

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южный федеральный университет»

На правах рукописи



РОШАЛЬ ДАРЬЯ СЕРГЕЕВНА

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И САМООРГАНИЗАЦИЯ НА
ПОВЕРХНОСТИ НЕПЛОСКИХ ДВУМЕРНЫХ МИКРО- И
НАНОБЪЕКТОВ**

01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная
физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону

2021

Работа выполнена на кафедре «Нанотехнология» физического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник **Рошаль Сергей Бернардович** (ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», физический факультет, кафедра «Нанотехнология», профессор)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук **Нечаев Сергей Константинович** (ФГБУН Физический институт имени Н. П. Лебедева РАН, отдел теоретической физики им. И.Е.Тамма, лаборатория математической физики, ведущий научный сотрудник)

доктор физико-математических наук **Дмитриенко Владимир Евгеньевич** (Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, отдел теоретических исследований, главный научный сотрудник)

Защита диссертации состоится 6 октября 2021 года в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета ЮФУ01.01 по физико-математическим наукам (специальность 01.04.15) при Южном федеральном университете по адресу: 344090, Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова 178/24, МИИ ИМ, конференц-зал на 5-ом этаже.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке им. Ю. А. Жданова ЮФУ, по адресу Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21 Ж и на сайте ЮФУ: <https://hub.lib.sfedu.ru/diss/show/1287984/>

Автореферат разослан

«_____» _____ 2021 года

Отзыв на автореферат (в нем укажите дату, а также полностью свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ01.01 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, 178/24, МИИ ИМ, а также в формате .pdf – на e-mail: podkovyrina@sfedu.ru

Учёный секретарь
диссертационного совета



Ю.С. Подковырина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Многие физические и биологические объекты состоят из структурных единиц, образующих искривленные двумерные структуры с локальным гексагональным порядком. Похожие структурные организации были обнаружены в пыльцевых зернах [1], глазах насекомых [2], в кремниевых скелетах одноклеточных [3], в вирусных капсидах [4], в коллоидных системах [5,6], в сферических эпителиальных монослоях яиц асцидий [7], в мультиэлектронных пузырьках в жидком гелии [8], а также в фуллеренах и разнообразных нанотрубках [9]. Во всех этих объектах возникают кристаллографические особенности, отсутствующие в плоских и объемных кристаллах. Во всех вышеперечисленных системах все структурные элементы примерно одного размера, плотно упакованы относительно друг друга, образуя локально периодический порядок со сферической топологией. Проблема упаковки структурных единиц одного размера на сфере, именуемая проблемой Томсона, включена в список важнейших нерешенных математических проблем 21 века [10]. Несмотря на то, что каждый из этих объектов обладает разными размерами и различными способами саморганизации, всех их объединяет огромное количество возможных применений и тесная связь этих применений с их структурой и так называемой дефектностью.

Одна из наиболее общих проблем, рассмотренных в диссертации, состоит в том, как плоский гексагональный порядок подстраивается под сферическую топологию, а объектами исследования являются сферические коллоидные кристаллы и сферические эпителиальные монослои. Кривизна в таких системах порождает изменение расстояний между структурными единицами, что в случае покрытия всей сферы обязательно приводит к появлению топологических дефектов – дисклинаций – структурных элементов, имеющих отличное от 6 число соседей. Несмотря на то, что был

проведен ряд структурных исследований сферических коллоидных кристаллов, динамика таких систем, релаксационные процессы и взаимодействие между топологическими дефектами остаются слабо изученными. В сферических эпителиальных монослоях до настоящего времени проводились лишь статистические исследования доли клеток, имеющих 5, 6, 7, 8 и т.д. соседей и не исследовалось, в какие сложные протяженные топологические дефекты объединяются дисклинации. Анализ сложных топологических дефектов, таких как рубцы, складки и дислокации, широко наблюдаемых и исследуемых в коллоидных кристаллах, до сих пор не был проведен в эпителиальных монослоях.

В отличие от сферы любой плоский периодический порядок может быть бездефектно реализован на трубчатой поверхности. Вторая общая проблема, поднимаемая в диссертации – как и почему взаимное влияние двух слоев такого порядка в двухслойных трубчатых системах может приводить к появлению соразмерности между ними. Модулированные и соразмерные системы довольно распространены в физике конденсированного состояния [11]. Например, такие кристаллические структуры могут быть сформированы из-за появления подрешеток или волн плотности заряда, при периодическом искажении одной начальной решетки, в магнитных системах. Соразмерность также возможна в белковых наноборках, в частности, она может наблюдаться между стенками многослойных сферических вирусных капсидов [12] и между другими вирусными и бактериальными органеллами [13]. Ранее было установлено, что наблюдается соразмерность между белковыми трубками хвостового механизма бактериофага T4 в его растянутом состоянии [13], однако о соразмерности в сжатом состоянии и о её роли в функционировании механизма до наших публикаций известно не было. Кроме того не хватало четкого понимания механизмов функционирования сократительно-выделительных наномашин, которые используются фагами и некоторыми видами бактерий, чтобы проткнуть липидную мембрану бактерий-жертв. Исследование устройства и принципов

функционирования бактериофагов важно, так как они могут быть использованы для антибактериальной терапии, особенно в случае развития у вредоносных бактерий резистентности по отношению к традиционным антибиотикам.

Ещё одним примером материала, где соразмерность может сильно влиять на свойства объекта, является система из нанотрубки и её покрытия органическими молекулами [14]. Многие возможные практические применения одностенных УНТ требуют использования нанотрубок с определенными физическими свойствами и, как следствие, строго определенным их диаметром и структурой углеродных стенок. В настоящее время все подобные применения затруднены крайней сложностью и трудоемкостью синтеза ОУНТ с контролируемой структурой стенок. Поэтому в течение последних лет активно разрабатываются различные технологии сортировки нанотрубок. Наиболее успешные методы сортировки основаны на способности определенных биомолекул и полимеров могут демонстрировать глубокое сродство к нанотрубке с какой-то определенной хиральностью и закрученностью [13]. Этот эффект потенциально важен для высокоэффективной сортировки ОУНТ, и в настоящее время ведется масштабный анализ и поиск молекул, которые осаждаются на строго определенных нанотрубках. Однако роль соразмерности в процессе осаждения не рассматривалась.

Таким образом, несмотря на огромное количество экспериментальных данных физические механизмы формирования таких комплексных систем как шприцеобразные наномшины, ОУНТ с покрытием из органических молекул, коллоидные кристаллы, эпителиальные монослои остаются все еще неясными. Поэтому развиваемая в данной диссертации теория самоорганизации неплоских двумерных микро- и нанобъектов, является актуальной.

Цель работы: изучение и моделирование релаксационных процессов и явлений самоорганизации на поверхности неплоских двумерных микро- и нанобъектов.

Для реализации поставленной цели решались следующие основные **задачи**:

1. Моделирование самосборки сферических коллоидных кристаллов и релаксационных процессов в них;
2. Изучение механизмов образования топологических дефектов в сферических коллоидных кристаллах, сферических эпителиальных монослоях и модельных структурах, возникающих при поиске решений проблемы Томсона;
3. Изучение реакций между топологическими дефектами в кристаллах со сферической топологией;
4. Исследование строения и принципов работы шприцеобразной наномашинки в хвосте бактериофага T4 и пиоцина R2;
5. Изучение влияния соразмерности на успешное формирование покрытия нанотрубки органическими молекулами;
6. Исследование и моделирование структуры сферических эпителиальных непролиферативных монослоев яиц морских микроорганизмов (*Ciona intestinalis*, *Molgula citrina*, *Ascidella aspersa*, *Styela clava*, *Styela plicata*, *Ascidia mentula* and *Molgula* sp.).

Научная новизна. В ходе выполнения работы **впервые**:

- предложен метод поиска новых решений проблемы Томсона, основанный на использовании правильных и слабо деформированных разверток икосаэдра;
- показано, что рубцы (дисклинации) могут поглощать и испускать дислокации в сферическом порядке без сохранения дислокационного заряда (вектора Бюргерса);
- рассмотрены различные пути релаксации позиции внедрения в сферических коллоидных кристаллах и проведена оценка их вероятности;

- предложен метод управления дефектностью в сферических коллоидных кристаллах, что вероятно, позволит получать наноконтейнеры и микроконтейнеры с более селективной проницаемостью;

- обнаружена соразмерность между внутренней и внешней трубками шприцеобразного механизма бактериофага Т4 в сжатом состоянии. Переход системы в соразмерное состояние повышает эффективность работы наномашин, так как полученный выигрыш в свободной энергии увеличивает крутящий момент внутренней трубки, пробивающей клеточную мембрану;

- показано, что успешное формирование покрытия нанотрубки органическими молекулами зависит от способности молекул оборачивать нанотрубку соразмерным образом, что уменьшает свободную энергию и делает покрытие более стабильным;

- исследованы сложные топологические дефекты в эпителиальных монослоях. Показано наличие протяженных топологических дефектов, как линейных (рубцы, складки), так и протяженных, в том числе областей с квадратным порядком;

- объяснена большая топологическая дефектность эпителиальных монослоев по сравнению с коллоидными кристаллами и решениями проблемы Томсона для того же числа частиц.

Практическая значимость. Построенные модели систем плотноупакованных частиц на неплоских поверхностях хорошо подходят для анализа результатов экспериментов по выращиванию эпителиальных монослоев и коллоидных кристаллов. Найденные структурные закономерности выявляют роль соразмерности в таких многослойных системах как хвостовой шприцеобразный механизм бактериофагов и нанотрубки с покрытием из органических молекул.

Предложенная теория позволяет моделировать образование топологических дефектов в сферических коллоидных кристаллах и эпителиальных монослоях. Метод совершенствования порядка в

сферических коллоидных кристаллах, вероятно, позволит получать наноконтейнеры с более селективной проницаемостью. Предложенные методы моделирования коллоидных кристаллов и исследования дефектов в них могут быть использованы для расчетов различных физических и биологических характеристик других объектов со сферической топологией. Рубцы, складки и другие сложные дефекты, впервые обнаруженные нами на микрофотографиях яиц асцидий, могут играть существенную роль в постоянном обновлении и реорганизации эпителия, который формирует или выстилает многие ткани и органы многоклеточных организмов. Они также могут быть предвестниками процессов апоптоза, некроза или деления клеток.

Результаты, полученные в рамках модели соразмерных трубчатых систем, могут быть применены для исследования и лучшего понимания принципов работы других, пока ещё слабо изученных шприцеобразных наномашин и для поиска органических молекул, пригодных для сортировки нанотрубок.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Показано, что протяженные топологические дефекты на сфере являются стоками и источниками дислокаций.
2. Показано, что последовательное внедрение частиц в позиции с минимальной потенциальной энергией сферического кристалла с числом частиц меньше или порядка 300 приводит к упорядочению кристалла и к упрощению протяженных топологических дефектов вплоть до образования 12 точечных дисклинаций.
3. Обнаружена соразмерность между внутренней и внешней трубкой шприцеобразного механизма бактериофага T4 в растянутом состоянии, что приводит к увеличению эффективности работы наномашин: полученный выигрыш в свободной энергии увеличивает крутящий момент внутренней трубки, пробивающей клеточную мембрану.
4. Формирование покрытия углеродной нанотрубки органическими молекулами зависит от способности молекул оборачивать нанотрубку

соразмерным образом, что уменьшает свободную энергию получаемой двухслойной системы и делает покрытие более стабильным.

5. Увеличенная дефектность эпителиальных монослоев на сферической поверхности по сравнению с решениями проблемами Томсона и похожими структурами в сферических коллоидных кристаллах связана с разбросом размеров клеток.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием классических, многократно апробированных методов и подходов физики конденсированного состояния в ходе теоретического исследования систем, самоорганизующихся на поверхности неплоских двумерных микро- и нанобъектов. Теоретические предсказания разработанных в диссертации моделей подтверждаются экспериментальными данными, в том числе полученными нашими французскими коллегами – исследовательской группой университета Монпелье (франц. Université de Montpellier) под руководством проф. Стефана Багдигиана (франц. Stephen Baghdiguián), и опубликованными в ведущих международных журналах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях [A9-A22]: XXIV, XXVII Международном молодежном научном форуме "ЛОМОНОСОВ" (г. Москва 2017, 2020); XI, XII, XIV, XVI Ежегодных конференциях студентов и аспирантов Южного научного центра РАН (г. Ростов-на-Дону, 2015, 2016, 2018, 2020); VI съезде биофизиков России (г. Сочи, 2019); XVI международной конференции "Алгебра, теория чисел и дискретная геометрия - современные проблемы, приложения и проблемы истории" (Тула, 2019); Caucasian Mathematics Conference CMC III (Ростов-на-Дону, 2019); International Conference "Modern methods, problems and applications of operator theory and harmonic analysis OTHA-2019" (Ростов-на-Дону, 2019); I, LII Школе ФГБУ «ПНЦФ» по физике конденсированного состояния (г. Санкт-Петербург, 2016, 2018); Научно-практической конференции с международным участием "Генетика - фундаментальная основа инноваций в

медицине и селекции" (Ростов-на-Дону, 2017); XV Молодежной научной Курчатовской школы (Москва, 2017); VI International school for young reseachers "Smart nanomaterials and X-ray and electron spectroscopy using free electron lasers" (г. Ростов-на-Дону, 2017); VII,VIII Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (г. Туапсе, 2017, 2018); Первом Российском Кристаллографическом Конгрессе (г. Москва, 2016); VI Российско-Армянском совещании по математическому анализу, математической физике и аналитической механике (г. Ростов-на-Дону, 2016); Международном симпозиуме "Физика низкоразмерных систем" (Туапсе, 2016); International conference "Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2015: Modeling, Synthesis and Diagnostics" (Ростов-на-Дону, 2015); IV China-Russia Conference on Numerical Algebra with Applications (Ростов-на-Дону, 2015); XXIII Международной конференции "Релаксационные явления в твердых телах" (Воронеж, 2015);

Публикации. Основные результаты диссертации отражены в 22 работах, из них 8 опубликованы в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, 7 из них в международных журналах, 1 в российском рецензируемом журнале и 14 в тезисах докладов, опубликованных в сборниках трудов всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора. Определение темы, планирование работы, постановка задач, формулировка моделей и обсуждение полученных результатов проводились совместно с научным руководителем, профессором кафедры нанотехнологии Рошалем С.Б. Автор лично составила программы для расчетов, выполнила все вычисления, а также сформулировала основные результаты, выводы и научные положения, выносимые на защиту. Соавторами научных публикаций являются С.Б. Рошаль, О.В. Коневцова, А.Э. Мясникова, К.Ю. Петров, В. П. Дмитриев, С. Багдигян, К. Аззаг, Е. Ле Гофф.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка литературы, изложенных на 142 страницах. Диссертация содержит 31 рисунок, 5 таблиц, библиографию из 158 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость основных результатов и выводов, представлены основные научные положения, выносимые на защиту, апробация работы и личный вклад автора.

В **первой главе** диссертации приведен литературный обзор по особенностям структуры, симметрии сферических упаковок и их приложения к структурам вирусных капсидов, коллоидных кристаллов, сферических эпителиальных монослоев. В частности, подробно рассмотрены проблемы плотнейших упаковок на сфере, особенности образования и релаксации топологических дефектов на поверхности сферических коллоидных кристаллов, и особенности топологии сферических эпителиальных монослоев. Также уделено внимание особенностям структуры и динамики двустенных трубчатых структур.

Во **второй главе** построена модель самосборки сферических коллоидных кристаллов (СКК). СКК – это система плотноупакованных частиц, удерживающихся вследствие сил поверхностного натяжения, на границе раздела двух жидкостей [5]. Так как частицы могут также отталкиваться друг от друга за счет касания, а также за счет Кулоновского взаимодействия (если они заряжены), то очень часто для описания взаимодействия между частицами в подобных системах используют отталкивающий потенциал вида:

$$U = \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}^\alpha}, \quad (1)$$

где N – это общее число частиц. В этом случае самосборка двумерной структуры на искривленной поверхности описывается минимизацией

энергии (1) по координатам частиц при условии, что частицы удерживаются на поверхности сферы во время минимизации.

СКК, соответствующие минимуму энергии (1) также могут соответствовать решениям проблемы Томсона. В работе [A6] анализировались сферические структуры с количеством частиц из интервала $600 < N < 1000$ (см. рис.1). В результате были получены 40 сферических кристаллов, обладающих энергиями, меньшими, чем известные ранее структуры с тем же самым количеством частиц N . Возможно, что полученные структуры являются решениями проблемы Томпсона.

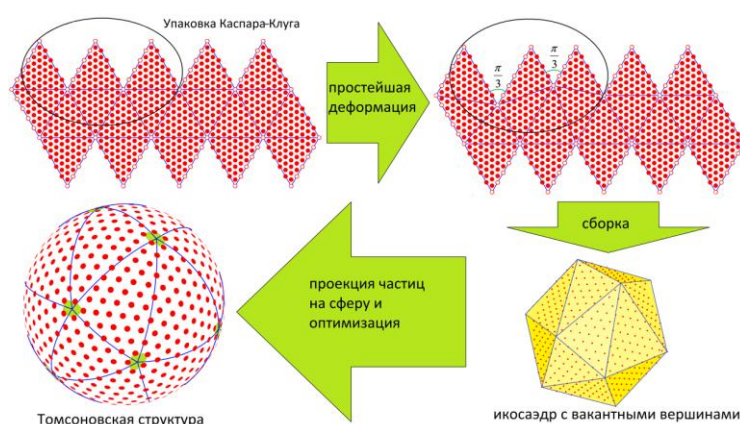


Рисунок 1 – Метод получения новых Томсоновских структур

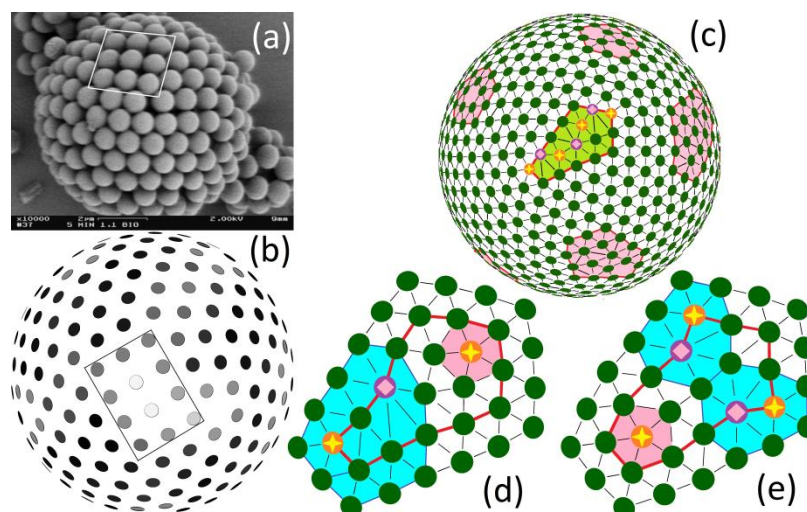


Рисунок 2 - Дефекты в сферических коллоидных кристаллах. **(a-b)** Область квадратного порядка на поверхности экспериментального [5] и смоделированного [A8] СКК. **(c)** ПТД или рубцы на поверхности СКК. **(d-e)** Два возможных пути индуцированного распада ПТД, расположенного первоначально внутри красного контура в центре **(c)**

Топологические дефекты влияют на плотность упаковки, от чего зависит, в том числе проницаемость коллоидосомы - наноконтейнера (рис. 2(a)), получаемого из СКК, что важно для его дальнейшего возможного применения для адресной доставки лекарств. В работе [A8], заменяя (1) потенциалом Леннарда-Джонса, были численно и аналитически показаны условия формирования области квадратного порядка на поверхности СКК. Если частиц на поверхности сферы недостаточно, то в результате взаимодействия двух дисклинаций могут образовываться области квадратного порядка, наблюдаемые на эксперименте (рис. 2(a)). Этот дефект сильно влияет на проницаемость коллоидосомы, что важно для применений.

В модельных СКК с числом частиц N от 400 до 2000 ($N > 2000$ не рассматривались) всегда наблюдается односвязный гексагональный порядок с 12 протяженными топологическими дефектами (ПТД), расположенными примерно в вершинах икосаэдра (рис. 2(c)). Рассмотрим подробнее ПТД в центре рис. 2(c). После операции триангуляции, очевидно, что он является рубцом – цепочкой пяти и семиугольных дисклинаций. Перестроим порядок внутри ПТД с помощью виртуального оптического пинцета. Первым способом перестроения (рис. 2(d)) мы получили, что от дисклинации отделилась дислокация с вектором Бюргерса, модуль которого равен 2. Вторым способом (рис. 2(f)) мы получили, что отделились две дислокации. Модуль их общего вектора Бюргерса равен $\sqrt{3}$. В результате рассмотрения реакций между ПТД и дислокациями, мы получили, что ПТД может поглощать и испускать дислокации без сохранения их дислокационного заряда. Таким образом, дислокационный заряд, в отличие от топологического заряда, не сохраняется (см. работу [A7]).

Рассмотрим динамику и релаксацию других дефектов гексагонального порядка – позиций внедрения в рамках молекулярно-динамического подхода, предложенного в [A5]. Как и в случае других систем микронного размера, движущихся в вязкой среде (липидные мембраны, везикулы разных видов) динамика коллоидных частиц является передемпированной. Поэтому для

частиц, образующих СКК, нужно численно решить следующую упрощенную систему уравнений движения:

$$\eta \left. \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} \right|_{\parallel} = \left(\mathbf{F}_i(t) - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \right)_{\parallel}, \quad (2)$$

где $i=1,2...N$, $\mathbf{r}_i$ – радиус-вектор i -ой частицы, коэффициент η отвечает за вязкость и $\mathbf{F}_i(t)$ – случайная по времени сила, описывающая Броуновское движение частиц. Так как частицы удерживаются на сферической поверхности во время минимизации, то только параллельная проекция уравнения (2) учитывается во время движения.

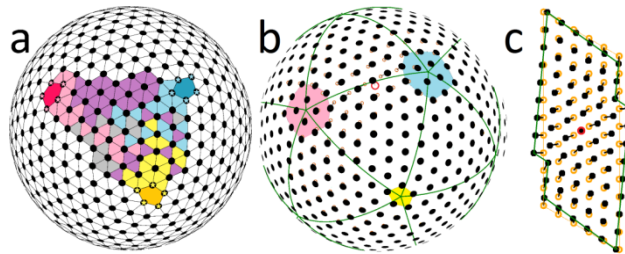


Рисунок 3 - Релаксация позиции внедрения в СКК. **(а)** Различные цвета треугольников триангуляции модельного СКК соответствуют качественно различным путям релаксации системы при внедрении частицы в центр данного треугольника. **(b,c)** Релаксация позиции внедрения (показанной красной окружностью) в сферическом и плоском кристалле. Начальные координаты остальных частиц показаны оранжевыми окружностями

В диссертации и работе [A5] показано, что наиболее распространённым способом релаксации позиции внедрения в СКК является поглощение добавленной плотности одним из ПТД. Так релаксируют структуры, в которых позиция добавлена в области жёлтых, розовых и голубых треугольников на рис. 3(а). Добавленная плотность уходит в ПТД, окрашенный чуть более тёмным цветом, чем треугольник, в который добавляют частицу. В ходе данного типа релаксации сохраняется форма всех ПТД, кроме одного, и все расстояния между дефектами. Два других способа релаксации позиции внедрения менее вероятны. Один из них заключается в том, что добавленная плотность поглощается сразу двумя ПТД и меняется глобальная организация гексагонального порядка. Таким способом

релаксируют структуры с позицией, добавленной в область фиолетовых треугольников на рис. 3(а). В этом случае расстояния между дефектами и их форма не сохраняются (см. рис. 3(б)). Последний путь релаксации, “замораживание” дислокации (серые треугольники), имеет место только при низких температурах.

Также в диссертации проведены аналогии между способами релаксации позиции внедрения на сфере и на плоскости. Например, релаксации позиции внедрения в сферическом кристалле (рис. 3(б)) соответствует случай релаксации позиции внедрения во фрагменте гексагональной решётки (рис. 3(с)). В плоском случае добавленная плотность выходит на две границы кристалла, образуя ступеньку на каждой из них, а в случае сферического кристалла релаксацией затронуты два ПТД.

Для нанокристаллов с $N \leq 300$ внедрение частицы в место на поверхности кристалла с наименьшим потенциалом (1) чаще всего приводит к поглощению добавленной плотностью одним из ПТД (левая часть рис. 4). Также часто добавление частицы в точку с наименьшим потенциалом приводит к изменению глобальной организации гексагонального порядка, сопровождающееся изменением расстояний между ПТД, а также иногда к развязыванию дислокаций в структуре СКК. Основываясь на том, что большинство способов релаксации позиции внедрения в СКК с $N \leq 300$ приводят к уменьшению числа 7-угольных дисклинаций на поверхности СКК, нами был предложен физический механизм уменьшения степени дефектности двумерных СКК. Совершенствование структуры осуществляется за счет последовательных циклов имплантации частиц и последующей релаксации кристалла. Механизм потенциально пригоден для получения коллоидосом с близкими размерами пор, что может улучшить селективность проницаемости наноконтейнеров данного типа. Развитый подход также позволяет моделировать конические и трубчатые двумерные нанокристаллы с минимальным количеством топологических дефектов, в том числе различные возможные полиморфные формы капсида ВИЧ [A4].

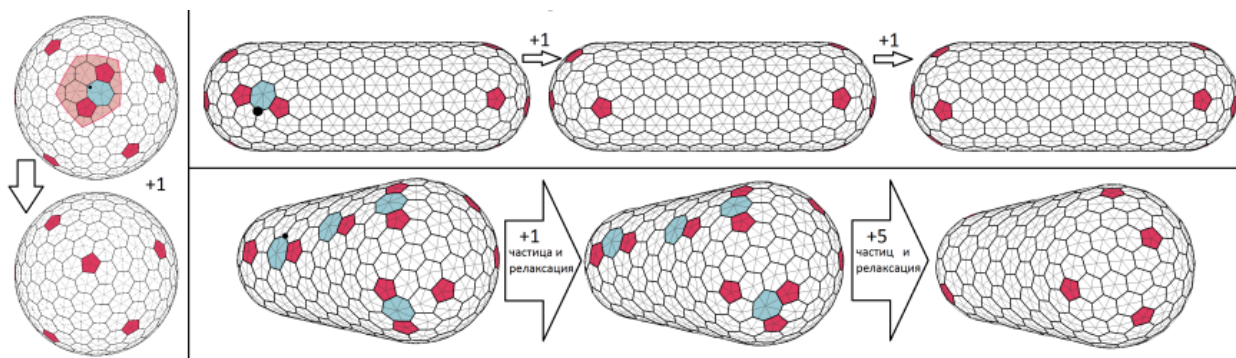


Рисунок 4 - Улучшение порядка на поверхностях со сферической топологией за счет последовательных циклов внедрения частиц и релаксации. Первая структура в каждой цепочке является результатом минимизации энергии (1) N частиц. Для избавления от 7-угольных дисклинаций последовательно добавляются частицы в места с наименьшим потенциалом (1)

В третьей главе рассмотрены особенности строения трубчатых соразмерных объектов. В первой части главы рассматривается строение шприцеобразного механизма в хвосте бактериофага Т4 и пиоцина R2 [A3].

На примере устройства бактериофага Т4 нами предложена модель рациональной соразмерности между внутренней периодической трубкой и конечным фрагментом внешней. Показано, что если период внутренней трубки вдоль общей оси больше, чем период внешней, то, наиболее энергетически выгодная (рационально соразмерная) ситуация реализуется, тогда, когда длина внешнего трубчатого фрагмента оказывается равной полуцелому количеству периодов внутренней трубки. Нами показано, что именно такое соотношение (с коэффициентом 9.5) существует между длиной сжатого чехла и периодом шпаги хвоста бактериофага Т4. Более того, закручивание чехла при его сжатии также удовлетворяет установленному нами очень простому соотношению соразмерности: оказывается, что белковые спирали, образующие структуру сжатого внешнего чехла, примерно располагаются вдоль диагоналей элементарных ячеек внутренней трубки. Такая же соразмерность также была обнаружена нами в пиоцине R2 (бактериоцине *Pseudomonas aeruginosa*). Вероятно, подобная соразмерность (и соответствующее ей взаимодействие между трубками) позволяет

увеличить крутящий момент, возникающий при сокращении чехла. Возможно, установленные соотношения могут иметь место и в других еще достаточно не исследованных биологических трубчатых двустенных структурах, например, в системе секреции VI типа.

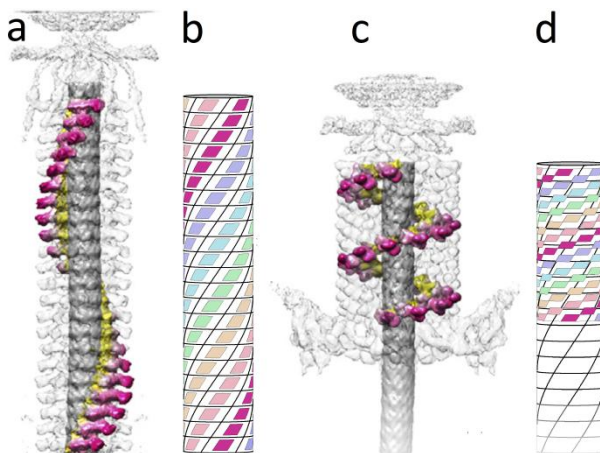


Рисунок 5 - Расширенное (**a, b**) и сжатое (**c, d**) состояния хвоста

бактериофага Т4. (**a, c**) модифицированы из [13,15]. (**b, d**) Элементарные ячейки внутренней трубы показаны цилиндрическими параллелограммами, ограниченными сплошными черными линиями. Белковые спирали оболочки представлены небольшими параллелограммами, центры которых совпадают с положениями белков. В растянутом состоянии (**a, b**) внутренняя и внешняя трубки соразмерны: центры малых и больших параллелограммов совпадают.

В сжатом состоянии (**d**) белковые спирали оболочки расположены по диагоналям элементарных ячеек внутренней трубки, а длина сжатой оболочки точно равна высоте 9,5 ячеек, нанесенных на внутреннюю трубку

Вторая часть третьей главы посвящена исследованию соразмерности между нанотрубкой и покрывающими её органическими молекулами [A1]. Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) можно сортировать по их структурным параметрам с использованием органических молекул и полимеров: некоторые из них, демонстрируя глубокое сродство только к определенным нанотрубкам, образуют на них плотные покрытия. Анализируя известные примеры молекул флавиновой группы и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, мы впервые показываем, что успешное формирование рассматриваемых покрытий зависит от способности молекул соразмерно оборачиваться вокруг ОУНТ.

Для описания покрытия нанотрубки молекулами 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты запишем свободную энергию системы как сумму энергии взаимодействий отдельных молекул между собой и энергии взаимодействия молекул с атомами нанотрубки:

$$E = \varepsilon_1 \sum_{i>j}^{N_m} \left[\left(\frac{\sigma}{|r_i - r_j|} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{|r_i - r_j|} \right)^6 \right] + \varepsilon_2 \sum_j^{N_a} \sum_i^{N_m} \left[\left(\frac{\rho}{|r_i - R_j|} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho}{|r_i - R_j|} \right)^6 \right], \quad (3)$$

где r_i и R_j – координаты эффективных центров молекул и атомов нанотрубки соответственно; σ и ρ – расстояния, соответствующие минимумам энергий парного взаимодействия между молекулами и взаимодействия между молекулой и атомом углерода, ε_1 и ε_2 – глубины потенциальных ям, соответствующих первому и второму слагаемым (3), N_a и N_m – количество атомов нанотрубки и органических молекул. Соразмерность обеспечивает уменьшение свободной энергии образующейся двухслойной системы и делает покрытие намного более стабильным (рис. 6(а-с)).

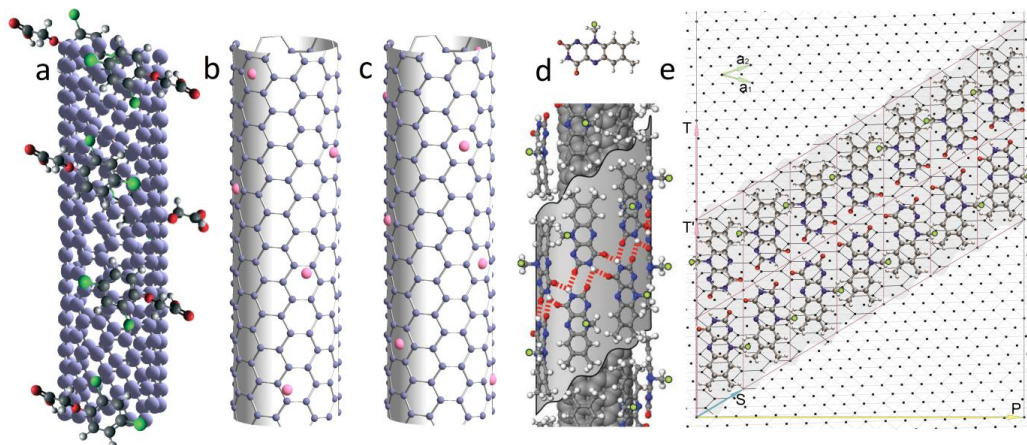


Рисунок 6 - Соразмерность ОУНТ (6,5) и ее покрытия **(а-с)** органическими молекулами 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты или **(d-e)** молекулами флавиновой группы FC-12. **(a,d)** модифицировано из [14,16]. **(b,c)** Модельные структуры, полученные путем минимизации свободной энергии (3). В **(с)** в отличие от **(b)** энергия (3) соответствует глобальному минимуму и возникает геометрически идеальное покрытие ОУНТ (6,5) мультиплицированным гексагональным порядком. **(е)** Предлагаемая развертка покрытия **(d)**

Для наиболее хорошо исследованного [14] покрытия нанотрубок молекулами флавиновой группы гипотеза о соразмерности позволила нам

выявить строгие правила отбора нанотрубок. Они связывают между собой вектор хиральности нанотрубки и геометрические характеристики осаждающихся молекул. Предложенная теория однозначно объясняет известные экспериментальные результаты по формированию спиральных структур из молекул флавиновой группы вокруг ОУНТ и предсказывает другие органические молекулы и полимеры, пригодные для эффективной сортировки углеродных нанотрубок.

В четвертой главе диссертации рассмотрена структура и дефектность сферических эпителиальных монослоев (СфЭМ) различных видов асцидий [A2]. Проведенное исследование 140 СфЭМ 8 видов асцидий показало, что складки, рубцы и ранее неизвестные нелинейные дефекты появляются в СфЭМ, даже когда общее количество клеток, образующих фолликулярную систему, значительно меньше порогового (для ранее известных сферических структур) значения ~ 400 . Чтобы объяснить это и другие топологические различия между СфЭМ и СКК, была предложена новая модель самосборки сферической 2D упаковки, которая учитывает как различные эффективные радиусы взаимодействующих частиц, так и их жесткость. В данной модели самосборка локально гексагонального сферического порядка осуществляется из немного разных структурных единиц - частиц с размерами, которые подчиняются распределению Гаусса. Они удерживаются на сферической поверхности и взаимодействуют друг с другом со следующей эффективной энергией взаимодействия:

$$U = \sum_{i>j}^N \left[\left(\frac{s_i + s_j}{r_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (4)$$

где N – число частиц, s_i - эффективный радиус i -ой частицы, r_{ij} - расстояние между i -ой и j -ой частицами. Для получения моделей упаковок монослоев энергия (4) минимизируется по координатам частиц при условии, что частицы удерживаются на сфере. С помощью предложенной модели было впервые объяснено и проанализировано появление в клеточных монослоях различных протяженных топологических дефектов. Была проведена

классификация топологических дефектов и сравнительный анализ степени топологической дефектности Q_- всех 140 СфЭМ (рис. 7). Поскольку полный заряд всех дефектов (как положительных, так и отрицательных) всегда сохраняется, мы определяем Q_- как общий отрицательный заряд всех топологических дефектов $Q_- = \sum_{i \geq 7} (N_i \cdot (i - 6))$, где N_i - это число клеток имеющих i соседей, $(i-6)$ - топологический заряд каждой клетки.

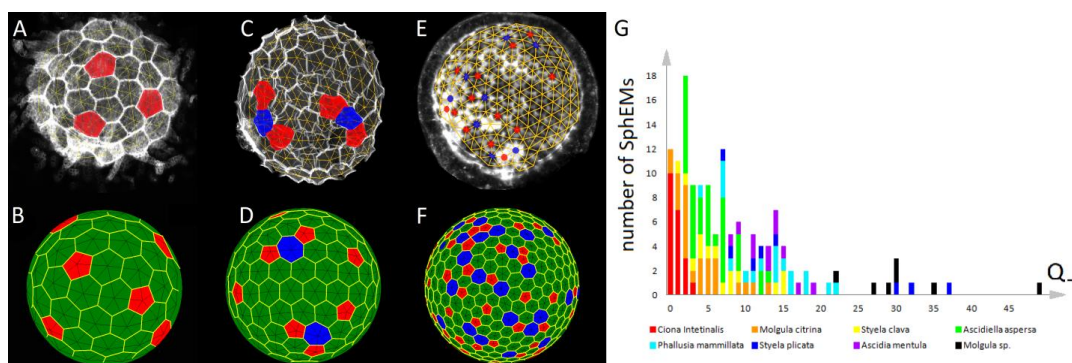


Рисунок 7 - Сравнительный анализ топологической дефектности СфЭМ различных видов асцидий. **(a)** Бездефектный порядок в *Ciona intestinalis*. **(c)** Простейшие ПТД в *Ascidiella aspersa*. **(e)** Сильные нарушения гексагонального порядка в *Styela plicata*. **(b, d, f)** Модельные структуры с дефектами, похожими на те, которые наблюдаются в СфЭМ, показанных на верхних панелях. Клетки и ячейки Вороного с 5 и 7 соседями отмечены красным и синим цветом. **(g)** Количество образцов с определенной топологической дефектностью Q_- в зависимости от значения Q_- для восьми видов асцидий. Высота цветных прямоугольников показывает количество монослоев данного вида, которые имеют данную дефектность

Основные результаты и выводы диссертации сводятся к следующему:

1. Построены модели сферических упаковок, наблюдающихся в сферических коллоидных кристаллах и других сферических 2D абиотических и биологических структурах. Предложены потенциальные решения проблемы Томсона. Показано, что протяженные топологические дефекты на сфере являются стоками и источниками дислокаций.
2. Предложен молекулярно-динамический подход, позволяющий моделировать наиболее топологически правильные (имеющие минимально возможное количество индуцированных кривизной дислинаций) трубчатые и

конические двумерные нанокристаллы, включая различные возможные полиморфные формы грушеобразного вирусного капсида ВИЧ.

3. Построена простая модель, объясняющая принципы устройства и особенности работы белковых шприцеобразных наномашин, выявлена роль соразмерности между белковыми трубками хвостового механизма бактериофага Т4 и пиоцина R2. Показано, что при срабатывании наномашин перестройка структуры чехла, приводящая к его сжатию и скручиванию, происходит таким образом, что сжатая оболочка вновь становится соразмерной с внутренней трубкой. Появление соразмерности между сжатой оболочкой и внутренней трубкой уменьшает общую свободную энергию системы. Данный факт улучшает эффективность работы наномашин, так как полученный энергетический выигрыш увеличивает крутящий момент внутренней трубки, пробивающей клеточную мембрану.

4. Выявлена физическая основа сортировки одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) по структурным параметрам с использованием органических молекул и полимеров. Анализируя хорошо известные примеры молекул флавиновой группы и молекул 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты, мы впервые показали, что успешное формирование рассматриваемых покрытий зависит от способности молекул оборачивать ОУНТ соразмерным образом. Соразмерность обеспечивает уменьшение свободной энергии получаемой двухслойной системы и делает покрытие намного более стабильным. Одновременно наличие соразмерности накладывает на хиральный вектор ОУНТ существенные ограничения, связанные с геометрическими характеристиками осаждающихся молекул, что и приводит к выявленным правилам отбора.

5. Впервые показано, что фолликулярный сферический эпителий асцидий характеризуется гексагональным порядком со специфическими удлиненными дефектами - рубцами и складками, в которых чередуются клетки с пятью и семью соседями. Рассматриваемые дефекты появляются в эпителии даже тогда, когда количество клеток в нем значительно меньше

порогового значения, ранее полученного для других сферических упаковок. Мы объяснили этот результат разбросом в размерах клеток и проверили нашу гипотезу, рассматривая самосборку частиц разных случайных размеров на сферической поверхности.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и/или Web of Science

A1. Konevtsova O. V. Carbon nanotube sorting due to commensurate molecular wrapping / O. V. Konevtsova, **D. S. Roshal**, V. P. Dmitriev, S. B. Rochal // *Nanoscale*. – 2020. – V. 12 (29). – P. 15725-15735.

A2. **Roshal D. S.** Crystal-like order and defects in metazoan epithelia with spherical geometry / D. S. Roshal, K. Azzag, E. Le Goff, S. B. Rochal, S. Baghdiguian // *Scientific reports*. – 2020. – V. 10 (1). – P. 1-11.

A3. Rochal S. B. Commensurability between protein nanotubes in contractile ejection nanomachines / S. B. Rochal, **D. S. Roshal**, A. E. Myasnikova, V. L. Lorman // *Nanoscale*. – 2018. – V. 10(2). – P. 758-764.

A4. **Roshal D. S.** Assembly of the most topologically regular two-dimensional micro and nanocrystals with spherical, conical, and tubular shapes / D. S. Roshal, O. V. Konevtsova, A. E. Myasnikova, S. B. Rochal // *Phys. Rev. E*. – 2016. – V. 94. – P. 052605.

A5. **Roshal D. S.** Relaxation of interstitials in spherical colloidal crystals / D. S. Roshal, A. E. Myasnikova, S. B. Rochal // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2016. – V. 75. – P. 295-301.

A6. **Roshal D. S.** Slightly broken icosahedral symmetry advances Thomson problem / D. S. Roshal, A. E. Myasnikova, S. B. Rochal // *Physics Letters A*. – 2015. – V. 379(4). – P. 372-376.

A7. **Roshal D. S.** Extended topological defects as sources and outlets of dislocations in spherical hexagonal crystals / D. S. Roshal, K. Yu. Petrov, A. E. Myasnikova, S. B. Rochal // *Physics Letters A*. – 2014. – V. 378(21). – P. 1548-1552.

A8. **Roshal D.S.** Formation of square-order areas on the colloidosome surface / D. S. Roshal // *Physics of the Solid State*. – 2013. – V. 55. – № 10. – P. 2128-2131.

Статьи, опубликованные в сборниках тезисов и трудах конференций:

A9. **Рошаль Д.С.** Высокоселективная сортировка углеродных нанотрубок: роль соразмерности между нанотрубкой и её покрытием // XVI Ежегодная молодежная научная конференция «Юг России: вызовы времени, открытия, перспективы» : материалы

конференции, (г. Ростов-наДону, 13–28 апреля 2020 г.). – Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН, 2020. – С. 131

A10. **Рошаль Д.С.** Исследование топологии и моделирование сферических эпителиальных монослоев / Д.С. Рошаль, К. Azzag, E. Le Goff, С.Б. Рошаль, S. Baghdiguian // Сборник научных трудов VI съезда биофизиков России, 16-21.09.2019 (г. Сочи) : в 2 томах. – Краснодар : Плехановец, 2019. – Т. 2. – С. 315

A11. **Roshal D.S.** Geometry and topology of the structure and maturation of viral capsids with icosahedral symmetry // Caucasian Mathematics Conference CMC III : Book Of Abstracts. – Ростов-на-Дону : Rostov branch of the Russian Engineering Academy Publishing, 2019. – С. 35.

A12. **Рошаль Д.С.** Сферические упаковки в оболочках вирусов, эпителиальных монослоях и коллоидных кристаллах // Алгебра, теория чисел и дискретная геометрия: современные проблемы, приложения и проблемы истории : материалы XVI международной конференции, посвященной 80-летию со дня рождения профессора Мишеля Деза.– Тула: ТГПУ им. Л. Н. Толстого, 2019. – С. 275

A13. **Рошаль Д.С.** Поиск скрытой симметрии в решениях проблемы Томсона, обобщенной на случай двухслойных оболочек / Д. С. Рошаль, О. В. Коневцова, С. Б. Рошаль, А. Losdorfer Bozic, R. Podgornik // Материалы докладов международной конференции "Современные методы и проблемы теории операторов и гармонического анализа и их приложения IX", Ростов-на-Дону, 22-25 апреля 2019 года. – Ростов-на-Дону : Ростовское отделение Российской инженерной академии, 2019. – С 133.

A14. **Рошаль Д.С.** Топологические особенности двухслойных коллоидных кристаллов // 52 Школа ПИЯФ и Молодежная конференция по физике конденсированного состояния, ФКС-2018, 12–17 марта 2018 г., Санкт-Петербург : сборник тезисов и список участников. – Гатчина, 2018. – С. 241.

A15. **Рошаль Д.С.** Сократительный механизм бактериофага Т4 // XIV ежегодная молодежная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Достижения и перспективы молодых ученых в интересах развития Юга России», (г. Ростов-на-Дону, 12–26 апреля 2018 г.) : тезисы докладов. – Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН, 2018.– С. 106.

A16. **Рошаль Д.С.** Моделирование топологических особенностей и релаксационных явлений в двухслойных сферических коллоидных кристаллах / Д.С. Рошаль, Д.В Чалин // Труды международного междисциплинарного симпозиума "Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы" (ФПЯ и ФП) = "Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions" (PSP & PT), 12-16 сентября 2018 г., г. Нальчик – г. Ростов-на-Дону – г. Грозный - пос. Шепси. – Ростов-на-Дону :

Фонд науки и образования, 2018. – Вып. 8. – С. 185-188.

A17. **Roshal D.S.** Modeling of virus structures with non-standard geometry / D.S. Roshal, A.E. Myasnikova, S.B. Rochal // Smart Nanomaterials : The 6th International School for Young Researchers, Rostov-on-Don, 11-15 September 2017 : Book of Abstracts. – Rostov-on-Don, 2017. – P. 61

A18. **Рошаль Д.С.** Двумерный локально периодический порядок на поверхностях со сферической топологией / Д.С. Рошаль, А.Э. Мясникова // Сборник тезисов Первого Российского Кристаллографического Конгресса, 21–26 ноября 2016 года, г. Москва. – Санкт-Петербург : НП-Принт, 2016. – С. 43.

A19. **Roshal D.S.** Mathematical modeling of self-assembly of 2D nano-objects with spherical topology / D.S. Roshal, A. E. Myasnikova // VI Российско-Армянское совещание по математическому анализу, математической физике и аналитической механике : материалы конференции, (г. Ростов-на-Дону, 11 – 16 сентября 2016 г.) – [Электронный ресурс]. — Ростов-на-Дону : ДГТУ, 2016. – С. 38. – URL: <http://rus-arm.sfedu.ru/thethis.pdf> (дата обращения 30.04.2021).

A20. **Рошаль Д.С.** Моделирование самосборки сферических коллоидных кристаллов и капсида Вируса Иммунодефицита Человека / Д.С. Рошаль, О.В. Коневцова, С.Б. Рошаль // 50 Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, ФКС-2016, 14–19 марта 2016 г., Санкт-Петербург : сборник тезисов и список участников. – Гатчина, 2016. – С. 160.

A21. **Рошаль Д.С.** Моделирование релаксации сферических коллоидных кристаллов после воздействия оптического пинцета // XII Ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН : тезисы докладов, (г. Ростов-на-Дону, 15–28 апреля 2016 г.). – Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН, 2016. – С. 134-135.

A22. **Roshal D. S.** Mathematical models and methods to describe self-assembly of spherical crystals and to study their defects / D. S. Roshal, A. E. Myasnikova // Numerical algebra with applications : Proceedings of Fourth China-Russia conference, Rostov-on-Don, 26–29 июня 2015 года. – Rostov-on-Don: Southern Federal University Publishing, 2015. – С.174-177.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andrade K. Fullerene-based symmetry in Hibiscus rosa-sinensis pollen / K. Andrade, S. Guerra, A. Debut // *PLoS One*. – 2014. – V. 9. – P. e102123.

2. Wolken J. J. Photoreceptor structures: III. *Drosophila melanogaster* / J. J. Wolken, J. Capenos, A. Turano // *The Journal of Cell Biology*. – **1957**. – V. 3. – P. 441-448.
3. Thompson D. W. On Growth and Form, Complete Revised Edition / D. W. Thompson // Dover, New York. – **1992**.
4. Caspar, D. L. D. Physical principles in the construction of regular viruses / D. L. D. Caspar, A. Klug // *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* – **1962**. – V. 27. – P. 1-24.
5. Dinsmore A. D. Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles / A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaides, M. Marquez, A. R. Bausch, D. A. Weitz // *Science*. – **2002**. – V. 298. – P. 1006.
6. Bausch A. R. Grain boundary scars and spherical crystallography / A. R. Bausch, M. J. Bowick, A. Cacciuto, A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, D. R. Nelson, M. G. Nikolaides, A. Travesset, D. A. Weitz // *Science*. – **2003**. – V. 299. – P. 1716.
7. Chélin Y. Simulation of cellular packing in non-proliferative epithelia / Y. Chélin, K. Azzag, P. Cañadas, J. Averseng, S. Baghdiguian, B. Maurin // *Journal of biomechanics*. – **2013**. – V. 46. – P. 1075-1080.
8. Leiderer. P. Ions at helium interfaces / P. Leiderer. // *Z. Phys. B Condens. Matter*. – **1995**. – V. 98. – P. 303.
9. Dresselhaus M. S. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund // Academic, San Diego, CA. – 1996.
10. Smale S. Mathematical problems for the next century / S. Smale // *Mathematics: frontiers and perspectives*. — Providence, RI: American Mathematics Society. – 2000. — P. 271—294.
11. Bak P. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase / P. Bak // *Reports on Progress in Physics*. – **1982**. – V. 45. – P. 587.
12. Konevtsova O. V. Hidden symmetry of the anomalous bluetongue virus capsid and its role in the infection process / O. V. Konevtsova, D. S. Roshal, A. Losdorfer Božič, R. Podgornik, S. B. Rochal // *Soft matter*. – **2019**. – V. 15. – P. 7663-7671.
13. Taylor N. M. I. Structure of the T4 baseplate and its function in triggering sheath contraction / N. M. I. Taylor, N. S. Prokhorov, R. C. Guerrero-Ferreira, M. M. Shneider, C. Browning, K. N. Goldie, H. Stahlberg, P. G. Leiman // *Nature*. – **2016**. – V. 533. – P. 346-352.
14. Ju S. Y. Brightly fluorescent single-walled carbon nanotubes via an oxygen-excluding surfactant organization / S. Y. Ju, W. P. Kopcha, F. Papadimitrakopoulos // *Science*. – **2009**. – V. 323. – P. 1319-1323.

15. Brackmann M. Using force to punch holes: mechanics of contractile nanomachines / M. Brackmann, S. Nazarov, J. Wang, M. Basler // *Trends in cell biology*. – **2017**. – V. 27. – P. 623.

16. Rocha J.-D. R. Emerging investigators series: highly effective adsorption of organic aromatic molecules from aqueous environments by electronically sorted single-walled carbon nanotubes / J.-D. R. Rocha, R.E. Rogers, A. B. Dichiarac and R. C. Capassea // *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* – **2017**. – V. 3. – P. 203–212.