АНОТАЦІЯ

Піддубний Т. Ю. Структура комплексів 2D-наноматеріалів з біологічними молекулами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – «Фізика та астрономія» (10 – Природничі науки). – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Вєркіна Національної академії наук України, Харків, 2026 рік.

У дисертаційній роботі представлені результати досліджень структури та міжмолекулярної взаємодії у нанокомплексах дисульфіду молібдену (MoS_2) з біологічними молекулами (основи нуклеїнових кислот (ОНК)), лікарські препарати ламівудин та тегафур). Було вперше використано метод теорії функціоналу густини для встановлення впливу трьох типів міжмолекулярних взаємодій – ковалентних координаційних зв'язків, водневих зв'язків та дисперсійної взаємодії – на структуру, стабільність та спектральні характеристики комплексів. Окремо досліджено вплив структурних дефектів MoS_2 на міжмолекулярну взаємодію та коливальні спектри. Показано, що саме утворення координаційних зв'язків викликає найсильніші характеристичні спектральні зміни в досліджуваних нанокомплексах. Розроблено практичні рекомендації щодо методів підготовки зразків для експериментальної реєстрації інфрачервоних та раманівських спектрів комплексів MoS_2 з біологічними молекулами. Для канонічних ОНК встановлені спектральні маркери взаємодії з MoS_2.

У **вступі** коротко обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи як у фундаментальному, так і у прикладному аспектах, визначено мету, завдання, об’єкти, предмет та методи дослідження. Сформульовано наукову новизну та

описано практичне значення отриманих результатів. Наведено відомості про публікації, особистий внесок здобувача та апробацію результатів дисертації. Також наведено інформацію про структуру та обсяг представленої дисертаційної роботи.

У **першому розділі** представлено огляд літератури за темою дисертації. В огляді розглянуті відомі результати щодо структури та властивостей одношаровий двовимірних (2D) дихалькогенідів перехідних металів (ДПМ). У першій частині огляду проаналізовано структуру MoS_2, у якому середній шар містить атоми молібдену, а на поверхневих шарах розташовані атоми сірки. Поверхні, утворені атомами сірки, хімічно відносно інертні і є аналогами вуглецевої поверхні графену. Однак, на відміну від графену, краї фрагментів MoS_2 мають набагато складнішу структуру, яка залежить від способу отримання одношарового MoS_2. При використанні методів хімічного або фізичного напилення парів ці краї практично повністю терміновані атомами сірки і, як і поверхня MoS_2, є інертними. У той же час на краях фрагментів, отриманих методом ультразвукового розшаровування, присутні атоми молібдену. Ці атоми мають незаповнені валентності (недокоординовані) і можуть утворювати координаційні ковалентні зв’язки з атомами біомолекул, які мають неподілені електронні пари. У складі біомолекул такими атомами найчастіше є атоми кисню та азоту.

Саме наявність координаційно ненасичених атомів перехідних металів на краях фрагментів є характерною особливістю, що надає двовимірним молекулам ДПМ здатність до взаємодії з адсорбованими молекулами. Розуміння механізмів взаємодії адсорбованих молекул із крайовими структурами MoS_2 важливе, бо саме ці структурні фрагменти визначають високу каталітичну активність досліджуваного наноматеріалу.

Наступна частина огляду присвячена аналізу впливу методів отримання одношарового MoS_2 на структуру його країв та на присутність поверхневих дефектів. Відзначається, що найпоширенішими дефектами є вакансії атомів поверхневої сірки, а також складніші дефекти, які утворюються при заміні одного або декількох атомів сірки атомами молібдену і навпаки. Тип дефектів залежить від методу отримання одношарового MoS_2. У структурі MoS_2, отриманого механічними методами переважають вакансії атомів сірки. Метод хімічного осадження також супроводжується переважним утворенням вакансій атомів сірки. При використанні методу фізичного напилення спостерігаються переважно заміни атомів сірки атомами молібдену і навпаки – заміни молібдену атомами сірки. Зроблено висновок, що присутність дефектів на поверхні MoS_2 зміняє електронну структуру поверхні і може істотно впливати на взаємодію поверхні з адсорбованими біомолекулами.

В огляді коротко проаналізовано застосування ДПМ у біосенсориці та медицині. Відмічається, що в останні роки дослідження наноматеріалів, зокрема ДПМ, вважається найбільш перспективним напрямком у сфері передової біомедицини.

Аналіз досліджень комплексів ДПМ обчислювальними квантово-механічними методами показав невелику кількість подібних досліджень, особливо в порівнянні з іншим популярним 2D наноматеріалом – графеном. Зроблено висновок, що це пояснюється особливою складністю проведення таких обчислювальних досліджень через значні розміри моделей фрагментів ДПМ, які необхідно використовувати в таких розрахунках. Ще одна причина пов'язана з присутністю атомів перехідних металів, що є традиційно складним завданням для сучасних квантово-механічних методів.

У **другому розділі** детально описано методи проведення розрахункових досліджень структури, стабільності та коливальних спектрів MoS_2 з біологічними молекулами. Обґрунтовано вибір найбільш оптимального функціоналу густини, а також базисних наборів для кожного типу атомів у досліджених системах.

Описано методики урахування поправок на енергію нульових коливань та на суперпозицію базисних наборів, які дозволяють підвищити точність розрахунків. Також описано вибір оптимальної методики для урахування впливу водного оточення, а також методики аналізу натуральних орбіталей, яка дозволяє отримувати кількісні характеристики координаційних зв'язків у досліджуваних системах.

Третій розділ присвячено дослідженню змін у ІЧ та раманівських спектрах ОНК при їх взаємодії з MoS_2 та ідентифікації характеристичних спектральних маркерів цієї взаємодії. Для встановлення впливу взаємодії з MoS_2 на спектри ОНК, було порівняно частоти, ІЧ-інтенсивності та раманівських спектрів коливань окремих молекул ОНК з аналогічними даними для комплексів MoS_2-ОНК.

Аналіз отриманих результатів дозволив виявити унікальні спектральні маркери для кожної ОНК. Всі ці маркери відносяться до коливань ковалентно зв'язаних комплексів. Найнадійніші маркери знаходяться в області 1850-1500 $см^{-1}$, де розташовані найбільш інтенсивні коливальні смуги. Найсильніші спектральні зміни спостерігаються для фрагментів ОНК, які безпосередньо беруть участь в утворенні координаційних і водневих зв'язків з атомами молібдену та сірки відповідно. Характеристичних коливань стекінг-комплексів в ІЧ та раманівських спектрах не виявлено. Це пояснюється низькою відносною інтенсивністю коливань у цих комплексах.

Також у третьому розділі представлені результати досліджень впливу точкових дефектів MoS_2 на коливальні спектри комплексів з пуриновими ОНК. Була встановлена структура та енергії взаємодії всіх можливих комплексів аденіну та гуаніну з фрагментом MoS_2, який має два типи поверхневих дефектів – Mo_S (заміна поверхневого атома сірки атомом молібдену) та V_{2S} (вакансія утворена видаленням двох сусідніх атомів сірки). Показано, що наявність саме цих дефектів уможливлює утворення координаційних зв’язків із адсорбованими молекулами ОНК. Аналіз отриманих даних показав, що три типи взаємодій визначають стабільність комплексів $MoS_2(Mo_S)$ з аденіном та гуаніном. Це координаційний зв’язок з поверхневим атомом молібдену, стекінг-взаємодія адсорбованих молекул із поверхнею атомів сірки фрагмента MoS_2, а також водневі зв’язки NH•••S і CH•••S.

Встановлено, що основний внесок у енергію взаємодії (75-90%) дає утворення координаційних зв'язків. Показано кореляцію енергій взаємодії зі значеннями індексів зв'язків Віберга. Було також проаналізовано зміни індексів зв'язків Віберга молекул аденіну та гуаніну під час їх ковалентної взаємодії з MoS_2. Ці дані свідчать про зміну гібридизації атомів ОНК при утворенні координаційних зв’язків. Утворення координаційних зв’язків супроводжується значним переносом заряду між ОНК та фрагментами MoS_2. Сумарні атомні заряди для всіх комплексів аденіну та гуаніну були розраховані на основі електростатичного потенціалу за схемою Мерца-Коллмана (МК). У всіх комплексах з $MoS_2(Mo_S)$ спостерігається перенос заряду від молекул ОНК до фрагмента MoS_2. Це пояснюється тим, що атоми ОНК є донорами неподілених електронних пар під час утворення координаційних зв’язків з атомами молібдену. Саме це призводить до появи позитивного заряду у ОНК.

Отримані результати демонструють, що утворення координаційних зв’язків у комплексах призводить до суттєвих змін геометрії та електронної структури ОНК. Отже, можна зробити висновок, що це також буде супроводжуватись змінами у спектрах коливань аденіну та гуаніну, які можуть слугувати спектральними маркерами утворення комплексів із координаційними зв’язками.

Одержані дані можуть бути корисними в експериментальних дослідженнях комплексів MoS_2 з ОНК та спорідненими молекулами, зокрема ДНК і РНК.

У четвертому розділі представлені результати досліджень комплексів тегафуру та ламівудину з фрагментами MoS_2 за допомогою квантово-механічного методу DFT/M06-2X (теорія функціоналу густини). Розрахунки нековалентних та ковалентних комплексів виконувались як для неушкодженого MoS_2, так і для MoS_2 з точковими дефектами поверхні. Отримані дані щодо енергій взаємодії, структур комплексів та параметрів заряду можуть бути використані для вибору оптимального розміру наночастинок MoS_2 в експериментальних дослідженнях цільової доставки тегафуру та ламівудину. Ці дані також можуть бути використані для калібрування силових полів у молекулярно-динамічних симуляціях. Також було розраховано та проаналізовано ІЧ- та раманівські спектри комплексів. У результаті були виявлені характерні спектральні прояви взаємодій між молекулами лікарських препаратів та MoS_2. Розрахунки виконано як у вакуумному наближенні, так і з урахуванням водного середовища. Визначено вплив водного середовища на енергії взаємодії та спектральні характеристики досліджуваних комплексів.

Комплекси з неушкодженою поверхнею стабілізуються лише за рахунок стекінг-взаємодій та мають відносно низькі енергії взаємодії. Врахування водного середовища значно знижує енергію стекінг-взаємодії досліджуваних

молекул з поверхнею до 2-3 ккал/моль. Цей ефект може призвести до зменшення утримання молекул на поверхні у водних розчинах, що, відповідно, знижує ефективність MoS_2 як носія для доставки тегафуру та ламівудину. Водночас для комплексів, стабілізованих координаційними зв'язками, енергії взаємодії все ще знаходяться в діапазоні від -90 до -40 ккал/моль. Цього достатньо для зв'язування молекул тегафуру та ламівудину, навіть в водному середовищі, де сила взаємодії знижується приблизно до -20 ккал/моль.

Дисертаційна робота представляє оригінальні результати з дослідження міжмолекулярних взаємодій у системах на основі MoS_2 та біологічних молекул (основ нуклеїнових кислот та лікарських препаратів). За допомогою квантово-механічного методу теорії функціоналу густини встановлено механізми впливу координаційних зв'язків, водневих та стекінг-взаємодій на структурну стабільність і коливальні характеристики таких комплексів. Виявлено фундаментальну роль точкових дефектів поверхні MoS_2 у формуванні ковалентних координаційних зв'язків, що суттєво змінюють електронну структуру та спектральні маркери досліджуваних біомолекул. Отримані дані щодо енергії взаємодії та спектральних проявів є теоретичним підґрунтям для розробки нових біосенсорних пристроїв та систем цільової доставки фармакологічних агентів, а також можуть бути використані для калібрування силових полів у подальших розрахунках методом молекулярної-динаміки.

Ключові слова: 2D наноматеріали, дихалькогеніди перехідних металів, MoS_2, основи нуклеїнових кислот, ДНК, тегафур, ламівудин, міжмолекулярні взаємодії, координаційні зв'язки, водневі зв'язки, дисперсійна взаємодія, теорія функціоналу густини, ІЧ спектроскопія, раманівська спектроскопія, індекси зв'язків Віберга.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації у періодичних наукових виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science:

1. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, V. Karachevtsev, L. Adamowicz, IR and Raman markers of the interactions between MoS2 and pyrimidine bases, Low Temperature Physics 50 (2024) 196-203. **Q4**
https://doi.org/10.1063/10.0024968
2. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, Tegafur and lamivudine complexes with MoS2: Structures, interaction energies, and vibrational spectra, Low Temperature Physics 52 (2026) 568-577. **Q3**
https://doi.org/10.1063/10.0043344

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, Defect-induced metal-nucleobase coordination on monolayer MoS2 and its vibrational fingerprints, Chemical Physics Letters, 2026, in press.
2. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, DFT study of vibrational spectra and structure of the pyrimidine base-molybdenum disulfide complexes // in Book of Abstracts of III International Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2023» June 5 – 11, 2023, Kharkiv, Ukraine, page 144
3. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, Spectral markers of the complexes formed by nucleobases with molybdenum disulfide // in Book of Abstracts of 8-th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects» October 3 – 6, 2023, Kharkiv, Ukraine, P6
4. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, Influence of structural defects in MoS_2 on interaction with biological molecules // in Book of Abstracts of IV

International Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2024» June 3 – 7, 2024, Kharkiv, Ukraine, 162

5. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, Peculiarities of interaction of the sulfur-containing antiviral drug lamivudine with molybdenum disulfide // in Book of Abstracts of V International Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2025» June 2 – 6, 2025, Kharkiv, Ukraine, P76

6. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, DFT study of tegafur complexes with MoS_2: structure, interaction energies and vibrational spectra // in Book of Abstracts of 9-th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects» October 6 – 9, 2025, Kharkiv, Ukraine, P27

7. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, Infrared and Raman spectra of the MoS_2-adenine and MoS_2-guanine complexes: a DFT/M06-2X study // in Book of Abstracts of VI International Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2026» June 1 – 5, 2026, Kharkiv, Ukraine, P83

ABSTRACT

Piddubnyi T. Yu. Structure of 2D nanomaterial complexes with biological molecules. – Qualification scholarly paper: a manuscript.

Thesis submitted for obtaining the Doctor of Philosophy degree in Natural Sciences, Speciality 104 – «Physics and Astronomy» (10 – Natural Sciences). – B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2026.

This dissertation presents the results of studies on the structure and intermolecular interactions in nanocomplexes of molybdenum disulfide (MoS_2) with biological molecules (nucleic acid bases (NAB)) and the drugs lamivudine and tegafur. For the first time, the density functional theory method was used to determine the influence of three types of intermolecular interactions – covalent coordination bonds, hydrogen bonds, and dispersion interactions – on the structure, stability, and spectral characteristics of the complexes. The effect of MoS_2 structural defects on intermolecular interactions and vibrational spectra was investigated separately. It was shown that the formation of coordination bonds causes the most significant characteristic spectral changes in the studied nanocomplexes. Practical recommendations have been developed regarding sample preparation methods for the experimental measurement of infrared and Raman spectra of MoS_2 complexes with biological molecules. Spectral markers of interaction with MoS_2 have been established for canonical NABs.

The introduction provides a brief rationale for the relevance of the dissertation topic from both fundamental and applied perspectives and defines the purpose, tasks, objects, subject, and methods of the research. The scientific novelty is outlined and the practical significance of the results obtained is described. Information is provided on publications, the candidate's personal contribution, and the validation of the

dissertation's results. Information is also provided on the structure and scope of the dissertation.

The first chapter presents a literature review on the topic of the dissertation. The review examines known researches regarding the structure and properties of single-layer two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides (TMDs). The first part of the review analyzes the structure of MoS_2, in which the middle layer contains molybdenum atoms and the surface layers consist of sulfur atoms. The surfaces formed by sulfur atoms are chemically relatively inert and are analogous to the carbon surface of graphene. However, unlike graphene, the edges of MoS_2 fragments have a much more complex structure, which varies depending on the method used to produce single-layer MoS_2. When chemical or physical vapor deposition methods are used, these edges are almost entirely terminated by sulfur atoms and, like the MoS_2 surface, are inert. At the same time, molybdenum atoms at the edges of fragments can be obtained by ultrasonic exfoliation. These undercoordinated molybdenum atoms have unfilled valence shells and can form covalent coordination bonds with atoms of biomolecules that have lone electron pairs. In biomolecules, such atoms are usually oxygen and nitrogen atoms.

The presence of undercoordinated transition metal atoms at the edges of the fragments is a characteristic feature, providing two-dimensional TMD molecules with the ability to interact with adsorbed molecules. Understanding the interaction mechanisms between adsorbed molecules and MoS_2 edge structures is crucial, as it is these structural fragments that determine the high catalytic activity of the studied nanomaterial.

The next part of review is devoted to analyzing the effect of methods for synthesizing single-layer MoS_2 on the structure of its edges and the presence of surface defects. It is noted that the most common defects are surface sulfur atom vacancies, as

well as more complex defects are a result of the substitution of one or more sulfur atoms with molybdenum atoms and vice versa. In the structure of MoS_2 obtained via mechanical methods, sulfur atom vacancies predominate. The chemical vapor deposition method also primarily leads to the formation of sulfur atom vacancies. When using physical deposition methods, substitutions of sulfur atoms with molybdenum atoms and, conversely, molybdenum with sulfur atoms are predominantly observed. It is concluded that the presence of defects on the MoS_2 surface alters the electronic structure of the surface and can significantly influence the interaction of the surface with adsorbed biomolecules.

This review briefly analyzes the application of TMD in biosensor technology and medicine. It notes that research on nanomaterials in recent years – particularly TMD – has been considered the most promising area in the field of advanced biomedicine.

An analysis of studies on TMD complexes using computational quantum mechanical methods revealed a small number of such studies, especially when compared to another popular 2D nanomaterial – graphene. It was concluded that this is due to the particular complexity of conducting such computational studies because of the large size of the TMD fragment models that must be used in these calculations. Another reason is related to the presence of transition-metal atoms, which traditionally poses a challenge for modern quantum-mechanical methods.

The second chapter provides a detailed description of the methods used to conduct computational studies of the structure, stability, and vibrational spectra of MoS_2 with biological molecules. Also, it justifies the selection of the most appropriate density functional and basis sets for each type of atom in the systems under study.

Methods for accounting for corrections due to zero-point energy and the superposition of basis sets, which allow for improved calculation accuracy, were described. The chapter also describes the selection of an optimal method for accounting

for the influence of the aqueous environment, as well as a method for analyzing natural orbitals, which allows for the determination of quantitative characteristics of coordination bonds in the systems under study.

The third chapter is devoted to investigating changes in the IR and Raman spectra of NAB during its interaction with MoS_2 and to identifying characteristic spectral markers of this interaction. To determine the effect of the interaction with MoS_2 on the NAB spectra, the frequencies and intensities of the IR and Raman vibrational spectra of individual NAB molecules were compared with corresponding data for MoS_2-NAB complexes.

Analysis of the results obtained allowed us to identify unique spectral markers for each NAB. All of these markers are associated with the vibrations of covalently bound complexes. The most reliable markers are found in the 1850-1500 cm-1 region, where the most intense vibrational bands are located. The most significant spectral changes are observed for NAB fragments that are directly involved in the formation of coordination and hydrogen bonds with molybdenum and sulfur atoms, respectively. No characteristic vibrations of stacking complexes were detected in the IR and Raman spectra. This is explained by the low relative intensity of the vibrations in these complexes.

The third chapter also presents the results of studies on the effect of point defects in MoS_2 on the vibrational spectra of complexes with purine NABs. The structures and interaction energies of all possible complexes of adenine and guanine with a MoS_2 fragment containing two types of surface defects – Mo_S (replacement of a surface sulfur atom with a molybdenum atom) and V_{2S} (a vacancy formed by the removal of two adjacent sulfur atoms) – were determined. It was shown that the presence of these specific defects enables the formation of coordination bonds with adsorbed NAB molecules. Analysis of the obtained data revealed that three types of interactions

determine the stability of $MoS_2(Mo_S)$ complexes with adenine and guanine. These are a coordination bond with a surface molybdenum atom, a stacking interaction between the adsorbed molecules and the surface sulfur atoms of the MoS_2 fragment, and NH•••S and CH•••S hydrogen bonds.

It was established that the formation of coordination bonds accounts for the majority of the interaction energy (75-90%). A correlation between the interaction energies and the values of the Wiberg bond indexes has been demonstrated. Changes in the Wiberg bond indexes of adenine and guanine molecules during their covalent interaction with MoS_2 were also analyzed. These data indicate a change in the hybridization of NAB atoms upon the formation of coordination bonds. The formation of coordination bonds is accompanied by significant charge transfer between the NAB and MoS_2 fragments. The total atomic charges for all adenine and guanine complexes were calculated based on the electrostatic potential using the Merz-Kollmann (MK) scheme. Charge transfer from NAB molecules to the MoS2 fragment is observed in all complexes with $MoS_2(Mo_S)$. This is explained by the fact that NAB atoms act as donors of unshared electron pairs during the formation of coordination bonds with molybdenum atoms. It leads to the appearance of a positive charge in NAB.

The obtained results demonstrate that the formation of coordination bonds in complexes leads to significant changes in the geometry and electronic structure of NABs. Therefore, it can be concluded that this will also be accompanied by changes in the vibrational spectra of adenine and guanine, which can serve as spectral markers for the formation of complexes with coordination bonds.

The data obtained may be useful in experimental studies of MoS_2 complexes with NABs and related molecules, particularly DNA and RNA.

The fourth chapter presents the results of studies of tegafur and lamivudine complexes with MoS_2 fragments using the DFT/M06-2X quantum mechanical method

(density functional theory). Calculations of noncovalent and covalent complexes were performed for both pristine MoS_2 and MoS_2 with point surface defects. The obtained data on interaction energies, complex structures, and charge parameters can be used to select the optimal size of MoS_2 nanoparticles in experimental studies of the targeted delivery of tegafur and lamivudine. These data can also be used to calibrate force fields in molecular dynamics simulations. The IR and Raman spectra of the complexes were also calculated and analyzed. As a result, characteristic spectral features of interactions between drug molecules and MoS_2 were identified. The calculations were performed both in the vacuum approximation and in the water environment. The effect of the water environment on the interaction energies and spectral characteristics was determined for studied complexes.

Complexes with a pristine surface are stabilized solely by stacking interactions and have relatively low interaction energies. Aqueous environment significantly reduces the stacking interaction energy of the studied molecules with the surface to 2–3 kcal/mol. This effect may lead to reduced retention of molecules on the surface in aqueous solutions, which, in turn, reduces the effectiveness of MoS_2 as a carrier for delivering tegafur and lamivudine. At the same time, for complexes stabilized by coordination bonds, the interaction energies still range from -90 to -40 kcal/mol. This is sufficient to bind tegafur and lamivudine molecules, even in an aqueous environment, where the interaction strength decreases to approximately -20 kcal/mol.

The dissertation presents original results from research on intermolecular interactions in systems based on MoS_2 and biological molecules (nucleic acid bases and drugs). Using the quantum mechanical density functional theory method, the mechanisms by which coordination bonds, hydrogen bonding, and stacking interactions affect the structural stability and vibrational characteristics of such complexes have been determined. A fundamental role of point defects on the MoS_2 surface in the

formation of covalent coordination bonds has been revealed, which significantly alter the electronic structure and spectral signatures of the studied biomolecules. The obtained data on interaction energies and spectral features provide a theoretical basis for the development of new biosensor devices and targeted delivery systems for pharmacological agents, and can also be used to calibrate force fields in subsequent molecular dynamics simulations.

Keywords: 2D nanomaterials, transition metal dichalcogenides, MoS_2, nucleic acid bases, DNA, tegafur, lamivudine, intermolecular interactions, coordination bonds, hydrogen bonds, dispersion interaction, density functional theory, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, Wiberg bond index.

LIST OF THE CANDIDATE'S PUBLICATIONS RELATED TO THE DISSIERTATION TOPIC

Scientific papers presenting the main research findings of the dissertation, published in scientific journals indexed in the international scientometric databases Scopus or Web of Science:

1. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, V. Karachevtsev, L. Adamowicz, IR and Raman markers of the interactions between MoS2 and pyrimidine bases, Low Temperature Physics 50 (2024) 196-203. **Q4**
https://doi.org/10.1063/10.0024968
2. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, Tegafur and lamivudine complexes with MoS2: Structures, interaction energies, and vibrational spectra, Low Temperature Physics 52 (2026) 568-577. **Q3**
https://doi.org/10.1063/10.0043344

Scientific works that demonstrate the validation of the dissertation's findings:

1. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, Defect-induced metal-nucleobase coordination on monolayer MoS2 and its vibrational fingerprints, Chemical Physics Letters, 2026, in press.
2. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, DFT study of vibrational spectra and structure of the pyrimidine base-molybdenum disulfide complexes // in Book of Abstracts of III International Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2023» June 5 – 11, 2023, Kharkiv, Ukraine, page 144
3. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, Spectral markers of the complexes formed by nucleobases with molybdenum disulfide // in Book of Abstracts of 8-th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects» October 3 – 6, 2023, Kharkiv, Ukraine, P6

4. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, Influence of structural defects in MoS_2 on interaction with biological molecules // in Book of Abstracts of IV International Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2024» June 3 – 7, 2024, Kharkiv, Ukraine, 162

5. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, Peculiarities of interaction of the sulfur-containing antiviral drug lamivudine with molybdenum disulfide // in Book of Abstracts of V International Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2025» June 2 – 6, 2025, Kharkiv, Ukraine, P76

6. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, DFT study of tegafur complexes with MoS_2: structure, interaction energies and vibrational spectra // in Book of Abstracts of 9-th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects» October 6 – 9, 2025, Kharkiv, Ukraine, P27

7. **T. Piddubnyi**, S. Stepanian, L. Adamowicz, Infrared and Raman spectra of the MoS_2-adenine and MoS_2-guanine complexes: a DFT/M06-2X study // in Book of Abstracts of VI International Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2026» June 1 – 5, 2026, Kharkiv, Ukraine, P83

Тимофій ПІДДУБНИЙ