицах времени. Значение шага интегрирования выбиралось в зависимости от температуры и параметров модели так, чтобы относительное изменение полной энергии системы в ходе всего вспомогательного расчёта в NVE-ансамбле (без термостатов) не превышало  $10^{-5}$ . Продолжительность расчёта составляла  $10^8 - 10^9$  шагов. В ходе расчёта в системе устанавливается стационарное состояние, в котором средние по времени величины локальной температуры  $T_n$  и теплового потока  $J_n$  достигают постоянных значений:

$$T_n = \frac{1}{k_{max}} \sum_{k=1}^{k_{max}} \tilde{M}_{n,k} \langle \dot{x}_{n,k}^2 \rangle, \quad (4.3)$$

$$J_n = \langle j_n \rangle,$$

где  $j_n$  обозначает локальный поток энергии через  $n$ -тую частицу. Выражение локального потока зависит от модели и представлено в подразделах 4.3.

В области между термостатами устанавливается постоянный поток энергии  $J$ , не зависящий от номера частицы:  $J = J_n$ ,  $n \in \overline{N_T + 1, N_0 - N_T}$ . Полученные температурные профили  $T_n$  и величина потока энергии  $J$  используются для расчёта коэффициента теплопроводности  $\kappa$ :

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

где  $\Delta T = T_{N_T+1} - T_{N_0-N_T+1}$  – изменение температуры в средней области,  $N = N_0 - 2N_T$  – количество частиц между термостатами,  $T$  – полусумма температур левого и правого термостатов.

Важной характеристикой, непосредственно влияющей на теплопроводность, является удельная теплоёмкость  $C$ :

$$C(T) = \frac{1}{N} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{1}{N} \frac{\langle E^2 \rangle}{T^2},$$

где  $N$  – длина цепи,  $\langle E \rangle$  – средняя полная энергия.

## 4.3 Результаты

### 4.3.1 Модель двухбарьерных ротаторов

Рассмотрим одномерную ( $k_{max} = 1$ ) систему соосных дисков с радиусом  $R$ , расположенных с шагом  $z_0 = r_s$  (Рисунок 25, 1). Соседние диски связаны двумя



гармоническими пружинами длиной  $r_0 > r_s$  и жёсткостью  $k$ . Каждый диск характеризуется углом поворота  $\varphi_k$  вокруг оси  $Z$  ( $x_{n,1} \equiv \varphi_n$ ). Гамильтониан цепочки из  $N$  дисков может быть представлен в виде:

$$H_1 = H = \sum_{k=1}^N \frac{I}{2} \dot{\varphi}_k^2 + \sum_{k=1}^{N-1} U(\varphi_{k+1} - \varphi_k), \quad (4.4)$$

$$U_B(\Delta\varphi, \Delta z) = k_B(\sqrt{(\Delta z)^2 + 2R^2(1 - \cos(\Delta\varphi))} - r_0)^2, \quad (4.5)$$

$$U(\Delta\varphi) \equiv U_B(\Delta\varphi, r_s)$$

где  $I$  - момент инерции диска.

Потенциальная энергия взаимодействия двух соседних мономеров  $U(\Delta\varphi)$  является  $2\pi$ -периодической функцией и имеет два вырожденных положения равновесия при углах поворота  $\Delta\varphi = \pm\varphi_0$ , где

$$\varphi_0 = \arccos((2R^2 - r_0^2 + r_s^2)/2R^2). \quad (4.6)$$

Выберем значение потенциальной энергии при  $\Delta\varphi = 0$  (высоту внутреннего барьера) в качестве независимого параметра:  $p = U(0)$ . Полагая для удобства  $U(\pm\pi) = 1$  и  $U(\pm\varphi_0) = 0$  для параметров потенциала, получим следующие соотношения:

$$r_0 = r_s + \sqrt{p/k_B}$$

$$R = \frac{1}{2\sqrt{k_B}} \sqrt{(\sqrt{U(\pi)} + \sqrt{p})(\sqrt{U(\pi)} + \sqrt{p} + 2r_s\sqrt{k_B})} \quad (4.7)$$

Вид потенциальной энергии системы в зависимости от параметра  $p$  показан на Рисунке 26.

Остальные параметры  $(r_s, k_B, I)$  положим равными единице. После подстановки этих соотношений гамильтониан принимает вид:

$$H_1 = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} \dot{\varphi}_k^2 + \sum_{k=1}^{N-1} U(\varphi_{k+1} - \varphi_k),$$

$$U(\Delta\varphi) = \left( \sqrt{1 + \frac{1}{2}(1 + \sqrt{p})(2 + \sqrt{p})(1 - \cos(\Delta\varphi))} - (1 + \sqrt{p}) \right)^2. \quad (4.8)$$

Локальный поток энергии определяется соотношением:

$$j_k = \frac{1}{2} \frac{\partial U}{\partial \varphi_k} (\dot{\varphi}_k + \dot{\varphi}_{k-1}). \quad (4.9)$$

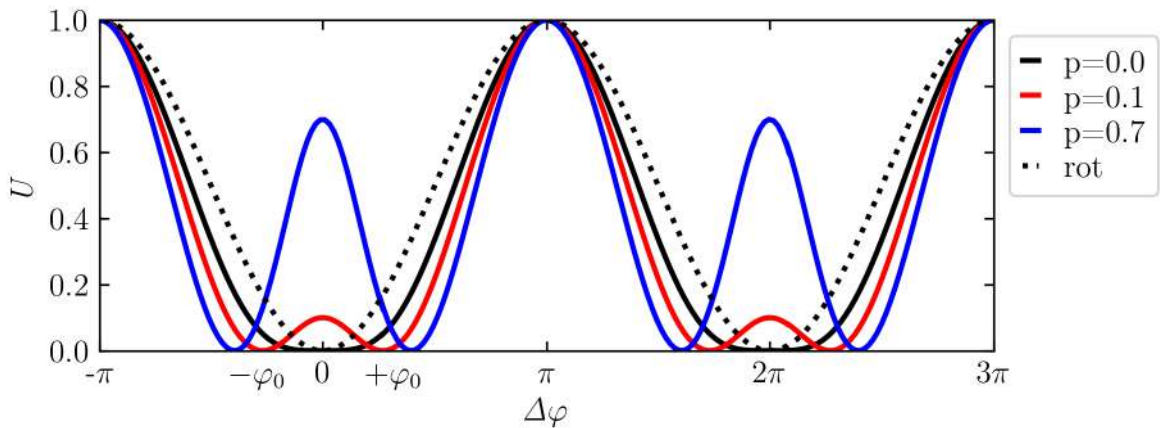


Рисунок 26 — Периодический двухбарьерный потенциал взаимодействия соседних мономеров при различных высотах внутреннего барьера  $p$ , разделяющего вырожденные состояния  $\pm\varphi_0$ . Пунктирная кривая показывает потенциал, соответствующий модели классических ротаторов  $U(x) = (1 - \cos x)/2$ .

Рассмотрим результаты моделирования теплопроводности цепочки длиной 60 ротаторов с различными величинами барьеров (Рисунок 27). Как видно из рисунка, поведение коэффициента теплопроводности при низких температурах ( $T < 0.3$ ) существенно зависит от высоты барьера  $p$ , разделяющего состояния  $\pm\varphi_0$ . А именно, для малых величин  $p$  ( $< 0.15$ ) эта зависимость носит немонотонный характер с максимумом при  $T \sim 0.15$ , тогда как при больших значениях  $p$  эта немонотонность практически не наблюдается. Более того, при отсутствии барьера ( $p = 0$ ) теплопроводность такой системы стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$  в отличие от предельного случая гармонической цепи, где она неограниченно растёт с уменьшением температуры.

Рассмотрим этот предельный случай подробнее. На первый взгляд потенциал (4.8) при  $p = 0$  аналогичен исследованному в работе [137] потенциалу ротаторов  $U(x) \sim 1 - \cos x$ : система характеризуется единственным положением равновесия и потенциальная энергия ограничена сверху. Однако, в этой работе показано, что в пределе низких температур ( $T \rightarrow 0$ ) коэффициент теплопроводности неограниченно растёт, что соответствует предельному случаю системы связанных гармонических осцилляторов. В рассматриваемом нами случае теплопроводность стремится к нулю ( $\lim_{T \rightarrow 0} \kappa = 0$ ), поскольку в системе с потенциалом (4.8) отсутствуют линейные элементарные возбуждения (фононы). Действительно, при  $p = 0$  разложение потенциала (4.8) начинается с четвёртого порядка ( $U \sim (\varphi_{j+1} - \varphi_j)^4$ ), поэтому в системе могут существовать только

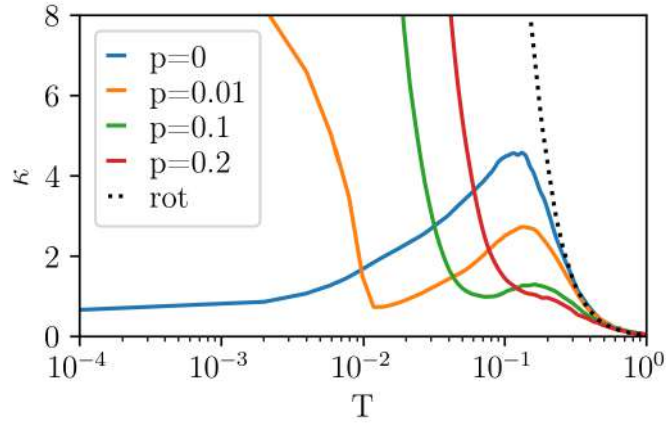


Рисунок 27 — Зависимость коэффициента теплопроводности  $\kappa$  от температуры  $T$  для различных величин высоты внутреннего барьера  $p$ . Пунктирной линией показаны результаты для модели классических ротаторов.

нелинейные волны (так называемый режим акустического вакуума). Специфика нелинейных элементарных возбуждений заключается в зависимости их частоты от амплитуды  $A$  [138]. Используя метод комплексных огибающих [139], можно показать, что в пределе малых амплитуд частота длинноволновых возбуждений (нелинейных фононов):

$$\omega \sim \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{2}} A k^2 \quad (4.10)$$

Последнее обстоятельство приводит к тому, что групповая скорость длинноволновых фононов, определяющая процесс переноса энергии, исчезает при  $T \rightarrow 0$ :  $d\omega/dk \sim Ak \rightarrow 0$ .

Что же касается второй составляющей коэффициента теплопроводности — теплоёмкости, то при нулевой температуре её величина достигает некоторого значения несколько меньше единицы, как это показано на Рисунке 28 (кривая 1). Такое поведение также можно объяснить чисто нелинейным характером элементарных возбуждений. Действительно, полная энергия системы складывается из кинетической и потенциальной, средние значения которых в линейной системе равны. В рассматриваемом нами случае этот принцип нарушается и доминирует кинетическая энергия, поскольку её величина пропорциональна квадрату смещения, а величина потенциальной энергии — только четвёртой степени. Поэтому, несмотря на уменьшение частоты с понижением амплитуды колебаний, теплоёмкость, как производная от полной энергии по температуре, оказывается меньше единицы ( $C = \frac{dE}{dT} \leq 1$ ).

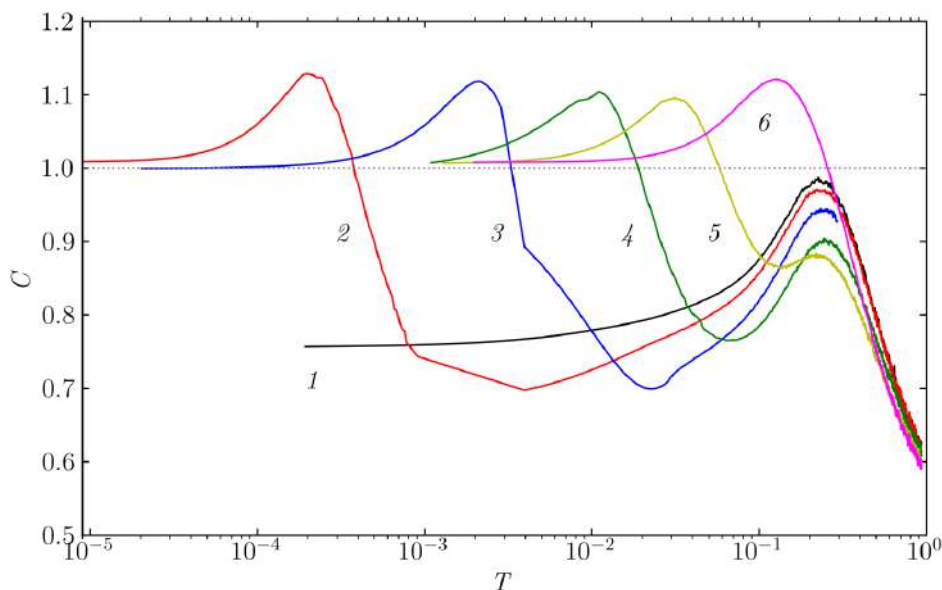


Рисунок 28 — Зависимость теплоемкости от температуры системы для различных величин барьера. Кривая 1 соответствует значению высоты внутреннего барьера  $p = 0$ , 2 – 0.001, 3 – 0.01, 4 – 0.05, 5 – 0.15, 6 – 0.5.

С повышением температуры наблюдается быстрый рост теплопроводности, который связан как с увеличением частоты нелинейных волн, так и с ростом их групповой скорости: при температуре  $T \sim 0.15$  коэффициент теплопроводности достигает максимального значения, после чего начинается достаточно быстрое падение и при температурах  $T \sim 0.3$  его значение достигает величин, характерных для системы ротаторов [137]. Отсюда следует, что  $T \sim 0.3$  обозначает условную границу, где вращательные флуктуации начинают вносить заметный вклад в процесс передачи энергии.

Второй важной особенностью нелинейных волн является их взаимодействие между собой, что, с одной стороны, вызывает эффективное перераспределение энергии между ними, а с другой стороны, может приводить к формированию локализованных нелинейных возбуждений. Последние могут служить переносчиками энергии, что приводит к баллистическому характеру теплопроводности (подобные процессы предсказаны в углеродных нанотрубках [140]), либо, наоборот, являются эффективными центрами рассеяния фононов (ротобризеры в цепочке ротаторов [137]). В связи с этим интересно рассмотреть температурный профиль рассматриваемой нами системы при низких температурах. На Рисунке 29 показано сравнение распределения температуры вдоль цепи в цепочке ротаторов [137] (левая панель) и в рассматриваемой нами системе при  $p = 0$  (пра-

вая панель). Видно, что для цепочки ротаторов это распределение аналогично распределению температуры в цепи гармонических осцилляторов, что обусловлено баллистическим переносом энергии линейными фононами в отсутствие каких-либо процессов рассеяния. Напротив, в рассматриваемой нами системе наблюдается практически линейное убывание температуры от более горячего термостата к более холодному. Это говорит о преимущественно диффузионном характере переноса энергии, вызванном взаимодействием между нелинейными волнами. Поскольку при низких температурах появление ротобризеров практически исключено, можно утверждать, что вклад от локализованных нелинейных возбуждений несущественен.

Возвращаясь к анализу поведения теплопроводности при малых (но не нулевых) величинах барьера  $0 < p < 0.05$  на Рисунке 27, можно видеть, что нелинейность переносчиков энергии оказывается доминирующей в диапазоне температур  $0 < T < 0.5$ , исключая только малый интервал непосредственно вблизи  $T = 0$ , где все-таки присутствуют линейные фононы. О доминировании нелинейных процессов в данном диапазоне высот барьера, разделяющего топологически неэквивалентные состояния, говорит и поведение теплоемкости на Рисунке 28, где хорошо видно, что при малых значениях  $p$  теплоемкость системы падает приблизительно до одного и того же значения  $C \sim 0.75$ , характерного для потенциала с  $p = 0$ .

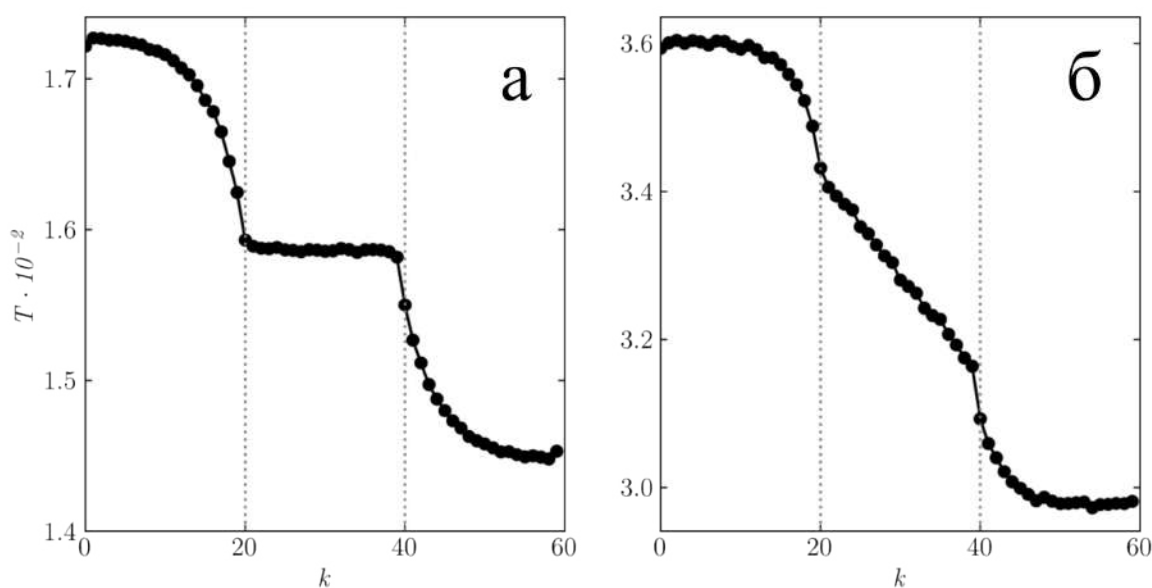


Рисунок 29 — Сравнение температурных профилей в (а) модели ротаторов  $U(x) = (1 - \cos x)/2$  и (б) модели двухбарьерных ротаторов при  $p = 0$ .

При больших значениях высоты барьера линейные или квазилинейные фононы доминируют в области малых температур, обеспечивая рост коэффициента теплопроводности при  $T \rightarrow 0$  (Рисунок 27). При более высоких температурах существенную роль начинают играть процессы надбарьерных переходов, а затем и локальные (но не локализованные) вращательные флуктуации. В пределе высоких температур ( $T > 1$ ) большая часть цепочки переходит во вращательное движение, блокируя тем самым перенос тепла.

В заключение следует отметить, что основные результаты остаются верны как в случае фиксированных граничных условий, так и при увеличении длины цепи до  $N = 600$  (Рисунок 30). При этом разница между минимальным и максимальным значением  $\kappa$  к несколько увеличивается с ростом длины цепи.

Таким образом, результаты моделирования показывают, что в рассмотренной системе при малых значениях внутреннего барьера, разделяющего топологически неэквивалентные состояния, определяющую роль играют нелинейные волны. Их взаимодействие обеспечивает практически диффузионный процесс переноса энергии, что приводит к линейному профилю распределения температур вдоль цепи. При ненулевых значениях высоты барьера линейные и квазилинейные фононы также не вносят заметного вклада в процесс теплопроводности,

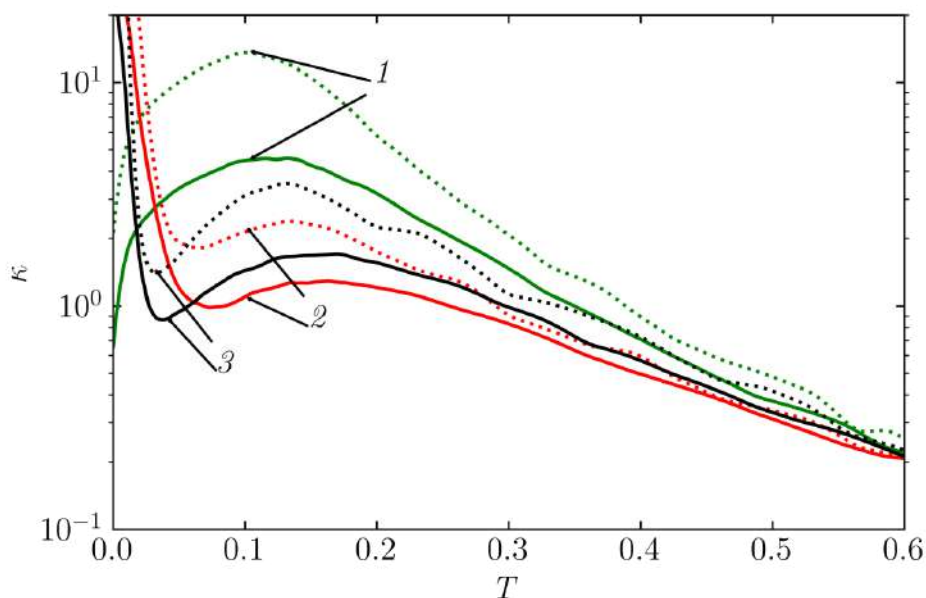


Рисунок 30 — Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для цепей с различными длинами и высотой внутреннего барьера. Кривые 1 соответствуют высоте внутреннего барьера  $p = 0$ , 2 – 0.05, 3 – 0.1. Сплошные линии соответствуют коротким цепям ( $N = 60$ ), пунктирные – длинным ( $N = 600$ ).

исключая малый интервал температур непосредственно вблизи  $T = 0$ . В области промежуточных и высоких температур на процессы переноса тепла эффективно влияют надбарьерные переходы, что приводит к уменьшению теплопроводности цепи.

### 4.3.2 Модель ротаторов с продольной жесткостью (стекингом)

Добавим в предыдущую модель двухбарьерных ротаторов дополнительную степень свободы ( $k_{max} = 2, x_{n,2} \equiv z_n$ ), которая обозначает смещение дисков вдоль оси  $Z$ . Для удержания дисков вдоль оси  $Z$  добавим гармонический потенциал  $U_S$ , соответствующий стекинговым взаимодействиям пар оснований в двойных спиралях ксеноНК:

$$U_S(z_k, z_{k+1}) = \frac{k_S}{2}(z_{k+1} - z_k - r_S)^2,$$

где  $k \in \overline{1, N-1}$  – номер диска,  $k_S$  – жёсткость стекингового взаимодействия,  $r_S$  – равновесное расстояние между дисками вдоль оси  $Z$ .

Таким образом, дополненная модель цепочки из  $N$  дисков (модель ротаторов с продольной жесткостью, Рисунок 25, 2) описывается гамильтонианом:

$$H_2 = H(\varphi_1, \dots, \varphi_N, z_1, \dots, z_N, \dot{\varphi}_1, \dots, \dot{\varphi}_N, \dot{z}_1, \dots, \dot{z}_N) = \sum_{k=1}^N \frac{I_k}{2} \dot{\varphi}_k^2 + \frac{M_k}{2} \dot{z}_k^2 + \sum_{k=1}^{N-1} U_B(\varphi_{k+1} - \varphi_k, z_{k+1} - z_k) + U_S(z_k, z_{k+1}).$$

Локальный поток энергии определяется соотношением:

$$\begin{aligned} j_k &= j_{k,\varphi} + j_{k,z}, \\ j_{k,\varphi} &= \frac{1}{2} \frac{\partial U}{\partial \varphi_k} (\dot{\varphi}_k + \dot{\varphi}_{k-1}), \\ j_{k,z} &= \frac{1}{2} \frac{\partial U}{\partial z_k} (\dot{z}_k + \dot{z}_{k-1}). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Полный поток энергии также можно разложить на продольную и угловую составляющие:

$$J = \langle j_n \rangle = \langle j_{\varphi,n} \rangle + \langle j_{z,n} \rangle = J_\varphi + J_z. \quad (4.12)$$

Потенциальная энергия зависит от пяти параметров  $R, r_B, r_S, k_B, k_S$ . Для уменьшения числа свободных параметров подставим выражения (4.7) в гамильтониан  $H_2$ , а параметры  $r_S$  и  $k_B$  положим равными единице. В таком случае

останутся два параметра:  $p, k_S$ . Начальное состояние такой системы соответствует регулярной спирали с параметрами  $z_0 = r_S$  и углом закрутки  $\varphi_0$ , который определяется выражением (4.6).

Пусть цепочка состоит из  $N = 60$  дисков. Рассмотрим сначала наиболее интересный случай  $p = 0$ . Как было показано в предыдущем подразделе, в этом случае отсутствуют линейные члены в разложении потенциала  $U_B$  ( $U_B(\Delta\varphi, r_S) \approx \alpha(\Delta\varphi)^4$ ), что приводит к уменьшению коэффициента теплопроводности до нуля в модели двухбарьерных ротаторов. Выясним, сохраняется ли это поведение в модели, где возможны продольные смещения дисков.

В малоамплитудном приближении уравнения динамики ротаторов можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 z_n}{dt^2} - k_S (z_{n-1} - 2z_n + z_{n+1}) - \frac{1}{2} (\varphi_{n-1} - \varphi_{n+1}) (\varphi_{n-1} - 2\varphi_n + \varphi_{n+1}) &= 0 \\ \frac{d^2 \varphi_n}{dt^2} + (z_{n-1} - z_n) (\varphi_{n-1} - \varphi_n) + (z_{n+1} - z_n) (\varphi_n - \varphi_{n+1}) + \\ \frac{1}{2} ((\varphi_n - \varphi_{n+1})^3 - (\varphi_{n-1} - \varphi_n)^3) &= 0 \end{aligned}$$

Используя метод комплексных огибающих [139], можно получить дисперсионные соотношения:

$$\begin{aligned} \omega^2 = 3A^2 \sin^4 \frac{k}{2} + \frac{2}{3} k_S \sin^2 k \\ \pm \sqrt{\left(3A^2 \sin^4 \frac{k}{2} - \frac{2}{3} k_S \sin^2 k\right)^2 + \frac{8}{3} A^2 \sin^2 k \sin^4 \frac{k}{2}} \end{aligned}$$

На Рисунке 31 показаны дисперсионные соотношения в малоамплитудном пределе при амплитуде угловых колебаний  $A = 0.157$  рад. Сплошные кривые соответствуют ротаторам со стекинговыми взаимодействиями. Для сравнения приведена кривая (пунктирная линия) для ротаторов с акустическим вакуумом. Видно, что наличие стекингового взаимодействия приводит к появлению продольных колебаний с линейным законом дисперсии ( $\omega_l$ ) при малых значениях волнового числа:

$$\omega_l = 2k \sqrt{\frac{k_S}{3}}, \quad \omega_r = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3k_S - 1}{2k_S}} Ak^2. \quad (4.13)$$

При этом частота угловых колебаний ( $\omega_r$ ) практически совпадает с дисперсионной кривой для случая акустического вакуума, по крайней мере, в длинноволновой части спектра.



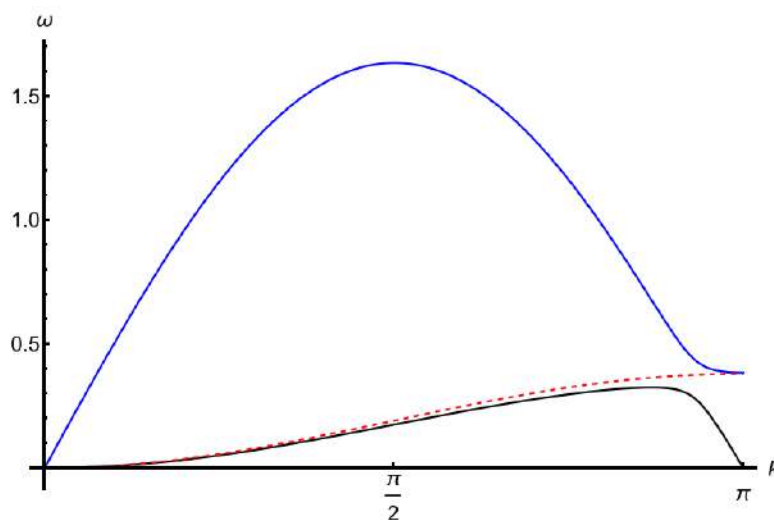


Рисунок 31 — Дисперсионные соотношения для роторов со стекингом (сплошные кривые) и роторов с акустическим вакуумом (пунктирная кривая). Эффективная жесткость стекинга  $k_s = 2$ . Амплитуда угловых колебаний равна  $A = 0.157$  рад.

Таким образом при  $p = 0$  в модели со стекингом объединены два ”канала” распространения волн – линейный канал с продольными модами и нелинейный канал вращательных движений в режиме акустического вакуума. Возникает вопрос, какое будет поведение теплопроводности при низких температурах в системе, где объединены эти два различных канала? Как показывают расчеты (Рисунок 32, а), в этом случае коэффициент теплопроводности сходится к некоторой ненулевой постоянной величине. Чтобы объяснить это необычное поведение коэффициента  $\kappa$ , рассмотрим температурные профили системы по отдельным компонентам (Рисунок 32, б). Видно, что с уменьшением температуры в средней области цепи между термостатами на отдельной частице не устанавливается равновесие между температурами продольной и вращательной компоненты. Фактически в системе сосуществуют два разных температурных профиля – ”полочка” для продольной компоненты и наклонный профиль для угловой компоненты (см. также Рисунок 29). Комбинация этих профилей приводит к ненулевому значению скачка температуры  $\Delta T \sim T$ , в результате чего коэффициент теплопроводности достигает постоянного значения  $\kappa \sim (J_\varphi + J_z)/\Delta T \approx J_z/T = const$ . Увеличение продольной жесткости  $k_S$  вызывает рост потока энергии через продольную компоненту  $J_z$ , что также увеличивает значение  $\kappa(T = 0)$ .

Рассмотрим теперь другие температурные диапазоны для того же случая  $p = 0$ . В области высоких температур ( $T > 0.1$ ) происходит монотонный спад коэффициента теплопроводности. Он связан с рассеянием проходящих фононов на

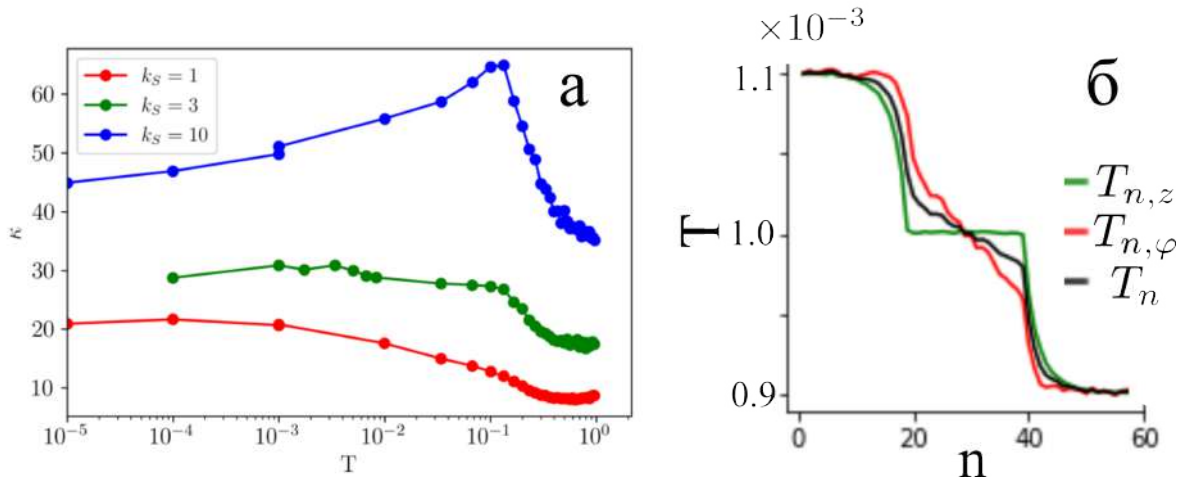


Рисунок 32 — (а) Теплопроводность в модели с продольной жесткостью в случае  $p=0$ . Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры в случае различных значений продольной жесткости  $k_S$ . (б) Температурные профили, полученные при  $p = 0$ ,  $k_S = 10$ ,  $T = 10^{-3}$ . Различными кривыми показаны температуры по компонентам:  $T_n = \frac{1}{2}(T_{n,\varphi} + T_{n,z}) = \frac{1}{2}(\dot{\phi}_n^2 + \dot{z}_n^2)$ .

ротобризерах, которое рассматривалось выше. Как оказалось, ротобризеры рассеивают не только фононы, проходящие через угловую компоненту, но и фононы продольной компоненты. Этот эффект может быть полезен при создании механических агрегатов для рассеяния энергии. Дополнительным фактором служит разупорядочение цепи в продольном направлении – при температурах  $T \sim 1$  флуктуации расстояния между соседними дисками становятся настолько велики, что нарушают порядок частиц в цепи. Нами не рассматриваются эти нефизические состояния модели.

Что касается области промежуточных температур  $0.01 < T < 0.1$ , то наибольший вклад в переносимый поток энергии вносит линейная компонента. Угловая компонента (Рисунок 33) переносит лишь небольшую часть потока (менее одного процента). С увеличением жёсткости  $k_S$  зависимость потока  $J_\varphi(T)$  достигает значений, характерных для одномерной модели двухбарьерных ротаторов.

Оценим влияние сжатия и растяжения цепи в следующем численном эксперименте. Зафиксируем в начальном положении системы среднее расстояние между дисками вдоль оси  $\Delta z$ . Рассмотрим случай  $p = 0$ , при котором равновесный угол между соседними дисками  $\varphi_0 = 0$ . Величина  $\Delta z = r_S = 1$  соответствует равновесному ненапряжённому состоянию спирали, а  $\Delta z = 0.7, 1.1$  обозначают сжатое и растянутое состояние, соответственно. Проведём расчёт коэффициен-

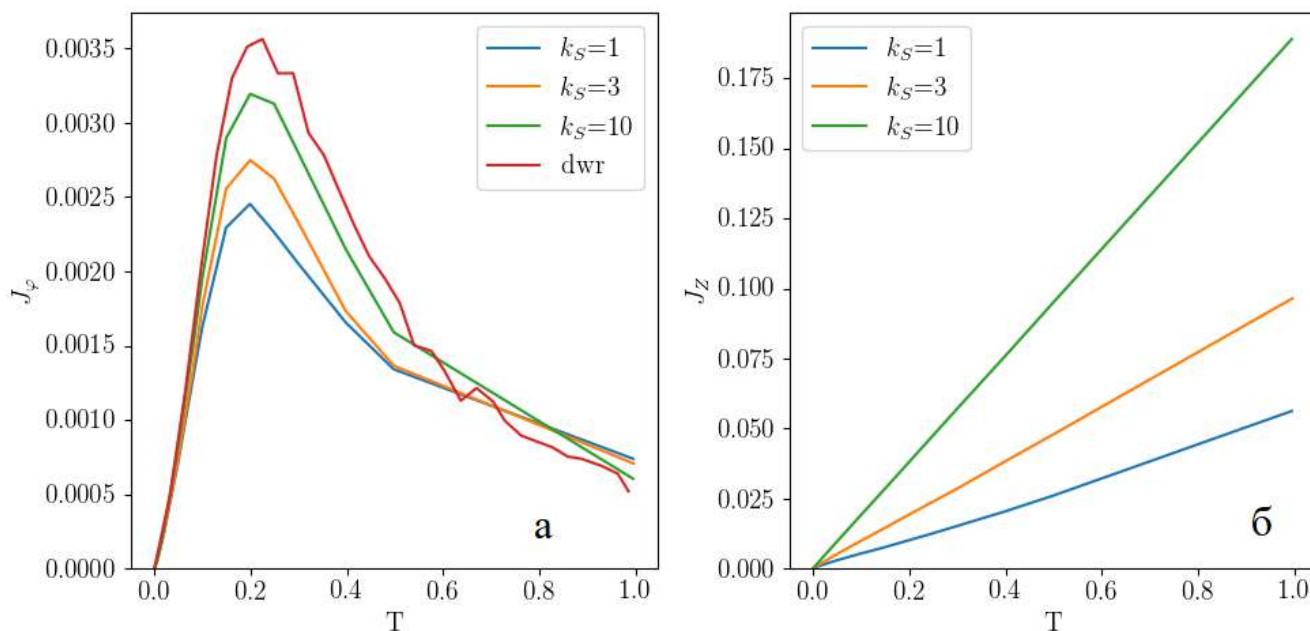


Рисунок 33 — Зависимость потоков энергии по (а) угловой и (б) продольной компоненте от температуры в модели с продольной жесткостью (в случае  $p = 0$ ) при различных значениях параметра  $k_S$ . Отдельной линией ( $dwr$ ) показана кривая для одномерной модели при  $p = 0$ .

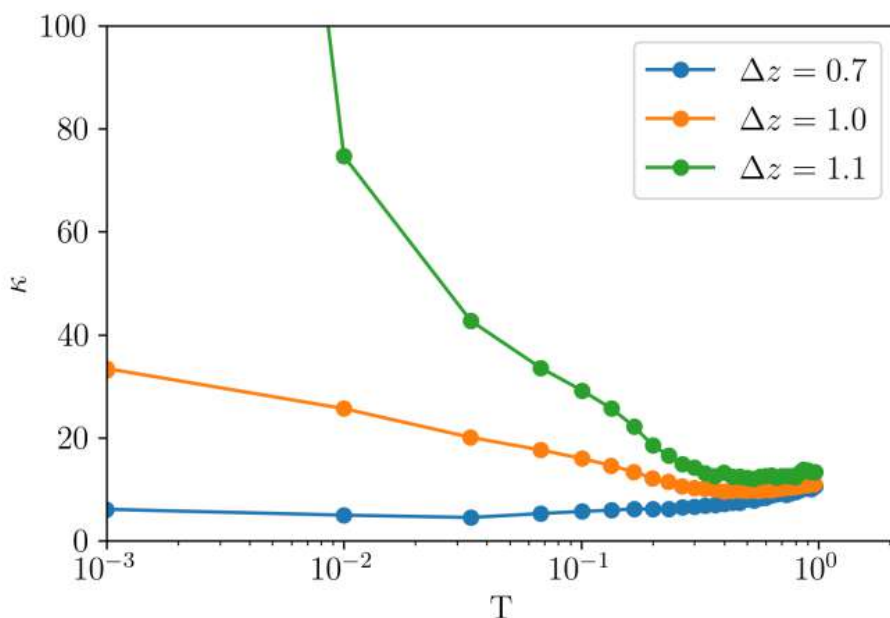


Рисунок 34 — Температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $\kappa$  при различном среднем расстоянии между соседними дисками вдоль оси  $Z$ . Кривые получены при  $k_S = 1$ . Кривая  $\Delta z = r_S = 1$  соответствует релаксированному состоянию цепи.

та теплопроводности, используя эти начальные состояния системы (Рисунок 34). Видно, что сжатие цепи ухудшает теплопроводность. Снижение теплопроводности возникает из-за разупорядочения системы. В сжатом состоянии значение равновесного угла между соседними дисками  $\varphi_0 \neq 0$ . Поскольку в начальном состоянии суммарный угол закрутки равен нулю, часть дисков переходит в состояние с положительным углом закрутки  $+\varphi_0$ , часть – с отрицательным  $-\varphi_0$ . При растяжении теплопроводность цепи увеличивается, причем в области низких температур  $\kappa(T)$  расходится, а не стремится к постоянному значению. Эти изменения вызваны появлением линейной компоненты в разложении потенциала  $U_B$  вблизи равновесия. Иными словами, оба канала распространения энергии становятся линейными.

Подведем итоги раздела. Добавление продольной степени свободы позволяет рассмотреть взаимодействие двух каналов распространения энергии – линейного (соответствующего продольной компоненты) и нелинейного (угловая компонента). Нелинейность угловой компоненты преобладает как в области высоких (ротобризеры), так и низких температур (в случае  $p = 0$ ). В обоих случаях теплопроводность отдельных компонент систем ухудшается по сравнению со случаем, когда взаимодействие подсистем отсутствует. В случае низких температур изменяется качественное поведение теплопроводности – вместо характерной для линейной системы расходимости при  $T \rightarrow 0$  наблюдается сходимость  $\kappa(T)$  к постоянной величине.

### 4.3.3 Одномерная модель $\beta$ -ФПУ с учетом взаимодействия 1-3 соседей

В реальных молекулах взаимодействуют не только соседние мономеры, но и мономеры, разделенные одним соседом. Поэтому реалистичная модель должна также учитывать взаимодействие 1-3 соседей. Эти взаимодействия учитываются в более сложной модели 4, представленной на Рисунке 25. Перед тем, как рассматривать эту модель, сначала пойдем на примере более простой, одномерной модели 3, в чем состоит влияние взаимодействий 1-3 соседей на теплопроводящие свойства цепи. В качестве такой модели была выбрана цепочка  $\beta$ -ФПУ с двухъямным потенциалом взаимодействия (модель 3 на Рисунке 25). Гамильтониан этой одномерной модели записывается в виде:

$$H_3 = H(\varphi_i, \dot{\varphi}_i) = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} I_k \dot{\varphi}_i^2 + \sum_{k=1}^{N-1} U_1(\varphi_k, \varphi_{k+1}) + \sum_{k=1}^{N-2} U_2(\varphi_k, \varphi_{k+1}, \varphi_{k+2}), \quad (4.14)$$

где  $U_1(x_1, x_2) = k_{12}(-\frac{(x_1-x_2)^2}{2} + \frac{(x_1-x_2)^4}{4})$  – двухъямный потенциал  $\beta$ -FPU,  $U_2(x_1, x_2, x_3) = \frac{k_{13}}{2}(x_1 - 2x_2 + x_3)^2 = \frac{k_{13}}{2}((x_2 - x_1) - (x_3 - x_2))^2$  – потенциал взаимодействия 1-3 соседей, минимум которого соответствует однородным состояниям спирали ( $x_3 - x_2 = x_2 - x_1$ ). Потенциальная энергия системы из  $N$  частиц в отличие от модели без 1-3 взаимодействий имеет только два глобальных минимума, которые соответствуют лево и правозакрученной однородной спирали:  $x_k = \pm k$ , соответственно. При расчетах использовалось равенство  $k_{12} = 4$  (в этом случае высота внутреннего барьера  $U_1$  равна 1). Следует заметить, что отличие этой модели от всех остальных состоит в неперIODичности потенциала взаимодействий. Хотя вращательные движения отсутствуют в этой модели, поведение модели при низких температурах будет соответствовать моделям ротаторов.

Локальный поток энергии имеет следующую форму:

$$j_k = j_{12} + j_{13} = \frac{1}{2} \frac{\partial U_1}{\partial \varphi_k} (\dot{\varphi}_k + \dot{\varphi}_{k-1}) + \frac{1}{2} \frac{\partial U_2}{\partial \varphi_k} (\dot{\varphi}_k + \dot{\varphi}_{k-2}) \quad (4.15)$$

Введение 1-3 взаимодействий позволяет контролировать концентрацию ”дефектов”  $d$  путем изменения температуры системы. Под дефектами здесь мы понимаем такое расположение соседних мономеров, при котором изменяется локальная закрутка спирали (в трехмерных спиральных полимерах такие дефекты также называются ”helix reversals”). Например, в цепочке из трех мономеров состояние ( $x_1 = 0, x_2 = 1, x_3 = 2$ ) описывает минимум потенциальной энергии, в котором нет дефектов и закрутка цепи одинаковая. А в состоянии ( $x_1 = 0, x_2 = 1, x_3 = 0$ ) дефект на средней частице увеличивает энергию системы на  $2k_{13}$ . С ростом температуры концентрация энергетически невыгодных дефектов будет расти до максимального значения параметра  $d \sim 0.5$ , которое соответствует цепочке, полностью состоящей из дефектов (на каждой частице происходит изменение закрутки спирали). Если начальное состояние системы – это однородная спираль  $d = 0$ , то при увеличении температуры (при свободных граничных условиях) происходит ”плавление” цепи – постепенное увеличение линейной концентрации дефектов  $d$  до максимального значения. Увеличение жесткости  $k_{13}$  приводит к повышению ”температуры плавления” – Рисунок 35, а. Заметим, что в системе без 1-3 взаимодействий ( $k_{13} = 0$ ) нет плавления и переход имеет ”релаксационную” природу (за бесконечно большое время система перейдет из состояния  $d = 0$  в  $d = d_{max}$  при любой температуре).

Проведём расчёт теплопроводности при различных значениях параметра  $k_{13}$  (Рисунок 35, б). Зависимости  $\kappa(T)$  качественно не отличаются друг от дру-

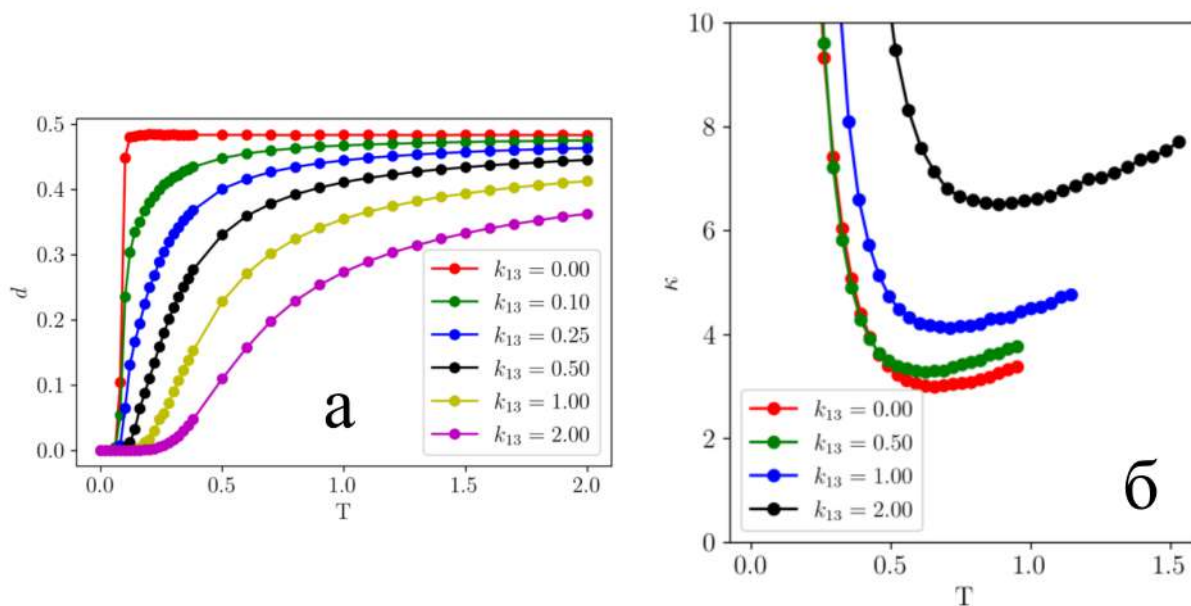


Рисунок 35 — (а) Кривые плавления цепочки ротаторов в модели  $\beta$ -ФПУ с учетом 1-3 взаимодействий, полученные для различных значений параметра  $k_{13}$ . (б) Зависимость  $\kappa(T)$  в модели 3.

га. При увеличении параметра  $k_{13}$  теплопроводность системы растет и кривая  $\kappa(T)$  сдвигается в область более высоких температур. Зависимость  $\kappa(T)$  имеет вид, характерный для одномерных цепочек с неограниченным потенциалом взаимодействия соседей [141]: при низких температурах  $\kappa(T) \sim T^{-\alpha}$  уменьшение теплопроводности связано с усилением взаимодействия отдельных фононных мод, что приводит к усилению рассеяния отдельных фононов. При высоких температурах рост теплопроводности  $\kappa(T) \sim T^{\beta}$ , в частности, объясняется появлением квазичастиц (солитонов), ответственных за перенос энергии. В промежуточной области температур, где достигается минимум теплопроводности, доминирующую роль в переносе энергии начинают играть квазичастицы. Поскольку с увеличением  $k_{13}$  температура с минимальным значением  $\kappa$  повышается, можно предположить, что 1-3 взаимодействия затрудняют возникновение квазичастиц, участвующих в переносе тепла.

#### 4.3.4 Модель дисков с продольной жёсткостью и 1-3 взаимодействиями

Наиболее полная модель двойных спиралей ксеноНК учитывает как стекинговые взаимодействия, так и взаимодействия 1-3 соседей (4 на Рисунке 25). Её

гамильтониан можно представить в виде:

$$H_4 = H_2 + \sum_{k=1}^{N-2} U_B^{13}(\varphi_{k+2} - \varphi_k, z_{k+2} - z_k),$$

где  $U_B^{13}$  – потенциал 1-3 взаимодействий – имеет тот же вид, что потенциал 1-2 взаимодействий:

$$U_B^{13}(\varphi_{k+2} - \varphi_k, z_{k+2} - z_k) = k_B^{13}(\sqrt{(z_{k+2} - z_k)^2 + 2R^2(1 - \cos(\varphi_{k+2} - \varphi_k))} - r_0^{13})^2.$$

Здесь  $k_B^{13}, r_0^{13}$  – жесткость и равновесная длина пружин, соответственно. Длина пружины была выбрана таким образом, чтобы конфигурация однородной спирали при добавлении 1-3 взаимодействий осталась прежней:  $r_0^{13} = 2\sqrt{R^2 \cos^2 \varphi_0 + r_S^2}$ . Как и ранее, воспользуемся соотношениями (4.7) для уменьшения числа свободных параметров. Дополнительно будем считать, что значения параметров  $r_S, k_B$  равны единице. Тогда потенциальная энергия системы будет определяться тремя параметрами:  $p, k_S, k_B^{13}$ .

Локальный поток энергии определяется соотношением:

$$\dot{j}_k = \dot{j}_{k,\varphi} + \dot{j}_{k,z} + \dot{j}_{k,13} = \frac{1}{2} \frac{\partial U}{\partial \varphi_k} (\dot{\varphi}_k + \dot{\varphi}_{k-1}) + \frac{1}{2} \frac{\partial U}{\partial z_k} (\dot{z}_k + \dot{z}_{k-1}) + \frac{1}{2} \frac{\partial U_B^{13}}{\partial \varphi_k} (\dot{\varphi}_k + \dot{\varphi}_{k-2}).$$

Рассмотрим короткую цепочку ( $N = 60$ ), энергия которой описывается гамильтонианом  $H_3$ . Примем значения параметров  $p = 0, k_S = 1$  и рассмотрим влияние параметра  $k_B^{13}$  на теплопроводность цепи (Рисунок 36, а). Видно, что увеличение этого параметра приводит к росту теплопроводности в области низких температур, а также сдвигает кривую  $\kappa(T)$  в область больших температур. Таким образом, влияние параметра  $k_B^{13}$  полностью соответствует влиянию параметра  $k_{13}$  в аналогичной одномерной модели ФПУ. 1-3 взаимодействия не влияют на поведение  $\kappa(T)$  в области низких температур, теплопроводность достигает ненулевого значения. Проведем эксперимент по сжатию цепочки, следуя методике, изложенной выше. Как видно из Рисунка 36, б, сжатие цепи приводит к уменьшению теплопроводности, а растяжение – к ее увеличению. Эти результаты соответствуют модели с продольной жесткостью без 1-3 взаимодействий.

Подводя итоги по моделям с 1-3 взаимодействиями, можно сделать следующие выводы. Добавление в модель ксеноНК взаимодействия мономеров через один приводит к росту теплопроводности. 1-3 взаимодействия делают модель более реалистичной, делая однородные состояния спирали более энергетически выгодными. Однако, уменьшение числа различных состояний спирали не приводит к качественному изменению теплопроводности.



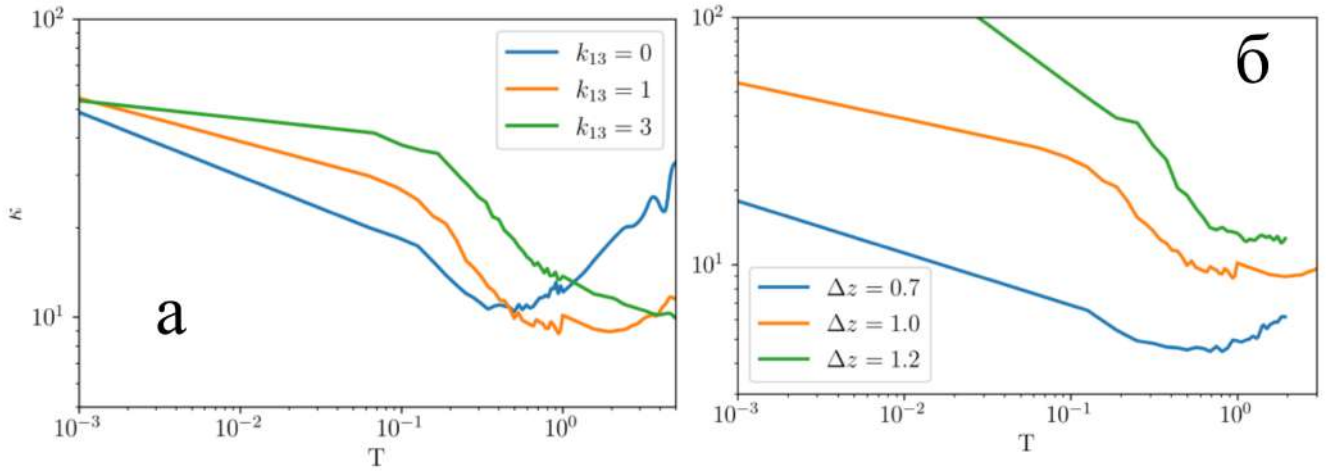


Рисунок 36 — Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры в модели 4 в случае  $p=0$ ,  $k_S = 1$  (а) при различных значениях параметра  $k_{13}$ ; (б) при различных значениях среднего расстояния между дисками  $\Delta z$ .

#### 4.3.5 Модель с водородными связями

Рассмотрим две цепочки ротаторов (длина цепи  $N$ ), соединенных межцепной связью (Рисунок 37, а). Гамильтониан такой системы записывается в виде:

$$H(\varphi_{i,1}, \varphi_{i,2}, \dot{\varphi}_{i,1}, \dot{\varphi}_{i,2}) = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} (I_{k,1} \dot{\varphi}_{i,1}^2 + I_{k,2} \dot{\varphi}_{i,2}^2) + \sum_{k=1}^{N-1} U_B(\varphi_{k,1}, \varphi_{k+1,1}) + \\ + U_B(\varphi_{k,2}, \varphi_{k+1,2}) + \sum_{k=1}^{N-1} U_{HB}(\varphi_{k,1}, \varphi_{k,2}),$$

где  $\varphi_{k,i}$  - угол поворота  $k$ -того ротатора ( $k \in \overline{1, N}$ )  $i$ -той цепи ( $i = 1, 2$ ),  $I_{k,j}$  - момент инерции ротатора,  $U_B$  описывает взаимодействия соседних ротаторов в одной цепи,  $U_{HB}(\varphi_1, \varphi_2) = K_{HB}/2(\varphi_2 - \varphi_1)^2$  описывает межцепное взаимодействие (потенциал водородных связей). Следует отметить, что эта модель является упрощенной версией модели ДНК Якушевич [75].

Локальный поток энергии рассчитывается по формуле:

$$j_k = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \frac{\partial U}{\partial \varphi_{k,j}} (\dot{\varphi}_{k,j} + \dot{\varphi}_{k-1,j}). \quad (4.16)$$

Рассмотрим теплопроводность цепочки в зависимости от значения параметра связи  $K_{HB}$  (Рисунок 37, б). Примем значения параметров  $K_B = 1$ ,  $I_{k,j} = 1$ , а потенциальная энергия  $U_B$  совпадает с функцией для одномерной модели двухбарьерных ротаторов при значении параметра  $p = 0$ . Температурная зависимость



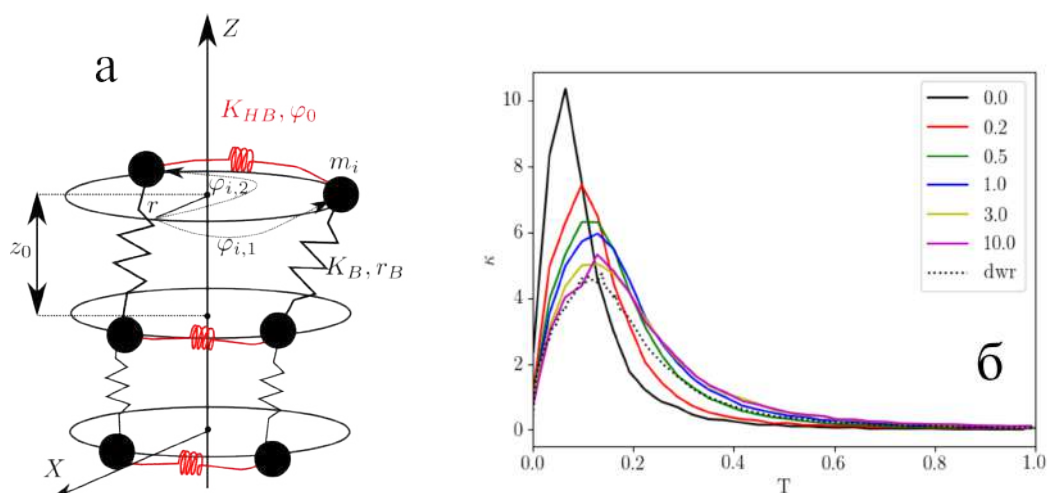


Рисунок 37 — (а) Модель двух связанных цепочек ротаторов. (б) Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры  $\kappa(T)$  при различных значениях параметра  $K_{HB}$ .

коэффициента теплопроводности  $\kappa(T)$  показана на Рисунке 37, а. Видно, что качественное поведение во всех случаях одинаковое и совпадает с одномерной моделью ротаторов. Предельные случаи  $K_{HB} = 0$  соответствует двум независимым цепочкам ротаторов, а  $K_{HB} \gg K_B$  — одной цепочке ротаторов с удвоенным моментом инерции. Как видно из Рисунка 37, б, изменение параметра  $K_{HB}$  сдвигает максимум кривой  $\kappa(T)$ . Отсюда можно сделать вывод, что изменение этого параметра влияет на эффективную высоту барьера вращения ротаторов.

#### 4.4 Выводы

В данной работе рассмотрена механическая модель для описания процессов переноса энергии в полимерных системах, в которых вращательное движение мономеров играет существенную роль. Примерами таких систем являются изолированные цепочки полиэтилена в вытянутом состоянии [12], отдельные молекулы парафинов в кристалле [142], а также супрамолекулярные структуры [143]. В отличие от большинства предыдущих работ [137, 144], в модели учитывается топология конформационной подвижности, то есть наличие нескольких устойчивых состояний. Показано, что наличие двух минимумов в периодическом потенциале взаимодействия соседей приводит к немонотонной зависимости теплоемкости цепи и коэффициента теплопроводности от температуры в том случае, когда высоты барьеров, разделяющих топологически эквивалентные и неэквивалентные состояния, различаются более чем в пять раз. При больших значениях высоты внутреннего барьера наблюдается монотонное уменьшение коэффициента

теплопроводности, характерное для одномерных систем с ограниченными потенциалами взаимодействия. Сравнение результатов со случаем, когда внутренний барьер отсутствует (при котором реализуется режим акустического вакуума), указывает на преобладающий характер нелинейных волн по сравнению с линейными фононами. Вследствие этого при небольшой высоте внутреннего барьера наблюдается рост коэффициента теплопроводности.

Теоретически, такое поведение может служить основой для управления теплопроводностью цепи, если с помощью внешнего воздействия удастся изменять относительные высоты барьеров.

Добавление продольной степени свободы позволяет рассмотреть взаимодействие двух каналов распространения энергии – линейного (соответствующего продольной компоненты) и нелинейного (угловая компонента). Нелинейность угловой компоненты преобладает как в области высоких (ротобризеры), так и низких температур (в случае  $p = 0$ ). В обоих случаях теплопроводность отдельных компонент систем ухудшается по сравнению со случаем, когда взаимодействие подсистем отсутствует. В случае низких температур изменяется качественное поведение теплопроводности – вместо характерной для линейной системы расходимости при  $T \rightarrow 0$  наблюдается сходимость  $\kappa(T)$  к постоянной величине.

Добавление в модель ксеноНК взаимодействия мономеров через один приводит к росту теплопроводности. 1-3 взаимодействия делают модель более реалистичной, делая однородные состояния спирали более энергетически выгодными. Однако, уменьшение числа различных состояний спирали не приводит к качественному изменению теплопроводности.

Теплопроводность в модели двух связанных цепочек ротаторов (модель с водородными связями) определяется жесткостью межцепного взаимодействия  $K_{HB}$ . Изменение этого параметра не влияет на качественное поведение коэффициента теплопроводности, а только приводит к изменению эффективной высоты барьера вращения отдельных ротаторов цепи.

## Глава 5. ПОСТРОЕНИЕ КРУПНОЗЕРНИСТОГО ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЛЕНТЫ ГРАФЕНА С ПОДЛОЖКОЙ h-BN

### 5.1 Постановка задачи

Главы 5–7 посвящены моделированию динамики многослойной наноленты графена на подложке из кристаллического нитрида бора (h-BN). Рассматриваемые системы содержат несколько десятков тысяч атомов (например, Рисунок 38), что затрудняет расчеты методом молекулярной динамики в ПА приближении. С другой стороны, нас интересует качественное описание процессов расслоения наноленты, при котором деталями строения подложки или ее внутренним движением можно пренебречь. Поэтому естественно перейти к упрощенной, крупнозернистой (КЗ) модели взаимодействий с подложкой. В данной главе описывается построение КЗ потенциала взаимодействия наноленты с подложкой. Полученный КЗ потенциал далее применяется при моделировании скручивания наноленты и её нагрева (главы 6 и 7, соответственно).

### 5.2 Построение КЗ потенциала

Пусть подложка представляет собой бесконечный в трёхмерном пространстве кристалл h-BN, ограниченный двумя перпендикулярными плоскостями, которые для удобства описываются уравнениями  $x = 0$  и  $z = 0$ , соответственно (Рисунок 39). Будем считать, что положение атомов подложки зафиксировано. В таком случае энергия взаимодействия атома углерода с подложкой  $P_{AA}(\mathbf{r})$  будет функцией только координат этого атома  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ . В силу периодичности

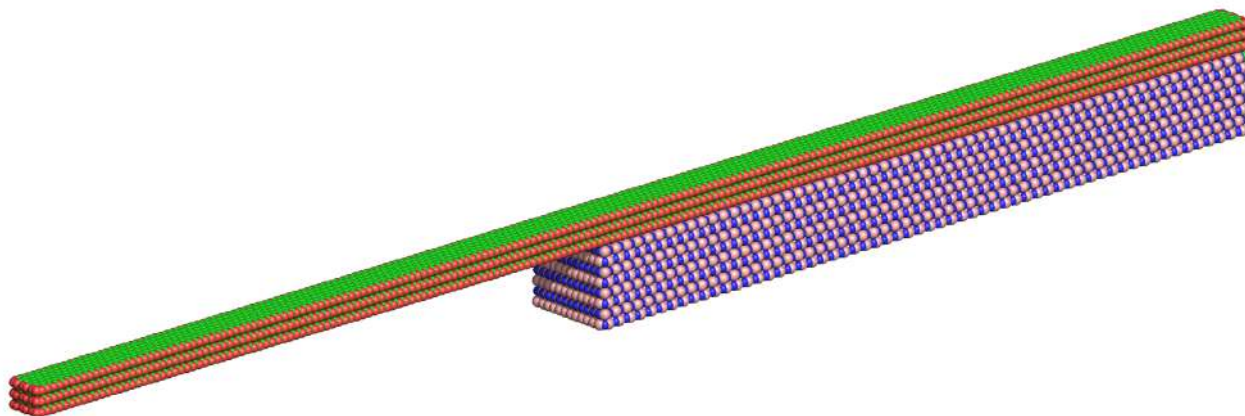


Рисунок 38 — Многослойная ( $N_L = 3$ ) нанолента графена, расположенная на подложке h-BN.

подложки потенциал  $P_{AA}(\mathbf{r})$  будет периодической функцией вдоль кристаллографических направлений. Сначала усредним ПА потенциал вдоль оси  $Y$ , получив функцию  $P_{\langle y \rangle}(x, z)$ . Разобьём область определения этой функции на три части (Рисунок 39). В областях вдали от края подложки ( $I, III$ ) усредним потенциал  $P_{\langle y \rangle}$  вдоль поверхности подложки, получив потенциалы  $P_{CG}^I(z), P_{CG}^{III}(x)$ . Аппроксимируем эти функции потенциалом Леннарда-Джонса ( $\tilde{P}_{CG}$ ). В области  $II$  построим потенциал путем сшивки двух функций. В результате получим потенциал  $P \equiv \tilde{P}_{CG}$ , который будет использоваться в расчетах в главах 6, 7.

Рассмотрим более подробно процесс построения потенциала  $\tilde{P}_{CG}$ . Пусть энергия взаимодействия атома углерода с подложкой состоит из парных невалентных взаимодействий отдельных атомов:

$$P_{AA}(\mathbf{r}) = \sum_{i_B=1}^{N_B} V_{CB}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_B}|) + \sum_{i_N=1}^{N_N} V_{CN}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_N}|), \quad (5.1)$$

где  $N_N, N_B$  задают общее количество атомов азота и бора в системе, а  $\mathbf{r}_{i_B}, \mathbf{r}_{i_N}$  - положения атомов азота и бора, соответственно. Энергия взаимодействия отдельной пары атомов углерода и бора (углерода и азота) описывается потенциалом Леннарда-Джонса:

$$V_{CB}(r) = \varepsilon_{CB} \{ [(r_{CB}/r)^6 - 1]^2 - 1 \}, \quad (5.2)$$

$$V_{CN}(r) = \varepsilon_{CN} \{ [(r_{CN}/r)^6 - 1]^2 - 1 \}, \quad (5.3)$$

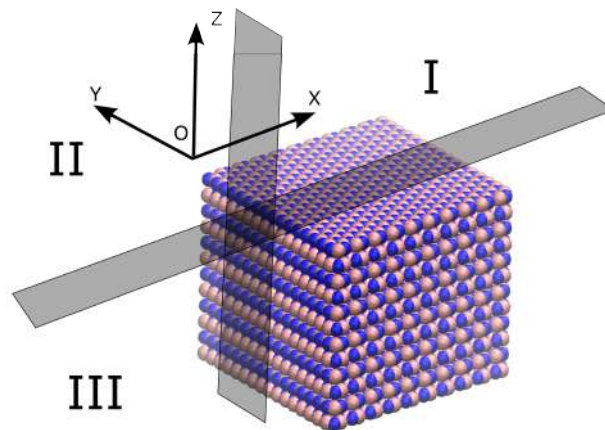


Рисунок 39 — Подложка из бесконечного в трёхмерном пространстве кристалла гексагонального нитрида бора h-BN, ограниченного плоскостями  $x = 0$  и  $z = 0$  (показанный на рисунке фрагмент кристалла продолжается вдоль оси  $Y$ , а также в направлениях  $Z-$  и  $X+$ ).

где значения параметров  $r_{CB} = 3.965 \text{ \AA}$ ,  $r_{CN} = 3.754 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon_{CB} = 0.00595 \text{ эВ}$ ,  $\varepsilon_{CN} = 0.00369 \text{ эВ}$  взяты из универсального силового поля (UFF) [145].

Теперь усредним потенциал вдоль оси  $y$ :

$$P_{\langle y \rangle}(x, z) = \frac{1}{P_y} \int_{y_0}^{y_0+P_y} P_{AA}(x, y, z) dy, \quad (5.4)$$

где  $P_y = r_{BN}\sqrt{3} = 2.506 \text{ \AA}$  – период решетки h-BN вдоль оси  $y$ . Здесь  $r_{BN} = 1.448 \text{ \AA}$  – длина В-Н связи. Интеграл рассчитывается численно путем суммирования на равномерной сетке. Полученный таким образом потенциал  $P_{\langle y \rangle}(x, z)$  показан на Рисунке 40, а. Видно, что потенциал имеет периодическую структуру вдоль поверхностей подложки и имеет достаточно сложный вид вблизи угла подложки. Разобьём часть плоскости над подложкой на три области ( $I, II, III$ ), как показано на Рисунке 40. В областях  $I, III$  вдали от границы подложки проведём усреднение потенциала вдоль поверхности подложки:

$$P_{CG}^I(z) = \frac{1}{P_x} \int_{x_0}^{x_0+P_x} P_{\langle y \rangle}(x, z) dx, \quad (5.5)$$

$$P_{CG}^{III}(x) = \frac{1}{P_z} \int_{z_0}^{z_0+P_z} P_{\langle y \rangle}(x, z) dz, \quad (5.6)$$

где  $P_x = 3r_{BN} = 4.341 \text{ \AA}$ ,  $P_z = 2R_L = 6.66 \text{ \AA}$  – периоды подложки вдоль осей  $x, z$ , соответственно. Параметр  $R_L = 3.33 \text{ \AA}$  обозначает расстояние между слоями подложки. Как показано в работе [94], потенциалы в областях  $I, III$  можно

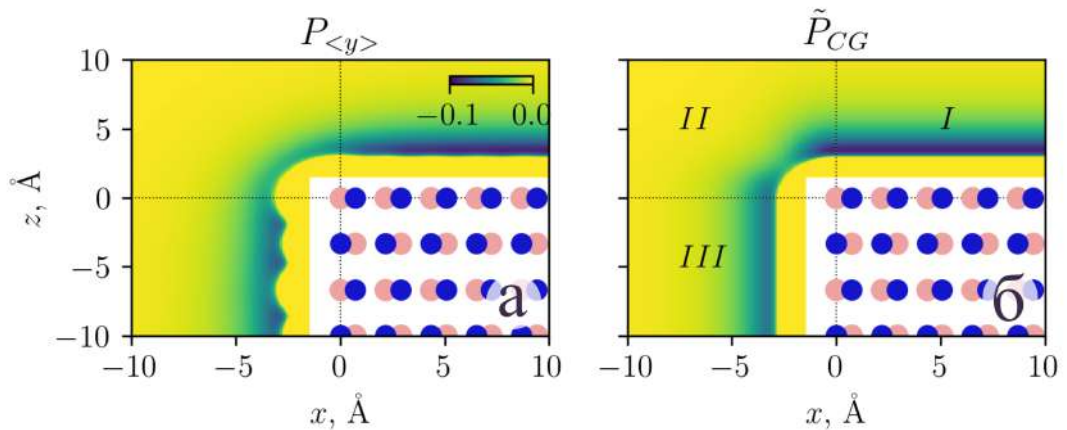


Рисунок 40 — Температурные карты (цветовая шкала соответствует значениям энергии в эВ) усреднённого вдоль оси  $Y$  потенциала в ПА приближении ( $P_{\langle y \rangle}(x, z)$ , а), а также его версия, приближённая потенциалом типа Леннарда-Джонса ( $\tilde{P}_{CG}$ , б). Потенциальная энергия показана вблизи поверхности подложки.

Кружками обозначены атомы подложки h-BN в одном из поперечных срезов.

приблизить потенциалом Леннард-Джонса:

$$\tilde{P}_{CG}^I(z) = \varepsilon_1[k(\sigma_1/z)^l - l(\sigma_1/z)^k]/(l - k), \quad (5.7)$$

$$\tilde{P}_{CG}^{III}(x) = \varepsilon_2[k(\sigma_2/x)^l - l(\sigma_2/x)^k]/(l - k), \quad (5.8)$$

где  $l = 10$ ,  $k = 3.75$ , параметры  $\varepsilon_1 = 0.0903$  эВ,  $\sigma_1 = 3.46$  Å,  $\varepsilon_2 = 0.0604$  эВ,  $\sigma_2 = 3.3$  Å.

В области  $II$  естественно представить потенциал в виде потенциала Леннард-Джонса, который на границах области непрерывно сшивается с потенциалами  $\tilde{P}_{CG}^I, \tilde{P}_{CG}^{III}$ . Анализ показал, что удовлетворительное соответствие потенциала с  $\tilde{P}_{CG}^{II}$  можно получить, если выбрать следующее выражение для потенциала:

$$\tilde{P}_{CG}^{II}(x, z) = \varepsilon(\varphi)[k(\sigma(\varphi)/r)^l - l(\sigma(\varphi)/r)^k]/(l - k). \quad (5.9)$$

В этом выражении осуществлён переход к полярным координатам ( $\varphi \in [\pi/2, \pi]$ ):

$$\begin{cases} x = r \cos \varphi, \\ z = r \sin \varphi. \end{cases}$$

Значение параметров  $\varepsilon, \sigma$  определяется углом поворота в полярных координатах:

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

Значения остальных параметров:  $\alpha = 0.54$ ,  $l = 10$ ,  $k = 3.75$ . Итоговый КЗ потенциал  $P(x, z)$  определяется выражением:

$$P(x, z) \equiv \tilde{P}_{CG}(x, z) = \begin{cases} \tilde{P}_{CG}^I(z), & z > 0, x > 0 \\ \tilde{P}_{CG}^{III}(x), & z < 0, x < 0 \\ \tilde{P}_{CG}^{II}(x, z), & z > 0, x < 0. \end{cases} \quad (5.10)$$

Этот потенциал показан на Рисунке 40, б.

### 5.3 Обсуждение

Построенный КЗ потенциал взаимодействия атома углерода с подложкой h-BN описывается семью параметрами:  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \sigma_1, \sigma_2, \alpha, k, l$ . Физический смысл параметров состоит в следующем:  $\varepsilon$  соответствует средней энергии адгезии атома

углерода на подложке, а  $\sigma$  – среднему расстоянию, на которое атом приближается к поверхностному слою атомов подложки. При этом индекс 1 обозначает адгезию на верхней поверхности подложки, а 2 – на боковой. Величины этих параметров отражают разницу поверхностей кристалла h-BN: верхняя поверхность с гексагональной симметрией сильнее связывает атом углерода, чем боковая поверхность ( $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ ), однако плотность атомов на боковой поверхности меньше, поэтому адгезия происходит на меньшем расстоянии ( $\sigma_1 < \sigma_2$ ). Подгоночный параметр  $\alpha$  используется нами для более точного описания изменения энергии связывания вблизи уголка подложки.

Оценим точность полученного КЗ потенциала путем сравнения с более точной ПА моделью. Для этого сравним в рамках двух подходов (ПА и КЗ) среднюю энергию и расстояние адгезии однослойной наноленты на верхней поверхности подложки h-BN. Как было указано выше, в рамках КЗ подхода энергия и расстояние адгезии равны  $\varepsilon_1$ ,  $\sigma_1$ , соответственно, при любых размерах наноленты. Чтобы оценить эти параметры в ПА модели, рассмотрим однослойную наноленту графена, расположенную на верхней поверхности подложке h-BN вдали от боковой поверхности. Пусть нанолента графена состоит из  $N_C$  атомов и характеризуется длиной  $N$  и шириной  $M$  (более подробно в главе 6). Потенциальная энергия этой системы в ПА приближении описывается выражением:

$$U = U_{intra} + U_{inter} = U_{intra} + \sum_{k=1}^{N_C} P_{AA}(\mathbf{r}_k),$$

где  $U_{intra}$  – потенциальная энергия взаимодействий внутри наноленты графена (6.3),  $U_{inter}$  – энергия взаимодействия атомов наноленты с подложкой,  $N_C$  – количество атомов наноленты. В начальном состоянии нанолента графена имеет плоскую конфигурацию (Рисунок 42, б) и расположена в плоскости на расстоянии  $\sigma_1$  от поверхности h-BN. Проведём из этого состояния минимизацию потенциальной энергии, считая подложку неподвижной. В конечной конфигурации оценим среднее расстояние адгезии  $\sigma_{AA}$  как среднее расстояние до поверхностного слоя атомов, лежащего в плоскости  $z = 0$ :

$$\sigma_{AA} = \frac{1}{N_C} \sum_{k=1}^{N_C} z_k.$$

Средняя энергия адгезии  $\varepsilon_{AA}$  может быть оценена следующим образом:

$$\varepsilon_{AA} = \frac{1}{N_C} (U^{min} - U_{intra}^{min}),$$



где  $U^{min}$ ,  $U_{intra}^{min}$  – потенциальная энергия всей системы и внутренняя энергия наноленты в состоянии минимума, соответственно (предполагаем, что в плоском состоянии наноленты вдали от подложки  $U_{intra} = 0$ ). На Рисунке 41 показано сравнение параметров  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  в рамках ПА и КЗ моделей. Видно, что КЗ модель с хорошей точностью описывает энергетику адгезии в ПА модели даже для небольших фрагментов нанолент  $N \approx 100$  атомов. Отношение  $\varepsilon_{AA}/\varepsilon_1$  не достигает единицы при увеличении размера системы из-за внутренней деформации наноленты при адгезии. Как и следовало ожидать, эта энергия мала и практически не вносит вклад в энергию адгезии.

Указанная процедура построения КЗ потенциала может быть применена к другим подложкам, имеющим периодическую структуру. Например, повторение этой методики для кристалла графита даёт значения  $\varepsilon_1 = 0.052$  эВ,  $\sigma_1 = 3.37$  Å [146]. Сравнивая это значение с энергией адгезии атома углерода на подложке h-BN ( $\varepsilon_1 = 0.0903$  эВ), можно видеть, что адгезия является гораздо более выгодной на подложке h-BN, чем на кристалле графита. Отсюда следует, что многослойная нанолента графена должна быть неустойчива на такой подложке, поскольку ей энергетически выгодно разделиться на слои.

Сравним полученные оценки средней энергии связывания атома углерода с подложкой h-BN со значениями в литературе. Например, в работе [113] потенциальная энергия системы из листов графена и h-BN рассчитывалась с помощью специального межслойного потенциала (inter-layer potential), который был

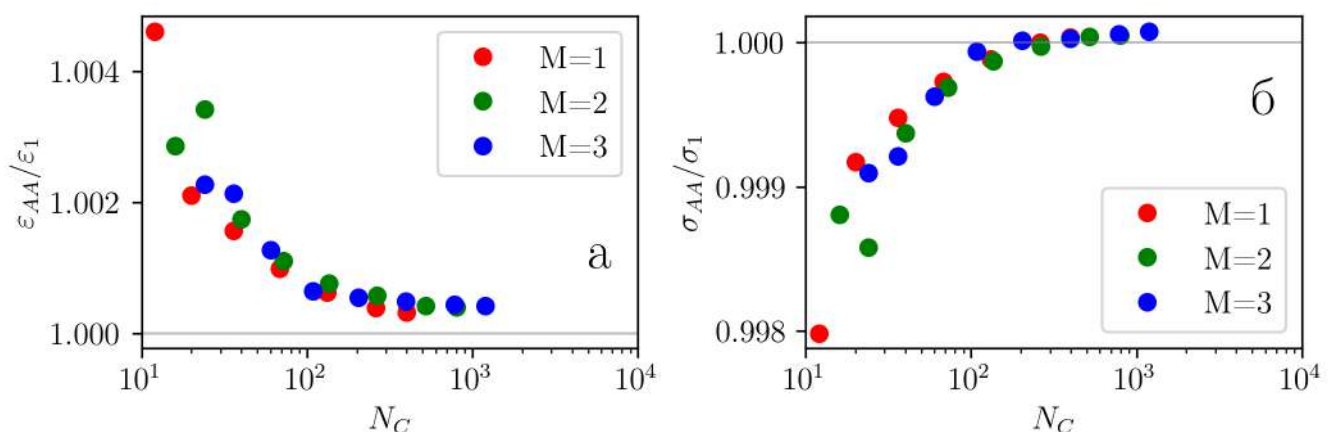


Рисунок 41 — Сравнение параметров, характеризующих адгезию атома углерода на подложке, в рамках ПА и КЗ приближения: (а) отношение средних энергий адгезии  $\varepsilon_{AA}/\varepsilon_1$ , (б) отношение средних расстояний адгезии  $\sigma_{AA}/\sigma_1$ . Различными маркерами показаны наноленты различной ширины ( $M = 1, 2, 3$ ).



параметризован для наилучшего соответствия энергий связывания различных углеродных систем, вычисленных методом теории функционала плотности (ТФП). В этой работе были получены оценки энергии связывания пар листов графен-графен и графен-h-BN. В пересчёте на один атом системы эти энергии составляют 25 мэВ для пары графен-графен, 28 мэВ для пары графен-h-BN (С-стекинг) и 22 мэВ для той же пары в А-стекинге. Следовательно, связывание графена с листом h-BN действительно более энергетически выгодно, чем с другим листом графена. Однако, эта разница не столь велика, как в ПА модели. Что касается количественных значений, то в ПА модели существенно переоценена энергия связывания листов графена с h-BN. Величина  $\varepsilon_1 = 90.3$  мэВ характеризует связывание с кристаллом h-BN, а для одного слоя  $\varepsilon_1$  составляет порядка 79.2 мэВ. Это значение следует разделить на два, чтобы перейти к среднему на атом системы. Таким образом, оценка средней энергии взаимодействия листа графена и листа h-BN при связывании составляет приблизительно 40 мэВ, что превышает результаты расчетов в рамках ТФП (28 мэВ).

Сделаем замечания об адекватности используемых нами приближений. Приближение неподвижной подложки ранее использовалось, например, при моделировании скольжения наноленты по подложке [113]. Недостаток такого приближения состоит в том, что кристалл h-BN может при адгезии деформироваться (в частности, разделяться на слои). Это обстоятельство было учтено в рамках 2D цепной модели в работе [147]. Поскольку далее будут рассматриваться ситуации, в которых предполагается, что размеры подложки существенно превышают размеры наноленты, деформацией подложки можно пренебречь.

## Глава 6. СКРУЧИВАНИЕ НАНОЛЕНТ ГРАФЕНА НА ПОДЛОЖКЕ h-BN

### 6.1 Постановка задачи

В предыдущей главе был построен КЗ потенциал взаимодействия атомов углерода с подложкой h-BN. Этот потенциал позволяет эффективно моделировать наноленты графена, состоящие из большого числа атомов (порядка нескольких тысяч). В данной главе рассматривается применение полученного потенциала при моделировании процесса скручивания наноленты вокруг её длинной оси на подложке h-BN (см. Рисунок 42, а). Задача состоит в качественном описании этого процесса в зависимости от числа слоев наноленты, доли подвешенного участка, а также типа граничных условий (ГУ).

### 6.2 Методика расчета

#### 6.2.1 Модель наноленты графена на подложке h-BN

Рассмотрим систему, состоящую из многослойной наноленты графена, расположенной на подложке h-BN (Рисунок 42, а). Как и ранее, будем считать, что поверхность подложки ограничена плоскостями  $x = 0$  и  $z = 0$ . Нанолента графена состоит из  $N_L$  отдельных нанослоёв ( $N_L = 1 \div 3$ ), каждый из которых представляет собой наноленту с границей зигзаг в направлении оси  $x$  (Рисунок 42, б). Будем считать, крайние атомы наноленты модифицированы атомами водорода. Геометрию  $k$ -той наноленты ( $k = 1, \dots, N_L$ ) будем описывать двумя параметрами  $(N_k, M_k)$ , которые задают количество элементарных ячеек в продольном и поперечном направлении, соответственно (Рисунок 42, б). Эти параметры связаны с геометрическими размерами наноленты (длиной  $L_x$  и шириной  $L_y$ ) следующими соотношениями:  $L_x = R_{CC}\sqrt{3}(N - 1)$ ,  $L_y = R_{CC}(3M - 1)$ , где  $R_{CC} = 1.418 \text{ \AA}$  – длина валентной связи С–С в решетке графена. Количество атомов в наноленте  $(N, M)$  равно  $N_{at} = 4M(N - 1/2)$ . Также введём параметр  $s = L_x/L_y$ , который обозначает соотношение сторон наноленты.

Гамильтониан наноленты, состоящей из  $N_L$  слоев можно записать в виде:

$$H = \sum_{i=1}^{N_L} [T_i + U_i + P_i] + U_{inter-layer}. \quad (6.1)$$

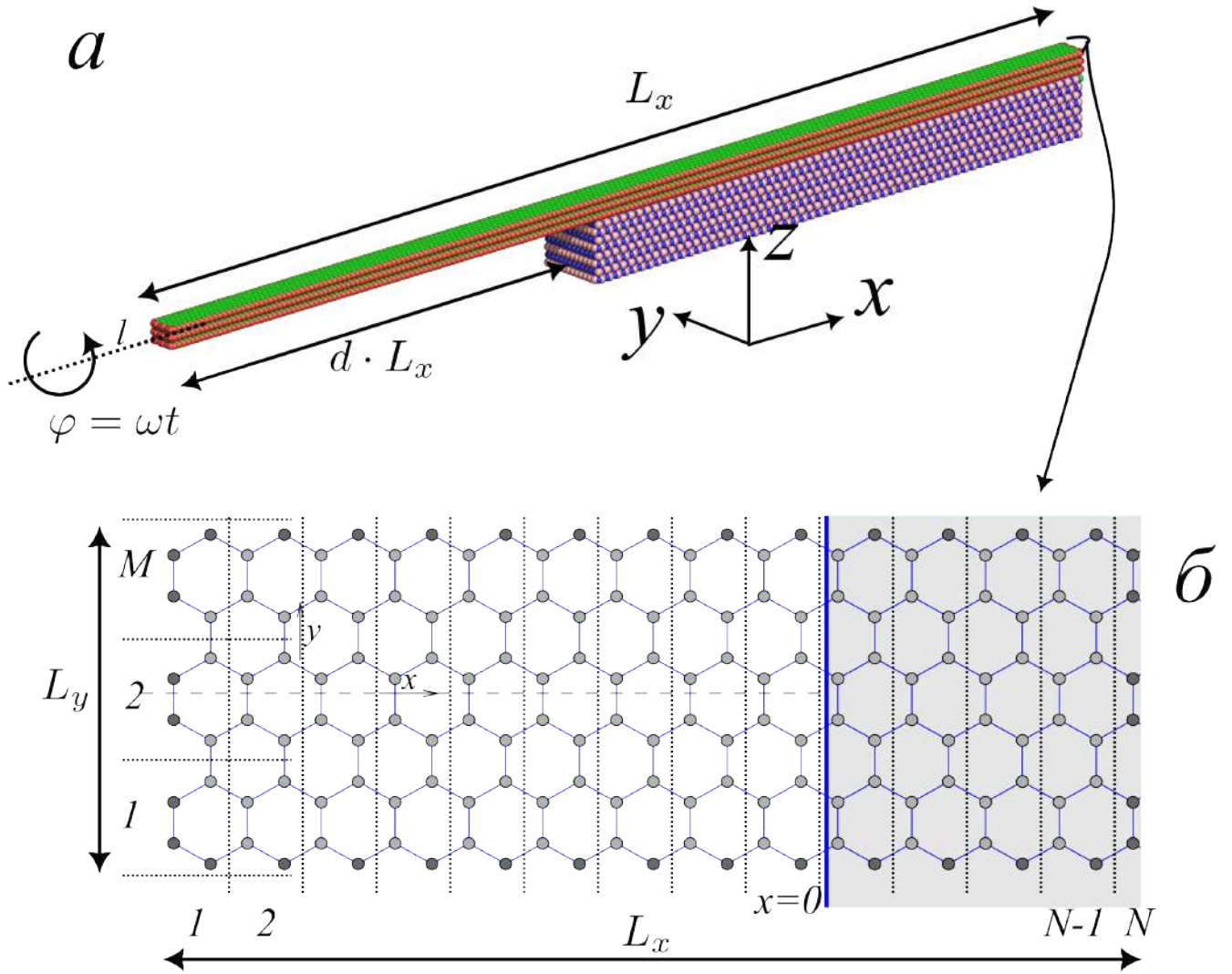


Рисунок 42 — (а) Трёхслойная нанолента графена, расположенная на краю подложки h-BN. (б) Структура одного слоя наноленты с зигзагообразной границей. Параметры  $N, M$  обозначают количество ячеек в продольном и поперечном направлении, соответственно. Затемненная область справа обозначает границу поверхности подложки [94].

В этом уравнении используются следующие обозначения:  $T_i$  - кинетическая энергия  $i$ -того нанослоя:

$$T_i = \sum_{k=1}^{N_{at}^i} \left[ \frac{1}{2} M_{i,k} (\dot{\mathbf{r}}_{i,k}, \dot{\mathbf{r}}_{i,k}) \right], \quad (6.2)$$

где  $M_{i,k}$  - масса атома углерода,  $N_{at}^i$  - количество атомов в  $i$ -том слое,  $\mathbf{r}_{i,k} = (x_{i,k}, y_{i,k}, z_{i,k})$  - трехмерный вектор координат  $k$ -того атома в  $i$ -том слое. Будем считать, что масса внутренних атомов  $M_{i,k} = 12$  а.е.м., а для атомов на границе (показаны на Рисунке 42, б более темным цветом, чем внутренние атомы) также

учтём соседний атом водорода и положим  $M_{i,k} = 13$  а.е.м.  $U_i$  – внутренняя энергия отдельного нанослоя:

$$U_i = \sum_{bonds} U_1 + \sum_{angles} U_2 + \sum_{dihedrals} U_3 + \sum_{impropers} U_4 + U_{intra-layer}^i, \quad (6.3)$$

$P_i$  – энергия взаимодействия нанослоя с подложкой h-BN – учитывается в рамках построенного в главе 5 КЗ потенциала  $P(x,z)$  (см. уравнение (5.10)):

$$P_i = \sum_{k=1}^{N_{at}^i} P(x_{i,k}, z_{i,k}), \quad (6.4)$$

Слагаемые  $U_{inter-layer}$ ,  $U_{intra-layer}^i$  представляют собой сумму парных взаимодействий атомов углерода между слоями и внутри  $i$ -того слоя, соответственно:

$$U_{inter-layer} = \sum_{i < j, i, j \in \overline{1, N_L}} \sum_{k_1 \in \overline{1, N_{at}^i}, k_2 \in \overline{1, N_{at}^j}} U_{LJ}(|\mathbf{r}_{i,k_1} - \mathbf{r}_{j,k_2}|), \quad (6.5)$$

$$U_{intra-layer}^i = \sum_{k_1 < k_2, k_1, k_2 \in \overline{1, N_{at}^i}} U_{LJ}(|\mathbf{r}_{i,k_1} - \mathbf{r}_{i,k_2}|). \quad (6.6)$$

Потенциалы, описывающие валентные и парные взаимодействия, а также значения параметров потенциалов приведены в Таблице 3.

### 6.2.2 Начальное состояние системы

Пусть начальное состояние системы - это стопка слоев нанолент графена (Рисунок 42, а), где координаты  $i$ -того слоя ( $i \in \overline{2, N_L}$ ) получены путем

Таблица 3 — Силовое поле, описывающее внутреннюю энергию наноленты.

Потенциал	Параметры
$U_1(r) = \varepsilon_r \{ \exp[-\alpha(r - r_0)] - 1 \}^2$ , $r$ - длина валентной связи, Å	$\varepsilon_r = 4.9632$ эВ, $r_0 = 1.418$ Å, $\alpha = 1.7889$ Å <sup>-1</sup>
$U_2(\theta) = \varepsilon_\varphi (\cos \varphi - \cos \varphi_0)^2$ $\varphi$ - валентный угол, рад.	$\varepsilon_\varphi = 1.3143$ эВ $\varphi_0 = 2\pi/3$
$U_3(\varphi) = \varepsilon_\varphi (1 - \cos \varphi)$ $\varphi$ - двугранный угол, рад.	$\varepsilon_\varphi = 0.499$ эВ
$U_4(\varphi) = \varepsilon_\varphi (1 - \cos \varphi)$ $\varphi$ - неправильный двугранный угол, рад.	$\varepsilon_\varphi = 0.499$ эВ
$U_{LJ}(r) = \varepsilon_{CC} \{ [(r_{CC}/r)^6 - 1]^2 - 1 \}$ $r$ - расстояние между атомами, Å	$\varepsilon_{CC} = 0.002757$ эВ, $r_{CC} = 3.807$ Å

трансляции координат первого, самого нижнего слоя  $\{\mathbf{r}_{1,k} | k \in \overline{1, N_{at}^1}\}$  на вектор  $\mathbf{s}_i = (0, \Delta y_i, \Delta z(i-1))$ . Здесь  $\Delta z = 3.5 \text{ \AA}$ ,  $\Delta y_i = 0$  для нечетных  $i$  и  $\Delta y_i = -0.8 \text{ \AA}$  для четных  $i$ . Получившаяся стопка нанолент напоминает по конфигурации АВА-стекинг в графите, при котором  $\Delta z_{ABA} \approx 3.37 \text{ \AA}$ ,  $\Delta y_{ABA} = \pm R_{CC} = \pm 1.418 \text{ \AA}$  (Рисунок 4). В нашем случае значение  $\Delta y = -0.8 \text{ \AA}$  выбрано как наиболее близкое к локальному минимуму системы. Это значение меньше по модулю, чем  $\Delta y_{ABA}$  из-за конечной ширины наноленты. Координаты первого слоя  $\mathbf{r}_{1,k}$  задаются в соответствии с основным состоянием наноленты (Рисунок 42, б) в плоскости  $z = \sigma_1 = 3.46 \text{ \AA}$ . Рассмотрим стопку нанолент графена в вакууме (положим  $P = 0$  в гамильтониане (6.1)), проведем минимизацию энергии системы методом сопряжённых градиентов. Полученный в результате минимизации энергии набор координат будет использоваться в качестве начального состояния системы в процессе кручения (а в главе 7 - в процессе расслоения).

### 6.2.3 Скручивание наноленты

При моделировании скручивания наноленты будем считать, что нанолента состоит из  $N_L$  слоев одинакового размера  $(N, M)$ :  $N_k = N, M_k = M, k \in \overline{1, N_L}$ . Кручение наноленты на подложке возможно, когда один из ее концов свисает над подложкой (для определенности будем считать, что это левый конец – Рисунок 42, а). Процесс деформации зависит от расстояния между вращающимся (левым) концом и поверхностью подложки. Чтобы это учесть, введем параметр  $d \in [0, 1]$ , обозначающий долю подвешенной части наноленты в начальном состоянии. Определим и зафиксируем положение оси вращения  $l$ : ось направлена вдоль оси  $x$  и проходит через центр масс наноленты в начальном состоянии.

Исследование влияния деформации кручения на наноленту будем проводить в динамическом режиме – крутильная нагрузка  $\varphi$  будет линейно увеличиваться со временем  $\varphi(t) = \omega t$ , где  $\omega$  - скорость деформации (или угловая скорость вращения). Для этого будем вращать первую ячейку наноленты в продольном направлении (Рисунок 42, б) вокруг оси вращения  $l$  с угловой скоростью  $\omega$  против часовой стрелки.

Моделирование проводилось при постоянной температуре  $T = 300K$ , которая поддерживалась термостатом Ланжевена ( $\gamma = 0.1 \text{ пс}^{-1}$ ). Шаг интегрирования равен 1 фс. Все расчёты были проведены в пакете LAMMPS [19].

## 6.3 Результаты

### 6.3.1 Скручивание наноленты с фиксированными ГУ

Рассмотрим сначала процесс скручивания наноленты графена в случае, когда оба конца наноленты зафиксированы. Для этого проведём моделирование многослойных нанолент (число слоёв  $N_L=1,2,3$ ), состоящих из одинаковых нанослоёв размеров  $N = 200$ ,  $M = 3$ , при различных значениях параметра  $d = 0.15$ ,  $0.25$ ,  $0.375$ ,  $0.50$  при постоянной температуре  $T = 300K$ .

Как следует из результатов проведённых расчётов, процесс скручивания состоит из нескольких этапов (Рисунок 43, 44, а). На первом этапе при малых углах скручивания  $\varphi < \varphi_c$  энергия накапливается только в подвешенном участке наноленты. После достижения некоторого критического угла закрутки  $\varphi_c$  энергия более не накапливается в подвешенном участке, а переходит в часть наноленты, расположенную на подложке (Рисунок 44). Дальнейшее скручивание наноленты приводит к локализации этой энергии в виде топологических дефектов, которые в работе [146] были названы твистонами. Первый  $\pi$ -твистон (то есть фрагмент наноленты с локальным поворотом наноленты вокруг оси вращения на угол  $\pi$ ) появляется в наноленте при значении угла скручивания  $\varphi_c + \pi$ . При последующем скручивании в наноленте увеличивается количество  $\pi$ -твистонов (например, при  $\varphi = \varphi_c + 2\pi$  их становится два и так далее). В конечном итоге, закрутка равномерно распределяется по всей длине наноленты. Если нанолента состоит только из одного слоя, то на заключительном этапе процесса скручивания образуется трубчатая структура.

Рассмотрим более подробно отдельные этапы скручивания наноленты. В области деформаций  $0 \leq \varphi < \varphi_c$  увеличение потенциальной энергии наноленты происходит в линейном режиме, то есть может быть охарактеризовано квадратичной зависимостью:  $U = K\varphi^2 + C$  (Рисунок 44, а). Здесь  $K$  – крутильная жесткость подвешенного фрагмента наноленты. Жесткость линейно растёт при увеличении количества слоёв наноленты (Рисунок 44, б) и убывает пропорционально длине участка  $1/(dN)$ . Величина критического угла  $\varphi_c$  определяется соотношением крутильной жёсткости и энергии адгезии: в некоторый момент времени при скручивании становится невыгодно дальнейшее накопление энергии в подвешенном участке и поэтому энергия переходит в часть наноленты на подложке. Значение параметра  $\varphi_c$  убывает с ростом числа слоев из-за увеличения жёсткости наноленты.

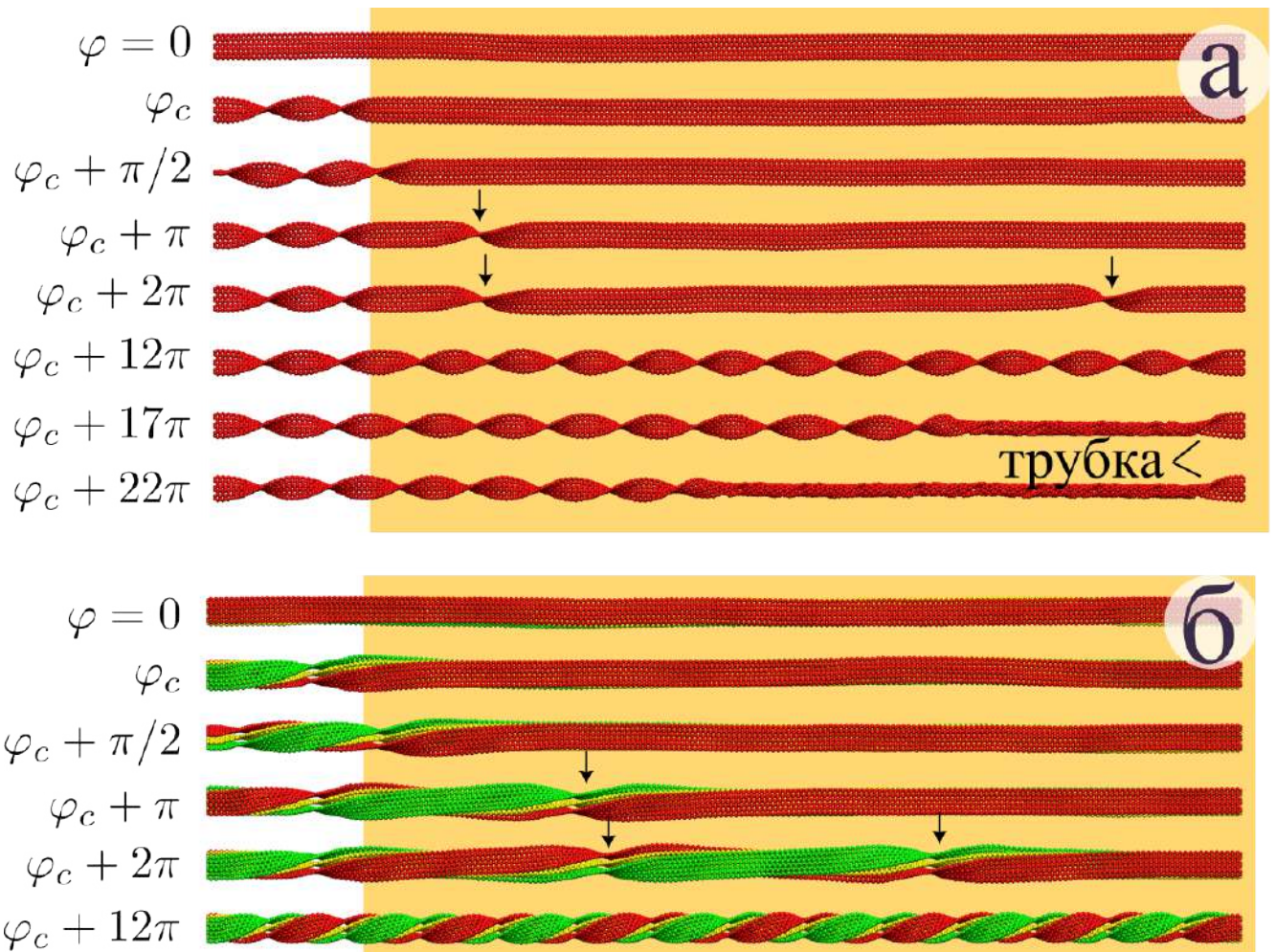


Рисунок 43 — Изменение структуры однослойной (а) и трёхслойной (б) наноленты в результате приложения скручивающей нагрузки  $\varphi$ . Слои наноленты покрашены различными цветами. Эксперимент проведён при доле подвешенной части наноленты  $d = 0.15$ . Значение критического угла закрутки  $\varphi_c$  составляет 6.4 и 3.6 радиан для однослойной и трёхслойной наноленты, соответственно. Закрашенная область обозначает поверхность подложки. Стрелками обозначены  $\pi$ -твистоны.



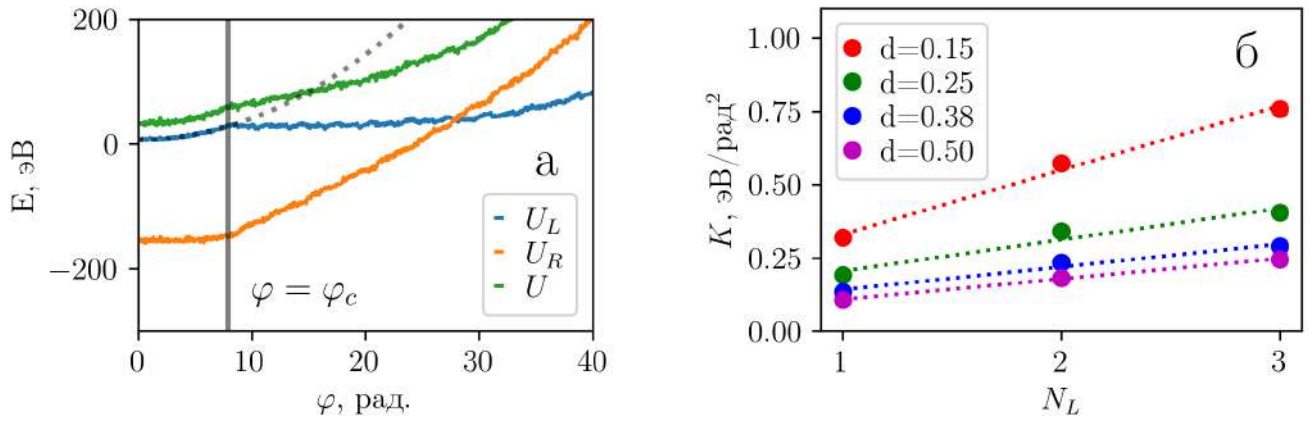


Рисунок 44 — (а) Изменение потенциальной энергии наноленты при скручивании. Отдельными кривыми показаны полная энергия системы  $U$ , а также энергия левой (подвешенной) и правой частей наноленты ( $U_L$ ,  $U_R$ ) без учёта энергии взаимодействия с подложкой. Пунктирной линией показано приближение квадратичной зависимостью. Вертикальная линия соответствует критическому углу закрутки  $\varphi_c$ . Показаны графики для двухслойной наноленты при  $d = 0.25$ . (б) Зависимость крутильной жёсткости  $K$  от числа слоёв  $N_L$ .

Проанализируем область углов скручивания  $\varphi > \varphi_c + \pi$ , в которой возможно образование  $\pi$ -твистонов. Твистоны можно охарактеризовать шириной  $W_t$  и энергией  $E_t$  (Рисунок 45). Оценим значения этих параметров с помощью анализа отдельных кадров траектории численного эксперимента (в частности, вычислим среднее значение по десяти кадрам в диапазоне  $\varphi \in (\varphi_c + \pi; \varphi_c + 3/2\pi)$ , где присутствует только один твистон). Полученные оценки представлены на Рисунке 46, а. Как показывают расчеты, ширина твистонов лежит в диапазоне 40-60 продольных ячеек. При этом ширина твистонов линейно увеличивается с ростом числа слоёв и не зависит от доли подвешенного участка  $d$ . Энергия твистона  $E_t$  складывается из двух составляющих (Рисунок 45): потенциальной энергии деформации наноленты  $E_{t,def}$  и энергии взаимодействия с подложкой  $E_{t,adh}$ . Эти энергии вносят приблизительно одинаковый вклад в энергию  $E_t$  (Рисунок 46, б). При увеличении числа слоев растёт доля энергии, связанной с деформацией наноленты.

### 6.3.2 Скручивание наноленты со свободными ГУ

В предыдущем разделе рассматривалось скручивание наноленты, при котором оба её конца зафиксированы и не могут перемещаться вдоль подложки.



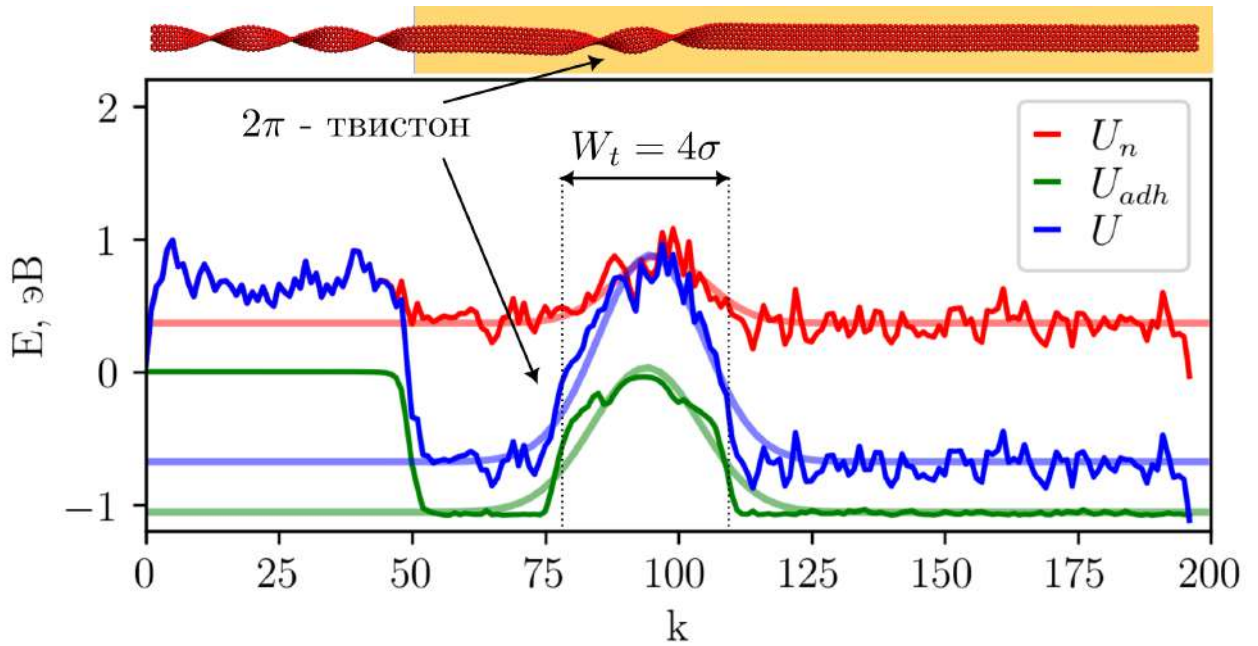


Рисунок 45 — Определение ширины  $W_t$  и энергии  $E_t$  твистона. Показаны профили полной потенциальной энергии  $U$ , а также отдельных её компонент: потенциальной энергии наноленты  $U_n$  и энергии взаимодействия с подложкой  $U_{adh}$ . Пик в профиле аппроксимируется гауссовой функцией  $A \exp[(k - k_0)^2 / (2\sigma^2)]$ . Номером  $k$  ( $2 \leq k \leq 200$ ) обозначен индекс продольной ячейки наноленты. Энергия  $E_t$  определяется как площадь области под гауссовым пиком  $|k - k_0| < 2\sigma$ . Представленные кривые получены из численного эксперимента для однослойной наноленты в случае  $d = 0.25$  ( $dN = 50$ ). Угол закрутки составляет  $\varphi = \varphi_c + 1.65\pi$ , где  $\varphi_c = 10.74$  рад.

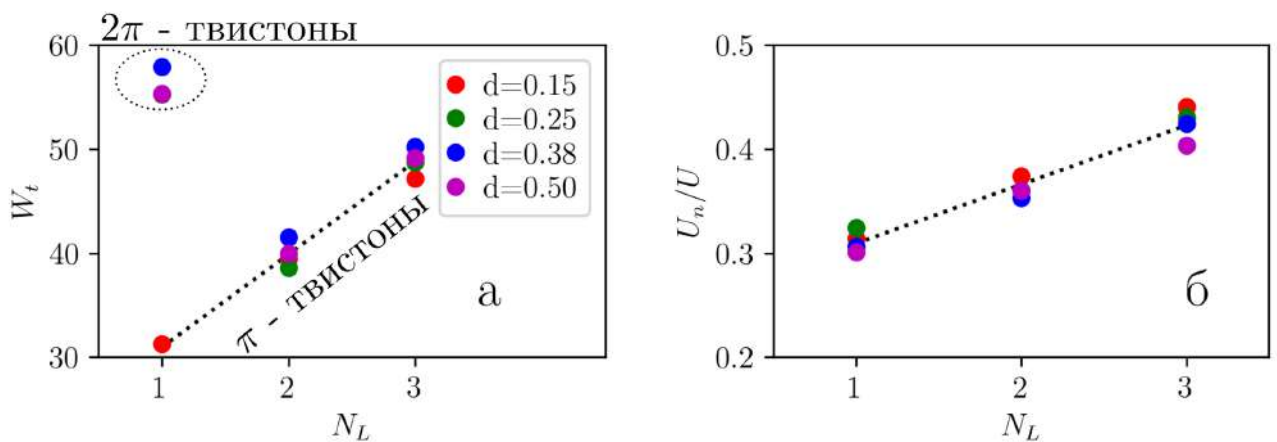


Рисунок 46 — Зависимость (а) ширины твистонов  $W_t$  и (б) отношения энергии деформации наноленты к энергии твистона  $U_n/U$  от числа слоёв.

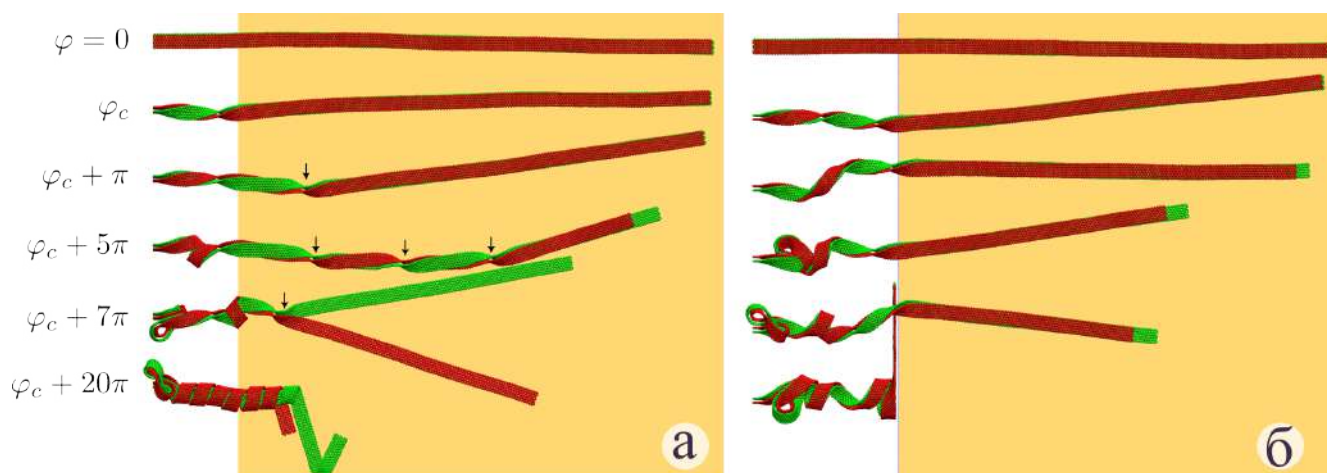


Рисунок 47 — Изменение структуры двухслойной наноленты графена на подложке h–BN при скручивании со свободным правым краем. Показаны два сценария скручивания: (а) с образованием твистонов, обозначенных стрелками, и (б) без твистонов. Расчёты проведены при  $d = 0.15$  (а),  $d = 0.25$  (б). Значения  $\varphi_c$  составляют  $4.65$  (а) и  $7.92$  (б) рад.

Таблица 4 — Условия образования твистонов при моделировании со свободными ГУ обозначены ячейками с буквой "Т".

$N_L / d$	0.15	0.25	0.375	0.5
1	–	–	–	–
2	Т	–	–	–
3	Т	Т	Т	–

Предположим теперь, что правый конец наноленты не удерживается внешними силами, и проведём при этих условиях моделирование скручивания наноленты, используя набор параметров из предыдущего раздела. Тогда скручивание наноленты происходит следующим образом. При малых углах скручивания  $\varphi < \varphi_c$  ситуация полностью аналогична модели с фиксированными краями – накопление энергии происходит только в подвешенном участке наноленты. Однако, при углах  $\varphi > \varphi_c$  возможны два сценария дальнейшей деформации наноленты (Рисунок 47, Таблица 4). Во-первых, в области наноленты на подложке могут возникнуть  $\pi$ -твистоны. Как и в случае фиксированных ГУ, твистоны могут накапливаться в наноленте при постепенном скручивании. Твистоны, перемещаясь внутри наноленты, достигают правого свободного края и приводят к расслоению наноленты на подложке. Во втором сценарии кручения наноленты твистоны не возникают. Вместо этого нанолента постепенно стягивается с подложки, внутри нее образуется перекрученный участок. Расслоения наноленты при этом не происходит.

Два сценария скручивания (с образованием твистонов или без них) определяются параметрами системы (Таблица 4). Например, в случае однослойной наноленты твистоны при рассмотренных условиях не образуются никогда. Что касается нанолент с большим числом слоев, то существует некоторое значение  $d_c$ , которое разделяет два сценария: при  $d < d_c$  твистоны образуются, а при  $d > d_c$  нет. Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Жёсткость подвешенного участка наноленты  $K$  увеличивается с ростом числа слоёв и при уменьшении  $d$  (Рисунок 44, б). Как видно из Таблицы 4, твистоны возникают в наноленте при большем значении жёсткости  $K$ . Следовательно, при этих условиях дальнейшее скручивание подвешенного участка (с образованием сверхскрученных областей) энергетически менее выгодно, поэтому энергия переходит на подложку в виде твистонов.

#### 6.4 Выводы

В данной главе КЗ потенциал взаимодействия с подложкой (см. главу 5) был использован при моделировании скручивания наноленты графена на подложке h-BN. Характерной особенностью процесса скручивания наноленты на подложке является образование перекрученных участков внутри наноленты (твистонов). Твистоны всегда образуются при скручивании с фиксированными ГУ, если же правый конец наноленты свободен, то для их появления требуется достаточно большая крутильная жесткость подвешенного участка наноленты (иначе происходит сверхскручивание наноленты). Ширина твистонов прямо пропорциональна числу слоев наноленты и составляет порядка 30-50 продольных ячеек. Энергия твистонов складывается из энергии взаимодействия с подложкой и энергии деформации наноленты приблизительно в одинаковом соотношении.

## Глава 7. РАССЛОЕНИЕ НАНОЛЕНТ ГРАФЕНА НА ПОДЛОЖКЕ h-BN ПРИ НАГРЕВЕ

### 7.1 Постановка задачи

Рассмотрим двухслойную наноленту графена на подложке h-BN, поверхность которой ограничена плоскостью  $z = 0$  (боковая поверхность подложки здесь не учитывается) – Рисунок 48. Как было показано в главе 5, связанное состояние наноленты не является стабильным, ей энергетически выгодно разделиться на отдельные слои, адгезированные на подложке. Однако, процесс разделения слоёв имеет достаточно большой энергетический барьер. Его преодоление при комнатной температуре  $T = 300K$  в рамках компьютерного моделирования можно наблюдать только, если приложить достаточно большую скручивающую нагрузку (см. главу 6). С другой стороны, дестабилизации наноленты можно добиться путем её нагрева до высоких температур  $T \geq 900K$ . Задачей этой главы является определение величины энергетического барьера в зависимости от геометрии наноленты и температуры системы.

### 7.2 Методика расчета

Основным объектом анализа является кинетическая кривая  $[A](t)$ , где  $[A]$  – концентрация двухслойных нанолент (Рисунок 48). Получим её, просуммировав кинетические кривые из  $N_0$  независимых расчётов (реplik) ( $N_0 \div 200 - 300$ ). Каждый из  $N_0$  расчётов устроен следующим образом. Система представляет собой изолированную двухслойную наноленту на подложке h-BN, энергия которой описывается гамильтонианом (6.1). Условие взаимодействия только с верхней поверхностью подложки можно выполнить, если положить в этом гамильтониане КЗ потенциал взаимодействия с подложкой равным выражению:  $P(x, z) \equiv \tilde{P}_{CG}^I(z)$  (5.7). Нанолента из начального состояния (см. раздел 6.2.2) нагревается до температуры  $T$  с помощью термостата Ланжевена с временем релаксации  $t_r = 0.2$  пс ( $\gamma = t_r^{-1} = 5$  пс $^{-1}$ ). Реплики отличаются друг от друга входным параметром для генератора случайных чисел термостата. В ходе нагрева левый и правый край наноленты зафиксированы, чтобы избежать преждевременного расслоения. После достижения целевой температуры термостат отключается и анализируется свободная (без дополнительных внешних сил) динамика наноленты на подложке. В самом начале этого этапа импульс и момент импульса каждого слоя наноленты

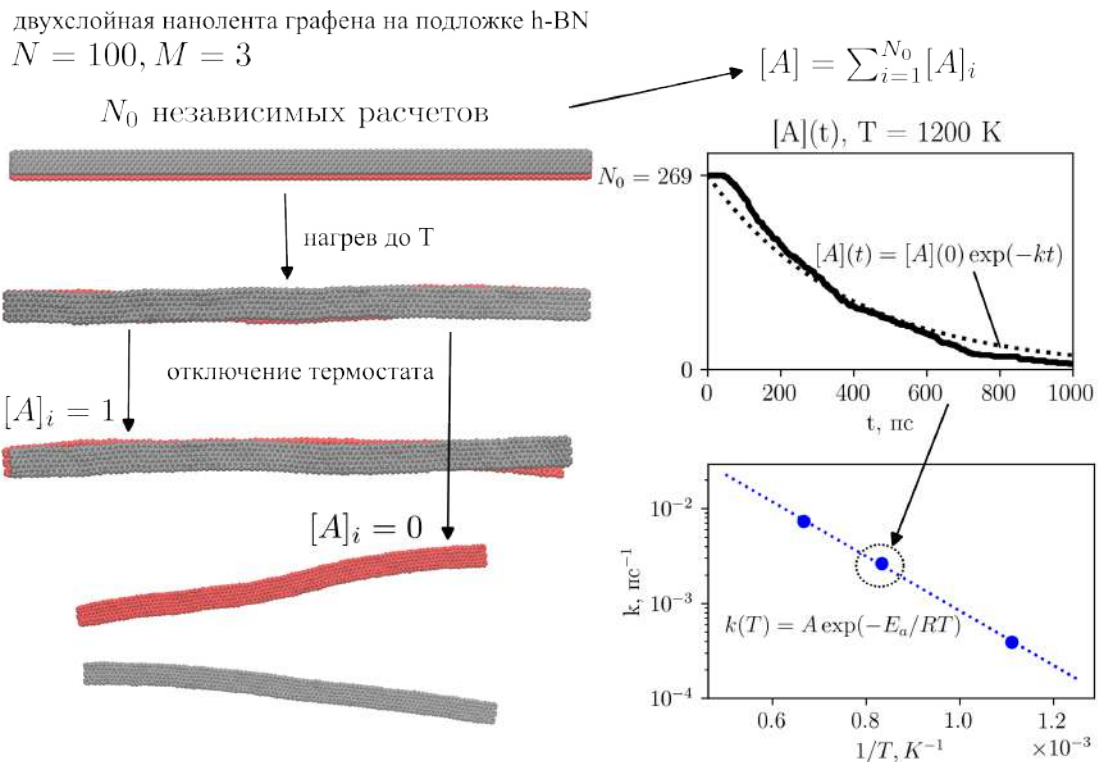


Рисунок 48 — Методика расчёта (подробности см. в тексте). В качестве иллюстрации показана нанолента размера  $N = 100, M = 3$ . На всех рисунках красным цветом обозначена нижняя нанолента, прилегающая к подложке, серым – верхняя.

приравниваются нулю (путём вычитания импульса из отдельных частиц слоя). В ходе расчёта начальный запас энергии, полученный системой при нагреве, может привести к разделению слоёв наноленты. Будем считать критерием расслоения выполнение условия  $\Delta Z < 1.0 \text{ \AA}$ . Здесь  $\Delta Z$  обозначает расстояние между центрами масс слоёв наноленты вдоль оси  $Z$ , перпендикулярной поверхности подложки. В начальном состоянии  $\Delta Z \approx 3.4 \text{ \AA}$ ,  $\Delta Z = 0$  в случае полного разделения нанолент. Все расчёты проводились в пакете LAMMPS [19] методом классической молекулярной динамики. Кинетические кривые используются для оценки константы скорости реакции  $k$ , из которых могут быть получены величины активационного барьера  $E_a$  (см. ниже).

### 7.3 Результаты

В первую очередь рассмотрим случай, когда двухслойная нанолента состоит из одинаковых по размеру слоёв ( $N_1 = N_2 = N, M_1 = M_2 = M$ ). Рассмотрим пять вариантов двухслойных нанолент (Таблица 5), которые объединены в две серии экспериментов (верхняя и нижняя часть таблицы), где наноленты

отличаются длиной или соотношением сторон. Для каждого случая получим кинетические кривые  $[A](t)$  в зависимости от начальной температуры системы  $T$ . Поскольку большинство кривых хорошо приближаются спадающей экспонентой, естественно предположить наиболее простой механизм реакции: пусть реакция расслоения наноленты имеет первый порядок и протекает единственным способом. В таком случае концентрация реагента должна описываться соотношением  $[A](t) = [A](0) \exp(-kt)$ , где  $k$  – константа скорости реакции. Получим значения параметра  $k$  из аппроксимации кинетических кривых этим выражением (Рисунок 49). Зависимость констант скорости от температуры может быть приближена уравнением Аррениуса:  $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$ , где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Оценки параметров  $A$ ,  $E_a$  приведены в Таблице 5.

Рассмотрим влияние геометрии наноленты на кинетику её расслоения. Сравнение нанолент одинаковой ширины, но разной длины (см. верхнюю часть Таблицы 5, а также Рисунок 49, а) показывает, что с ростом длины как энергия активации, так и предэкспоненциальный множитель увеличивается. Результаты расчётов для нанолент с примерно одинаковым числом атомов, но разным соотношением длин сторон (см. нижняя часть Таблицы 5 и Рисунок 49, б) показывают, что чем более вытянута нанолента, тем она быстрее расслаивается.

Чтобы прояснить связь энергии активации с потенциальной энергией наноленты, проведём небольшой численный эксперимент по сдвигу верхнего слоя наноленты (Рисунок 50). Зафиксируем левый конец нижней наноленты, а левый край верхней наноленты будем постепенно сдвигать в положительном направ-

Таблица 5 — Характеристики рассматриваемых двухслойных нанолент. Приведены значения для одного слоя наноленты.  $t_d^{300}$  обозначает оценку времени расслоения при температуре  $T = 300K$ , полученную путём экстраполяции экспоненциальной зависимости  $t_d(T)$ .

$N$	$M$	$L_x \times L_y, \text{ нм}^2$	$N_{at}$	$s = L_x/L_y$	$A, \text{ пс}^{-1}$	$E_a, \text{ эВ}$	$t_d^{300}, \text{ с}$
25	3	$5.9 \times 1.1$	294	5.2	0.22	0.38	$1.2 \cdot 10^{-5}$
50	3	$12.0 \times 1.1$	594	10.6	0.20	0.40	$2.9 \cdot 10^{-5}$
100	3	$24.3 \times 1.1$	1194	21.4	0.63	0.57	$6.1 \cdot 10^{-3}$
50	3	$12.0 \times 1.1$	594	10.6	0.20	0.40	$2.9 \cdot 10^{-5}$
30	5	$7.1 \times 2.0$	590	3.6	0.36	0.72	$3.4 \cdot 10^0$
17	9	$3.9 \times 3.7$	594	1.1	1.14	0.88	$5.6 \cdot 10^2$

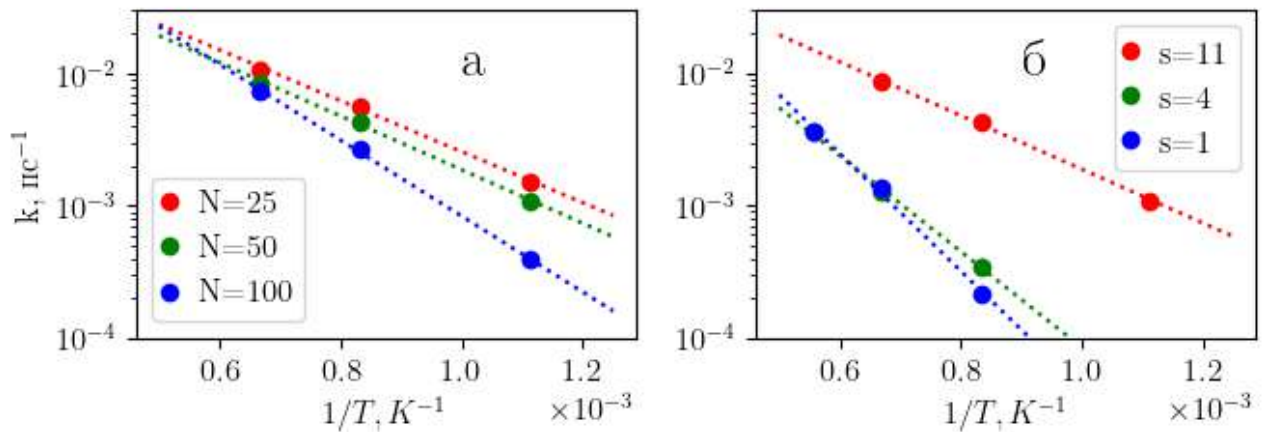


Рисунок 49 — Зависимость константы скорости расслоения двухслойной наноленты графена, состоящей из одинаковых слоев размера  $(N, M)$  (см. также Таблицу 5) от температуры системы. (а) Сравниваются наноленты одинаковой ширины  $M = 3$  и разной длины  $N = 25, 50, 100$ . (б) Сравниваются наноленты с близким числом атомов в одном нанослое  $N_{at} = 590, 594$ , которые отличаются соотношением длин сторон слоя  $s = 11, 4, 1$ .

лении оси  $X$ . После каждого сдвига проведём минимизацию потенциальной энергии. В результате получим профиль потенциальной энергии в процессе сдвига  $U(\Delta X)$ , где  $\Delta X$  – разница проекций центров двух нанолент на ось  $X$ . Смысл этого эксперимента состоит в оценке изменения энергии вдоль одного из возможных путей реакции ( $\Delta X$  играет роль координаты реакции).

Результаты этого эксперимента для вытянутых нанолент (верхняя часть Таблицы 5) представлены на Рисунке 51. Полная энергия системы (Рисунок 51, а) в области значений  $L_c < \Delta X < L_x$  монотонно уменьшается, поскольку взаимодействие верхнего слоя наноленты с подложкой энергетически более выгодно, чем взаимодействие с нижним слоем. Следовательно, нанолента, которая находится в этой области, самопроизвольно распадается с выделением энергии. Однако, чтобы из равновесного положения  $\Delta X \approx 1 \text{ \AA}$  попасть в эту область, требуется

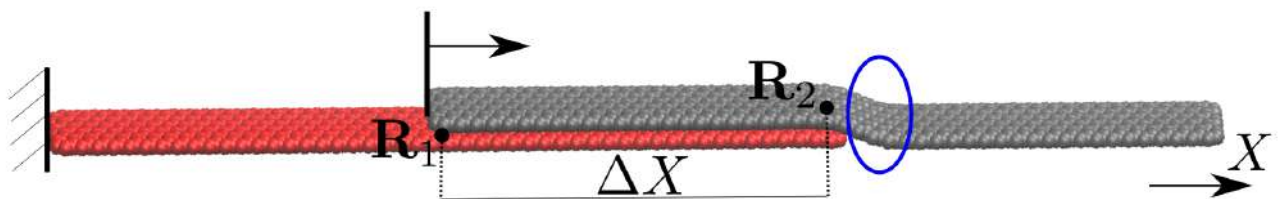


Рисунок 50 — Схема эксперимента по сдвигу верхнего слоя наноленты.  $R_1, R_2$  – центры нанолент. Синим цветом выделена область перешейка наноленты.



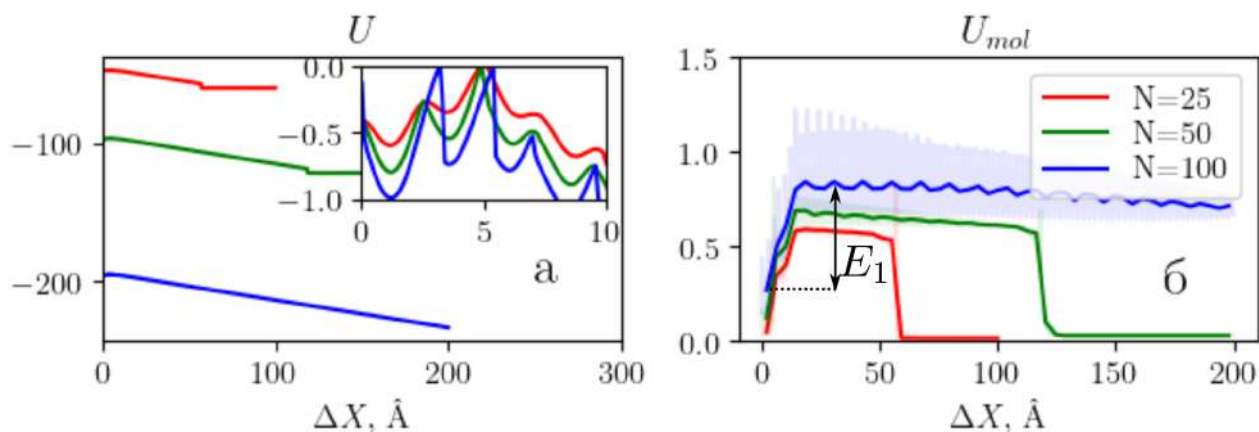


Рисунок 51 — Результаты эксперимента по сдвигу верхнего слоя наноленты для нанолент одинаковой ширины  $M = 3$  и разной длины  $N = 25, 50, 100$ . (а) Потенциальная энергия наноленты  $U$ . На вставке показаны кривые, сдвинутые таким образом, чтобы максимальное значение было равно нулю. (б)  $U_{mol}$  — сумма энергий валентных связей и углов, двугранных и неправильных углов. Энергии указаны в эВ.

преодолеть энергетический барьер, расположенный в области  $\Delta X \approx L_c$ , где  $L_c$  составляет порядка 4-5 Å (Рисунок 51, а, вставка). Величина этого барьера определяется двумя факторами. Во-первых, при сползании наноленты на подложку образуется деформированный участок верхнего слоя наноленты (перешеек, Рисунок 50). Энергия образования этого участка  $E_1$  (Рисунок 51, б) составляет порядка 0.5–0.6 эВ (для наноленты ширины  $M = 3$ ). Заметим также, что эта энергия пропорциональна ширине наноленты и не зависит от ее длины. Другой фактор, определяющий величину энергетического барьера, связан с количеством атомов в системе. Как видно из Рисунка 51, профиль энергии  $U(\Delta X)$  содержит периодические модуляции (с периодом наноленты вдоль оси  $X$ , равным  $R_{CC}\sqrt{3} \approx 2.5$  Å). Поскольку эти модуляции определяются парными взаимодействиями двух слоёв, их амплитуда увеличивается пропорционально числу атомов наноленты. Как результат, глубина локального минимума  $\Delta X \approx 1$  Å увеличивается с ростом числа атомов. Углубление этого минимума приводит к росту энергии барьера, который требуется преодолеть наноленте.

Пользуясь этими двумя факторами, объясним полученные результаты кинетического эксперимента (Таблица 5). В серии экспериментов, где длина нанолент увеличивается, а ширина остается постоянной (см. верхнюю часть Таблицы 5), барьер увеличивается из-за увеличения числа атомов системы. Энергия образова-



ния перешейка не изменяется и не влияет на величину активационного барьера  $E_a$ . Противоположная ситуация наблюдается во второй серии экспериментов (см. нижнюю часть Таблицы 5), где сравниваются наноленты близкого размера, но с разным соотношением сторон  $s$ . Здесь при уменьшении параметра  $s$  увеличивается ширина наноленты  $L_y$ . Пропорционально ей увеличивается энергия образования перешейка  $E_1$ , что приводит к росту активационного барьера.

Рассмотренный выше механизм расслоения наноленты путем продольного сдвига ее слоёв не является единственно возможным. Как показал анализ траекторий, распад наноленты также может происходить путём поперечного сдвига слоёв вдоль длинной стороны наноленты (Рисунок 52). Для вытянутых нанолент  $s \geq 3$  продольное расслоение является основным механизмом, однако, его доля в общем числе распадов наноленты уменьшается с ростом температуры (Рисунок 53). Как оказалось, квадратные наноленты  $s \approx 1$  практически никогда не расслаиваются по продольному механизму. Квадратные наноленты в отличие от вытянутых могут свободно поворачиваться в плоскости листа. По-видимому, для таких нанолент расслоение начинается с относительного поворота слоёв, который вызывает частичное сползание верхнего слоя на подложку и приводит к дальнейшему разделению слоёв.

#### 7.4 Обсуждение

Кинетические параметры расслоения нанолент, полученные нами при высоких температурах  $T \geq 900K$ , могут быть экстраполированы в область низких температур. Например, время расслоения наноленты при температуре  $T = 300K$  можно оценить по формуле:  $t_d^{300} = k^{-1}(300) = A^{-1} \exp(E_a/300R)$  (Таблица 5). Подобного рода оценки могут быть полезны при анализе экспериментальных работ, в которых требуется путём внешнего воздействия разделить набор графеновых частиц на подложке (см., к примеру, [148]).

Предложенная методика оценки скорости расслоения наноленты имеет ряд недостатков. С увеличением размера наноленты увеличивается энергия активации и поэтому для прямого моделирования процесса расслоения требуется повышать начальную температуру системы (чтобы время процесса было порядка нескольких наносекунд, доступных для современных компьютеров). Этот недостаток можно преодолеть, если перейти от классической молекулярной динамики к методам расширенной выборки (зонтичная выборка, метадинамика и др.), кото-

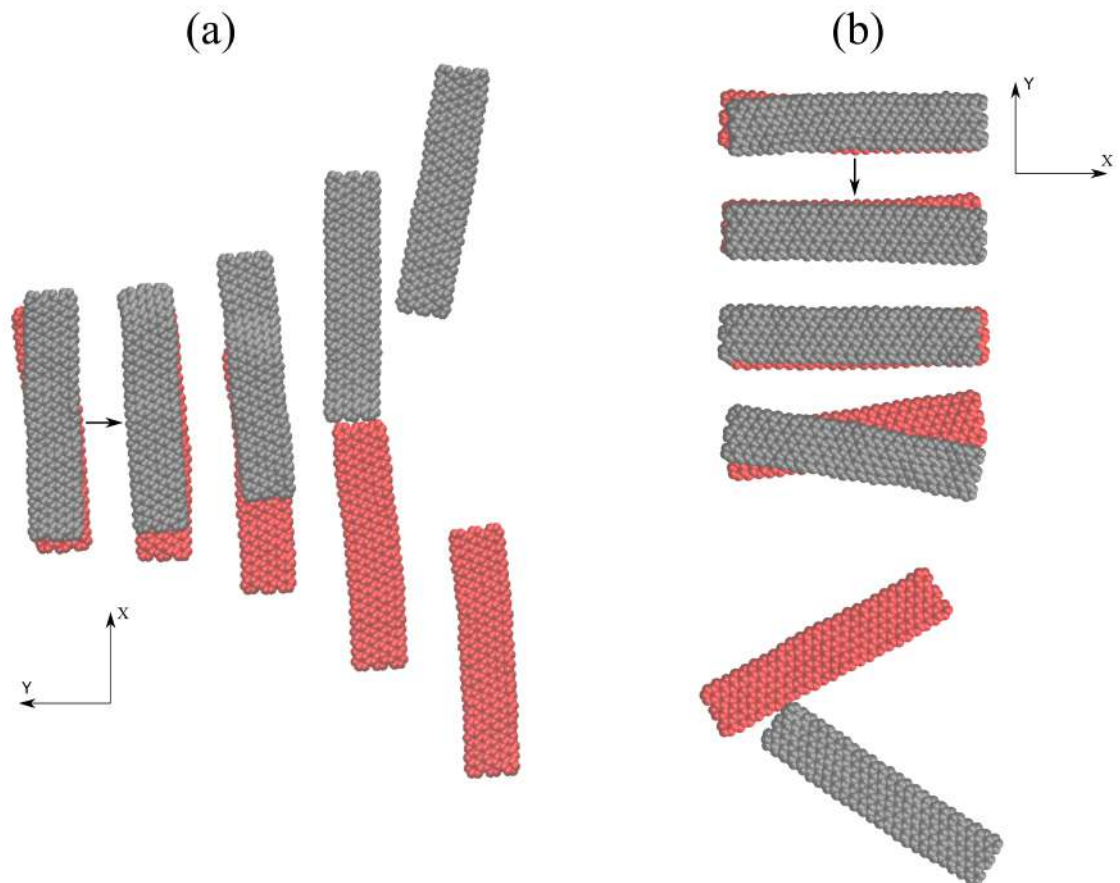


Рисунок 52 — Продольное (а) и поперечное (б) расслоение двухслойной наноленты ( $L_x = 5.9$  нм,  $L_y = 1.1$  нм). Представленные на рисунке снимки взяты из численного эксперимента при  $T = 900K$  с интервалом 5 пс [147].

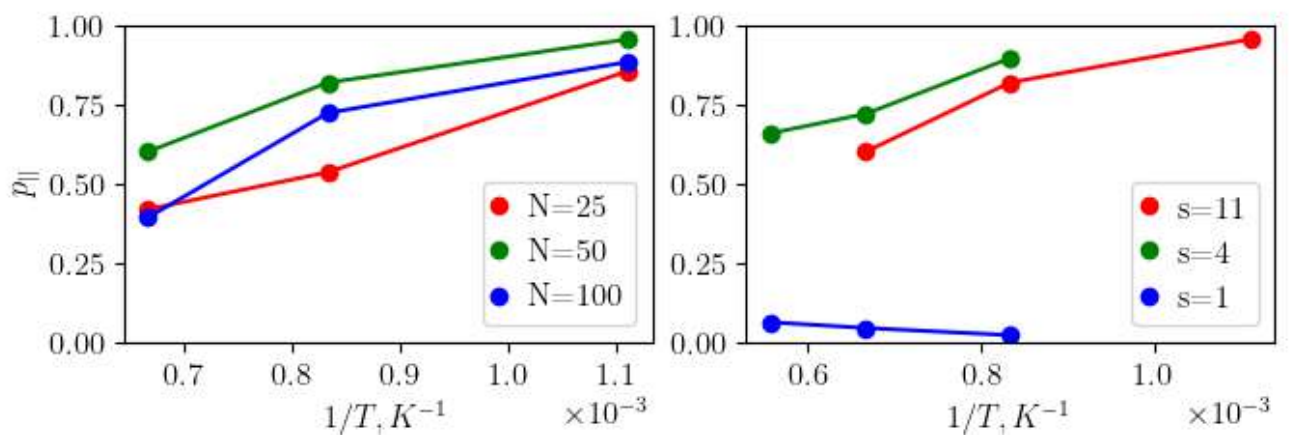


Рисунок 53 — Зависимость доли продольных расхождений нанолент  $p_{||}$  (от общего числа актов расслоения) от температуры для нанолент различного размера. Наноленты те же, что на Рисунке 49.

рые позволяют эффективно оценить величины барьеров в системе, не прибегая к ее нагреву до высоких температур.

Другой недостаток подхода состоит в следующем. Система рассматривается в пределе низких концентраций, при котором взаимодействием отдельных двухслойных нанолент можно пренебречь. Однако, в действительности, этот эффект может существенно влиять на кинетику процесса расслоения.

Наличие двух путей распада наноленты не учитывается в механизме реакции, который рассматривался выше. Это обстоятельство ограничивает область применения модели реакции областью низких температур ( $T < 900$  К) и случаем вытянутых нанолент ( $s \geq 3$ ), для которых продольный способ расслоения является основным.

## 7.5 Выводы

В данной главе методами молекулярно-динамического моделирования были изучены кинетические характеристики процесса расслоения двухслойной наноленты на подложке h-BN. Было показано, что энергия активации процесса расслоения для нанолент, содержащих менее 1200 атомов в одном слое, не превышает 1 эВ. Величина этой энергии определяется двумя факторами. Во-первых, она увеличивается с ростом числа атомов в системе из-за увеличения энергии парных взаимодействий двух слоев. Во-вторых, высота барьера зависит от энергии образования перешейка, которая пропорциональна ширине наноленты. Эти два фактора определяют зависимость скорости процесса расслоения наноленты от ее геометрии: при увеличении длины наноленты скорость уменьшается (если ширина постоянная), как и при уменьшении соотношения сторон  $s$  (если количество атомов в слое постоянно). Параметр  $s$  также определяет механизм разделения слоёв наноленты: вытянутые наноленты ( $s \geq 3$ ) в большинстве случаев расслаиваются путем сползания вдоль длинной стороны, а перед сползанием квадратных нанолент ( $s \approx 1$ ) происходит поворот верхнего слоя в плоскости листа. Предложенная методика для оценки кинетических параметров процесса расслоения может быть полезна в практических задачах, где рассматриваются агрегаты из небольших фрагментов нанолент на подложке.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 показало, что левозакрученная двойная спираль ПНК с D-лизином на С-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.
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 стеклинговыми 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 жесткость подвешенного участка наноленты 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 ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ**

- ксеноНК — ксенонуклеиновые кислоты  
h-BN — гексагональный нитрид бора  
ПА — полноатомный  
КЗ — крупнозернистый  
АСО — антисмысловые олигонуклеотиды (перевод термина "antisense oligonucleotides")  
УС — уотсон-криковские пары оснований  
ФПУ — цепочки Ферми-Паста-Улама  
КД — круговой дихроизм  
РСА – рентгено-структурный анализ  
ПНК – пептидно-нуклеиновая кислота  
аэГПНК — аминоэтилглициновая пептидно-нуклеиновая кислота  
ГНК — гликолевая нуклеиновая кислота  
ГУ — граничные условия  
ПММА – полиметилметакрилат

## СПИСОК 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., Norde'n 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. Laio A., Parrinello M. Escaping free-energy minima // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2002. — T. 99, № 20. — C. 12562—12566.
18. Fiorin G., Klein M. L., Hénin J. Using collective variables to drive molecular dynamics simulations // *Molecular Physics*. — 2013. — T. 111, № 22/23. — C. 3345—3362.
19. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *Journal of Computational Physics*. — 1995. — T. 117, № 1. — C. 1—19.
20. Eastman P., Swails J., Chodera J. D., McGibbon R. T., Zhao Y., Beauchamp K. A., Wang L.-P., Simmonett A. C., Harrigan M. P., Stern C. D., Wiewiora R. P., Brooks B. R., Pande V. S. OpenMM 7: Rapid development of



- high performance algorithms for molecular dynamics // *PLOS Computational Biology*. — 2017. — T. 13, № 7. — e1005659.
21. Cornell W. D., Cieplak P., Bayly C. I., Gould I. R., Merz K. M., Ferguson D. M., Spellmeyer D. C., Fox T., Caldwell J. W., Kollman P. A. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules // *Journal of the American Chemical Society*. — 1995. — T. 117, № 19. — C. 5179—5197.
  22. MacKerell A. D., Wiórkiewicz-Kuczera J., Karplus M., MacKerell A. D. An All-Atom Empirical Energy Function for the Simulation of Nucleic Acids // *Journal of the American Chemical Society*. — 1995. — T. 117, № 48. — C. 11946—11975.
  23. Yuan S., Zhang Q. Application of One-Dimensional Nanomaterials in Catalysis at the Single-Molecule and Single-Particle Scale // *Frontiers in Chemistry*. — 2021. — T. 9.
  24. Herdewijn P., Marlière P. Toward Safe Genetically Modified Organisms through the Chemical Diversification of Nucleic Acids // *Chemistry & Biodiversity*. — 2009. — T. 6, № 6. — C. 791—808.
  25. Pinheiro V. B., Holliger P. The XNA world: progress towards replication and evolution of synthetic genetic polymers // *Current Opinion in Chemical Biology*. — 2012. — T. 16, № 3/4. — C. 245—252.
  26. Morihiro K., Kasahara Y., Obika S. Biological applications of xeno nucleic acids // *Molecular BioSystems*. — 2017. — T. 13, № 2. — C. 235—245.
  27. Schoning K. U., Scholz P., Guntha S., Wu X., Krishnamurthy R., Eschenmoser A. Chemical etiology of nucleic acid structure: The  $\alpha$ -threofuranosyl-(3'→2') oligonucleotide system // *Science*. — 2000. — T. 290, № 5495. — C. 1347—1351.
  28. Froeyen M., Lescrinier E., Kerremans L., Rosemeyer H., Seela F., Verbeure B., Lagoja I., Rozenski J., Van Aerschot A., Busson R., Herdewijn P.  $\alpha$ -Homo-DNA and RNA Form a Parallel Oriented Non-A, Non-B-Type Double Helical Structure // *Chemistry - A European Journal*. — 2001. — T. 7, № 23. — C. 5183—5194.

29. Declercq R., Aerschot A. V., Read R. J., Herdewijn P., Meervelt L. V. Crystal Structure of Double Helical Hexitol Nucleic Acids // *Journal of the American Chemical Society*. — 2002. — T. 124, № 6. — C. 928—933.
30. Robeyns K., Herdewijn P., Van Meervelt L. Structure of the Fully Modified Left-Handed Cyclohexene Nucleic Acid Sequence GTGTACAC // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — T. 130, № 6. — C. 1979—1984.
31. Yeh J. I., Pohl E., Truan D., He W., Sheldrick G. M., Du S., Achim C. The Crystal Structure of Non-Modified and Bipyridine-Modified PNA Duplexes // *Chemistry*. — 2010. — T. 16. — C. 11867—11875.
32. Johnson A. T., Schlegel M. K., Meggers E., Essen L.-O., Wiest O. On the Structure and Dynamics of Duplex GNA // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2011. — T. 76, № 19. — C. 7964—7974.
33. Egli M., Pallan P. S., Pattanayek R., Wilds C. J., Lubini P., Minasov G., Dobler M., Leumann C. J., Eschenmoser A. Crystal Structure of Homo-DNA and Nature's Choice of Pentose over Hexose in the Genetic System // *Journal of the American Chemical Society*. — 2006. — T. 128, № 33. — C. 10847—10856.
34. Summerton J., Weller D. Morpholino Antisense Oligomers: Design, Preparation, and Properties // *Antisense and Nucleic Acid Drug Development*. — 1997. — T. 7, № 3. — C. 187—195.
35. Smith C. E., Zain R. Therapeutic Oligonucleotides: State of the Art // *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*. — 2019. — T. 59, № 1. — C. 605—630.
36. Golyshev V. M., Abramova T. V., Pyshnyi D. V., Lomzov A. A. Structure and Hybridization Properties of Glycine Morpholine Oligomers in Complexes with DNA and RNA: Experimental and Molecular Dynamics Studies // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2019. — T. 123, № 50. — C. 10571—10581.
37. Wengel J. Synthesis of 3'-C- and 4'-C-Branched Oligodeoxynucleotides and the Development of Locked Nucleic Acid (LNA) // *Accounts of Chemical Research*. — 1999. — T. 32, № 4. — C. 301—310.
38. Murayama K., Asanuma H. Design and Hybridization Properties of Acyclic Xeno Nucleic Acid Oligomers // *ChemBioChem*. — 2021. — T. 22, № 15. — C. 2507—2515.

39. Kool E. T. Preorganization of DNA: Design principles for improving nucleic acid recognition by synthetic oligonucleotides // *Chemical Reviews*. — 1997. — T. 97, № 5. — C. 1473—1487.
40. Sen A., Nielsen P. E. On the stability of peptide nucleic acid duplexes in the presence of organic solvents // *Nucleic Acids Research*. — 2007. — T. 35, № 10. — C. 3367—3374.
41. Pinheiro V. B., Holliger P. Towards XNA nanotechnology : new materials from synthetic genetic polymers // *Trends in Biotechnology*. — 2014. — T. 32, № 6. — C. 321—328.
42. Madsen M., Gothelf K. V. Chemistries for DNA Nanotechnology // *Chemical Reviews*. — 2019. — T. 119, № 10. — C. 6384—6458.
43. Gillen A. J., Kupis-Rozmysłowicz J., Gigli C., Schuergers N., Boghossian A. A. Xenonucleic Acid Nanosensors for Enhanced Stability Against Ion-Induced Perturbations // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2018. — T. 9, № 15. — C. 4336—4343.
44. Massey M., Ancona M. G., Medintz I. L., Algar W. R. Time-Gated DNA Photonic Wires with Förster Resonance Energy Transfer Cascades Initiated by a Luminescent Terbium Donor // *ACS Photonics*. — 2015. — T. 2, № 5. — C. 639—652.
45. Song W. C., Kim K.-R., Park M., Lee K. E., Ahn D.-R. Backbone-modified oligonucleotides for tuning the cellular uptake behaviour of spherical nucleic acids // *Biomaterials Science*. — 2017. — T. 5, № 3. — C. 412—416.
46. McKenzie F., Faulds K., Graham D. Sequence-Specific DNA Detection Using High-Affinity LNA-Functionalized Gold Nanoparticles // *Small*. — 2007. — T. 3, № 11. — C. 1866—1868.
47. Lytton-Jean A. K. R., Gibbs-Davis J. M., Long H., Schatz G. C., Mirkin C. A., Nguyen S. T. Highly Cooperative Behavior of Peptide Nucleic Acid-Linked DNA-Modified Gold-Nanoparticle and Comb-Polymer Aggregates // *Advanced Materials*. — 2009. — T. 21, № 6. — C. 706—709.
48. Göpfrich K., Li C. Y., Mames I., Bhamidimarri S. P., Ricci M., Yoo J., Mames A., Ohmann A., Winterhalter M., Stulz E., Aksimentiev A., Keyser U. F. Ion channels made from a single membrane-spanning DNA duplex // *Nano Letters*. — 2016. — T. 16, № 7. — C. 4665—4669.

49. Göpflich K., Li C. Y., Ricci M., Bhamidimarri S. P., Yoo J., Gyenes B., Ohmann A., Winterhalter M., Aksimentiev A., Keyser U. F. Large-Conductance Transmembrane Porin Made from DNA Origami // *ACS Nano*. — 2016. — T. 10, № 9. — C. 8207—8214.
50. Burns J. R., Al-Juffali N., Janes S. M., Howorka S. Membrane-Spanning DNA Nanopores with Cytotoxic Effect // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2014. — T. 53, № 46. — C. 12466—12470.
51. Berger O., Gazit E. Molecular self-assembly using peptide nucleic acids // *Peptide Science*. — 2017. — T. 108, № 1. — e22930.
52. Pedersen R., Kong J., Achim C., LaBean T. Comparative Incorporation of PNA into DNA Nanostructures // *Molecules*. — 2015. — T. 20, № 9. — C. 17645—17658.
53. Berger O., Yoskovitz E., Adler-Abramovich L., Gazit E. Spectral Transition in Bio-Inspired Self-Assembled Peptide Nucleic Acid Photonic Crystals // *Advanced Materials*. — 2016. — T. 28, № 11. — C. 2195—2200.
54. Teyssier J., Saenko S. V., Marel D. van der, Milinkovitch M. C. Photonic crystals cause active colour change in chameleons // *Nature Communications*. — 2015. — T. 6, № 1. — C. 6368.
55. Hyrup B., Egholm M., Buchardt O., Nielsen P. E., Wittung P., Norden B. Structure-Activity Studies of the Binding of Modified Peptide Nucleic Acids (PNAs) to DNA // *Journal of the American Chemical Society*. — 1994. — T. 116, № 18. — C. 7964—7970.
56. Rasmussen H., Liljefors T., Petersson B., Nielsen P. E., Kastrup J. S. The Influence of a Chiral Amino Acid on the Helical Handedness of PNA in Solution and in Crystals // *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*. — 2004. — T. 21, № 4. — C. 495—502.
57. Nielsen P. E. Peptide Nucleic Acids (PNA) in Chemical Biology and Drug Discovery // *Chemistry & Biodiversity*. — 2010. — T. 7, № 4. — C. 786—804.
58. Zheng H., Botos I., Clausse V., Nikolayevskiy H., Rastede E. E., Fouz M. F., Mazur S. J., Appella D. H. Conformational constraints of cyclopentane peptide nucleic acids facilitate tunable binding to DNA // *Nucleic Acids Research*. — 2021. — T. 49, № 2. — C. 713—725.

59. Das A., Pradhan B. Evolution of peptide nucleic acid with modifications of its backbone and application in biotechnology // *Chemical Biology and Drug Design*. — 2021. — T. 97, № 4. — C. 865—892.
60. Volpi S., Cancelli U., Neri M., Corradini R. Multifunctional Delivery Systems for Peptide Nucleic Acids // *Pharmaceuticals*. — 2020. — T. 14, № 1. — C. 14.
61. Goltermann L., Zhang M., Ebbensgaard A. E., Fiodorovaite M., Yavari N., Løbner-Olesen A., Nielsen P. E. Effects of LPS Composition in *Escherichia coli* on Antibacterial Activity and Bacterial Uptake of Antisense Peptide-PNA Conjugates // *Frontiers in Microbiology*. — 2022. — T. 13.
62. Lagriffoule P., Wittung P., Eriksson M., Jensen K. K., Nordén B., Buchardt O., Nielsen P. E. Peptide nucleic acids with a conformationally constrained chiral cyclohexyl-derived backbone // *Chemistry - A European Journal*. — 1997. — T. 3, № 6. — C. 912—919.
63. Green M. M., Peterson N. C., Sato T., Teramoto A., Cook R., Lifson S. A helical polymer with a cooperative response to chiral information // *Science*. — 1995. — T. 268, № 5219. — C. 1860—1866.
64. Totsingan F., Jain V., Bracken W. C., Faccini A., Tedeschi T., Marchelli R., Corradini R., Kallenbach N. R., Green M. M. Conformational Heterogeneity in PNA:PNA Duplexes // *Macromolecules*. — 2010. — T. 43, № 6. — C. 2692—2703.
65. Ivani I., Dans P. D., Noy A., Pérez A., Faustino I., Hospital A., Walther J., Andrio P., Goñi R., Balaceanu A., Portella G., Battistini F., Gelpí J. L., González C., Vendruscolo M., Laughton C. A., Harris S. A., Case D. A., Orozco M. Parmbsc1: A refined force field for DNA simulations // *Nature Methods*. — 2015. — T. 13, № 1. — C. 55—58.
66. Hart K., Foloppe N., Baker C. M., Denning E. J., Nilsson L., MacKerell A. D. Optimization of the CHARMM additive force field for DNA: Improved treatment of the BI/BII conformational equilibrium // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2012. — T. 8, № 1. — C. 348—362.
67. Jing Z., Qi R., Thibonnier M., Ren P. Molecular Dynamics Study of the Hybridization between RNA and Modified Oligonucleotides // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2019. — T. 15, № 11. — C. 6422—6432.

68. Alenaizan A., Barnett J. L., Hud N. V., Sherrill C. D., Petrov A. S. The proto-Nucleic Acid Builder: A software tool for constructing nucleic acid analogs // *Nucleic Acids Research*. — 2021. — T. 49, № 1. — С. 79—89.
69. 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. — С. 3603—3620.
70. Sprous D., Young M. A., Beveridge D. L. Molecular Dynamics Studies of the Conformational Preferences of a DNA Double Helix in Water and an Ethanol/Water Mixture: Theoretical Considerations of the A  $\Leftrightarrow$  B Transition // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 1998. — T. 102, № 23. — С. 4658—4667.
71. Dans P. D., Walther J., Gómez H., Orozco M. Multiscale simulation of DNA // *Current Opinion in Structural Biology*. — 2016. — T. 37. — С. 29—45.
72. Doye J. P., Ouldridge T. E., Louis A. A., Romano F., Šulc P., Matek C., Snodin B. E., Rovigatti L., Schreck J. S., Harrison R. M., Smith W. P. Coarse-graining DNA for simulations of DNA nanotechnology // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2013. — T. 15, № 47. — С. 20395—20414.
73. Korolev N., Nordenskiöld L., Lyubartsev A. P. Multiscale coarse-grained modelling of chromatin components: DNA and the nucleosome // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2016. — T. 232. — С. 36—48.
74. Ghobadi A. F., Jayaraman A. Effect of backbone chemistry on hybridization thermodynamics of oligonucleic acids: a coarse-grained molecular dynamics simulation study // *Soft Matter*. — 2016. — T. 12, № 8. — С. 2276—2287.
75. Yakushevich L. V. Nonlinear DNA dynamics: a new model // *Physics Letters A*. — 1989. — T. 136, № 7. — С. 413—417.
76. Peyrard M., Bishop A. R. Statistical mechanics of a nonlinear model for DNA denaturation // *Physical Review Letters*. — 1989. — T. 62, № 23. — С. 2755—2758.
77. Фахретдинов М. Стационарные и мобильные дискретные бризеры в модели Пейрара-Бишопа молекулы ДНК : дис. ... канд. / Фахретдинов М.И. — Башкирский государственный университет, 2015. — С. 110.

78. Frank-Kamenetskii M. D., Prakash S. Fluctuations in the DNA double helix: A critical review // *Physics of Life Reviews*. — 2014. — T. 11, № 2. — C. 153—170.
79. Yakushevich L. V., Savin A. V., Manevitch L. I. Nonlinear dynamics of topological solitons in DNA // *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*. — 2002. — T. 66, № 1. — C. 1—14.
80. Chen J., Boyaci H., Campbell E. A. Diverse and unified mechanisms of transcription initiation in bacteria // *Nature Reviews Microbiology*. — 2021. — T. 19, № 2. — C. 95—109.
81. Geim A. K., Grigorieva I. V. Van der Waals heterostructures // *Nature*. — 2013. — T. 499, № 7459. — C. 419—425.
82. Kuc A., Heine T., Kis A. Electronic properties of transition-metal dichalcogenides // *MRS Bulletin*. — 2015. — T. 40, № 7. — C. 577—584.
83. Santos J., Moschetta M., Rodrigues J., Alpuim P., Capasso A. Interactions Between 2D Materials and Living Matter: A Review on Graphene and Hexagonal Boron Nitride Coatings // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. — 2021. — T. 9.
84. Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene // *Science*. — 2008. — T. 321, № 5887. — C. 385—388.
85. Blees M. K., Barnard A. W., Rose P. A., Roberts S. P., McGill K. L., Huang P. Y., Ruyack A. R., Kevek J. W., Kobrin B., Muller D. A., McEuen P. L. Graphene kirigami // *Nature*. — 2015. — T. 524, № 7564. — C. 204—207.
86. Han E., Yu J., Annevelink E., Son J., Kang D. A., Watanabe K., Taniguchi T., Ertekin E., Huang P. Y., Zande A. M. van der. Ultrasoft slip-mediated bending in few-layer graphene // *Nature Materials*. — 2020. — T. 19, № 3. — C. 305—309.
87. Berman D., Erdemir A., Sumant A. V. Approaches for Achieving Superlubricity in Two-Dimensional Materials // *ACS Nano*. — 2018. — T. 12, № 3. — C. 2122—2137.
88. Li X., Wang X., Zhang L., Lee S., Dai H. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors // *Science*. — 2008. — T. 319, № 5867. — C. 1229—1232.

89. Zhang X., Walmsley T. S., Xu Y. Q. In situ monitoring of electrical and optoelectronic properties of suspended graphene ribbons during laser-induced morphological changes // *Nanoscale Advances*. — 2020. — T. 2, № 9. — C. 4034—4040.
90. Li H., Al-Aqtash N., Wang L., Qin R., Liu Q., Zheng J., Mei W. N., Sabirianov R. F., Gao Z., Lu J. Electromechanical switch in metallic graphene nanoribbons via twisting // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. — 2012. — T. 44, № 10. — C. 2021—2026.
91. Jarrahi Z., Cao Y., Hong T., Puzyrev Y. S., Wang B., Lin J., Huffstutter A. H., Pantelides S. T., Xu Y. Q. Enhanced photoresponse in curled graphene ribbons // *Nanoscale*. — 2013. — T. 5, № 24. — C. 12206—12211.
92. Cao Y., Fatemi V., Fang S., Watanabe K., Taniguchi T., Kaxiras E., Jarillo-Herrero P. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices // *Nature*. — 2018. — T. 556, № 7699. — C. 43—50.
93. Chen G., Sharpe A. L., Gallagher P., Rosen I. T., Fox E. J., Jiang L., Lyu B., Li H., Watanabe K., Taniguchi T., Jung J., Shi Z., Goldhaber-Gordon D., Zhang Y., Wang F. Signatures of tunable superconductivity in a trilayer graphene moiré superlattice // *Nature*. — 2019. — T. 572, № 7768. — C. 215—219.
94. Savin A. V., Klinov A. P. Twisting of graphene nanoribbons partially located on flat substrates // *EPL*. — 2020. — T. 132, № 3. — C. 36002.
95. Chamberlain T. W., Biskupek J., Rance G. A., Chuvilin A., Alexander T. J., Bichoutskaia E., Kaiser U., Khlobystov A. N. Size, structure, and helical twist of graphene nanoribbons controlled by confinement in carbon nanotubes // *ACS Nano*. — 2012. — T. 6, № 5. — C. 3943—3953.
96. Lim H. E., Miyata Y., Kitaura R., Nishimura Y., Nishimoto Y., Irle S., Warner J. H., Kataura H., Shinohara H. Growth of carbon nanotubes via twisted graphene nanoribbons // *Nature Communications*. — 2013. — T. 4, № 1. — C. 2548.
97. Cao Y., Flores R. L., Xu Y.-Q. Curling graphene ribbons through thermal annealing // *Applied Physics Letters*. — 2013. — T. 103, № 18. — C. 183103.
98. Ma S., Gu J., Lin C., Luo Z., Zhu Y., Wang J. Supertwistacene: A helical graphene nanoribbon // *Journal of the American Chemical Society*. — 2020. — T. 142, № 39. — C. 16887—16893.



99. Segawa Y., Watanabe T., Yamanoue K., Kuwayama M., Watanabe K., Pirillo J., Hijikata Y., Itami K. Synthesis of a Möbius carbon nanobelt // *Nature Synthesis*. — 2022. — T. 356, № 6334. — C. 172—175.
100. Bets K. V., Yakobson B. I. Spontaneous twist and intrinsic instabilities of pristine graphene nanoribbons // *Nano Research*. — 2009. — T. 2, № 2. — C. 161—166.
101. Cranford S., Buehler M. J. Twisted and coiled ultralong multilayer graphene ribbons // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. — 2011. — T. 19, № 5. — C. 054003.
102. Li Y. Twist-enhanced stretchability of graphene nanoribbons: a molecular dynamics study // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2010. — T. 43, № 49. — C. 495405.
103. Liu X., Wang F., Wu H. Anomalous twisting strength of tilt grain boundaries in armchair graphene nanoribbons // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2015. — T. 17, № 47. — C. 31911—31916.
104. Xia D., Li Q., Xue Q., Liang C., Dong M. Super flexibility and stability of graphene nanoribbons under severe twist // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2016. — T. 18, № 27. — C. 18406—18413.
105. Savin A., Korznikova E., Krivtsov A., Dmitriev S. Longitudinal stiffness and thermal conductivity of twisted carbon nanoribbons // *European Journal of Mechanics - A/Solids*. — 2020. — T. 80. — C. 103920.
106. Chellattoan R., Sathian S. P. The effect of torsional deformation on thermal conductivity of mono-, bi- and trilayer graphene nanoribbon // *Solid State Communications*. — 2013. — T. 173. — C. 1—4.
107. Si C., Lu G., Cao B.-Y., Wang X.-D., Fan Z., Feng Z.-H. Effects of torsion on the thermal conductivity of multi-layer graphene // *Journal of Applied Physics*. — 2017. — T. 121, № 20. — C. 205102.
108. Wei N., Xu L., Wang H.-Q., Zheng J.-C. Strain engineering of thermal conductivity in graphene sheets and nanoribbons: a demonstration of magic flexibility // *Nanotechnology*. — 2011. — T. 22, № 10. — C. 105705.
109. Wei X., Guo G., Ouyang T., Xiao H. Tuning thermal conductance in the twisted graphene and gamma graphyne nanoribbons // *Journal of Applied Physics*. — 2014. — T. 115, № 15. — C. 154313.

110. Shen H. Mechanical properties and thermal conductivity of the twisted graphene nanoribbons // *Molecular Physics*. — 2014. — T. 112, № 19. — C. 2614—2620.
111. Chae S. J., Güneş F., Kim K. K., Kim E. S., Han G. H., Kim S. M., Shin H.-J., Yoon S.-M., Choi J.-Y., Park M. H., Yang C. W., Pribat D., Lee Y. H. Synthesis of Large-Area Graphene Layers on Poly-Nickel Substrate by Chemical Vapor Deposition: Wrinkle Formation // *Advanced Materials*. — 2009. — T. 21, № 22. — C. 2328—2333.
112. Deng S., Berry V. Wrinkled, rippled and crumpled graphene: An overview of formation mechanism, electronic properties, and applications // *Materials Today*. — 2016. — T. 19, № 4. — C. 197—212.
113. Ouyang W., Mandelli D., Urbakh M., Hod O. Nanoserpents: Graphene Nanoribbon Motion on Two-Dimensional Hexagonal Materials // *Nano Letters*. — 2018. — T. 18, № 9. — C. 6009—6016.
114. Wang L., Xu X., Zhang L., Qiao R., Wu M., Wang Z., Zhang S., Liang J., Zhang Z., Zhang Z., Chen W., Xie X., Zong J., Shan Y., Guo Y., Willinger M., Wu H., Li Q., Wang W., Gao P., Wu S., Zhang Y., Jiang Y., Yu D., Wang E., Bai X., Wang Z.-J., Ding F., Liu K. Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper // *Nature*. — 2019. — T. 570, № 7759. — C. 91—95.
115. Chen T.-A., Chuu C.-P., Tseng C.-C., Wen C.-K., Wong H.-S. P., Pan S., Li R., Chao T.-A., Chueh W.-C., Zhang Y., Fu Q., Yakobson B. I., Chang W.-H., Li L.-J. Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride monolayers on Cu (111) // *Nature*. — 2020. — T. 579, № 7798. — C. 219—223.
116. Geim A. K. Exploring Two-Dimensional Empty Space // *Nano Letters*. — 2021. — T. 21, № 15. — C. 6356—6358.
117. Hwang M. J., Stockfish T. P., Hagler A. T. Derivation of Class II Force Fields. 2. Derivation and Characterization of a Class II Force Field, CFF93, for the Alkyl Functional Group and Alkane Molecules // *Journal of the American Chemical Society*. — 1994. — T. 116, № 6. — C. 2515—2525.
118. Lu X.-J., Olson W. K. 3DNA: a versatile, integrated software system for the analysis, rebuilding, and visualization of three-dimensional nucleic-acid structures // *Nature Protocols*. — 2008. — T. 3, № 7. — C. 1213—1227.

119. Fletcher R. Function minimization by conjugate gradients // *The Computer Journal*. — 1964. — T. 7, № 2. — C. 149—154.
120. Hockney R. W., Eastwood J. W. *Computer simulation using particles*. — New York, London : Taylor & Francis, 1988. — C. 540.
121. Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D., Impey R. W., Klein M. L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // *Journal of Chemical Physics*. — 1983. — T. 79, № 2. — C. 926—935.
122. Case D. A., Aktulga H., Belfon K., Ben-Shalom I., Berryman J., Brozell S., Cerutti D., T.E. Cheatham I., Cisneros G., Cruzeiro V., Darden T., Duke R., Giambasu G., Gilson M., Gohlke H., Goetz A., Harris R., Izadi S., Izmailov S., Kollman P. *AmberTools22*. — 2022.
123. Calladine C. R., Drew H. R., Luisi B. F., Travers A. A. *Understanding DNA: The molecule and how it works*. — 3rd Edition. — Academic Press, 2004. — C. 352.
124. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics // *Journal of Molecular Graphics*. — 1996. — T. 14, № 1. — C. 33—38.
125. Li S., Olson W. K., Lu X.-J. Web 3DNA 2.0 for the analysis, visualization, and modeling of 3D nucleic acid structures // *Nucleic Acids Research*. — 2019. — T. 47, W1. — W26—W34.
126. Schlegel M. K., Peritz A. E., Kittigowittana K., Zhang L., Meggers E. Duplex Formation of the Simplified Nucleic Acid GNA // *ChemBioChem*. — 2007. — T. 8, № 8. — C. 927—932.
127. Tolstorukov M. Y., Jernigan R. L., Zhurkin V. B. Protein-DNA Hydrophobic Recognition in the Minor Groove is Facilitated by Sugar Switching // *Journal of Molecular Biology*. — 2004. — T. 337, № 1. — C. 65—76.
128. Vologodskii A., Frank-Kamenetskii M. D. Strong bending of the DNA double helix // *Nucleic Acids Research*. — 2013. — T. 41, № 14. — C. 6785—6792.
129. Vologodskii A., Frank-Kamenetskii M. D. DNA melting and energetics of the double helix // *Physics of Life Reviews*. — 2018. — T. 25. — C. 1—21.

130. Nauwelaerts K., Lescrinier E., Herdewijn P. Structure of the  $\alpha$ -Homo-DNA:RNA Duplex and the Function of Twist and Slide To Catalogue Nucleic Acid Duplexes // *Chemistry - A European Journal*. — 2007. — T. 13, № 1. — С. 90—98.
131. Rathinavelan T., Yathindra N. Molecular dynamics structures of peptide nucleic acid·DNA hybrid in the wild-type and mutated alleles of Ki-ras proto-oncogene // *FEBS Journal*. — 2005. — T. 272, № 16. — С. 4055—4070.
132. Strel'nikov I. A., Kovaleva N. A., Klinov A. P., Zubova E. A. C–B–A Test of DNA Force Fields // *ACS Omega*. — 2023. — T. 8, № 11. — С. 10253—10265.
133. Joung I. S., Cheatham T. E. Determination of Alkali and Halide Monovalent Ion Parameters for Use in Explicitly Solvated Biomolecular Simulations // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2008. — T. 112, № 30. — С. 9020—9041.
134. Jasiński M., Miskiewicz J., Feig M., Trylska J. Thermal Stability of Peptide Nucleic Acid Complexes // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2019. — T. 123, № 39. — С. 8168—8177.
135. Savin A. V., Kosevich Y. A. Thermal conductivity of molecular chains with asymmetric potentials of pair interactions // *Physical Review E*. — 2014. — T. 89, № 3. — С. 032102.
136. 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.
137. Савин А. В., Гендельман О. В. О конечной теплопроводности одномерной решетки ротаторов // *Физика твердого тела*. — 2001. — Т. 43, № 2. — С. 341—349.
138. Scott A. *Nonlinear Science: Emergence and Dynamics of Coherent Structures*. — 2nd Edition. — Oxford Texts in Applied, Engineering Mathematics, 2003. — С. 504.
139. Smirnov V., Manevitch L. Complex Envelope Variable Approximation in Nonlinear Dynamics // *Russian Journal of Nonlinear Dynamics*. — 2020. — T. 16, № 3. — С. 491—515.
140. Yu C., Shi L., Yao Z., Li D., Majumdar A. Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube // *Nano Letters*. — 2005. — T. 5, № 9. — С. 1842—1846.

141. Dhar A. Heat transport in low-dimensional systems // *Advances in Physics*. — 2008. — Т. 57, № 5. — С. 457—537.
142. Kovaleva M. A., Smirnov V. V., Manevitch L. I. The nonlinear model of the librational dynamics of the paraffin crystal // *Materials Physics and Mechanics*. — 2018. — Т. 35, № 1. — С. 80—86.
143. Gorbunov A. V., Putzeys T., Urbanavičiūtė I., Janssen R. A. J., Wübbenhorst M., Sijbesma R. P., Kemerink M. True ferroelectric switching in thin films of trialkylbenzene-1,3,5-tricarboxamide (BTA) // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2016. — Т. 18, № 34. — С. 23663—23672.
144. Takeno S., Peyrard M. Nonlinear modes in coupled rotator models // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. — 1996. — Т. 92, № 3/4. — С. 140—163.
145. Rappe A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., Goddard W. A., Skiff W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations // *Journal of the American Chemical Society*. — 1992. — Т. 114, № 25. — С. 10024—10035.
146. Savin A. V., Korznikova E. A., Dmitriev S. V. Twistons in graphene nanoribbons on a substrate // *Physical Review B*. — 2020. — Т. 102, № 24. — С. 1—10.
147. Савин А. В., Клинов А. П. Расслоение многослойных нанолент графена на плоских подложках // *Физика твердого тела*. — 2022. — Т. 64, № 10. — С. 1592—1599.
148. Loh H. A., Marchi C., Magagnin L., Sierros K. A. Graphene Flake Self-Assembly Enhancement via Stretchable Platforms and External Mechanical Stimuli // *ACS Omega*. — 2021. — Т. 6, № 45. — С. 30607—30617.