

ОТЗЫВ

официального оппонента Дмитриева Сергея Владимировича на диссертацию Клинова Артема Павловича «Моделирование одномерных наноструктур: ксенонуклеиновые кислоты и графеновые наноленты», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

В настоящее время активно развивается область создания новых нанообъектов. При этом возникает важная задача управления свойствами наноструктур путём изменения их размеров, формы или химического состава. Среди множества подходов к этой проблеме можно выделить следующие перспективные направления. Во-первых, это использование полимеров, чья последовательность мономеров может быть задана с большой точностью. К таким объектам относятся, в частности, олигомеры ДНК или РНК, а также их синтетические аналоги – ксенонуклеиновые кислоты (ксеноНК). Благодаря свойствам самосборки эти полимеры могут использоваться при создании таких наноструктур, как ДНК-оригами. Второе направление заключается в конструировании наноустройств на основе слоистых двумерных материалов, к которым относятся листы и наноленты графена и гексагонального нитрида бора (h-BN). Слоистые наноструктуры можно комбинировать друг с другом для получения наноматериалов с новыми характеристиками.

В дополнение к практической важности новые наноструктуры позволили поставить ряд вопросов, представляющих теоретический интерес. Например, при создании олигомеров ксеноНК для медицинских применений важно понимать, как химическая структура остова будет влиять на строение двойных спиралей. От структуры остова также зависит эффективность передачи тепловой и электрической энергии через дуплекс ксеноНК. Эти вопросы возникают при решении экспериментальных задач и на данный момент достаточно слабо изучены теоретически. Это же можно сказать о новых явлениях, которые возникают при взаимодействии двух слоистых наноматериалов. Таким образом, изучение этих вопросов в совокупности является целью диссертации, а также определяет актуальность и новизну работы.

Основным методом исследования в работе является проведение численных экспериментов методом молекулярной динамики в рамках как

полноатомных (ПА) силовых полей, так и крупнозернистых (КЗ) моделей, в число которых также входят механические модели с небольшим числом степеней свободы, приходящихся на один мономер (одна или две). Использование известных силовых полей (AMBER, CHARMM), стандартных пакетов молекулярной динамики (LAMMPS, OpenMM), а также достаточно большой статистический объём полученных данных обуславливает обоснованность и достоверность результатов работы.

Объём диссертации Клинова А. П. составляет 125 страниц, включает 53 рисунка и 5 таблиц. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, списка используемых сокращений и списка цитируемой литературы (148 наименований). В первой главе представлен обзор литературы, состоящий из двух разделов. В первом разделе приведены основные сведения о ксеноНК с модифицированным остовом: обсуждается логика создания новых остовов ксеноНК, анализируются доступные экспериментальные данные о зависимости хиральности пептидно-нуклеиновых кислот (ПНК) от параметров среды и присоединённых аминокислот. Второй раздел посвящён физическим свойствам нанолент графена и h-BN, отдельное внимание уделяется экспериментальным и теоретическим работам по скручиванию графеновых нанолент. В целом в обзоре достаточно полно отражено современное состояние исследуемых объектов, а также ясно обоснована постановка задач в следующих главах.

Объектом исследования в главах 2-4 являются двойные спирали ксеноНК. В главе 2 в рамках полноатомных силовых полей в вакууме и явном растворителе проведено моделирование дуплексов ксеноНК с углеводородным остовом, который имеет наиболее примитивное строение. Наиболее важный результат главы 2 состоит в том, что эти двойные спирали стабильны при комнатной температуре в органическом растворителе, а также находятся в конформации, отличной от канонической В-формы ДНК. Предложенные автором ксеноНК с новым остовом могут быть полезны при создании из них наноструктур в гидрофобном окружении.

Глава 3 посвящена дуплексам ксеноНК с пептидным остовом, к одному из концов которого присоединен D- или L-лизин. Была поставлена задача изучить влияние лизина на структуру дуплекса вблизи аминокислоты. Оказалось, что D-лизин в отличие от L-лизина вызывает незначительную дестабилизацию левозакрученной двойной спирали ПНК.

Этот результат соответствует экспериментальным данным, а полученные траектории указывают на возможный механизм изменения хиральности дуплекса ПНК. Отличие двух аминокислот состоит в различном геометрическом расположении групп (аминогруппы на конце пептидной цепи и группы в составе лизина) относительно концевой пары. В случае D-лизина наблюдаются частые сближения групп с последней парой оснований, что может служить причиной различия аминокислот. Подытоживая обсуждение главы 3, следует заметить, что авторы выбрали для моделирования чрезвычайно тонкий эффект, который плохо проявляется в расчётах.

В отличие от глав 2 и 3, в главе 4 дуплексы ксеноНК рассматриваются не в приближении полноатомных силовых полей, а с помощью более простых механических моделей с небольшим (одна или две) числом степеней свободы у мономера цепи. В большинстве моделей каждый мономер (пара оснований) может вращаться вокруг некоторой оси (модель ротаторов), а также сдвигаться вдоль оси. Всего рассматривается пять моделей, учитывающие различные аспекты взаимодействий в дуплексах ксеноНК (стекинговые взаимодействия, взаимодействия 1-3 соседей и водородные связи). Для каждого варианта рассчитывается зависимость коэффициента теплопроводности от температуры и параметров модели. Эта зависимость указывает на эффективность передачи энергии через цепочку, а также на факторы, которые её определяют. Например, известно, что в модели классических ротаторов теплопроводность убывает с ростом температуры из-за рассеяния фононов на ротобризерах. Авторы рассмотрели более общую модель двухбарьерных ротаторов, в которой при определённых значениях параметров возможен режим акустического вакуума, соответствующий отсутствию линейных фононов. В этом режиме убывание коэффициента теплопроводности происходит также с понижением температуры системы. Этот интересный и новый результат, связанный с ослаблением теплопроводности при понижении температуры, сохраняется и для модели, где учитывается продольная жесткость цепи (обеспеченная стекинговыми взаимодействиями). Логичным следующим этапом, выходящим за рамки диссертации, является поиск реальных наноструктур, в которых найденный эффект может быть обнаружен.

Главы 5-7 посвящены компьютерному моделированию графеновых нанолент на плоских кристаллических подложках. В качестве первого шага в главе 5 был построен КЗ потенциал взаимодействия наноленты графена с подложкой h-BN. Идея этого потенциала состоит в усреднении энергии взаимодействия, которая является периодической функцией в силу кристалличности подложки. После усреднения потенциал существенно сглаживается и зависит от небольшого числа таких параметров, как средняя энергия и расстояние адгезии. Этот потенциал далее используется при моделировании в главах 6 и 7.

В главе 6 приведено описание процессов изменения структуры наноленты графена на подложке h-BN в результате её скручивания вдоль длинной оси. Приведены условия, при которых многослойная нанолента может разделиться на слои, описаны сценарии скручивания, при которых в наноленте возникают скрученные участки (твистоны). Показано, что ширина твистонов увеличивается линейно с ростом числа слоёв наноленты. Автор не обсуждает детально практической важности полученных результатов. Она состоит в следующем. В первую очередь, твистоны, которые возникают из-за взаимодействия с подложкой, по-видимому, должны возникать в реальных системах, что обычно игнорируется в теоретических работах по скручиванию нанолент. При этом возникает естественный вопрос для будущего исследования о влиянии твистонов на тепло- и электропроводность наноленты графена.

В главе 7 рассматривается динамика свободной двухслойной наноленты графена на подложке h-BN. При повышении температуры связанное состояние наноленты становится менее стабильным и она может расслоиться. Скорость этого процесса зависит от температуры и геометрии наноленты. В частности, распад замедляется при увеличении размера наноленты, а в случае фиксированного числа атомов – при уменьшении соотношения сторон наноленты. Эти результаты имеют важное теоретическое значение для нового направления в физике слоистых наноматериалов, где рассматривается поведение набора разнообразных молекул или частиц на поверхности плоской подложки.

При чтении работы возникли следующие замечания:

- 1) В главе 4 при обсуждении коэффициента теплопроводности одномерных цепей всегда возникает вопрос о зависимости этой

физической величины от длины цепи. Если для одномерных цепочек ротаторов известно о сходимости этой величины при увеличении длины цепи, то её поведение в двухкомпонентных моделях может быть иным.

- 2) При моделировании взаимодействий графеновых нанолент использовались классические силовые поля, которые не допускают разрыва валентных связей. Между тем, в условиях сильных деформаций в процессе скручивания разрывы могут играть существенную роль.
- 3) В главе 4 не обсуждается связь полученных результатов для модели 3 с работами Daxing Xiong (10.1103/PhysRevE.85.020102, 10.1103/PhysRevE.90.022117, 10.1103/PhysRevE.95.062140) который работал с аналогичными моделями.
- 4) Общим недостатком главы 4 является преимущественное внимание к результатам численного расчёта, а объяснение проводится с помощью качественных рассуждений, которые ничем не подкреплены.
- 5) Рассмотренные автором наноструктуры следовало бы назвать протяженными, а не одномерными.

К мелким недостаткам можно отнести отсутствие шкалы значений на некоторых рисунках (с. 54), а также опечатки в индексах в формуле (например, с. 80).

Указанные замечания не меняют общего положительного впечатления о диссертационной работе Клинова А.П. Они не затрагивают основных результатов и выводов диссертации. Работа выполнена на достаточно высоком уровне и является законченной научно-исследовательской работой. По объектам и методам исследования данная диссертационная работа, несомненно, удовлетворяет критериям актуальности, новизны и практической значимости.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, а также в 7 трудах конференций.

Диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября

2013 г. № 842, предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям, а её автор, Клинов Артем Павлович, заслуживает присвоения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Заведующий лабораторией «Компьютерное моделирование в физике молекул и кристаллов» Института физики молекул и кристаллов – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской (ИФМК УФИЦ РАН)

Доктор физико-математических наук (1.3.8 – Физика конденсированного состояния), профессор



Дмитриев Сергей Владимирович

«30» сентября 2023 г.

Адрес: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

Тел.: +7 (347) 282-38-10, e-mail: dmitriev.sergey.v@gmail.com

Согласен на обработку персональных данных.

Подпись д. ф.-м. н. Дмитриева Сергея Владимировича заверяю

Ученый секретарь ИФМК УФИЦ РАН



А.А. Бунаков