

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

УДК 534.222.2

На правах рукописи

ФРОЛКИНА МАРИЯ АЛЕКСЕЕВНА

**СПИРАЛЕОБРАЗНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ НАНОМЕТРОВОГО
РАЗМЕРА КАК БИСТАБИЛЬНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ
СИСТЕМЫ**

1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Аветисов Владик Аванесович

Москва 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Список сокращений и обозначений	4
Введение	6
1 Литературный обзор	10
1.1 Пиридин-фурановые и пиридин-пиррольные нанопружины как фолдамеры	14
1.2 Динамическая бистабильность	17
1.3 Спонтанные вибрации и стохастический резонанс	24
1.4 Примеры бистабильных молекулярных структур нанометрового масштаба	31
1.4.1 Олигомерная арка Эйлера	31
1.4.2 Бистабильность РНК-шпильки	34
1.4.3 Графеновая мембрана как упругая пластина	36
2 Объекты и методы исследования	41
2.1 Компьютерный дизайн олигомерных нанопружин и нанопружинных конструкций	41
2.1.1 Пиридин-фурановые и пиридин-пиррольные нанопружины	42
2.1.2 Фолдамерные маты	42
2.2 Методы исследования динамики олигомерных нанопружин и нанопружинных конструкций	45
2.2.1 Параметризация объектов моделирования в OPLS-AA	48
2.2.2 Подготовка ячейки моделирования	51
2.2.3 Методы растяжения олигомерных нанопружин	53
3 Спиралеобразные пиридин-фурановые и пиридин-пиррольные фолдамеры как бистабильные нанопружины	55
3.1 Бистабильность пиридин-фурановой нанопружины в воде	60
3.2 Бистабильность пиридин-фурановой нанопружины в тетрагидрофуране	68
3.3 Бистабильность пиридин-пиррольной нанопружины в тетрагидрофуране	72
3.4 Роль межвиткового стекингового взаимодействия	75
3.5 Влияние олигомерного ЭГФ	81

4 Коллективная бистабильность ПФ-наноупружин в фолдамерных матах мезоскопического масштаба	84
4.1 Спонтанные вибрации ПФ-наноупружин, связанных листом графена	88
4.2 Локальная синхронизация в графеновых фолдамерных матах с гексагональной решеткой наноупружин	100
4.3 Глобальная синхронизация бистабильных наноупружин в графеновых фолдамерных матах плотной гексагональной упаковки	104
Заключение	119
Список литературы	120

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

4-ПФ-5	фолдамерный мат, состоящий из четырех олиго-ПФ-5
6-ПФ-5	фолдамерный мат, состоящий из шести олиго-ПФ-5
7-ПФ-5	фолдамерный мат, состоящий из семи олиго-ПФ-5
7-ПФ-5-q	7-ПФ-5 конструкция с зарядами, нанесенными на лист графена в точках крепления к нему ЭГФ
АМД	атомистическая молекулярная динамика
АСМ	атомно-силовой микроскоп
АТФ	аденозинтрифосфорная кислота
ДНК	дезоксирибонуклеиновая кислота
НКТР	нижняя критическая температура растворимости
олиго-NIPMA-30	олигомер N-изопропилметакриламида длиной 30 мономерных звеньев
олиго-ПП-5	спиралеобразный фолдамер пиридин-пиррола длиной 5 мономерных звеньев
олиго-ПФ-5	спиралеобразный фолдамер пиридин-фурана длиной 5 мономерных звеньев
олиго-ПФ-7	спиралеобразный фолдамер пиридин-фурана длиной 7 мономерных звеньев
ОСШ	отношение сигнал/шум
ПП	пиридин-пиррольный
ПФ	пиридин-фурановый
РНК	рибонуклеиновая кислота
СТМ	сканирующий туннельный микроскоп
ТГФ	тетрагидрофуран
УСП	универсальное силовое поле
ЭГФ	этиленгликолевый фрагмент
ЯОП	ядерная оценка плотности

Avogadro	редактор молекулярных структур с функциями визуализации, подготовки входных файлов и предварительной оптимизации геометрии
GROMACS	GRONingen MACHine for Chemical Simulations. Перевод: Гронингенская машина для химического моделирования (пакет молекулярной динамики)
MARTINI	модель грубозернистого представления молекул, используемая в молекулярной динамике
NPT	ансамбль с постоянными числом частиц, давлением и температурой (изобарно-изотермический ансамбль)
NVT	ансамбль с постоянными числом частиц, объемом и температурой (канонический ансамбль)
OPLS-AA	силовое поле Optimized Potential for Liquid Simulations — All Atom
PDB	Protein Data Bank, формат файла для хранения трехмерных структур молекул
PME	Particle Mesh Ewald. Перевод: метод сглаженного суммирования Эвальда
SPC/E	модель воды Simple Point Charge / Extended. Перевод: расширенная трехцентровая модель воды

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Активный поиск молекулярных структур нанометрового размера, способных выполнять аппаратно значимые функции, вызван прежде всего стремлением к предельной миниатюризации элементной базы стремительно усложняющихся устройств.

Сегодня функциональные элементы микронного и субмикронного размера являются технологической рутинной и широко используются на практике. Передовые технологии работают с бинарными логическими ячейками, переключателями, триггерами, сенсорами и механоэлектрическими преобразователями размером в несколько десятков нанометров. Перспективными же считаются разработки функциональных элементов размером всего в несколько нанометров.

Такие разработки ведутся на очень широком поле, представленном, с одной стороны, твердотельными гетероструктурами с рекордно высокой плотностью элементарных функциональных единиц, а с другой — так называемыми «молекулярными машинами» — молекулярными структурами, способными автономно выполнять измерительные, контролирующие и сборочные функции на уровне единичных атомов и молекул. Данная диссертационная работа целиком относится к этому направлению развития нанотехнологий и посвящена дизайну и характеристике методами полноатомного компьютерного моделирования динамических свойств спиралеобразных пиридин-фурановых (ПФ) и пиридин-пиррольных (ПП) фолдамеров размером в несколько нанометров, которые, как показано в работе, являются молекулярными аналогами бистабильных осцилляторов Дуффинга, широко используемых в различных аппаратно-измерительных схемах.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационного исследования являлось установление свойства динамической бистабильности спиралеобразных ПФ- и ПП-фолдамеров нанометрового размера и проявлений этого свойства в вибрационных эффектах, обусловленных индуцированными тепловым шумом переходами, стохастическим резонансом и спонтанной синхронизацией. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Методами атомистического молекулярно-динамического (АМД) моделирования определить область бистабильности спиралеобразных ПФ- и

ПП-фолдамеров нанометрового размера при их растяжении в полярном и неполярном растворителях.

2. Определить частотные характеристики индуцированных тепловым шумом спонтанных вибраций ПФ- и ПП-фолдамеров в области бистабильности при комнатной температуре и их резонансный отклик на действие слабого осциллирующего поля.

3. Выполнить АМД-эксперименты по исследованию явления спонтанной синхронизации спонтанных вибраций бистабильных ПФ-фолдамеров, связанных в конструкцию фолдамерного мата, и охарактеризовать их амплитудно-частотные и резонансные характеристики.

Научная новизна. Методами АМД-моделирования впервые показано, что спиралеобразные ПФ- и ПП-фолдамеры длиной несколько нанометров являются нелинейно-упругими молекулярными нанопружинами, характеризующимися бистабильностью, обусловленной межвитковым стекинговым взаимодействием.

Впервые установлено, что бистабильность ПФ- и ПП-нанопружин проявляет себя в виде индуцированных тепловым шумом спонтанных вибраций мегагерцового диапазона, обладающих высоким резонансным откликом на действие слабых осциллирующих полей и воспроизводимых при комнатных температурах как в полярном, так и в неполярном растворителях.

Впервые показано, что в конструкциях типа фолдамерных матов, представляющих собой слой бистабильных нанопружин, накрытых связывающей их графеновой пластиной, могут возникать коллективные вибрационные моды, обусловленные спонтанной синхронизацией спонтанных вибраций встроенных нанопружин.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы определяется общим трендом современного развития нано- и микроэлектроники, стремящейся к предельной миниатюризации бинарных функциональных элементов, таких как логические ячейки, триггеры, переключатели и двухступенчатые преобразователи. Результаты, полученные в диссертации, говорят о возможности использования бистабильных спиралеобразных ПФ- и ПП-фолдамеров в нано- и микроэлектронике для создания бинарных функциональных элементов нанометрового размера.

Методы исследования. Конструирование атомистических моделей ПФ- и ПП-нанопружин осуществлялось с использованием широко

распространенного редактора молекулярных структур Avogadro, предоставляющего широкие возможности конструирования, редактирования и визуализации индивидуальных олигомерных структур и комплексных молекулярных систем. АМД-моделирование фолдамерных структур и растворителя осуществлялось в классическом силовом поле OPLS-AA, а все расчеты выполнялись в пакете молекулярной динамики GROMACS.

Положения, выносимые на защиту.

1. ПФ- и ПП-фолдамеры спиралеобразной формы размером в несколько нанометров характеризуются бистабильной динамикой как в полярном, так и неполярном растворителях при растяжениях порядка характерной длины межвиткового стекингового взаимодействия.

2. Бистабильность ПФ- и ПП-фолдамеров проявляет себя в виде индуцированных тепловым шумом спонтанных вибраций в мегагерцовом диапазоне при комнатной температуре и сопровождается эффектом стохастического резонанса при воздействии слабого осциллирующего поля.

3. В конструкциях типа фолдамерных матов, представляющих собой слой ПФ-фолдамеров плотной гексагональной упаковки, накрытых связывающим их листом графена, могут возникать коллективные вибрационные моды, обусловленные явлением спонтанной синхронизации связанных бистабильных систем.

Степень достоверности полученных результатов подтверждается корректным выбором и использованием современных методов атомистического моделирования, проведением всех компьютерных экспериментов в необходимом количестве независимых повторов, воспроизводимостью наблюдаемых эффектов в различных средах и при различных температурах, применением статистических методов обработки данных и верификации результатов.

Апробация результатов. Результаты исследований, представленных в диссертации, докладывались и обсуждались на: 16-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия 2022); Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия 2023); X Всероссийской молодежной школе-конференции «Химия, физика,

биология: пути интеграции» (Москва, Россия 2024); молодежной школе по физике конденсированного состояния (Рощино, Россия 2025).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, включающих 1 коллективную монографию. Работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК — 6.

Личный вклад автора заключается в анализе научной литературы, планировании и проведении компьютерных экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, подготовке публикаций и представлении результатов на научных конференциях. Все выводы и результаты, представленные в диссертации, были получены лично автором или при его непосредственном участии.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, четырех глав, формулировки основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 131 странице и содержит 81 рисунок, 4 таблицы и библиографию из 136 наименований.

1 Литературный обзор

Современное технологическое развитие связано с глубокой роботизацией производственных процессов и логистики, цифровизацией систем управления, связи и коммуникаций, созданием систем массового индивидуального контроля, систем автоматического сбора, хранения и анализа больших баз данных и активным развитием систем автономного принятия решений в режиме реального времени. Усложнение всех этих систем требует многократного увеличения числа составляющих их устройств, что при ограничениях на размеры ведет к предельной миниатюризации элементной базы. К этому же тренду можно отнести и создание устройств мониторинга физико-химических процессов в объектах микронного и субмикронного размера. Наиболее явно это проявляется в сращивании практической медицины и молекулярной биологии на клеточном уровне. Не менее впечатляющими выглядят и активные попытки объединить искусственные и биологические функциональные системы в единые функциональные комплексы. Сопряжение нейронных систем живых организмов, например мозга человека, с электронными устройствами, управляющими такими системами на уровне индивидуальных нейронов, — показательный тому пример.

Функциональные элементы микронного и субмикронного масштаба в настоящее время прочно вошли в практику и лежат в основе современных технологий. Развитие микро- и наноэлектроники, сенсорики и систем управления привело к созданию множества устройств — бинарных логических ячеек, триггеров и переключателей [1–7], сенсоров [8, 9] и механоэлектрических преобразователей [10–15], — размеры которых уже достигли нескольких десятков нанометров. Дальнейшее развитие этой области смещается в сторону структур еще меньших размеров — вплоть до нескольких нанометров. На этом уровне активно развиваются два основных направления: твердотельные гетероструктуры с рекордно высокой плотностью элементарных функциональных единиц и молекулярные структуры, способные выполнять различные аппаратные функции, к которым относится и данная диссертационная работа.

С физической точки зрения молекулярная структура нанометрового размера, способная автономно выполнять аппаратно-значимую функцию (для краткости, функциональная молекулярная структура), является нетривиальным объектом. Такая структура содержит $\sim 10^3$ атомов и

ее полноатомная динамика имеет *apriori* высокую размерность ($\sim 10^3$). С другой стороны, функциональные элементы — например, бинарные ячейки, триггеры или переключатели — являются низкоразмерными динамическими системами, реализующими полезное действие вдоль одной-двух степеней свободы. Отсюда возникает одно из исходных требований, предъявляемых к функциональной молекулярной структуре. Ее динамика, будучи высокоразмерной для движений атомного каркаса, должна быть существенно низкоразмерной для коллективных атомных движений вдоль функционально-значимых степеней свободы. Это требование выполняется, если в многомерном пространстве состояний молекулярной структуры имеется динамически выделенное, низкоразмерное притягивающее многообразие, ассоциируемое с теми коллективными движениями структуры, которые осуществляют функцию как таковую. Такая динамическая выделенность обеспечивается существенно бóльшими характерными временами функционально значимых динамических мод в сравнении с характерными временами всех остальных мод. Примечательно, что «рабочие» моды белковых структур — природных функциональных молекул, точно выполняющих в клетке различные манипуляции с единичными молекулами — характеризуются именно динамической выделенностью [16]. Такие молекулярные структуры часто называют «молекулярными машинами», подчеркивая некоторое подобие их низкоразмерной функциональной динамики действию механических устройств и машин.

Примечательно, что термин «молекулярные машины» вошел в широкий научный обиход во многом благодаря так называемым «биологическим молекулярным машинам» — биомакромолекулам и биомакромолекулярным комплексам, выполняющим в клетке жизненно важные функции, например, сборку белковых структур и ДНК, синтез АТФ или сокращение мышечных волокон. Живая природа — это мир молекулярных машин, для которых динамическая выделенность низкоразмерной функциональной динамики была установлена задолго до появления искусственных молекулярных машин [17], которые при этом могут существенно отличаться от биологических как химически, так и структурно. Примерами здесь могут служить «молекулярные артефакты» Ж.-П. Саважа, Ф. Стоддарта и Б. Феринги [18–21], удостоенные в 2016 году Нобелевской премии с формулировкой «за проектирование и синтез молекулярных машин».

Следует отметить еще одно, часто важное требование к функциональным элементам, обусловленное их использованием в устройствах различного типа. Оно связано с тем, что рабочие циклы логических ячеек, триггеров или переключателей представляют собой резкие, скачкообразные переходы между дискретными, физически хорошо различимыми состояниями. Примером являются цифровые и электронные системы, основанные на бинарных ячейках с двумя состояниями. В случае молекулярной электроники динамика функциональных молекулярных структур должна иметь несколько стационарных динамических мод с возможностью управляемого переключения между ними. Это требование вынуждает искать молекулярные структуры, функциональная динамика которых характеризуется скачкообразными трансформациями фазовых портретов с потерей устойчивости одних динамических аттракторов и рождением других [22, 23]. В результате область поиска подходящих молекулярных структур сильно сужается: динамика функционально значимых коллективных мод искомым молекулярных структур должна быть не только низкоразмерной и выделенной, но и существенно нелинейной.

При этом важен вопрос о том, могут ли «синтезированные в пробирке» молекулярные структуры быть настолько простыми, чтобы быть технологически перспективными, или реальные перспективы в области создания искусственных молекулярных машин ограничены в основном различными модификациями биологических молекулярных машин методами, например, биотехнологий и геной инженерии. Ответа на этот вопрос пока нет, есть лишь обнадеживающие примеры, указывающие на то, что машинно-подобные функции могут быть реализованы молекулярными структурами, гораздо более простыми, чем биологические молекулярные машины и технологически более привлекательными, чем такие «химические артефакты», как, например, ротаксаны Ф. Стоддарта.

Идеи данной диссертационной работы лежат в этом же русле и сфокусированы на дизайне бистабильных олигомерных структур. Такой подход кажется привлекательным потому, что бистабильность уже подразумевает дискретность и нелинейность коллективной динамики структуры. Сама работа представляет результаты дизайна таких олигомерных структур и характеризацию их бистабильной динамики методами полноатомного компьютерного моделирования. Заметим, что современные техники пол-

ноатомного моделирования позволяют осуществить широкий скрининг молекулярных структур нанометрового размера и исследовать их динамику при различных условиях, открывая возможность отыскания целевых структур на практике.

Основное содержание данной диссертационной работы составляют разносторонние исследования методами АМД моделирования бистабильной динамики коротких ПФ- и ПП-олигомеров спиралеобразной формы в полярном и неполярном растворителях. Эти молекулы, будучи своеобразными молекулярными пружинами размером в несколько нанометров, являются аналогами нелинейных бистабильных систем, известных как осцилляторы Дуффинга [24–27]. Помимо одиночных нанопружин представлены оригинальные конструкции связанных ПФ-нанопружин и исследования их вибрационной динамики. Эта часть мотивирована эффектом спонтанной синхронизации бистабильных систем, известным из теории [28] и продемонстрированным ранее методами АМД моделирования для двух связанных бистабильных ПФ-нанопружин в воде [29].

Таким образом, диссертационная работа охватывает как индивидуальные, так и коллективные проявления бистабильности в спиралеобразных олигомерах, демонстрируя переход от динамики отдельных нанопружин к спонтанной синхронизации вибраций связанных бистабильных подсистем. Для того чтобы дать представление о месте бистабильных спиралеобразных структур нанометрового размера на широком поле исследований функциональных молекулярных систем, далее приведен краткий обзор соответствующего направления, к которому относятся ПФ- и ПП-нанопружины, являющиеся основным объектом исследований. Следует отметить, что разнообразие функциональных структур микронного, субмикронного и нанометрового масштаба, привлекающих внимание многочисленных исследовательских групп и нанотехнологических центров, чрезвычайно велико, поэтому дать сколько-нибудь полное представление о всей этой области затруднительно.

Поскольку само исследование посвящено бистабильной динамике нанопружин, представляется естественным дополнить обзор кратким обсуждением физических эффектов, относящихся к бистабильному поведению, и примерами бистабильных молекулярных структур, иллюстрирующими идеи и подходы к решению задач диссертационного исследования.

1.1 Пиридин-фурановые и пиридин-пиррольные нанопружины как фолдамеры

Общее направление исследований функциональных молекулярных структур, к которому можно отнести ПФ- и ПП-олигомеры спиралеобразной формы, представляют так называемые фолдамеры [30, 31]. Изначально в основе этого направления лежала идея создания «синтетических белков» — полимерных структур, которые по своим функциональным возможностям были бы аналогичны белковым молекулярным машинам. Препятствием к достижению такой цели является однако то, что функциональная уникальность белковых молекул обусловлена их третичной структурой — компактной укладкой (фолдингом) полипептидной цепи, которая формируется в процессе рибосомального синтеза и для каждого типа белка является индивидуальной и уникальной [17, 32, 33]. Реализовать такие укладки статистически контролируемым фолдингом полимерных цепей без участия клеточной биомашинерии, управляющей сборкой и укладкой ДНК, РНК и белков на молекулярном уровне, не удастся. В силу этого идея создания «синтетических белков» трансформировалась в идею создания более простых функциональных структур — относительно коротких полипептидных фрагментов, способных укладываться в устойчивые компактные конформации, стабилизированные водородными связями, стекинговыми π -взаимодействиями ароматических групп, Ван-дер-Ваальсовыми или электростатическими взаимодействиями заместителей аминокислотных остатков полипептидной цепи. Такие олигомерные структуры и получили название фолдамеров.

Первоначально к ним относились вторичные структуры белковых макромолекул — полипептидные α -спирали и β -складки. Впоследствии появились спиралеобразные и складчатые фолдамеры с различными химическими модификациями аминокислотных остатков, в частности так называемые β - и γ -полипептиды, в которых заместители присоединялись не к α -углероду, а к β - или γ -углеродам аминокислотных остатков основной цепи [34–38].

Следующим этапом стало появление фолдамеров на основе ароматических полимеров [39, 40]. Идея заключалась в том, что олигомеры таких полимеров часто склонны образовывать спиральные конформации, стабилизированных слабыми (нековалентными) взаимодействиями удаленных по

цепи мономерных единиц, например, стекинговыми π -взаимодействиями ароматических групп, расположенных на соседствующих витках молекулярной спирали.

Оказалось, что такие фолдамеры не только сохраняют устойчивые компактные конформации при изменениях температуры, полярности или pH среды, но и демонстрируют уникальные функциональные свойства. В частности, спиралеобразные фолдамеры ароматических амидов способны распознавать единичные гостевые молекулы, окружать их и изолировать от растворителя, создавая таким образом эффект инкапсуляции [41].

Недавние исследования показали, что спиралеобразные олигоамидные фолдамеры могут применяться для создания сверхчувствительных квантовых детекторов, способных различать хиральность единичных молекул [42]. А в последнее время спиралеобразные фолдамеры начали использовать как функциональные элементы молекулярных машин, например, в ротаксановых «молекулярных шаттлах» Ф. Стоддарта [43].

Стоит также отметить ДНК/РНК-фолдамеры, компактные конформации которых (как правило, складчатого типа) обусловлены комплементарными взаимодействиями нуклеиновых оснований полинуклеотидных цепей, стабилизированными водородными связями [44–48]. Способность двунитевых полинуклеотидных структур изменять пространственную укладку в зависимости от их первичной структуры (последовательности нуклеиновых оснований в цепи) оказалась настолько удобной для программируемой сборки различных молекулярных и супрамолекулярных структур, что привела к развитию технологии, известной как ДНК-оригами [49, 50].

К настоящему времени разнообразие фолдамеров значительно расширилось, и термин «фолдамер» теперь используется для обозначения любого олигомера, обладающего выраженной склонностью к принятию специфической компактной конформации, стабилизированной слабыми (нековалентными) связями между различными химическими группами, расположенными либо непосредственно в полимерной цепи, либо встроенными в нее в качестве боковых групп [31].

Исследованные в данной диссертации ПФ- и ПП-нанопружины естественно отнести к этому же семейству структур, поскольку они имеют компактную спиралеобразную конформацию, стабилизированную стекин-

говыми π -взаимодействиями ароматических групп, расположенных на соседствующих витках спирали [52].

Как это ни удивительно, но при столь широком химическом разнообразии фолдамеров, исследование их динамических свойств выглядит много скромнее. Как правило, это относительно редкие экспериментальные работы, демонстрирующие устойчивость компактных конформаций фолдамеров. Характерными примерами являются исследования [51, 53–55], в которых единичные фолдамеры ароматических амидов, представляющие собой своеобразные наноспиральи, подвергались механическому растяжению с помощью атомно-силового микроскопа. В этих работах исследовалась обратимость перехода фолдамеров из компактных спиралеобразных конформаций в вытянутые (клубковые) конформации [51] (схема представлена на рисунке 1).

Эксперименты по растягиванию олигомерных спиралей примечательны тем, что позволяют выявить ряд важных особенностей конформационных перестроек фолдамеров под действием механических нагрузок. Во-первых, они демонстрируют примеры фолдамеров нанометрового масштаба, имеющих два хорошо различимых на фоне флуктуаций конформационных состояния. Во-вторых, показывают, что переходы между такими состояниями могут управляться внешней силовой нагрузкой, причем эти переходы носят критический характер и возникают при до-

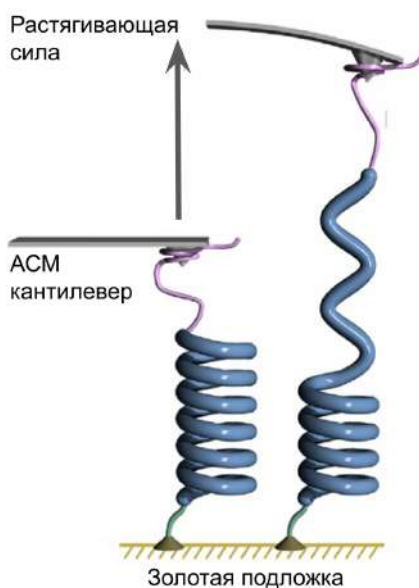


Рисунок 1 — Схема экспериментов по измерению сил на одиночных молекулах методом АСМ-спектроскопии для спиралей различной длины [51]

стижении определенных значений нагрузки. В-третьих, такие переходы могут быть обратимыми: при снятии силовой нагрузки фолдамер способен восстанавливать исходное (компактное) состояние.

В процессе сжатия-растяжения, являющемся коллективной динамической модой молекулярной структуры, спиралеобразный фолдамер может демонстрировать свойства нелинейной динамической системы с критическим поведением. Она может характеризоваться скачкообразными переходами между двумя состояниями при прохождении управляющим параметром некоторого критического значения.

Удивительно, но тот хорошо известный в теории факт, что вблизи критических точек бистабильные динамические системы могут проявлять нетривиальные вибрационные режимы, практически не рассматривался в контексте динамики фолдамеров, подверженных силовым нагрузкам. Данная диссертационная работа сфокусирована именно на таких режимах динамики ПФ- и ПП-нанопружин. Эти нанопружины являются частными примерами фолдамеров, однако сам тот факт, что спиралеобразные фолдамеры нанометрового размера могут демонстрировать типичные для бистабильных динамических систем вибрационные эффекты, представляет интерес для всего семейства фолдамеров.

1.2 Динамическая бистабильность

В теории нелинейных динамических систем [22, 23], простейшее описание бистабильной динамики представлено уравнением одномерного движения частицы единичной массы в потенциале

$$U(x) = \frac{1}{2}ax^2 + \frac{1}{4}bx^4, \quad (1)$$

где $b > 0$ (см. рисунок 2):

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma \frac{dx}{dt} - ax - bx^3, \quad (2)$$

где $\gamma \frac{dx}{dt}$ ($\gamma > 0$) — сила трения, пропорциональная скорости частицы, а параметр a , вообще говоря, может быть как положительным, так и отрицательным.

Уравнение (2) может быть эквивалентным образом представлено системой дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = y, \\ \frac{dy}{dt} = -\gamma y - ax - bx^3, \end{cases} \quad (3)$$

описывающей движение системы на фазовой плоскости $\{x, y\}$.

Отметим, что уравнение (2) часто называют уравнением нелинейного осциллятора Дуффинга [24–27], а его сильно демпфированным приближением $d^2x/dt^2 = 0$ описывают критические отклики упругих стрижней и мембран на действие внешних силовых нагрузок [22, 23].

Прежде всего, опишем стационарные состояния системы (3). Они определяются действительными решениями системы алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} 0 = y, \\ 0 = -\gamma y - ax - bx^3, \end{cases} \quad (4)$$

которые сводятся к решениям бифуркационного уравнения

$$0 = ax + bx^3. \quad (5)$$

Нетрудно видеть, что $x = 0$ является решением уравнения (5) при любых a . Это означает, что на фазовой плоскости $\{x, y\}$ всегда есть стационарная точка $P_0 : \{x^* = 0, y^* = 0\}$, что напрямую следует из симметрии потенциала $U(x)$ относительно точки $x = 0$. При $a > 0$ стационарная точка P_0 является единственной, и это стационарное состояние соответствует минимуму потенциала (1).

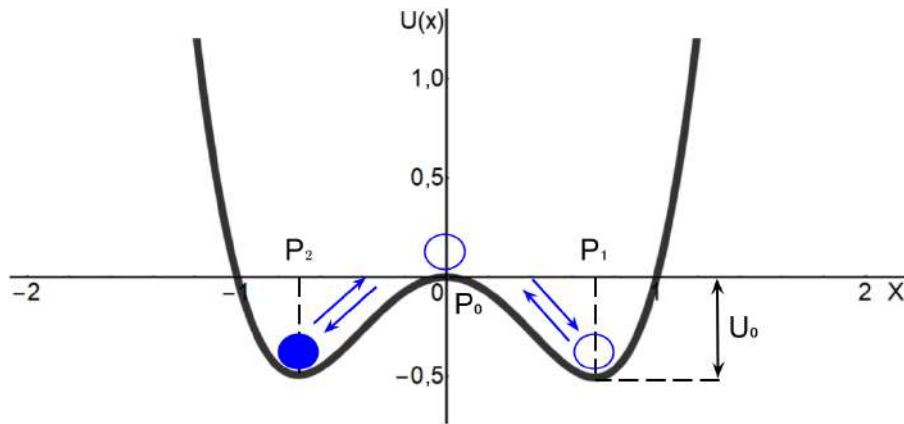


Рисунок 2 — Частица в двухъямном потенциале $U(x) = -2x^2 + 2x^4$

При $a < 0$ существуют три экстремума потенциальной функции $U(x)$ и, соответственно, три стационарных точки:

$$P_0 : \{x^* = 0, y^* = 0\}, P_1 = \{x^* = \sqrt{-\frac{a}{b}}, y^* = 0\}, P_2 = \{x^* = -\sqrt{-\frac{a}{b}}, y^* = 0\}. \quad (6)$$

Используя стандартный метод исследования устойчивости стационарных состояний динамической систем, основанный на вычислении собственных значений матрицы Якоби, линеаризованной в окрестности стационарных решений динамических уравнений (3) [27, 56], нетрудно показать, что при $a < 0$ стационарное состояние P_0 является неустойчивым и возникает бистабильная динамика с двумя притягивающими аттракторами P_1 и P_2 . Таким образом, при переходе управляющего параметра a от положительных значений к отрицательным в критической точке $a_{cr} = 0$ происходит бифуркация типа «надкритическая вилка» (см. рисунок 3): единственное в докритической области симметричное стационарное состояние теряет устойчивость, оставаясь при этом стационарным, и появляются два новых асимметричных устойчивых стационарных состояния, симметрично расположенных относительно значения $x = 0$. Бифуркацию такого типа часто называют переходом с нарушением симметрии. Соответствующая ей трансформация фазового портрета системы показана на рисунке 4.

Отметим, что симметрия рассмотренного потенциала $U(x)$ не является условием появления критичности. В общем случае, потенциал $U(x)$ может

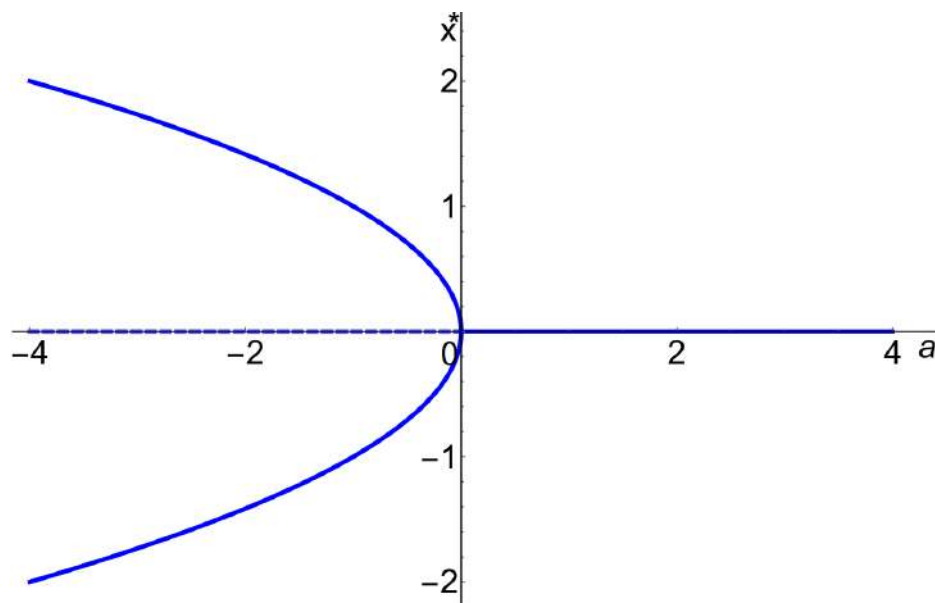


Рисунок 3 — Бифуркация «надкритическая вилка»

быть представлен полным полиномом 4-ой степени и его экстремумы могут быть смещены относительно точки $x = 0$. Важным таким случаем является потенциал

$$U(x) = g + ax^2/2 + bx^4/4, \quad (7)$$

отвечающий действию на симметричную динамическую систему (2) внешнего поля $g = Gx$. Параметр G и параметр a являются здесь управляющими параметрами, изменение которых может приводить к трансформациям фазового портрета с рождением и исчезновением притягивающих аттракторов. В частности, при $a < 0$, то есть в области, в которой динамика в нулевом поле определяется двумя притягивающими аттракторами, внешнее поле может управлять появлением и исчезновением этих аттракторов с характерным для гистерезиса сдвигом соответствующих критических значений уже внешнего поля (см. рисунок 5).

В общем случае, когда возможно менять как «внутреннее поле» (параметр a), так и внешнее поле (параметр G), многообразие стационарных состояний представлено двумерной поверхностью с характерной «сборкой» (см. рисунок 6). «Надкритическая вилка», показанная на рисунке 3, соответствует сечению многообразия «сборка» плоскостью $G = 0$.

Примерами таких нелинейных динамических систем являются упругие конструкции, испытывающие бифуркации при действии на них внешних

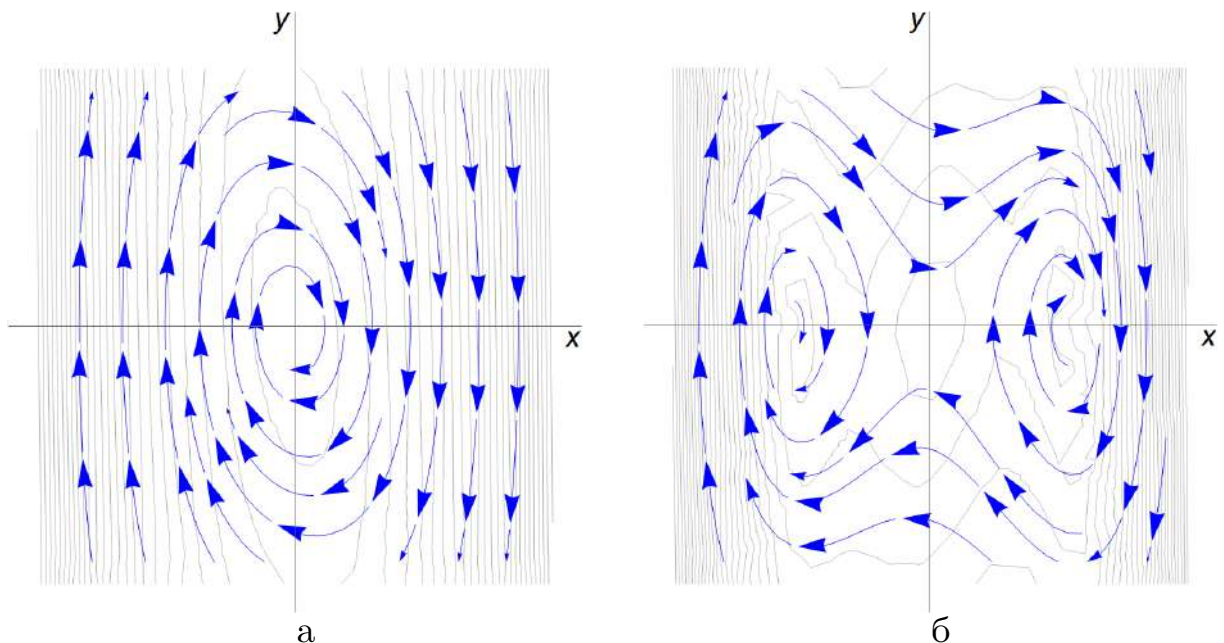


Рисунок 4 — Фазовые портреты при разных знаках параметра a : а — $a > 0$;
б — $a < 0$

силовых нагрузок. Эта же идея — использование внешних силовых нагрузок для инициации бистабильных режимов фолдамеров — лежит в основе перевода ПФ- и ПП-нанопружин в режим динамической бистабильности. Хрестоматийным примером такой упругой конструкции является «арка Эйлера» [22, 23], простейшую конструкцию которой можно представить в виде двух жестких стержней (единичной длины), соединенных упругим шарни-

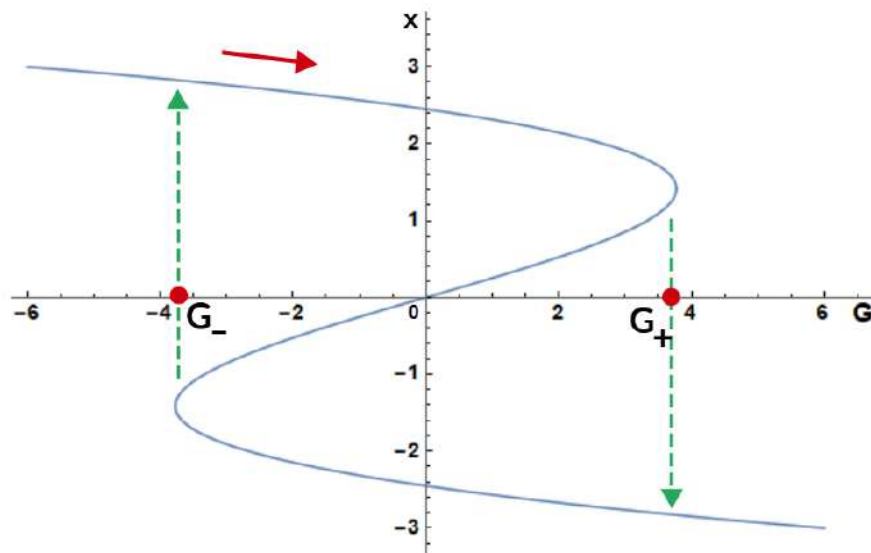


Рисунок 5 — Гистерезис: G_- и G_+ являются критическими точками, в которых происходит резкий переход из одного состояния в другое

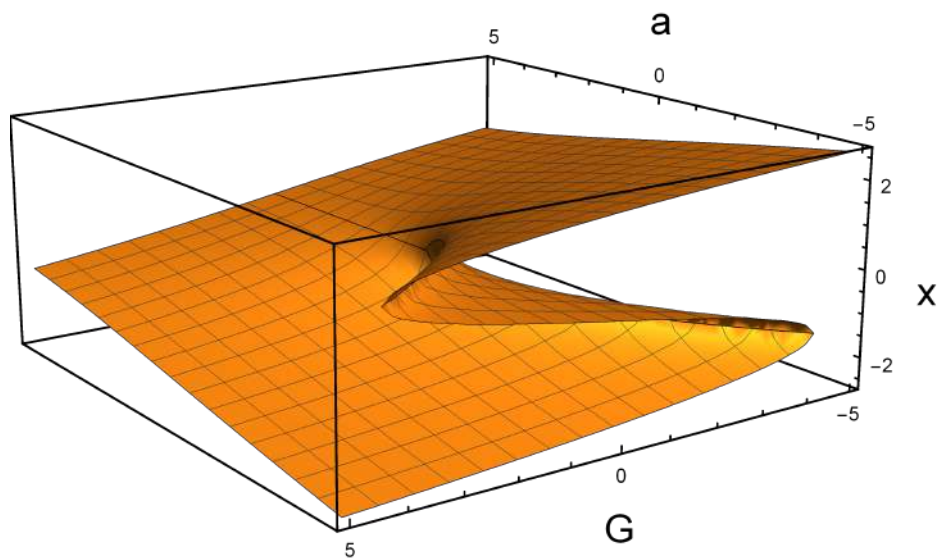


Рисунок 6 — Многообразие стационарных состояний в катастрофе вида «сборка»

ром с пружиной (см. рисунок 7). Шарнир устроен таким образом, что в ненагруженном состоянии арка выпрямлена, $\alpha = 0$, но при сжатии продольной силой F она может упруго изгибаться ($\alpha \neq 0$).

Потенциальная энергия арки $U(\alpha)$ вычисляется из самой ее конструкции [23]. Полагая, что сила сопротивления на изгиб, развиваемая шарнирной пружиной, зависит от угла изгиба арки линейно, имеем:

$$U(\alpha) = 2k\alpha^2 + 2F \cos \alpha + G \sin \alpha, \quad (8)$$

где k — коэффициент жесткости шарнирной пружины и G — внешняя поперечная сила, приложенная к арке в дополнение к продольной сжимающей силе F . Раскладывая правую часть уравнения (8) в ряд по степеням в окрестности $\alpha = 0$ и ограничиваясь первыми двумя членами разложения, получаем потенциал арки Эйлера в характерном для бистабильности виде (см. рисунок 8):

$$U(\alpha) = (2k - F)\alpha^2 + \frac{k}{6}\alpha^4 + G\alpha. \quad (9)$$

Соответствующее этому потенциалу уравнение динамики арки Эйлера имеет вид:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -\gamma \frac{d\alpha}{dt} - 2(2k - F)\alpha - \frac{2k}{3}\alpha^3 + G, \quad (10)$$

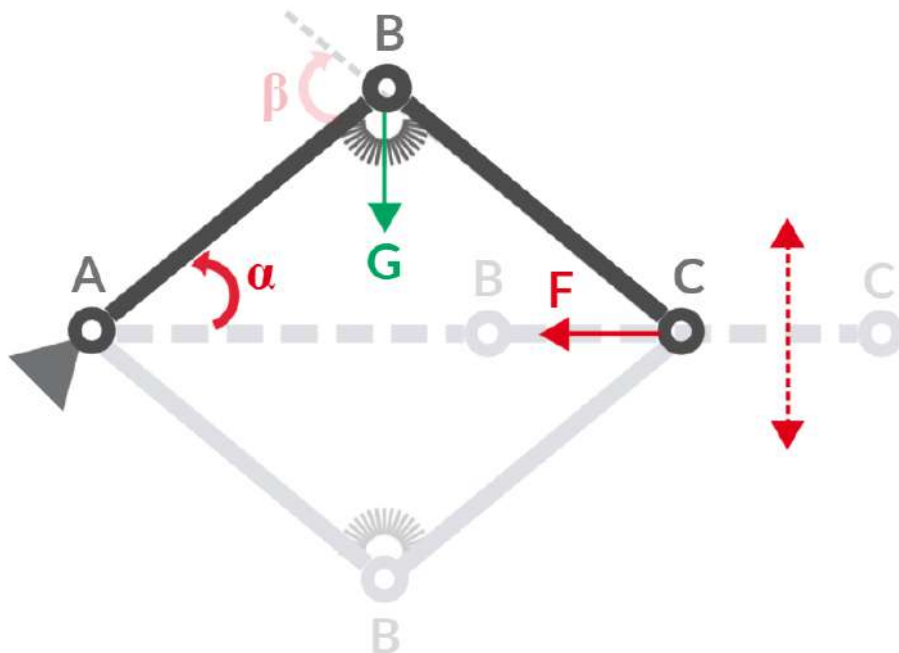


Рисунок 7 — Конструкция арки Эйлера

и отличается от уравнения (2) наличием в правой части константы G . Продольная сжимающая сила F является здесь параметром, меняющим «внутреннее поле» арки, а поперечная сила G играет роль внешнего поля. В нулевом внешнем поле бифуркация типа «надкритическая вилка» возникает в критической точке $F_c = 2k$ (см. рисунок 9). С другой стороны, меняя в закритической области $F > 2k$ внешнее поле G , можно управлять переходами между двумя состояниями арки (см. рисунок 5), используя ее, например, как бинарный переключательный элемент.

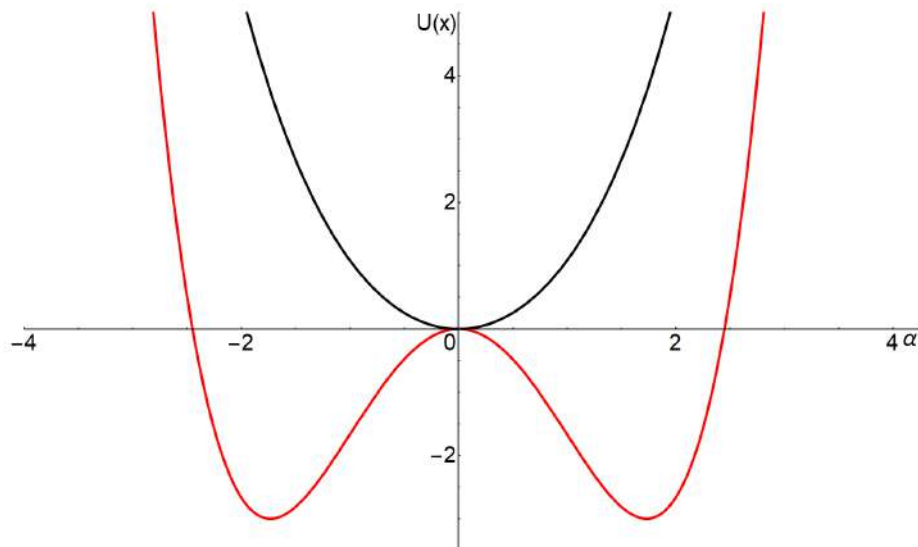


Рисунок 8 — Потенциалы арки Эйлера при разных значениях силы F : черная кривая соответствует $F < 2k$; красная — $F > 2k$

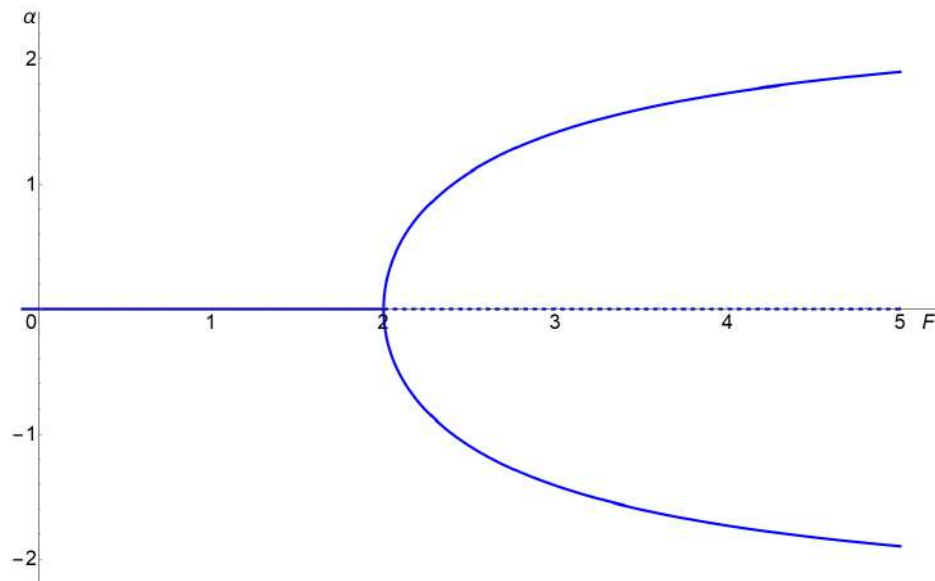


Рисунок 9 — Бифуркация «надкритическая вилка». Значения сжимающей силы F указаны в единицах k

В действительности арки Эйлера широко используются и в нанотехнологических разработках. Здесь прежде всего стоит отметить углеродные нанотрубки, бистабильность которых стала привлекать внимание при конструировании различных электронных и электромеханических систем микронного и нанометрового масштаба практически сразу после их открытия [57–61]. В последнее время появились даже идеи создания квантовых точек и Q -битов на основе наномеханической бистабильности нанотрубок [62].

Примечательно, что во всех таких устройствах используются только управляемые силовыми нагрузками переходы между стационарными состояниями бистабильных систем, в частности, нанотрубок, в то время как не менее интересные в прикладном отношении эффекты спонтанных вибраций, стохастического резонанса и спонтанной синхронизации бистабильных систем не затрагиваются вовсе. В действительности все эти вибрационные явления относятся к индуцированным шумом переходам, действие которого на структуры даже субмикронного размера считается пренебрежимо малым. Однако это не так для бистабильных систем нанометрового размера, к которым относятся ПФ- и ПП-наноупругие, исследованные в диссертации. Стохастичность динамики бистабильных систем размером в несколько нанометров, обусловленная действием флуктуаций окружающей среды, оказывается важной частью их динамического поведения. Такие системы имеют два временных масштаба, один из которых связан с локальной динамикой вблизи минимумов двухъямного потенциала, в то время второй связан с глобальной динамикой — индуцированными шумом переходами между двумя локальными минимумами, разделенными активационным барьером. Частотные характеристики глобальной динамики представляют основной интерес при исследовании бистабильных вибрационных режимов. Теоретическое исследование этих характеристик имеет достаточно большую историю [63–71], и в данном обзоре мы остановимся только на тех индуцированных шумом эффектах, которые непосредственно исследуются в диссертации в отношении ПФ- и ПП-наноупругих.

1.3 Спонтанные вибрации и стохастический резонанс

Изложенное выше детерминированное описание бистабильной динамики не учитывает эффекты, которые могут быть вызваны действием внешних случайных сил, в частности тепловых флуктуаций, действующих

на динамическую систему со стороны окружающей среды. Отметим, что для систем макроскопического масштаба, например, арка Эйлера, внешнее случайное воздействие окружающей среды исчезающе мало и детерминистическое описание бистабильное динамики является исчерпывающим. Однако для систем нанометрового размера случайное воздействие среды не может быть игнорировано. Для таких бистабильных систем это оказывается особенно важным, поскольку внешнее случайное воздействие может порождать особые динамические режимы, которые известны как спонтанные вибрации и стохастический резонанс [63–65, 67–74].

С учетом действия случайной силы уравнение (2) принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = -ax - bx^3 + \xi(t), \quad (11)$$

где $\gamma = 1$, $\xi(t)$ — дельта-коррелированный гауссовский случайный процесс с нулевым средним значением и автокорреляционной функцией

$$\langle \xi(t)\xi(0) \rangle = 2D\delta(t), \quad (12)$$

где $\delta(t)$ — дельта-функция Дирака. В случае, когда действующая на бистабильную систему случайная сила обусловлена тепловыми флуктуациями (тепловым шумом) окружающей среды, $D = k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, а T — температура среды.

Для понимания того, как будет вести себя бистабильная система под действием случайных возмущений, в качестве отправной точки рассмотрим хорошо известное поведение броуновской частицы в гармоническом потенциале [75]. Пусть гармонический потенциал задан в виде

$$U(x) = \frac{k}{2}(x - x_0)^2, \quad (13)$$

а внешняя случайная сила определена так же, как в (11). Тогда стационарное распределение состояний броуновской частицы в гармоническом потенциале есть гауссово распределение со средним $\langle x \rangle = x_0$ и дисперсией

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \frac{2}{k} k_B T. \quad (14)$$

Соответственно, стационарное распределение состояний броуновской частицы в бистабильном потенциале формально может иметь два пика,

локализованных каждый над соответствующими минимумами потенциала. Наличие таких пиков означает лишь то, что при действии внешнего шума система не только флуктуирует возле своих устойчивых стационарных состояний, но и может случайным образом скачкообразно переходить из одного состояния в другое. Временные интервалы τ_i между такими скачкообразными переходами являются экспоненциально распределенной случайной величиной [76, 77] со средним значением

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0}{D}\right) \quad (15)$$

и дисперсией

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \tau_0^2 \exp\left(\frac{2U_0}{D}\right), \quad (16)$$

где τ_0 — характерный временной масштаб столкновительных процессов в среде. Такие скачкообразные переходы называют спонтанными вибрациями бистабильной системы (см. рисунок 10). Вопрос о том, будут ли наблюдаться спонтанные вибрации, зависит от соотношения интенсивности шума D и высоты барьера бистабильности $U_0 = a^2/4b$, разделяющего два минимума. Принимая, что вероятность (в единицу времени) индуцированного шумом перехода через барьер бистабильности определяется Больцмановским соотношением (15), нетрудно видеть, что при $U_0 \gg k_B T$ режим спонтанных вибраций не будет наблюдаться из-за отсутствия переходов через барьер бистабильности как таковых, а при $U_0 \ll k_B T$ переходы между локальными минимумами будут происходить столь часто, что не будет наблюдаться

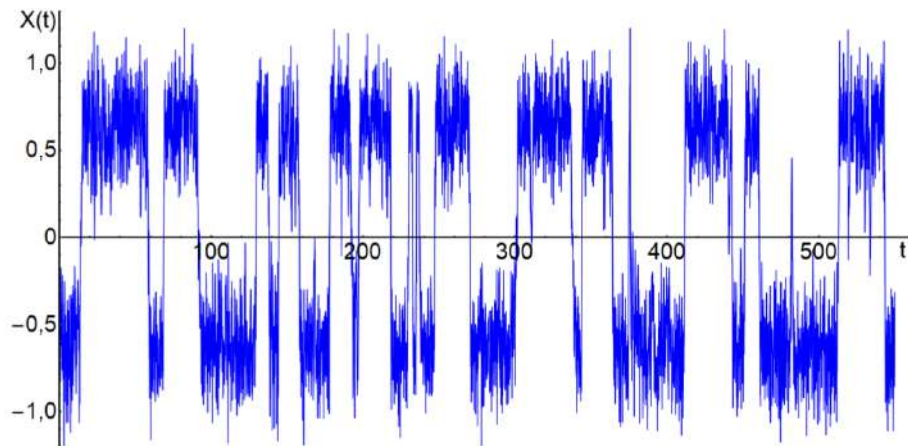


Рисунок 10 — Спонтанные вибрации в симметричном бистабильном потенциале $U(x)$ при $D < U_0$. Ось времени представлена в шагах компьютерной симуляции

наличие двух состояний бистабильной системы. То есть в пределе шума большой интенсивности бимодальное распределение вновь становится мономодальным (см. рисунок 11).

Разумной оценкой диапазона отношений $U_0/k_B T$, при которых, с одной стороны, оба состояния бистабильной системы были бы хорошо идентифицированы на фоне флуктуаций системы вблизи своих стационарных состояний, но, с другой стороны, вероятность активационного перехода через барьер бистабильности была бы не исчезающе малой, можно принять диапазон величин от 1 до 10.

В большинстве случаев источником шума являются тепловые флуктуации окружающей среды, температуры которых лежат в относительно узком интервале. Поэтому в естественных условиях спонтанные вибрации могут наблюдаться лишь у некоторых бистабильных молекулярных структур. Далее будут приведены соответствующие примеры.

Еще один примечательный эффект, обусловленный внешним случайным воздействием на бистабильную динамику, проявляется при приложении к бистабильной системе, находящейся в режиме спонтанных вибраций, слабого внешнего осциллирующего поля. В этом случае при определенной частоте этого поля возникает явление стохастического резонанса [63–65, 67–74]. Исследование этого эффекта для ПФ- и ПП-нанопружин составляет существенную часть данной диссертации. Отправной точкой в описании стохастического резонанса обычно служит уравнение Ланжевена вида

$$\frac{dx}{dt} = -ax - bx^3 + A \sin 2\pi \frac{t}{T_E} + \xi(t), \quad (17)$$

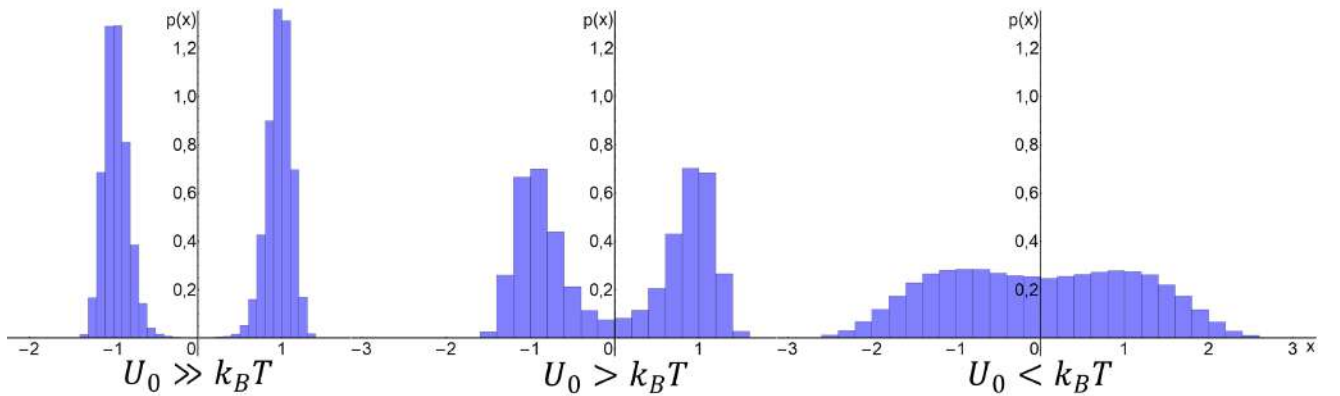


Рисунок 11 — Распределение плотности вероятности $p(x)$ в случае бистабильного потенциала

правая часть которого учитывает действие на бистабильную систему внешней периодической силы амплитуды A и периода T_E . Отметим, что амплитуда A в данном случае считается малой в том смысле, что действие силы само по себе не вызывает переходов из одного локального минимума бистабильного потенциала в другой, то есть в отсутствие случайного внешнего воздействия переходы через барьер бистабильности не происходят (см. рисунок 12). Действие внешней осциллирующей силы обуславливает слабое «покачивание» бистабильного потенциала с частотой T_E^{-1} (см. рисунок 13).

Несмотря на то, что сама величина осциллирующей силы мала и приводит к появлению небольшой разницы в активационных барьерах прямых и обратных переходов при «покачивании» потенциала, различия между вероятностями таких переходов могут оказаться большими в силу экспоненциальной зависимости вероятности перехода от величины барьера перехода. Однако при спонтанных вибрациях бистабильной системы имеется широкий интервал времен жизни системы в своих состояниях и слабое осциллирующее поле может влиять на такие переходы только в том случае, если период этого поля наилучшим образом согласован со средним временем жизни бистабильной системы в режиме спонтанных вибраций. Такое согласование достигается при условии $T_E = 2\tau$, то есть когда период внешнего осциллирующего поля равен удвоенному времени жизни бистабильной системы

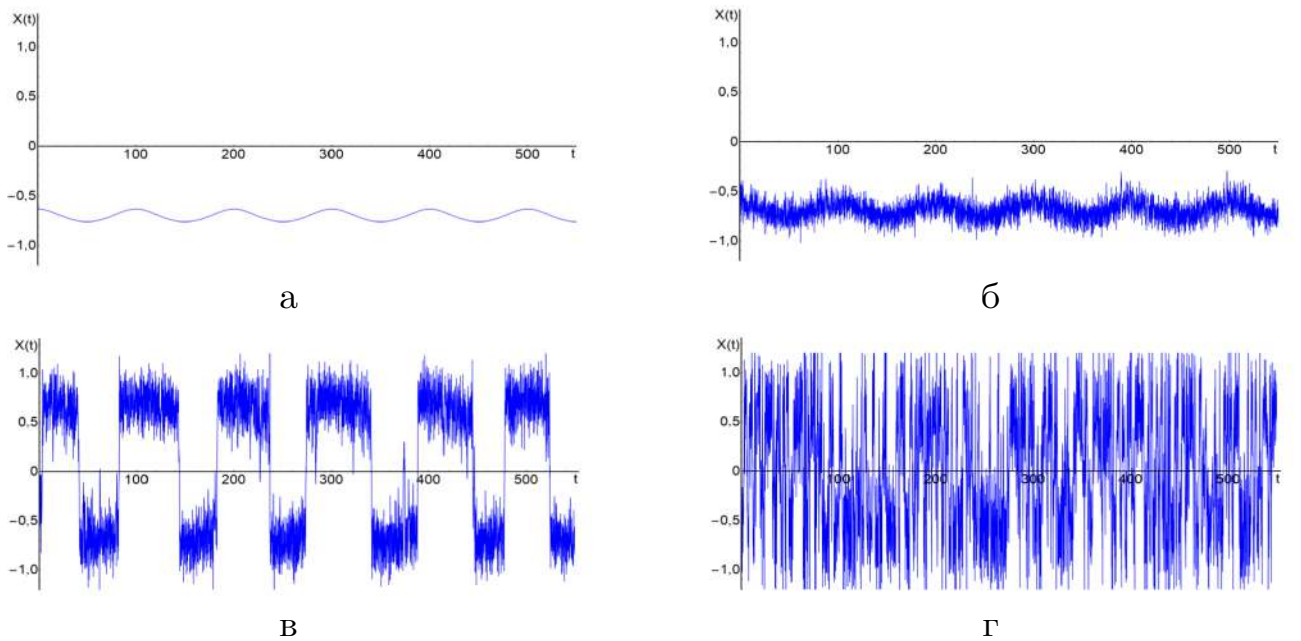


Рисунок 12 — Влияние интенсивности шума D на возникновение вибраций:
а — случай $D = 0$; б — $D \ll U_0$; в — $D < U_0$; г — $D > U_0$

в одном из своих состояний в режиме спонтанных вибраций. Этот режим называется стохастическим резонансом поскольку в этом случае случайные при спонтанных вибрациях переходы становятся практически полностью регулярными. Соответственно, в спектре мощности вибраций бистабильной системы на частоте T_E^{-1} появляется пик, свидетельствующий об аномально высоком отклике вибрирующей бистабильной системы на действие внешнего осциллирующего поля (см. рисунок 14).

Термин «стохастический резонанс» в отношении этого эффекта впервые был независимо предложен двумя научными группами в Риме [63–65] и Брюсселе [67–70] в 1981 году для объяснения периодичности наступления ледниковых периодов на Земле из-за слабых изменений эксцентриситета земной орбиты. Несмотря на то, что в работе [78] было показано, что колебания эксцентриситета Земли не могут быть главной причиной, приводящей к изменению климата, сама концепция стохастического резонанса оказалась настолько свежей и неожиданной, что вызвала множество публикаций, посвященных проявлениям этого эффекта в системах макроскопического, глобального и даже космического масштаба [71, 73]. Примечательно, что один из авторов этих работ, Джорджо Паризи, широко известный своими работами в области физики спинстекольного состояния [79, 80], был удостоен Нобелевской премии по физике 2021 года, вместе с климатологами К. Хассельманом и С. Манебе, в том числе за эти идеи.

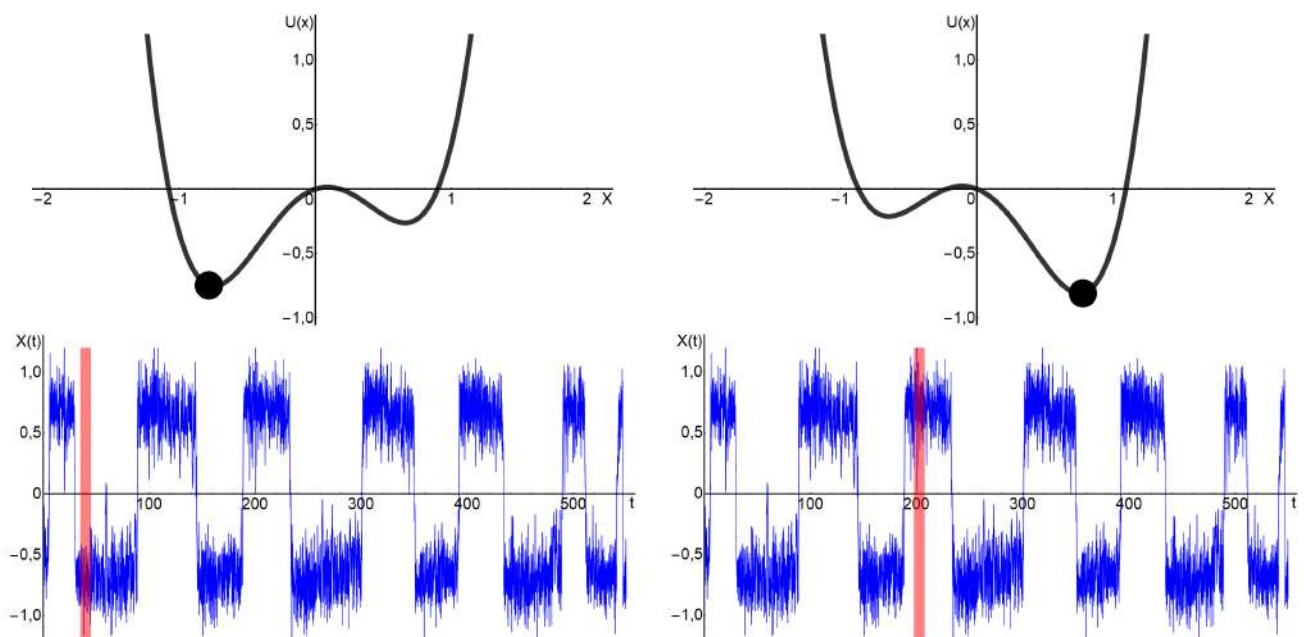


Рисунок 13 — «Покачивание» бистабильного потенциала

Эффект стохастического резонанса был экспериментально подтвержден в ряде физических, химических и биологических систем [71, 81–84]. Так, в 1983 году стохастический резонанс был исследован в опытах с триггером Шмитта [85], а в 1988 году его обнаружили в кольцевом лазере [86]. Эти эксперименты стали важным шагом в исследовании стохастического резонанса и его проявлений в различных научных областях.

Со временем понятие стохастического резонанса расширилось, включив не только бистабильные, но и возбуждаемые системы [87], где переход к возбужденному состоянию возможен при превышении порогового значения. Это привело к открытиям эффекта стохастического резонанса в нейрофизиологии, например, в механорецепторных нейронах речных раков [88] и слуховых клетках сверчков [89].

На сегодняшний день накопилось много наблюдений стохастического резонанса и спонтанных вибраций в системах малых размеров, таких как нанотрубки [90–92], графеновые листы [12, 93], ДНК-шпильки [94, 95] и белки [96]. Несколько таких примеров, иллюстрирующих типичную постановку эксперимента для наблюдения этого эффекта, будут рассмотрены ниже.

В качестве характеристики стохастического резонанса обычно используется либо амплитуда резонансного отклика, либо отношение сигнал/шум

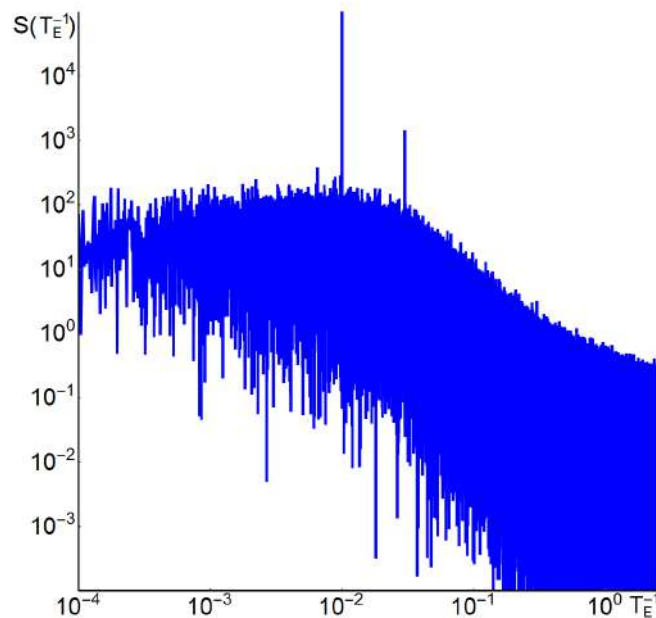


Рисунок 14 — Типичный спектр мощности вибраций $S(T_E^{-1})$ в режиме стохастического резонанса в логарифмических координатах. δ -пики наблюдаются на частотах $(2n + 1)T_E^{-1}$, где $n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$, главный пик находится на частоте внешнего слабого осциллирующего поля $\Omega = 2\pi T_E^{-1}$

(ОСШ), которое определяется как отношение спектральных плотностей мощности сигнала и шума на частоте сигнала [71]. В случае гармонического сигнала получаем следующее определение ОСШ

$$\text{ОСШ} = \frac{2}{S_N(\Omega)} \left[\lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \int_{\Omega+\Delta\omega}^{\Omega-\Delta\omega} S(\omega) d\omega \right], \quad (18)$$

где $S(\omega)$ — функция спектральной плотности (или спектр мощности) сигнала, определяемая по формуле

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp^{-i\omega t_\tau} \langle \langle x(t + t_\tau)x(t) \rangle \rangle dt_\tau, \quad (19)$$

где внутренние угловые скобки обозначают усреднение по реализациям шума, а внешние скобки указывают на усреднение по начальной фазе входного сигнала. Частота сигнала $\omega = 2\pi T_E^{-1}$, а множитель 2 в формуле (18) введен ввиду симметрии спектральной плотности $S(\omega) = S(-\omega)$. Величина $S_N(\Omega)$ — шумовое основание, вычисленное на частоте сигнала $\omega = \Omega$. Значения ОСШ могут представляться как в линейном (в безразмерных единицах), так и в логарифмическом (в децибелах) масштабах.

1.4 Примеры бистабильных молекулярных структур нанометрового масштаба

1.4.1 Олигомерная арка Эйлера

Как уже отмечалось выше, спонтанные вибрации бистабильных молекулярных структур могут наблюдаться, если барьер бистабильности существенно превышает $k_B T$, однако не настолько велик, чтобы термоактивированные переходы через барьер были экспоненциально подавлены. Примером такой бистабильной молекулярной структуры является олигомер N-изопропилметакриламид длиной 30 мономерных звеньев (олиго-NIPMA-30) в водном растворе [97–99].

Поли-(N-изопропилметакриламид) — известный термочувствительный полимер с нижней критической температурой растворимости (НКТР) в воде равной 310 К [100]. Полимерная цепь N-изопропилметакриламида находится в клубковой фазе ниже НКТР, и в глобулярной фазе выше НКТР. Термочувствительность данного полимера обусловлена тем, что его основная цепь и изопропильные боковые группы гидрофобны, а амидные боковые группы гидрофильны. Ниже НКТР гидрофильным группам

энергетически выгодно образовывать водородные связи с окружающими молекулами воды, поэтому полимер находится в клубковом состоянии. Выше НКТР преимущественное значение приобретают взаимодействия гидрофобных групп, водородные связи замыкаются на саму полимерную цепь, и наиболее стабильным становится глобулярное состояние.

Идея работы [97] заключалась в том, что если короткие стержнеобразные олигомеры NIPMA сохраняют термочувствительность (то есть способность при изменении температуры скачкообразно переходить между открытым (ниже НКТР) и закрытым (выше НКТР) конформационными состояниями (см. рисунок 15)), то можно ожидать, что в случае приложения сжимающих или растягивающих силовых нагрузок олигомер будет демонстрировать поведение, аналогичное арке Эйлера [22, 23].

Следуя этой идее, были поставлены компьютерные эксперименты, схема которых представлена на рисунке 16, и методами АМД была исследована конформационная динамика олиго-NIPMA-30 при различных силовых нагрузках. Заметим, что постановка компьютерных экспериментов по исследованию бистабильной динамики ПФ- и ПП-наноупружин при их растяжении аналогична исследованию бистабильной динамики при сжатии или растяжении олиго-NIPMA-30. В этих компьютерных экспериментах один конец олиго-NIPMA-30 был закреплен в ячейке моделирования, молекула уравнивалась в воде в открытом состоянии при температурах

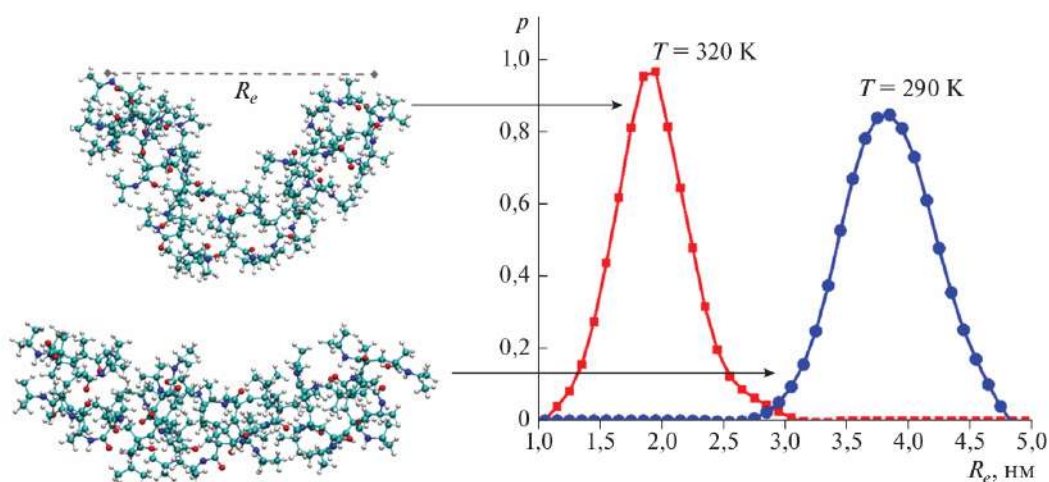


Рисунок 15 — Конформационные состояния олиго-NIPMA-30 и плотность распределения $p(R_e)$ расстояний R_e между концами олигомера при температурах $T = 290$ К (открытое состояние) и $T = 320$ К (закрытое состояние) [97]

$T = 290\text{--}300\text{ K}$, и эта температура фиксировалась. Затем, так же, как и с аркой Эйлера, свободный конец олигомера сжимался внешней силой F , действующей в направлении зафиксированного конца. В такой постановке приложенная сила пытается согнуть стержнеобразный олигомер и перевести его в закрытое состояние. Оказалось, что при сжатии олиго-NIPMA-30 ведет себя, как арка Эйлера, подверженная действию сжимающей силы. Здесь следует отметить два важных момента. Во-первых, при превышении критического порога сжимающей силы $F \approx 320\text{ пН}$ возникает второе, «закрытое» стационарное состояние олигомера и, во-вторых, это состояние оказывается единственным устойчивым стационарным состоянием при превышении второго критического порога сжатия $F \approx 420\text{ пН}$ (см. рисунок 17а). В промежутке между этими критическими значениями сжимающей силы олиго-NIPMA-30 демонстрирует бистабильную динамику и спонтанно вибрирует между открытым и закрытым конформационными состояниями (см. рисунок 17б).

Распределения плотности вероятности $p(R_e)$ наблюдать олигомер в состоянии, которое характеризуется расстоянием R_e между концами, при разных сжимающих силах представлены на рисунке 17в. Эти данные явным образом демонстрируют тот факт, что при сжатии потенциальная энергия олигомера

$$U(R_e) \sim -k_B T \ln p(R_e) \quad (20)$$

трансформируется от одноямного потенциала, отвечающего открытому стационарному состоянию, через двухъямный потенциал, отвечающий би-

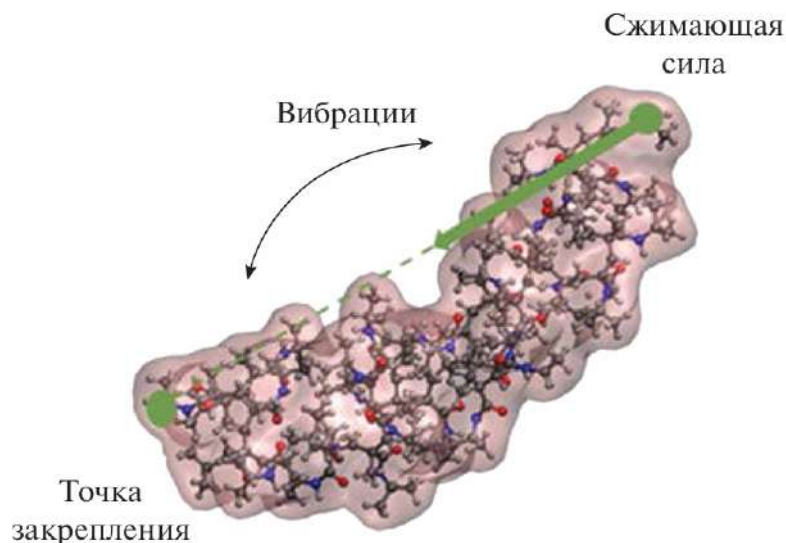


Рисунок 16 — Схема эксперимента [97]

стабильности, вновь к одноячному потенциалу, отвечающему закрытому состоянию.

Заметим, что тепловые флуктуации окружающей олигомера воды являются в компьютерном эксперименте единственным источником случайных возмущений конформационной динамики олиго-NIPMA-30. В этом случае среднее время жизни олиго-NIPMA-30 в состоянии при симметричных спонтанных вибрациях позволяет оценить величину барьера бистабильности, которая по оценкам [97] составляет величину $\approx 10k_B T$ при $T \approx 300$ К.

1.4.2 Бистабильность РНК-шпильки

Еще одним примером бистабильных молекулярных структур нанометрового масштаба может служить РНК-фолдамер размером порядка 10 нм, исследованный группой Ф. Риторта [94, 95]. Этот фолдамер представляет собой РНК-шпильку, которая может находиться в двух конформационных состояниях — условно, закрытом и открытом. В закрытом состоянии РНК-шпилька представляет собой двухнитевую структуру, стабилизированную комплементарными взаимодействиями нуклеотидных пар, а в открытом она имеет клубковую конформацию.

Идея эксперимента заключалась в использовании внешней растягивающей силы для перевода РНК-шпильки из закрытого состояния в открытое. С этой целью один конец РНК-шпильки с помощью молекулярных тяжей

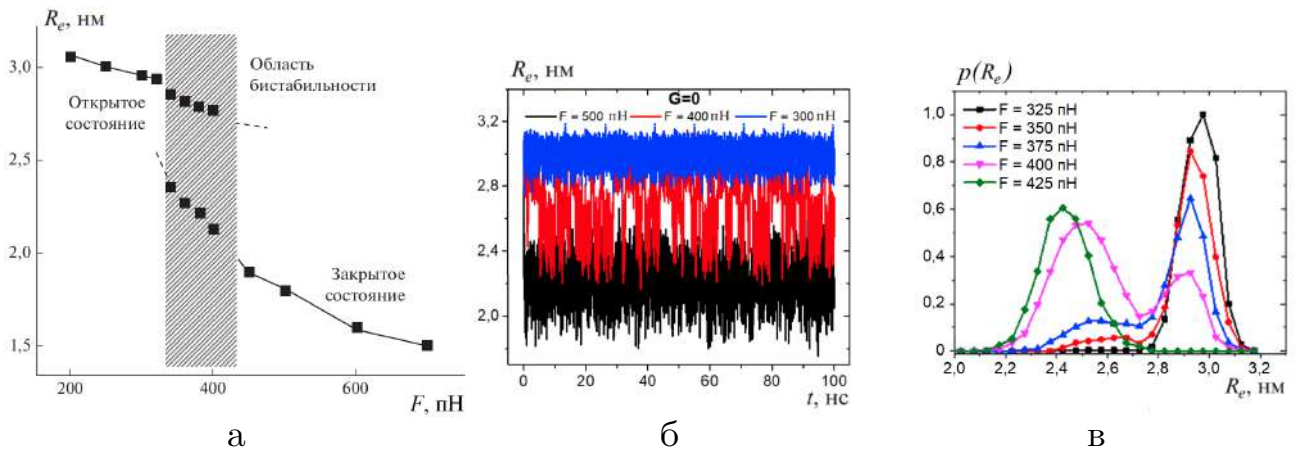


Рисунок 17 — Бистабильность олиго-NIPMA-30 [97, 99]: а — фазовая диаграмма динамических состояний R_e при различных значений сжимающей силы; б — спонтанные вибрации расстояния между концами R_e ; в — распределения плотности вероятности $p(R_e)$ наблюдать олигомер в состоянии, которое характеризуется расстоянием R_e между концами, при разных сжимающих силах

длиной в две-три сотни нанометров прикреплялся к концу тонкой пипетки, а другой конец — к полистирольному шарiku микронного размера лазерного пинцета. Схема эксперимента представлена на рисунке 18. Заметим, что постановка этого, уже реального эксперимента, аналогична постановке описанного выше компьютерного эксперимента с олигомерной аркой Эйлера. Растворитель подбирался таким образом, чтобы при комнатной температуре равновесная конформация РНК-шпильки соответствовала закрытому состоянию с характерным двухнитевым участком из комплементарно связанных пар нуклеотидов. При приложении растягивающей силы к концу шпильки водородные связи между комплементарными парами нуклеотидов разрываются, приводя к образованию открытого одонитевого состояния. Растягивающая сила была реализована с помощью захвата микронного полистирольного шарика оптической ловушкой лазерного пинцета и манипулированием положением ловушки и интенсивностью лазерного пучка. Эксперимент показал, что переход РНК-шпильки из закрытого состояния в открытое осуществляется скачкообразно, как только растягивающая сила оказывается больше некоторого критического значения F_c . Переход является обратимым, то есть если уменьшать растягивающую силу, стартуя со значений выше F_c , РНК-шпилька переходит из открытого состояния в двухнитевое закрытое вблизи той же критической точки F_c (связь растяжения

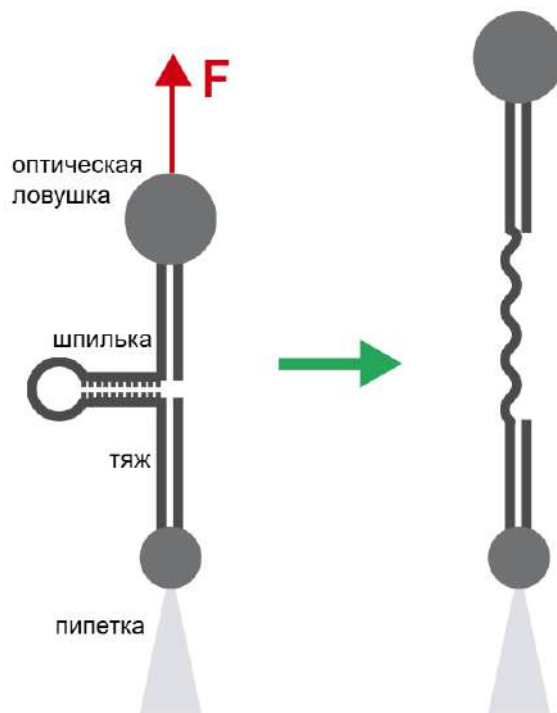


Рисунок 18 — Конструкция молекулярной машины Риторта

и силы показана на рисунке 19а). Управляя растягивающей силой, группа Риторта показала, что такая РНК-машина может совершать рабочий цикл, построенный на переходах между открытыми и закрытыми состояниями, и выполнять, например, функцию бинарной ячейки.

Примечательно, что при комнатной температуре в зоне бистабильности вблизи критической силы F_c наблюдались и относительно редкие скачкообразные переходы между открытым и закрытым стационарными состояниями со средним характерным временем жизни ≈ 5 с. Типичные спонтанные вибрации РНК-шпильки в этом режиме показаны на рисунке 19б [95].

Наличие физически дискретных состояний и возможность управления переходами между ними позволяет смотреть на короткие РНК фрагменты как на структуры, подходящие для конструирования молекулярных машин.

1.4.3 Графеновая мембрана как упругая пластина

Бистабильное поведение может быть присуще не только молекулярным структурам, подобным упругим стержням, но и структурам, подобным упругим пластинам. Примером такой молекулярной структуры является лист графена, который представляет собой монослой атомов углерода, организованных в гексагональную решетку. Поскольку толщина графенового

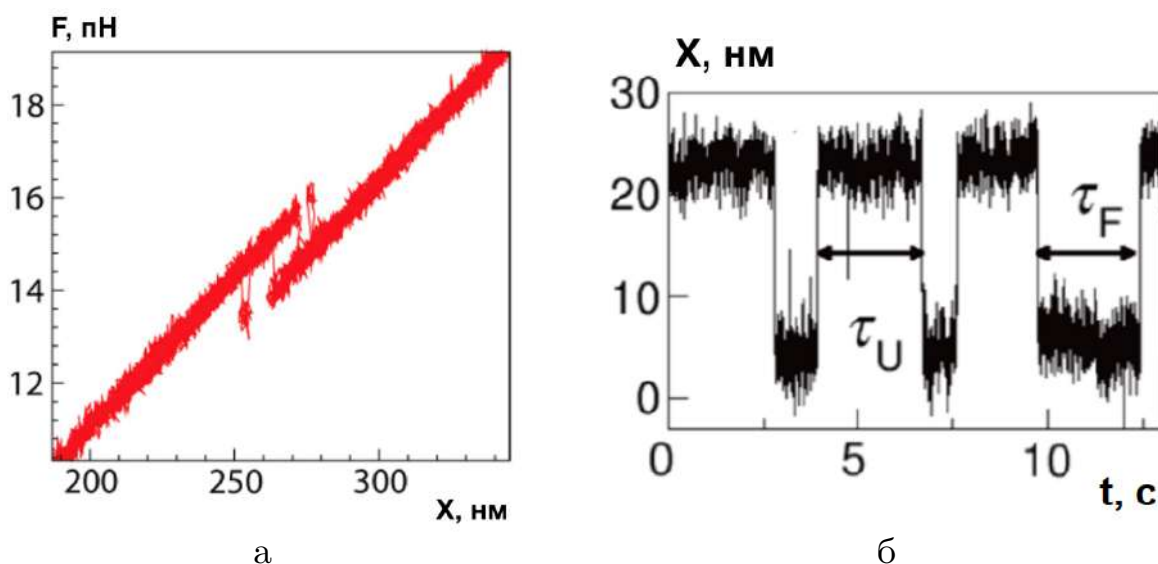


Рисунок 19 — Бистабильность РНК-шпильки [95]: а — зависимость силы F от растяжения x (в критической области $F_c \approx 14,5$ пН шпилька переходит между открытым и закрытым состояниями); б — спонтанные вибрации между открытым и закрытым состояниями во времени. Величина τ обозначает время жизни в состояниях

листа сравнима с размером атома углерода, то при достаточно больших размерах листа (порядка 100 нм и более) он не может оставаться плоским. На его поверхности случайным образом возникают вспучивания и впадины с амплитудой около 0,5 нм и диаметром порядка 10 нм [101, 102]. Такие случайно образующиеся вспучивания и впадины можно связать с бистабильностью локальных участков графенового листа (см. рисунок 20).

Локальную бистабильность графенового листа иллюстрирует работа [103]. Авторы, используя АМД-моделирование, исследовали механизм перехода вспучивания графеновой мембраны диаметром 15 нм из выпуклого состояния в вогнутое при различных уровнях радиальной деформации. При температуре 3000 К и сжатии мембраны на 0,7% наблюдались спонтанные переходы между выпуклым и вогнутым состояниями с характерным временем жизни в каждом из них ~ 1 нс (траектория спонтанных вибраций приведена на рисунке 21в).

Также авторами был оценен барьер бистабильности. Расчет потенциальной энергии плоской мембраны и мембраны, подвергнутой сжатию, показал, что для деформированного состояния энергия ниже на 23 эВ по сравнению с плоской конфигурацией. Однако при оценке барьера на основе интервалов времени между переходами, полученного из моделирования, его величина составила 1,6 эВ. В связи с этим был предложен альтернативный механизм перехода между формами вспучивания. Вместо резкого «пощелкивания» через плоское состояние мембраны (см. рисунок 21а) в модели реализуется механизм «просачивания» (см. рисунок 21б). Такой механизм приводит к значительному уменьшению энергетического барьера до 1,6 эВ — величины, соответствующей результатам численного моделиро-

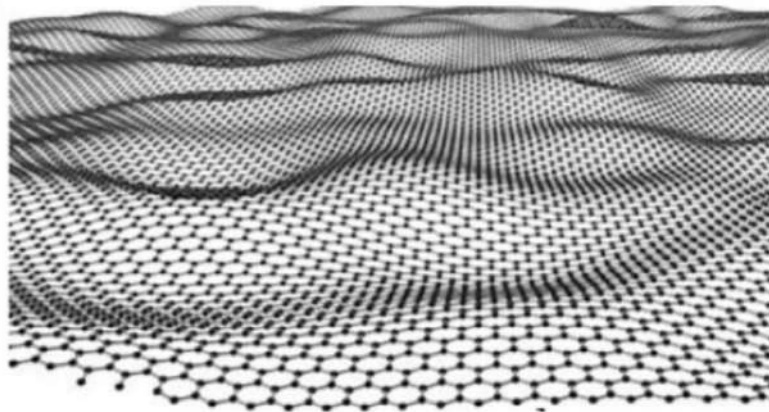


Рисунок 20 — Графеновый лист со случайными вспучиваниями [14]

вания и согласующейся с оценками, полученными по данным реального эксперимента при комнатной температуре.

Реальный эксперимент по наблюдению бистабильности локальных вспучиваний графенового листа был проведен с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [12, 14]. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 22а. Исследуемый образец представлял собой моностовый графен, закрепленный на сверхтонкой медной решетке, с характерным размером ячейки 7,5 мкм. Заметим, что на фрагменте гра-

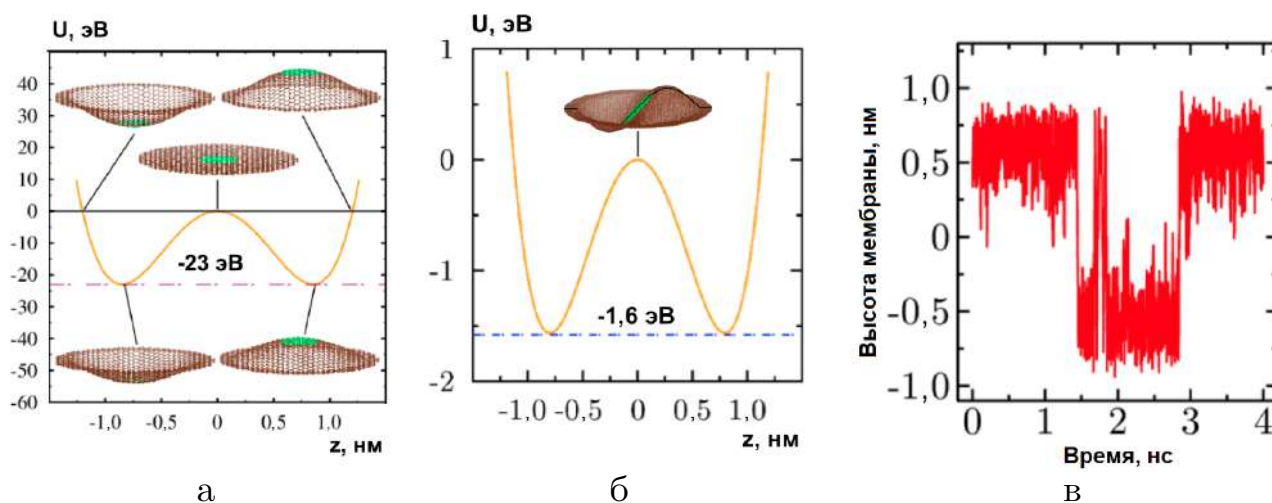


Рисунок 21 — Бистабильность графеновой мембраны [103]: а — визуализация перехода типа «процелкивание»; б — переход типа «просачивание»; в — спонтанные вибрации графеновой мембраны

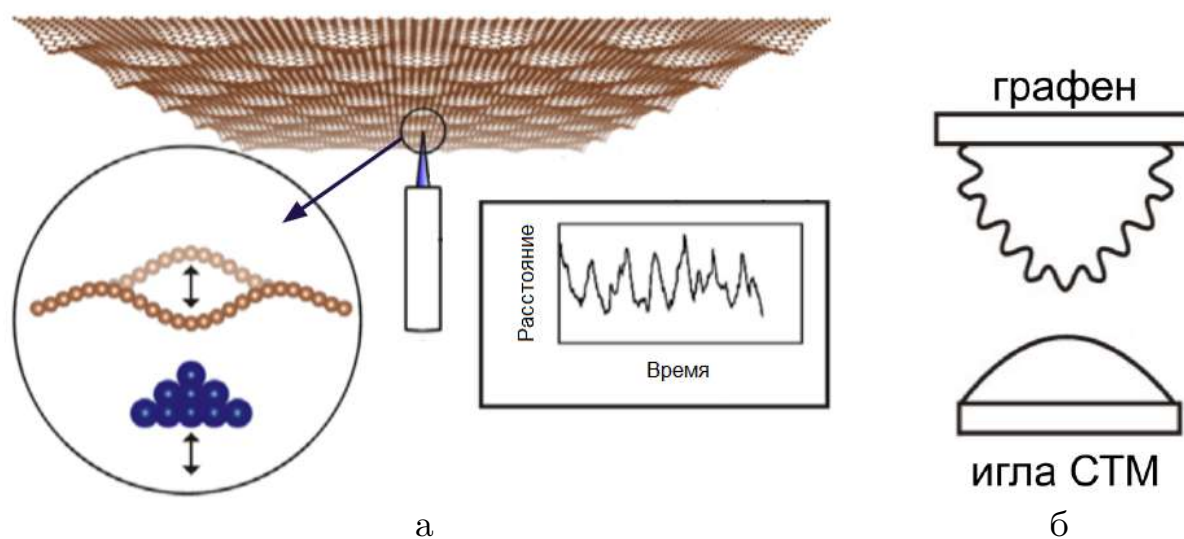


Рисунок 22 — Постановка эксперимента по наблюдению бистабильности локальных вспучиваний графенового листа: а — схема экспериментальной установки [12]; б — вытягивание середины графеновой мембраны под действием электрического поля [14]

фенового листа, укладываемого на одну ячейку медной решетки такого размера, возникает множество вспучиваний, и измеряемые СТМ величины усредняются, скрывая информацию о бистабильности одиночных выпуклостей. В эксперименте эта проблема была решена с помощью приложенного к игле СТМ и медной решетке электрического поля, вытягивающего графеновый лист таким образом, чтобы на конце образовавшейся графеновой воронки размещалась одна выпуклость (см. рисунок 22б).

Вспучивание может находиться в двух состояниях: выгнутом или вогнутом по отношению к игле микроскопа. Кроме того, оно может спонтанно переходить между этими двумя состояниями, то есть спонтанно вибрировать. Поскольку при таких переходах меняется расстояние между иглой и серединной (наиболее близкой к игле) частью графенового листа, то изменение этого расстояния во времени и было отсканировано с помощью СТМ (см. рисунок 23а). Используя специальный датчик, который мог генерировать импульс тока при «прощелкивании» одного вспучивания, был зафиксирован сам переход (см. рисунок 23б), из которого видно, что характерная частота «прощелкиваний» при комнатной температуре порядка 0,01 Гц (время жизни вспучивания в выпуклом или вогнутом состоянии порядка 100 с), что соответствует оценкам барьера бистабильности графеновой

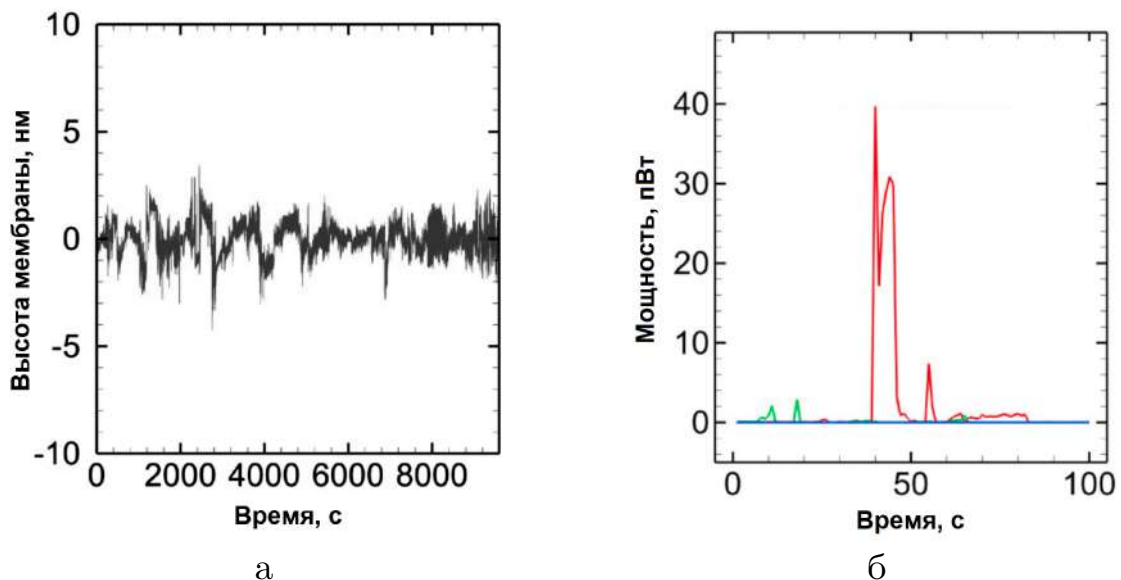


Рисунок 23 — Детектирование спонтанных вибраций графеновой мембраны в эксперименте [14]: а — изменение расстояния от иглы СТМ до мембраны с течением времени; б — мощность, генерируемая при «прощелкивании». Красная кривая соответствует приложенной разности потенциалов 45 В, зеленая — 15 В, синяя — 1 В

мембраны, полученным в работе [103] с помощью компьютерного моделирования.

Приведенные выше примеры олигомерной арки Эйлера, молекулярной машины Риторта и графеновой мембраны задали направление поиска молекулярных структур, демонстрирующих бистабильность с сопутствующими ей эффектами спонтанных вибраций и стохастического резонанса, которое легло в основу данной диссертационной работы.

2 Объекты и методы исследования

В данной главе изложены методы дизайна олигомерных нанопружин и фолдамерных матов, а также параметры АМД-моделирования их динамики в силовом поле OPLS-AA [104].

2.1 Компьютерный дизайн олигомерных нанопружин и нанопружинных конструкций

В диссертационной работе исследуется бистабильная динамика нескольких олигомерных структур: спиралеобразных ПФ- и ПП-олигомеров [105,106] длиной 5 (олиго-ПФ-5, см. рисунок 24б, и олиго-ПП-5, см. рисунок 24е) и 7 мономерных звеньев (олиго-ПФ-7, см. рисунок 24г). Известно, что диаметр их витков составляет около 1,30 нм (рисунок 24в), а равновесное межвитковое расстояние $\approx 0,35$ нм (см. рисунок 24б), что соответствует характерной длине стекингвой пары $\pi - \pi$ взаимодействия межвитковых ароматических групп [52]. Эти параметры являются опорными при дизайне нанопружин.

Кроме того, исследуется динамика олигомерных конструкций (фолдамерных матов), состоящих из бистабильных нанопружин, накрытых листом графена. Для этого строятся модели графеновых листов и модель ПФ-

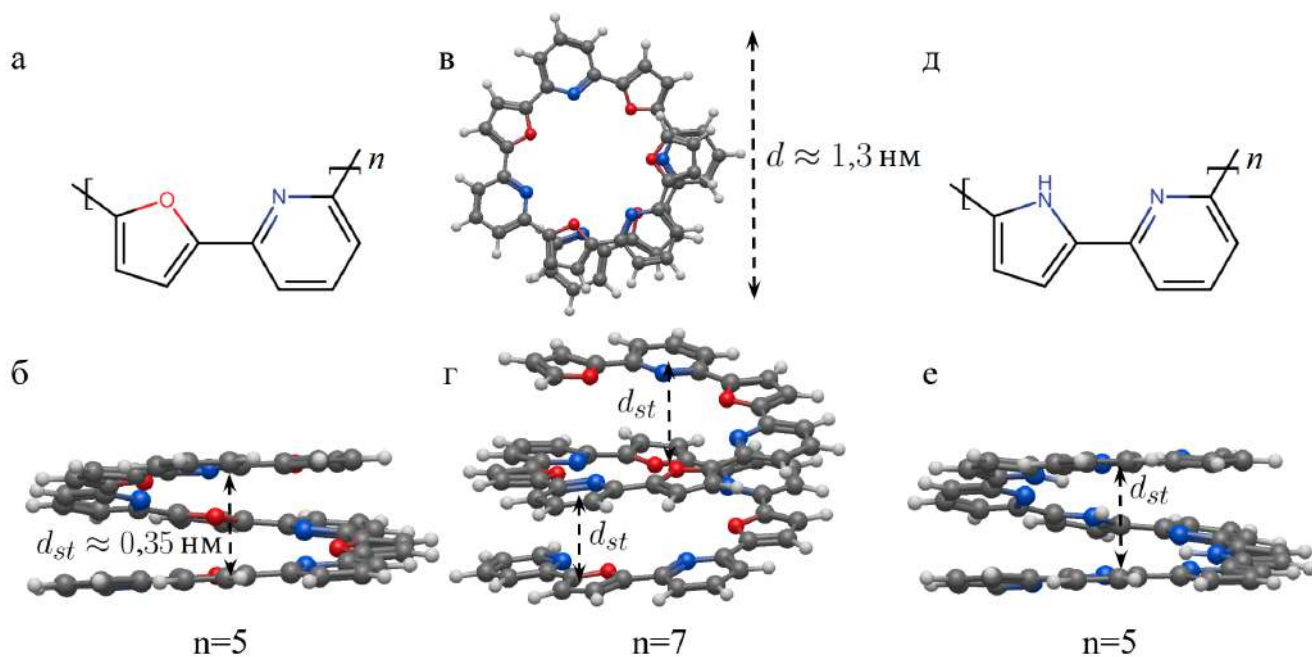


Рисунок 24 — Исследуемые спиралеобразные олигомеры (в цис-конформации) [99, 107–109]: а — химическая структура ПФ-мономера; б — олиго-ПФ-5; в — олиго-ПФ-5 (вид сверху); г — олиго-ПФ-7; д — химическая структура ПП-мономера; е — олиго-ПП-5

нанопружины с олигомерным этиленгликолевым фрагментом (ЭГФ), с помощью которого нанопружины связываются с листом графена.

2.1.1 Пиридин-фурановые и пиридин-пиррольные нанопружины

Для построения атомистических моделей ПФ- и ПП-нанопружин используются базовые модели пиридина, фурана и пиррола, уже реализованные в программе Avogadro [110–112]. Эти модели соединяются в мономерные звенья согласно химической структуре олигомеров (см. рисунки 24а и 24д) и подвергаются процедуре оптимизации геометрии. Она выполняется после каждого прикрепления мономера в универсальном силовом поле (УСП) [113] с использованием метода наискорейшего спуска [114], который обеспечивает быстрое нахождение устойчивой атомной конфигурации, соответствующей минимуму энергии. Так, пошагово формируется спиралеобразная конформация олигомеров, соответствующая параметрам, приведенным в [52]. Полученные структуры сохраняются в формате PDB для дальнейшего АМД-моделирования. Структуры ПФ- и ПП-нанопружин представлены на рисунке 24.

2.1.2 Фолдамерные маты

Атомистические модели «фолдамерных матов» (нанопружинных конструкций) представляют собой некоторый набор нанопружин, связанных графеновым листом. Общими элементами этих конструкций является олиго-ПФ-5 нанопружины, связывающие их графеновые листы и ЭГФ, связывающие пружины с графеновыми листами.

Графеновый лист создается с использованием плагина avogadro-build-ase для редактора Avogadro [115]. Для одних конструкций лист графена выбирается максимально близким к квадратной форме (см. рисунок 25а), для других — гексагональной формы (см. рисунок 25б). Модель ПФ-нанопружины с ЭГФ, построенная в редакторе Avogadro, показана на рисунке 26. В диссертационной работе исследуются конструкции с четырьмя, шестью и семью ПФ-нанопружинами, связанными графеновым листом.

Для фолдамерного мата с четырьмя ПФ-нанопружинами (4-ПФ-5) лист графена выбирается близким к квадратной форме с размерами $4,4 \times 4,5 \text{ нм}^2$. В центре листа вырезается отверстие размером $2,5 \times 2,6 \text{ нм}^2$, к углам которого через ЭГФ крепятся нанопружины. Соседние пружины имеют разную хиральность. Пружины с одинаковой хиральностью, рас-

положенные по диагонали, повернуты друг относительно друга на 180° . Вся конструкция ориентирована вдоль оси Z , графеновый лист находится в плоскости XY . На рисунке 27 показана 4-ПФ-5 конструкция с разных ракурсов, а также схема присоединения ЭГФ к графену.

Фолдамерный мат с шестью нанопружинами (6-ПФ-5) создается на основе графенового листа гексагональной формы (длина стороны ≈ 4 нм).

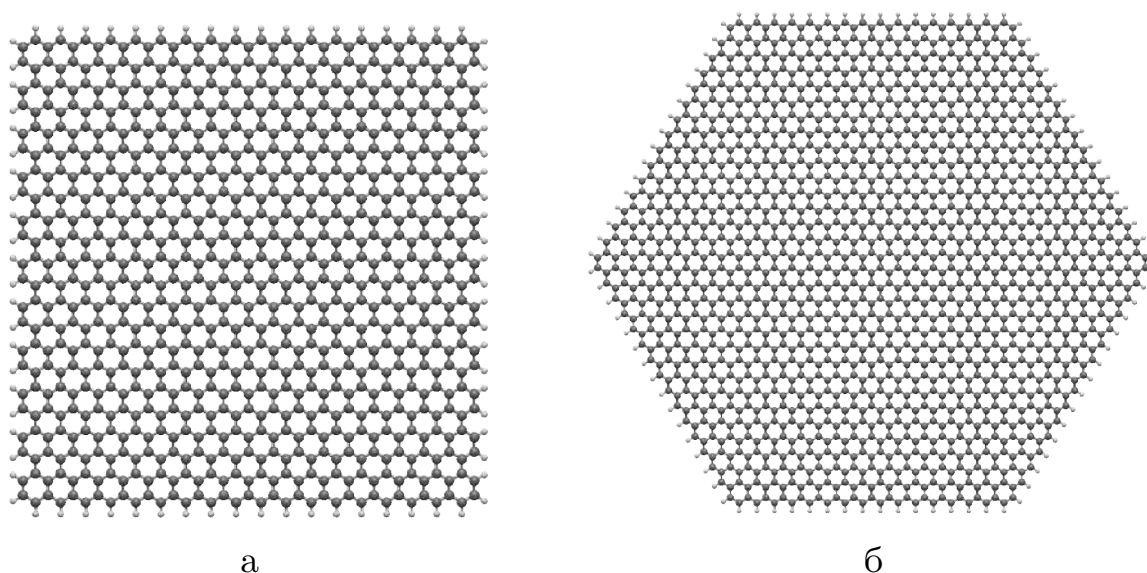


Рисунок 25 — Формы графеновых листов, используемых в фолдамерных матах: а — квадратный лист; б — гексагональный лист

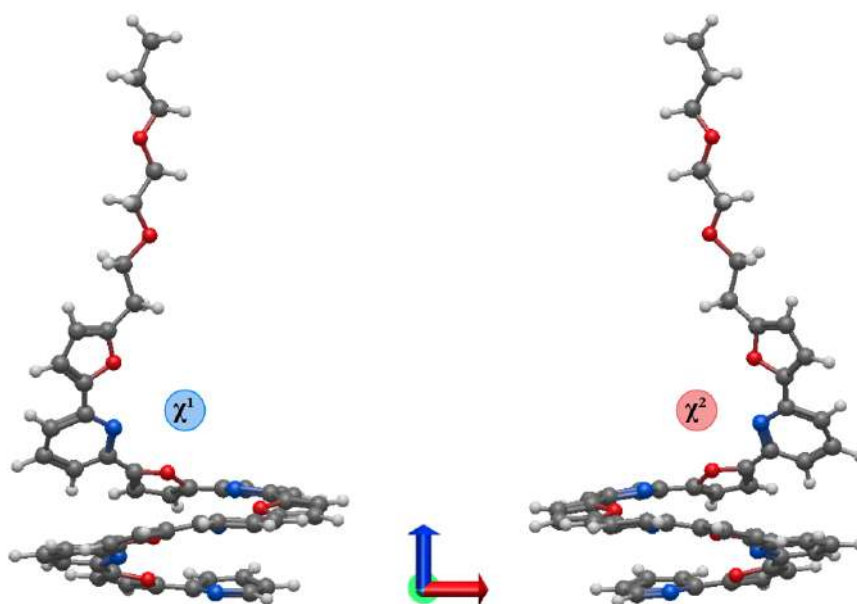


Рисунок 26 — Олиго-ПФ-5 с ЭГФ: правозакрученная χ^1 и левозакрученная χ^2 спирали. В данном и последующих рисунках ось X обозначена красным цветом, ось Y — зеленым, а ось Z — синим

В центре графенового листа вырезается шестиугольное отверстие (длина ребра $\approx 2,3$ нм), к углам которого крепятся нанопружины через ЭГФ. Как и в 4-ПФ-5 системе, соседние пружины имеют разную хиральность, а пружины с одинаковой хиральностью (расположенные через одну) повернуты относительно друг друга на 120° , что создает симметричное распределение. Фолдамерный мат 6-ПФ-5 показан на рисунке 28.

Фолдамерный мат с семью нанопружинами (7-ПФ-5) представляет собой модифицированную версию 6-ПФ-5 системы. Основное отличие заключается в отсутствии шестиугольного отверстия в центре графенового листа. Вместо него предусмотрены лишь небольшие отверстия для крепления пружин, при этом центральная часть листа остается заполненной графеном. Дополнительно к пружинам, расположенным по углам шестиугольника, добавляется седьмая, прикрепленная в центре, что обеспечивает равные расстояния между всеми соседними пружинами и способствует симметрии системы. Такое расположение особенно гармонично, учитывая гексагональную структуру самого графена. Конструкция представлена на рисунке 29.

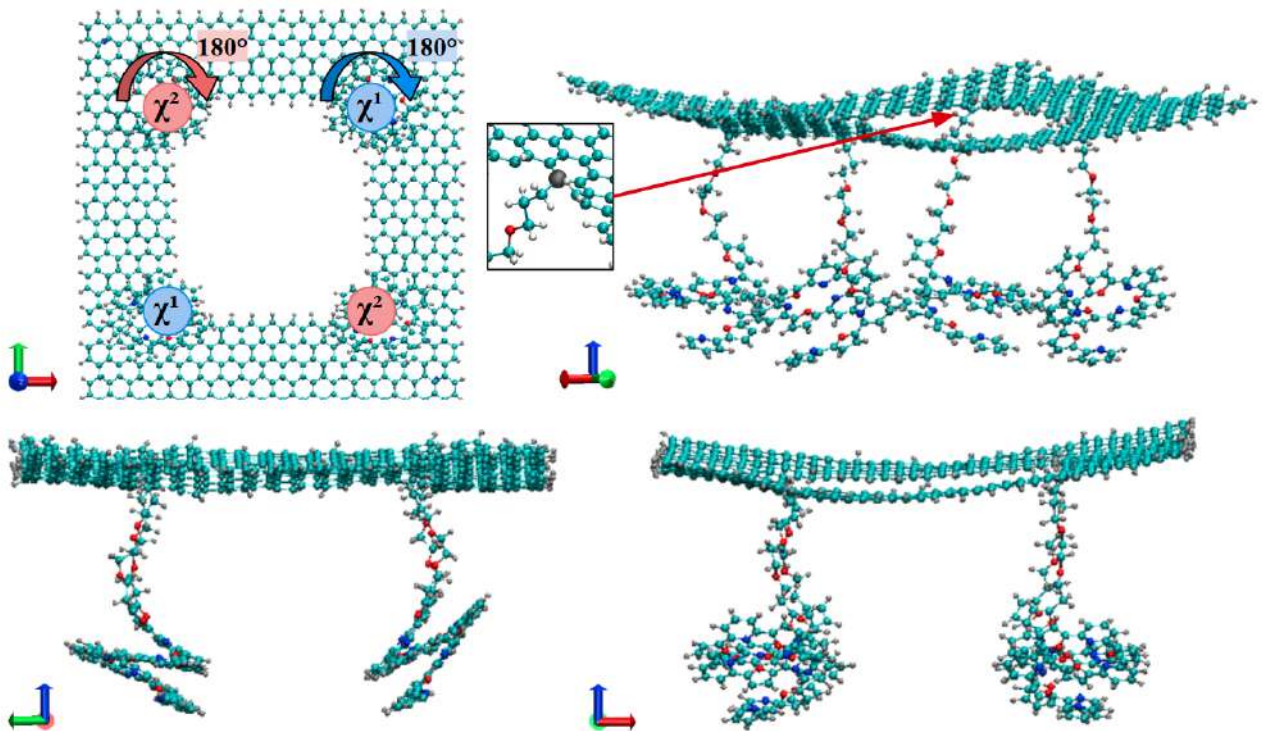


Рисунок 27 — Визуализация 4-ПФ-5 фолдамерного мата [116]

2.2 Методы исследования динамики олигомерных нанопружин и нанопружинных конструкций

Все описанные молекулярные структуры исследуются с помощью метода АМД, в рамках которого все атомы рассматриваемой структуры и атомы молекул окружающей ее среды представляются точечными массами,

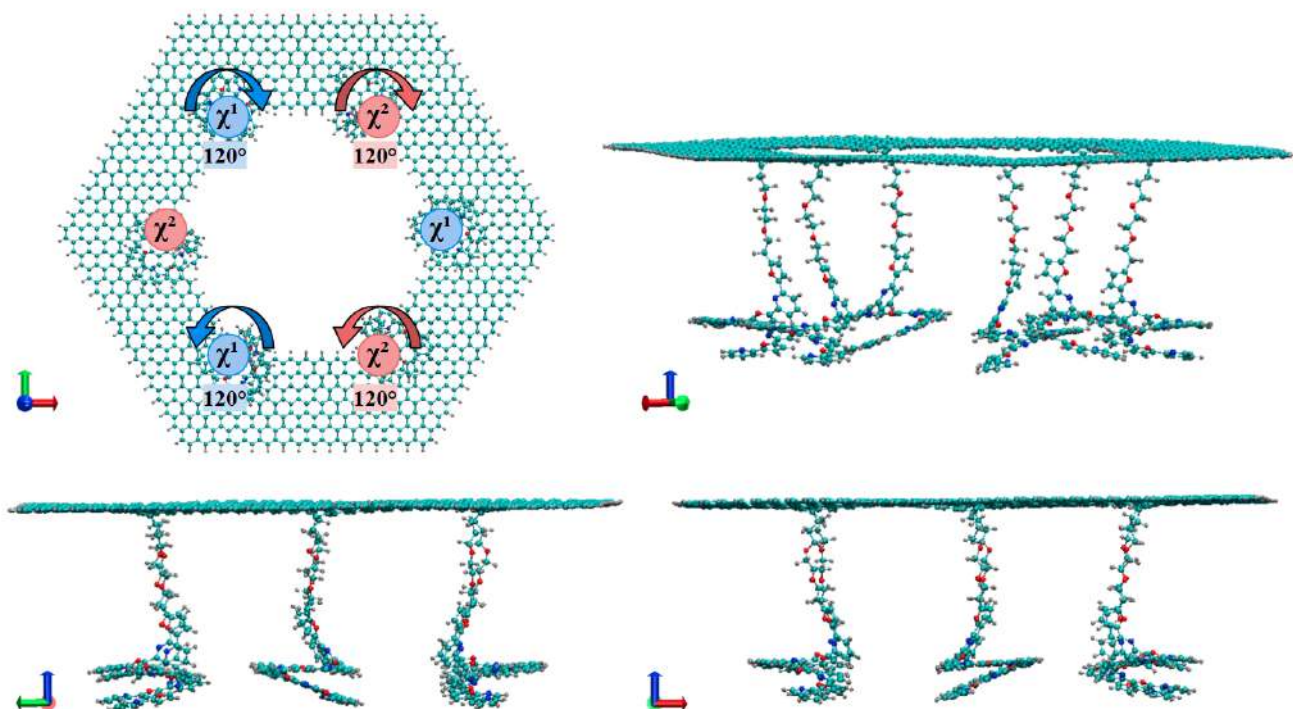


Рисунок 28 — Визуализация 6-ПФ-5 фолдамерного мата [116]

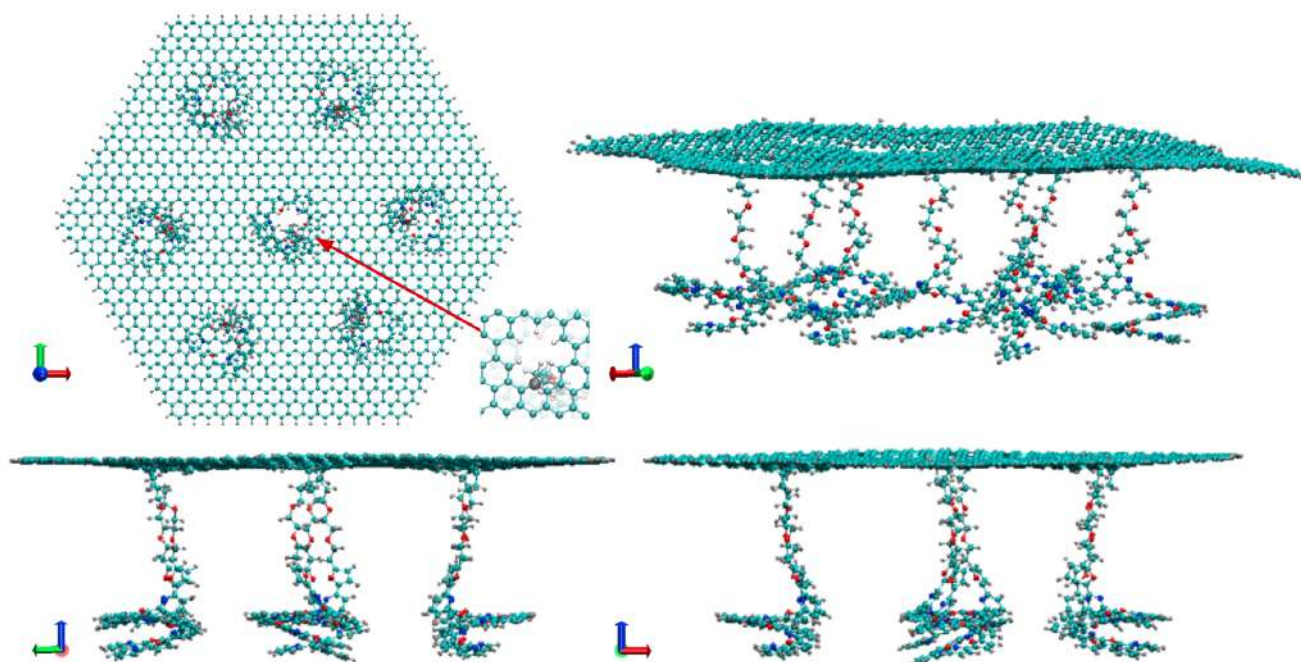


Рисунок 29 — Визуализация 7-ПФ-5 фолдамерного мата [116, 117]

взаимодействующими между собой потенциалами различных типов [118]. Динамика всей многоатомной системы описывается классическими уравнениями Ньютона. Потенциалы межатомных взаимодействий делятся на внутримолекулярные U_{bonded} и межмолекулярные $U_{\text{nonbonded}}$:

$$U = U_{\text{bonded}} + U_{\text{nonbonded}}. \quad (21)$$

Внутримолекулярные взаимодействия включают гармоническое приближение для связей $U_{\text{bond}}(r_{ij})$ и валентных углов $U_{\text{angle}}(\theta_{ijk})$, а также торсионные потенциалы $U_{\text{torsion}}(\varphi_{ijkl})$, описывающие вращение вокруг химических связей.

Растяжение связей между двумя ковалентно связанными атомами i и j описывается гармоническим потенциалом

$$U_{\text{bond}}(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_b(r_{ij} - r_0)^2, \quad (22)$$

где r_{ij} — длина химической связи между двумя атомами i и j , r_0 — равновесное значение длины связи и k_b — коэффициент жесткости (упругости) связи.

Колебания валентных углов между тремя последовательно связанными атомами i , j и k описываются аналогичным образом:

$$U_{\text{angle}}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2}k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_0)^2, \quad (23)$$

где θ_{ijk} — валентный угол между тремя последовательно связанными атомами i , j и k , θ_0 — равновесное значение угла и k_θ — коэффициент упругости угла.

Пространственное вращение четырех связанных атомов i , j , k и l , как последовательно, так и в звезду, описывается потенциалом

$$U_{\text{torsion}}(\varphi_{ijkl}) = \sum_n k_{\varphi,n}(1 + \cos(n\varphi_{ijkl} - \varphi_0)), \quad (24)$$

где φ_{ijkl} — двугранный (торсионный) угол, $k_{\varphi,n}$ — амплитуда потенциала для каждого значения n (характеризует «жесткость» потенциала), φ_0 — фазовый сдвиг, определяющий нулевое положение торсионного угла, и n — периодичность, определяющая количество минимумов при вращении на 2π вокруг связи $j - k$ (параметр важен для молекул, у которых есть несколько стабильных конформаций).

Соответственно, полная энергия внутримолекулярных взаимодействий имеет вид

$$U_{\text{bonded}} = \sum_{\text{bonds}} \frac{1}{2} k_b (r_{ij} - r_0)^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \sum_{\text{torsions}} \sum_n k_{\varphi,n} (1 + \cos(n\varphi_{ijkl} - \varphi_0)). \quad (25)$$

Межмолекулярные потенциалы включают Ван-дер-Ваальсовы и электростатические взаимодействия. Ван-дер-Ваальсово взаимодействие моделируется потенциалом Леннарда-Джонса

$$U_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (26)$$

где r_{ij} — расстояние между атомами i и j , ε_{ij} — глубина потенциальной ямы, σ_{ij} — расстояние, при котором потенциальная энергия взаимодействия становится равной нулю.

Электростатическое взаимодействие парциальных зарядов на атомах описывается законом Кулона

$$U_{\text{Coul}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}, \quad (27)$$

где q_i, q_j — парциальные заряды атомов, ε_0 — электрическая постоянная.

Общий вклад межмолекулярных взаимодействий записывается как

$$U_{\text{nonbonded}} = \sum_{i < j} \left[4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right]. \quad (28)$$

Набор параметров потенциалов взаимодействий, определенных выражениями 25 и 28 называют силовым полем. Для АМД-моделирования структур, в данной работе используется классическое силовое поле OPLS-AA [104]. Отметим, что данное силовое поле широко используется для моделирования конформационных перестроек полимеров и биополимеров. Все расчеты выполняются в пакете молекулярной динамики GROMACS [119].

2.2.1 Параметризация объектов моделирования в OPLS-AA

Параметризация ПФ- и ПП-наноупружин представлена в таблицах 1 и 2 (см. также рисунки 30 и 31), а ЭГФ и графена — в таблице 3 (см. рисунок 32). Парциальные заряды для ПФ- и ПП-наноупружин, ЭГФ, а также графена берутся из набора параметров силового поля OPLS-AA. Однако поле содержит параметры только для единичных молекул пиридина, фурана

Таблица 1 — Парциальные заряды и типы атомов ПФ-мономера в силовом поле OPLS-AA [104, 107, 109]

Нумерация атомов в структуре	Типы атомов в OPLS-AA	Парциальный заряд, e
C1	opls_567 (CW)	+0,123
C2	opls_568 (CS)	−0,154
O3	opls_566 (OS)	−0,190
C4	opls_521 (CA)	+0,485
C5	opls_522 (CA)	−0,447
C6	opls_523 (CA)	+0,227
N7	opls_520 (NC)	−0,678
H8	opls_525 (HA)	+0,155
H9	opls_526 (HA)	+0,065
H10	opls_570 (HA)	+0,126
Н-терм. пиридин	opls_524 (HA)	+0,012
Н-терм. фуран	opls_569 (HA)	+0,142

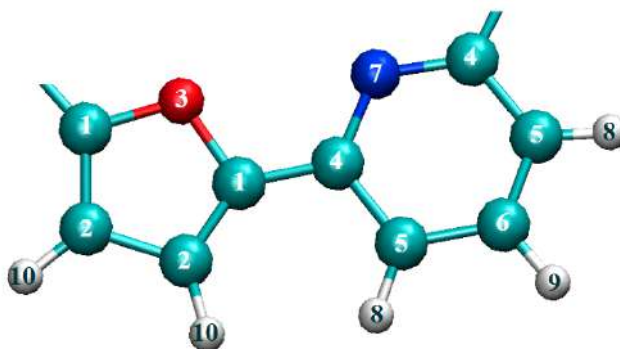


Рисунок 30 — ПФ-мономер с нумерацией атомов [104, 107, 109]. Поясняющий рисунок к таблице 1

и пиррола. Между атомами C1 и C4 существует ковалентная связь (вместо атомов водорода), поэтому парциальный заряд водорода добавляется к атомам углерода для сохранения электронейтральности.

Таблица 2 — Парциальные заряды и типы атомов ПП-мономера в силовом поле OPLS-AA [104, 109]

Нумерация атомов в структуре	Типы атомов в OPLS-AA	Парциальный заряд, e
C1	opls_543 (CW)	−0,008
C2	opls_544 (CS)	−0,149
N3	opls_542 (NA)	−0,239
C4	opls_521 (CA)	+0,485
C5	opls_522 (CA)	−0,447
C6	opls_523 (CA)	+0,227
N7	opls_520 (NC)	−0,678
H8	opls_525 (HA)	+0,155
H9	opls_526 (HA)	+0,065
H10	opls_547 (HA)	+0,118
H11	opls_545 (H)	+0,317
Н-терм. пиридин	opls_524 (HA)	+0,012
Н-терм. пиррол	opls_546 (HA)	+0,155

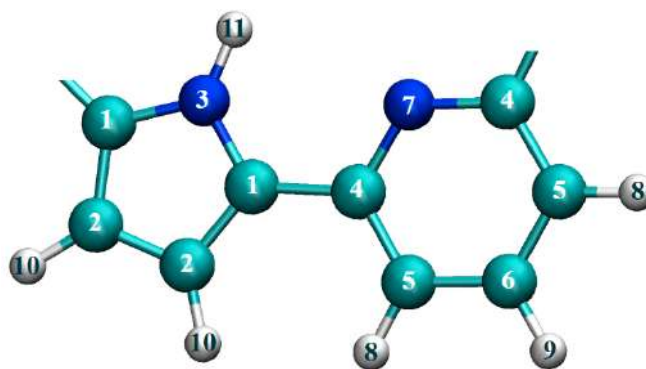


Рисунок 31 — ПП-мономер с нумерацией атомов [104, 109]. Поясняющий рисунок к таблице 2

Таблица 3 — Парциальные заряды и типы атомов графена и ЭГФ в силовом поле OPLS-AA [104, 117, 120–122]

Нумерация атомов в структуре	Типы атомов в OPLS-AA	Парциальный заряд, e
C1	opls_147 (CA)	0
C2	opls_147 (CA)	−0,115
H3	opls_146 (HA)	+0,115
C4	opls_136 (CT)	−0,120
C5	opls_182 (CT)	+0,140
O6	opls_180 (OS)	−0,400
H7	opls_140 (HC)	+0,060
H8	opls_185 (HC)	+0,030

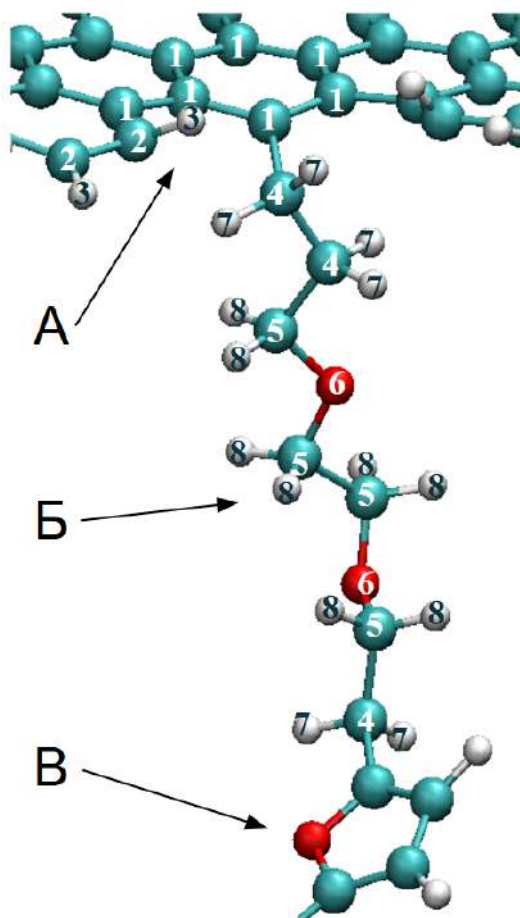


Рисунок 32 — Фрагмент фолдамерного мата с нумерацией атомов [104, 116, 117, 120–122]: А — графен; Б — ЭГФ; В — ПФ-нанопружина. Поясняющий рисунок к таблице 3

Потенциал трехатомных взаимодействий C1-C4-N7 атомов пиридинового кольца, который определяется не заданным явным образом в OPLS-AA типом взаимодействия CW-CA-NC, принимается аналогичным типу CA-CA-NC, поскольку CW и CA типы относятся к ароматическому sp^2 -гибридизированному углероду.

Параметризация графена в рамках силового поля OPLS-AA и задание торсионных углов для взаимодействий с ЭГФ выполняются в соответствии с подходами, описанными в работах [120–122].

Параметры Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий задаются согласно набору параметров силового поля OPLS-AA. Для 1–4 взаимодействий (между атомами, разделенными тремя связями) используется масштабирующий коэффициент 0,5 [104], поскольку такие пары уже учитываются в торсионных потенциалах и требуют ослабленного вклада во избежание избыточного внутреннего напряжения в гибких молекулах [123].

Для описания дальнодействующих электростатических взаимодействий используется метод сглаженного суммирования Эвальда (PME) [124], при этом радиус обрезания реальной части взаимодействий составляет 1,2 нм. Метод PME обеспечивает эффективный и точный расчет кулоновских взаимодействий в периодических системах, разделяя потенциал на быстро убывающую часть в реальном пространстве и медленно убывающую часть, вычисляемую в обратном пространстве с использованием быстрого преобразования Фурье. Такой подход позволяет избежать артефактов, связанных с граничными условиями и обрезанием взаимодействий.

Моделирование динамики нанопружин и конструкций проводится в воде и тетрагидрофуране (ТГФ). В качестве силового поля для молекулы воды используется стандартная расширенная трехцентровая модель воды SPC/E [125]. Силовое поле молекулы ТГФ построено из известных потенциалов OPLS-AA [104]. Типы атомов и парциальные заряды в OPLS-AA, использованные для модели молекулы ТГФ, представлены в таблице 4 (см. рисунок 33).

2.2.2 Подготовка ячейки моделирования

Все операции по подготовке и последующей термализации системы проводятся в пакете GROMACS [119]. Процедура подготовки включает несколько этапов. Сначала ячейка моделирования, содержащая исследуе-

мую структуру (нанопружину или конструкцию), заполняется молекулами растворителя стандартными средствами GROMACS [123]. Размеры ячейки варьируются в зависимости от габаритов помещенной в нее структуры. После заполнения растворителем система термализуется в термостате с масштабированием скоростей [126]): в каноническом ансамбле NVT для воды и в изобарно-изотермическом ансамбле NPT для ТГФ.

Изобарно-изотермический ансамбль NPT, задающий равновесный объем системы V при фиксированном числе частиц N , давлении P и температуре T , выбирается потому, что раствор ТГФ обладает высоким коэффициентом термического расширения. Практика показывает, что предварительное уравнивание в NVT-ансамбле (при фиксированном объеме V) нередко приводит к избыточному давлению в ячейке моделирования, структурированию ТГФ и, как следствие, к частичному

Таблица 4 — Парциальные заряды и типы атомов молекулы ТГФ в силовом поле OPLS-AA [104]

Нумерация атомов в структуре	Типы атомов в OPLS-AA	Парциальный заряд, e
O1	opls_180 (OS)	−0,400
C2	opls_182 (CT)	+0,140
C3	opls_136 (CT)	−0,120
H4	opls_185 (HC)	+0,030
H5	opls_140 (HC)	+0,060

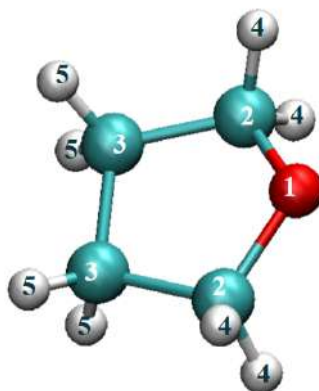


Рисунок 33 — Молекула ТГФ с нумерацией атомов [104]. Поясняющий рисунок к таблице 4

«замораживанию» вибрационной динамики исследуемых структур. Поэтому на первом этапе задается нормальное давление растворителя, и объем ячейки моделирования приводится к равновесному значению. Для контроля давления используется баростат Берендсена [127].

Уравновешивание растворителя проводится с временным шагом 0,01 фс в температурном диапазоне 280–320 К, что позволяет устранить перекрытие исключенных объемов молекул растворителя и предотвратить численную нестабильность. В случае использования воды в качестве растворителя равновесное состояние достигается в течение 1–2 пс. В ТГФ для этого требуется более длительное время — не более 200 пс до установления стационарного значения объема.

Расчеты АМД-траекторий исследуемых образцов, помещенных в растворитель, выполняются с временным шагом 2 фс в каноническом ансамбле NVT с использованием термостата с масштабированием скоростей [126] для одиночных нанопружин и термостата Нозе-Гувера [128] для олигомерных конструкций. Продолжительность расчета одной траектории составляет до 1 мкс.

2.2.3 Методы растяжения олигомерных нанопружин

Для растяжения ПФ- и ПП-нанопружин внешней силой крайнее кольцо фиксируется в ячейке моделирования, и к ароматическому кольцу противоположного конца прикладывается механическая сила, стандартный алгоритм приложения которой реализован в пакете GROMACS. Фиксация конца осуществляется гармоническими потенциалами с константой жесткости $k = 10^4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{нм}^{-2}$ по каждой из трех пространственных осей. Растягивающая сила ориентируется вдоль оси нанопружин. Растяжение одиночных ПФ-фолдамеров достигается также иным способом — фиксацией обоих концов на заданном расстоянии. В олигомерных конструкциях с несколькими нанопружинами растягивающая сила прикладывается к графеновому листу в точках его соединения с ЭГФ.

Приложение переменных сил к исследуемым структурам осуществляется стандартным в пакете GROMACS методом введения внешнего переменного электрического поля [123]

$$E(t) = E_0 \cos \omega(t - t_0), \quad (29)$$

где $E(t)$ — значение электрического поля в момент времени t , E_0 — амплитуда напряженности поля, t_0 — момент времени, в который начинается действие поля, $\omega = 2\pi/T_E$ — циклическая частота колебаний, где T_E — период.

В тех случаях, когда динамика структуры исследуется во внешнем переменном поле (например, в случае стохастического резонанса) в точке приложения растягивающей силы на самой молекулярной структуре располагается дополнительный единичный заряд, и вектор напряженности переменного электрического поля ориентируется вдоль оси нанопружин.

3 Спиралеобразные пиридин-фурановые и пиридин-пиррольные фолдамеры как бистабильные нанопружины

Сополимеры пиридин-фурана и пиридин-пиррола являются известными проводящими полимерами, впервые синтезированными и описанными в работах [105, 106]. Эти сополимеры состоят из чередующихся шести- и пятичленных гетероциклических колец пиридина и фурана, или пиридина и пиррола, соответственно (см. рисунок 34а).

В полимерной цепи атомы азота и кислорода в пяти- и шести-членных циклах ПФ- и ПП-мономерных звеньев могут располагаться в цис-ориентации (с одной стороны цепи, см. рисунок 34а), или в транс-ориентации (на противоположных сторонах цепи, см. рисунок 34в). Квантовомеханические расчеты [52] показывают, что при цис-ориентации гетероциклов ПФ- и ПП-олигомеры принимают конформацию компактных спиралевидных фолдамеров, которая стабилизирована межвитковым стеккинг — $\pi - \pi$ взаимодействиями p -орбиталей электронов ароматических групп, расположенных на соседних витках спирали. Как показано в той же

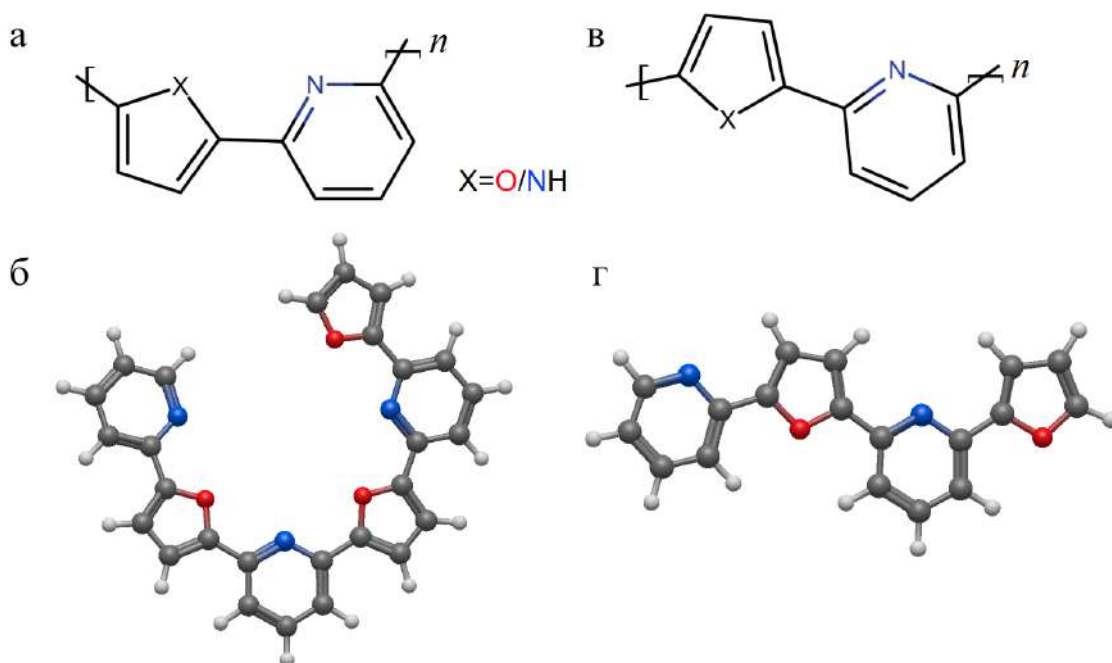


Рисунок 34 — Конформации ПФ- и ПП-олигомеров: а — химическая структура спиралеобразного ПФ- и ПП-фолдамеров в цис-конформации; б — визуализация фрагмента ПФ-фолдамера в цис-конформации; в — химическая структура ПФ- и ПП-полимеров в транс-конформации; г — два мономерных звена ПФ-олигомера в транс-конформации

публикации [52], межвитковое расстояние в таких олигомерных нанопружинах равно характерной длине стекингвого взаимодействия $d_{st} \approx 0,35$ нм.

Бистабильность ПФ- и ПП-нанопружин ранее не предполагалась и не исследовалась. Исходная гипотеза данного диссертационного исследования заключалась в том, что при относительно малых растяжениях, при которых межвитковое расстояние спиралеобразного фолдамера не превышает радиуса обрезания стекингвого взаимодействия ($d \approx 2d_{st} \approx 0,70$ нм), ведущий вклад в упругость нанопружины может давать межвитковый стекинг, в отличие от больших растяжений, при которых межвитковое стекингвое взаимодействие перестает играть сколько-нибудь существенную роль, и упругость нанопружины определяется только жесткостью основной цепи. Так как потенциал стекингвого взаимодействия и потенциалы, определяющие жесткость основной цепи, различны, а сами эти взаимодействия нелинейные и конкурирующие, то можно было ожидать, что при растяжении таких нанопружин на величину порядка $2d_{st}$ их динамика может оказаться нелинейной и, возможно, бистабильной, например, как у бистабильного осциллятора Дуффинга [24–27]. Перспектива использовать бистабильные проводящие нанопружины в молекулярной электронике и различных электронных устройствах делает такое исследование особенно привлекательным.

Важным исходным вопросом была применимость метода АМД для скрининга фолдамеров, в динамике которых межвитковые стекингвые взаимодействия играют важную роль. АМД-моделирование опирается на уравнения классической механики и позволяет исследовать динамику олигомерных структур в растворителях с фемтосекундным разрешением на временах до нескольких микросекунд. Однако АМД-алгоритмы не включают квантомеханические расчеты распределения электронной плотности гетероциклов, которые требуются для вычисления из первых принципов потенциалов межвитковых $\pi - \pi$ взаимодействий ароматических групп. Такие вычисления проводятся отдельно, как правило, для равновесной (или квазиравновесной) конфигурации атомного скелета молекулярной структуры, как это было, например, сделано в [52, 129]. В АМД движение атомного скелета является основным объектом моделирования, межвитковое взаимодействие спиралеобразных фолдамеров представлено Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Соответственно, для корректного АМД-моделирования

таких фолдамеров параметры Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий должны обеспечивать устойчивость их спиралеобразной конформации в условиях компьютерного эксперимента, а также давать равновесное межвитковое расстояние $d_{st} \approx 0,35$ нм — величину, рассчитанную в работе [52] квантовомеханическими методами для ПФ- и ПП-фолдамеров. Поэтому перед проведением АМД-экспериментов с растяжением таких нанопружин, проводится предварительное АМД-тестирование их пространственной конформации в заданном растворителе и при заданной температуре с контролем спиральности и межвиткового расстояния. Ван-дер-Ваальсовые потенциалы, использованные в АМД-моделировании фолдамеров (детали см. в Главе 2), воспроизводят устойчивую спиралевидную конформацию нанопружин с межвитковым расстоянием $d_{st} \approx 0,35$ нм и диаметром 1,30 нм (см. рисунки 24б,в) как в полярном, так и в неполярном растворителях в диапазоне температур 280—320 К, что соответствует параметрам, рассчитанным в [52] квантовомеханическими методами.

Помимо выбора цис-ориентации мономерных звеньев ПФ- и ПП-фолдамеров и АМД-контроля их спиральности и межвиткового расстояния, важным остается вопрос о размере фолдамера и моделируемой молекулярной системы в целом. Как отмечалось выше, общим мотивом является стремление найти бистабильную молекулярную структуру размером в несколько нанометров с динамически выделенной коллективной степенью свободы, вдоль которой осуществляется наномасштабная динамика. Олигомерные нанопружины представляются подходящими структурами для такого исследования. Что касается размера таких фолдамеров, то изначально ориентация была на структуры нанометрового масштаба в предположении, что для столь малых объектов времена наблюдения до 1 мкс могут оказаться достаточными для исследования их бистабильности. К выбору небольших нанопружин приводит и большое число АМД-экспериментов с разными фолдамерами, их растяжением в разных растворителях, в том числе, при действии, помимо растягивающих, еще и осциллирующих сил различных амплитудно-частотных характеристик. Однако имеются и очевидные ограничения на минимальную длину олигомера, обусловленные требованием устойчивости спиральной конформации фолдамера и наличием межвиткового стекинга. Для определения оптимальных при таких требованиях размеров нанопружин и моделируемых молекуляр-

ных систем в целом было проведено предварительное АМД-тестирование спиралеобразных ПФ-фолдамеров длиной от 4 до 15 мономерных звеньев в воде и ТГФ. Тестирование ПФ-фолдамеров показывает, что устойчивую спиралеобразную конформацию могут принимать даже одновитковые ПФ-наноупружины с односторонним стекинговым взаимодействием витка с одним из концов наноупружины. Для этого требуется олигомерная цепь длиной не менее пяти звеньев, а для двухстороннего стекинга — не менее семи ПФ-звеньев. АМД-тесты ПП-фолдамеров в ТГФ дают такие же результаты. Фолдамеры олиго-ПФ-5, олиго-ПФ-7 и олиго-ПП-5 представлены на рисунках 24б, 24г и 24е соответственно.

Одновитковые спиралеобразные ПФ- и ПП-фолдамеры представляются самыми короткими одновитковыми наноупружинами, динамика осевого размера которых определяется движением единственного витка. В качестве коллективной степени свободы фолдамера выбирается либо расстояние между его концами, либо расстояние витка до одного из концов.

Отметим, что многовитковая наноупружина имеет гораздо более сложную динамику, чем одновитковая, из-за большого числа вибрационных мод, связанных с движением витков друг относительно друга. Наномасштабная динамика такой структуры в данной работе не рассматривается, однако представляет интерес, например, как задача о коллективных модах в цепочке связанных бистабильных систем. Здесь коллективная динамика связанных бистабильных наноупружин исследуется на примере фолдамерных матов — олигомерных конструкций, представляющих собой слой олиго-ПФ-5, связанных накрывающим их графеновым листом. Коллективная динамика олигомерных наноупружин в подобных фолдамерных матах ранее в литературе не обсуждалась. В этой главе представлены результаты исследования стационарных состояний и вибрационной динамики одиночных ПФ- и ПП-фолдамеров при их растяжении в воде и ТГФ. Условия АМД-экспериментирования для разных систем отличаются, но в несущественных деталях. Симуляции одиночных наноупружин в растворителях выполняются в трехмерных ячейках моделирования, подобранных индивидуально под каждый тип структуры с учетом исключения самодействия фолдамера через периодические граничные условия. Для одиночных олиго-ПФ-5 используется «избыточная» коробка размером $7,0 \times 7,0 \times 7,0 \text{ нм}^3$ (так как это первые эксперименты). Для олиго-ПП-5 применяется более

компактная ячейка $4,5 \times 4,5 \times 4,5 \text{ нм}^3$, что ускоряет вычисления и при этом исключает самодействие. Для олиго-ПФ-5 с ЭГФ используется ячейка $5,0 \times 5,0 \times 8,9 \text{ нм}^3$, а для олиго-ПФ-7 — $3,7 \times 3,7 \times 3,7 \text{ нм}^3$. Параметризация олигомеров и растворителя в силовом поле OPLS-AA описана в Главе 2. Вода моделируется с помощью модели SPC/E [125]. Температуры выбираются равными $T = 280 \text{ К}$ и $T = 320 \text{ К}$ (для олиго-ПФ-5 с ЭГФ). Протоколы термостатирования и уравнивания образцов и растворителя описаны в Главе 2.

Все АМД-эксперименты с растяжением одиночных нанопружин олиго-ПФ-5 и олиго-ПП-5, за исключением экспериментов по бистабильной динамике витка олиго-ПФ-7 проводятся по одной и той же схеме. Три атома углерода концевой гетероцикла спиралеобразного фолдамера фиксируются в плоскости $\{x, y\}$ ячейки моделирования так, чтобы приложенная к фолдамеру внешняя растягивающая сила F , будучи направленной вдоль z -координаты ячейки моделирования, растягивала бы нанопружину вдоль ее оси (детали см. в Главе 2). Растягивающая сила F прикладывается к атому углерода терминального гетероцикла на втором, не зафиксированном конце (см. рисунок 35). При такой конфигурации расстояние R_e между концами фолдамера определяется z -координатой точки приложения растягивающей силы и совпадает с осевой длиной нанопружины.

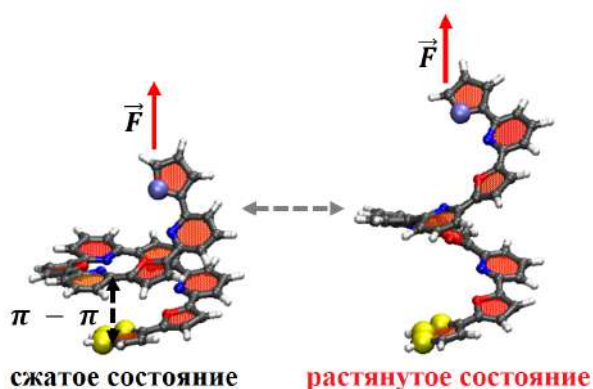


Рисунок 35 — Сжатое (слева) и растянутое (справа) состояния олиго-ПФ-5 [99, 107, 108]. Желтыми сферами обозначены три зафиксированных атома терминального гетероцикла нижнего конца нанопружины, а синяя сфера указывает на точку приложения растягивающей силы. Направление растягивающей силы F указано стрелкой

3.1 Бистабильность пиридин-фурановой нанопружины в воде

АМД-эксперименты с одиночными олиго-ПФ-5 фолдамерами в воде [99, 107, 108] заключаются в их пошаговом осевом растяжении силой F , последовательно возрастающей до значений, при которых нанопружина теряет спиралеобразность и переходит в конформацию вытянутой цепи. На каждом таком шаге проводится расчет динамики системы фолдамер-вода на временах до 1 мкс, из которой затем выделяется наномасштабная осевая динамика нанопружины, представленная расстоянием $R_e(t)$ между ее концами.

АМД-эксперименты выявляют следующие особенности динамики олиго-ПФ-5 при растяжении в воде. Прежде всего оказывается, что помимо сжатого стационарного состояния нанопружина имеет второе стационарное состояние. Вблизи равновесного положения, сжатого межвитковым стекингом, она ведет себя как обычная упругая пружина и растягивается линейно от значений $R_e(t) \approx 0,95$ нм до $R_e(t) \approx 1,10$ нм. Однако при достаточно сильном растяжении фолдамер переходит в другое, «растянутое» стационарное состояние, в котором расстояние между концами флуктуирует вокруг величины $R_e(t) \approx 1,45$ нм (рисунки 35 и 36а). Типичные траектории $R_e(t)$, флуктуирующие вокруг сжатого и растянутого стационарных

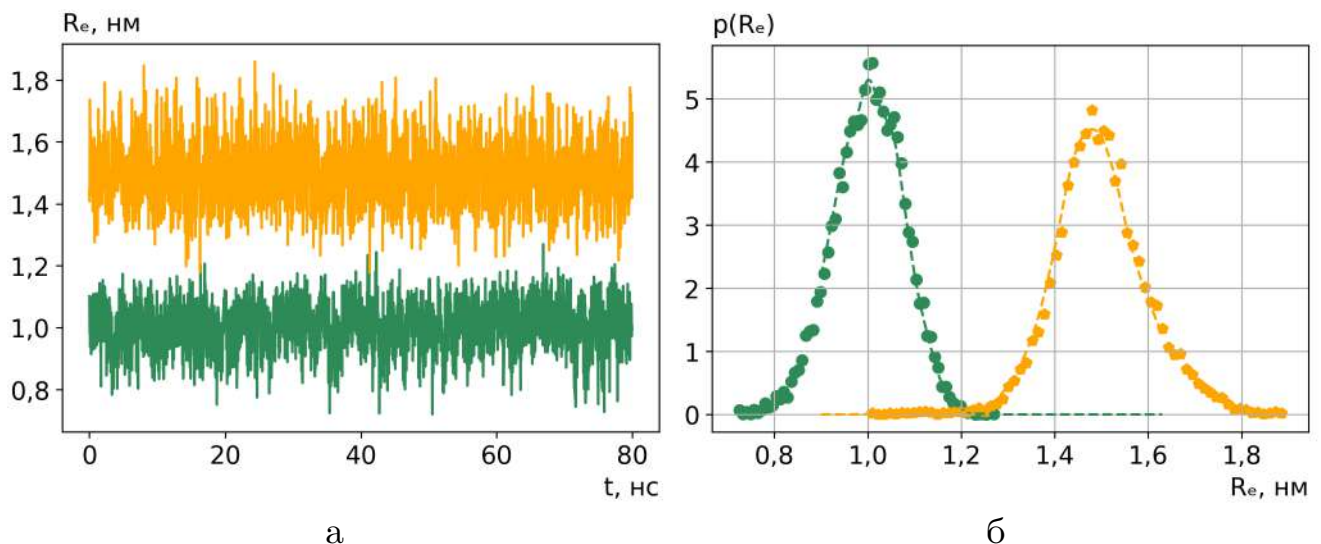


Рисунок 36 — Стационарные состояния олиго-ПФ-5: а — траектории $R_e(t)$, флуктуирующие вокруг сжатого и растянутого состояний; б — распределения плотности вероятности $p(R_e)$. Зеленый цвет соответствует $F = 200$ пН, желтый — $F = 320$ пН. Пунктиром показана аппроксимация, полученная методом ядерной оценки плотности (ЯОП)

состояний олиго-ПФ-5, и соответствующие им распределения плотности вероятности $p(R_e)$ наблюдать нанопружину в состоянии R_e на траектории $R_e(t)$ показаны на рисунке 36.

Таким образом, АМД-эксперименты по растяжению олиго-ПФ-5 фолдамера выявляют два хорошо различимых на фоне флуктуаций динамической траектории $R_e(t)$ устойчивых стационарных состояния, переключения между которыми можно контролировать с помощью приложенной растягивающей силы. Полная диаграмма стационарных состояний олиго-ПФ-5 (см. рисунок 37), построенная при пошаговом увеличении растягивающей силы, показывает, что растянутое стационарное состояние нанопружины появляется при превышении критического порога силы $F_c \approx 240$ пН, и в этом отношении отличие «слабого» растяжения нанопружины от «сильного» оказывается вполне определенным. Примечательно, что эти стационарные состояния отстоят друг от друга на характерную длину межвитковой стекинговой пары $d_{st} \approx 0,35$ нм.

Детальное исследование динамики ПФ-нанопружины в воде при растяжениях выше критического порога F_c обнаруживает спонтанные скачкообразные переходы между сжатым и растянутым состояниями, времена жизни в которых оказываются существенно больше быстрых флуктуаций траектории $R_e(t)$. Наличие второго стационарного состояния и переход от режима, характерного для линейно-упругой пружины с одноямным потен-

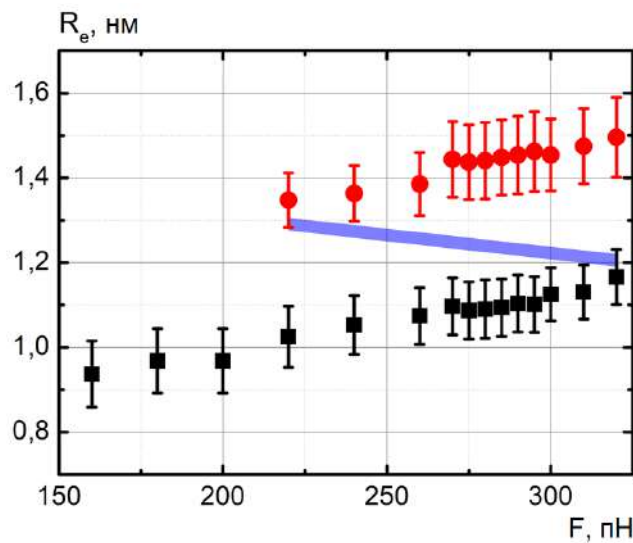


Рисунок 37 — Диаграмма стационарных состояний олиго-ПФ-5 нанопружины [99, 107, 108]. Черные символы обозначают сжатое состояние, красные — растянутое, фиолетовой чертой указан барьер бистабильности

циалом, к бистабильной динамике в двухъямном потенциале со случайными скачкообразными переходами между двумя динамическими аттракторами делает олиго-ПФ-5 фолдамер уникальной молекулярной структурой. В терминах растягивающих сил область бистабильности олиго-ПФ-5 в воде задается интервалом 240–320 пН. Типичные траектории $R_e(t)$ со спонтанными переходами между сжатым и растянутым состояниями олиго-ПФ-5 в диапазоне растягивающих сил от 240 до 300 пН, а также соответствующие им распределения плотности вероятности $p(R_e)$ наблюдать на траектории $R_e(t)$ состояние R_e , представлены на рисунке 38.

Спонтанные переходы олиго-ПФ-5 между сжатым и растянутым стационарными состояниями индуцируются тепловым движением окружающей нанопружину среды, которая в данных экспериментах является единственным источником случайной силы, действующей на структуру. Тот факт, что бистабильная динамика нанопружины индуцирована обычным тепловым шумом при комнатной температуре ($T = 280$ К), а также четкое разделение сжатого и растянутого состояний на фоне флуктуаций $R_e(t)$ указывают на характер величины барьера бистабильности U_0 , разделяющего два минимума двухъямного потенциала. Этот барьер достаточно мал, чтобы индуцированные тепловым шумом спонтанные переходы че-

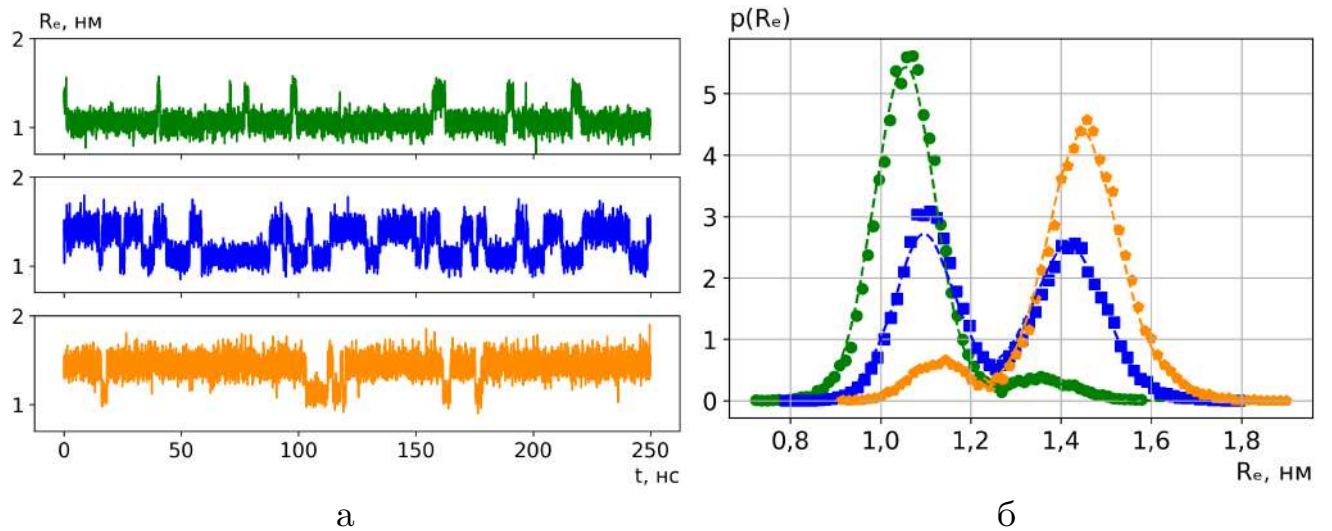


Рисунок 38 — Спонтанные вибрации олиго-ПФ-5 при растягивающих силах в диапазоне 240–300 пН [99,107,108]: а — траектории $R_e(t)$ спонтанных вибраций нанопружины между сжатым и растянутым стационарными состояниями; б — распределения плотности вероятности $p(R_e)$. Зеленый цвет соответствует $F = 240$ пН, синий — $F = 280$ пН, желтый — $F = 300$ пН.

Пунктир — аппроксимация методом ЯОП

рез него между состояниями происходили при комнатной температуре за наносекундные времена. В то же время он достаточно велик, чтобы оба стационарных состояния оставались четко различимыми на фоне тепловых флуктуаций структуры. Поскольку такие динамические характеристики экспоненциально зависят от отношения $U_0/k_B T$, то барьер бистабильности, одновременно удовлетворяющий этим двум требованиям, может находиться только в узком интервале значений, что делает короткие ПФ-наноупружину достаточно уникальными бистабильными молекулярными структурами.

Особенности динамики олиго-ПФ-5 в области бистабильности проявляются следующим образом. Вблизи критического порога $F_c \approx 240$ пН наноупружина изредка и на короткое время посещает растянутое состояние, находясь преимущественно в сжатом. Критические значения управляющих параметров нелинейных динамических систем, при которых происходят скачкообразные перестройки динамических режимов с появлением или исчезновением динамических аттракторов, можно точно определить только в детерминистическом пределе, то есть в пределе исчезающе малых флуктуаций. Для макроскопических динамических систем это условие выполняется естественным образом, однако для них затруднение представляет генерация шума такой интенсивности, который был бы способен индуцировать случайные переходы между динамическими аттракторами. Для систем нанометрового размера действие внешнего теплового шума всегда является существенным фактором, и критические точки с ветвлением стационарных состояний не могут быть определены так же точно, как для детерминистической динамики. При индуцированных шумом переходах между аттракторами системы определение точки рождения новой ветви стационарных состояний становится неоднозначным — оно обусловлено соотношением между временем ожидания перехода и временем наблюдения. В случае бистабильной динамики олиго-ПФ-5 в воде при $T = 280$ К действие теплового шума оказывается существенным фактором. Критический порог $F_c \approx 240$ пН определяется тем максимальным значением растягивающей силы, при котором на траекториях $R_e(t)$ продолжительностью до 1 мкс не наблюдается ни одного спонтанного перехода из сжатого состояния в растянутое.

С увеличением растягивающей силы ($F > F_c$) частота посещения растянутого состояния и длительность пребывания в нем увеличиваются.

Спонтанные вибрации, при которых времена жизни олиго-ПФ-5 в сжатом и растянутом состояниях остаются случайными величинами, но их средние значения сравниваются, наблюдаются при значениях $F_{sym} \approx 280$ пН. При симметричных спонтанных вибрациях среднее время жизни олиго-ПФ-5 в каждом из своих стационарных состояний составляет $\tau \approx 6,0$ нс, то есть характерный частотный диапазон индуцированных тепловым шумом спонтанных вибраций ПФ-наноупругины в воде при $T = 280$ К лежит в области сотен мегагерц. Рассматривая среднее время жизни (15) в стационарном состоянии при симметричных спонтанных вибрациях как характерное время активационного перехода через барьер бистабильности U_0 при температуре T , и полагая, что характерное время межмолекулярных столкновений τ_0 в окружающей олиго-ПФ-5 воде по порядку величины лежит в интервале значений $10^{-12} \div 10^{-10}$ с, можно оценить барьер бистабильности ПФ-наноупругины в воде как $U_0 \approx 10k_B T$. Барьер бистабильности такого масштаба как раз и позволяет достаточно хорошо идентифицировать два стационарных состояния ПФ-фолдамера на фоне тепловых флуктуаций $\sim k_B T$ и удерживать время ожидания спонтанных переходов между этими состояниями в наносекундном диапазоне.

Дальнейшее увеличение растягивающей силы выше F_{sym} приводит к инверсной асимметрии спонтанных вибраций. Пребывание наноупругины в растянутом состоянии становится доминирующим, а при значениях $F \approx 320$ пН наноупругина главным образом живет в растянутом состоянии, изредка и на короткое время переходя в сжатое. Изменение динамики олиго-ПФ-5 при растяжении иллюстрирует эволюция плотности вероятности распределения $p(R_e)$, построенная по динамическим траекториям $R_e(t)$ продолжительностью до 1 мкс (см. рисунок 38б). В терминах потенциальной энергии наноупругины (20) эти распределения показывают, что потенциал олиго-ПФ-5 при растяжении меняется от одноямного, соответствующего сжатому состоянию как единственному устойчивому аттрактору, к также одноямному потенциалу, но отвечающему растянутому состоянию, проходя при этом область двухъямного бистабильного потенциала с двумя аттракторами, отвечающими сжатому и растянутому состояниям.

Совмещая эволюцию потенциала олиго-ПФ-5 при растяжении с диаграммой ее стационарных состояний, приведенной на рисунке 37, нетрудно установить полную аналогию с сечением многообразия стационарных со-

стояний типа «сборка» (см. рисунок 6) бистабильных динамических систем. При таком сопоставлении растягивающая сила F играет для бистабильной ПФ-нанопружины роль внешнего потенциального поля, а сам ПФ-фолдамер является наноразмерным аналогом классической бистабильной системы типа арки Эйлера или осциллятора Дуффинга.

Еще один примечательный эффект, связанный с индуцированной шумом вибрационной динамикой бистабильных систем, проявляется при воздействии на бистабильную систему, находящуюся в режиме симметричных спонтанных вибраций, слабой осциллирующей силы. В этом случае, как отмечено в разделе 1.3, если полупериод внешнего осциллирующего поля совпадает с характерным временем активационного перехода через барьер бистабильности, возникает стохастический резонанс [63–65, 67–74]. Эффект заключается в том, что индуцированные шумом случайные переходы между двумя стационарными состояниями бистабильной системы становятся регулярными, и в спектре мощности вибраций системы наблюдается характерный резонансный пик. Следует отметить, что речь идет о слабых осциллирующих полях, которые сами по себе не могут перевести бистабильную систему из одного стационарного состояния в другое. Такие переходы по-прежнему индуцируются внешним шумом, и в этом смысле стохастический резонанс представляет собой нетривиальный случай, когда внешний шум улучшает детектирование слабого сигнала, а не ухудшает его [63–65, 67–74]. Естественно, что исследование эффекта стохастического резонанса олиго-ПФ-5 также вошло в данную диссертационную работу.

АМД-эксперимент по стохастическому резонансу олиго-ПФ-5 в воде ставится следующим образом. В пакете GROMACS нет возможности напрямую задать осциллирующую механическую силу, действующую на моделируемую молекулярную структуру, однако предусмотрено введение внешнего переменного электрического поля (29). Поэтому в точку приложения растягивающей силы F добавляется дополнительный элементарный заряд вместе с компенсирующим его ионом натрия в воде, и вся система помещается во внешнее осциллирующее электрическое поле (29), направленное вдоль оси z , где $t_0 = 0$, амплитуда напряженности E_0 и период T_E которого могут изменяться в ходе эксперимента. В такой конфигурации внешнее осциллирующее поле ориентировано вдоль оси нанопружины, как и растягивающая сила F . Предварительные АМД-эксперименты показыва-

ют, что вынужденные колебания ПФ-наноупругины, вызванные действием переменного электрического поля на единичный заряд на конце наноупругины, возникают при амплитудах поля, существенно превышающих $E_0 = 0,200 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$. Значение E_0 выбирается в качестве опорного для АМД-моделирования стохастического резонанса олиго-ПФ-5 в воде. АМД-эксперимент заключается в пошаговом изменении периода T_E внешнего поля амплитуды $E_0 = 0,200 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$, вычислении траекторий $R_e(t, T_E)$ на каждом таком шаге и соответствующих спектров мощности вибраций ПФ-наноупругины. Поскольку, согласно теории стохастического резонанса [63–65, 67–74], резонансный эффект следует ожидать на периодах

$$T_E = T_0 = 2\tau, \quad (30)$$

то есть близких к удвоенному среднему времени жизни бистабильной системы в стационарных состояниях при симметричных спонтанных вибрациях. Это время жизни для олиго-ПФ-5 в воде равно 6,0 нс, поэтому интервал вокруг $T_E = 12,0 \text{ нс}$ представляет в экспериментах наибольший интерес. В результате стохастический резонанс олиго-ПФ-5 действительно зафиксирован, и максимальный резонансный отклик наблюдается именно при таком периоде внешнего осциллирующего поля.

Типичная траектория вибраций ПФ-наноупругины в режиме стохастического резонанса в слабом осциллирующем поле амплитуды $E_0 =$

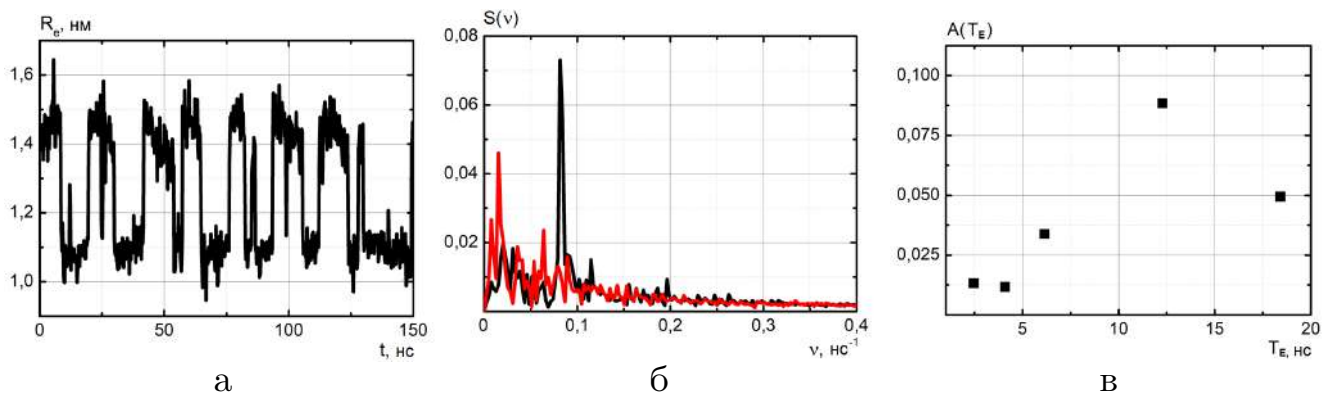


Рисунок 39 — Стохастический резонанс олиго-ПФ-5 при $F_{sym} \approx 280 \text{ пН}$, $T_E \approx 12,0 \text{ нс}$ и $E_0 = 0,200 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ [99, 107, 108]: а — типичная траектория вибраций $R_e(t)$; б — спектры мощности $S(v)$ в режиме спонтанных вибраций (красная кривая) и стохастического резонанса (черная кривая); в — зависимость амплитуды резонансного пика $A(T_E)$ от периода T_E при $E_0 = 0,200 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$

$= 0,200 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ и периода $T_E = 12,0 \text{ нс}$ показана на рисунке 39а, а соответствующий ей спектр мощности вибраций с хорошо регистрируемым резонансным пиком показан на рисунке 39б. Сканирование по периоду T_E показывает, что наибольший резонансный отклик в спектре мощности наблюдается именно при (30) (см. рисунок 39в).

Таким образом, АМД-исследование динамики олиго-ПФ-5 в воде при ее растяжении обнаруживает не только ветвление стационарных состояний этого спиралеобразного фолдамера и переход динамики в режим бистабильности, но и позволяет выявить классические для бистабильных систем вибрационные режимы, индуцированные шумом. К ним относятся режимы спонтанных вибраций и стохастического резонанса.

При сильных растяжениях олиго-ПФ-5 в воде ($F > 320 \text{ пН}$) спиралеобразная конформация фолдамера теряется. Это происходит из-за спонтанного перехода гетероциклов в цепи из цис-ориентации в транс-ориентацию. В результате фолдамер необратимо переходит из спиралеобразной конформации в конформацию вытянутой цепи (см. рисунок 40). Отличие траекторий $R_e(t)$ при спонтанных вибрациях спиралеобразного и вытянутого ПФ-фолдамера показано на рисунке 41.

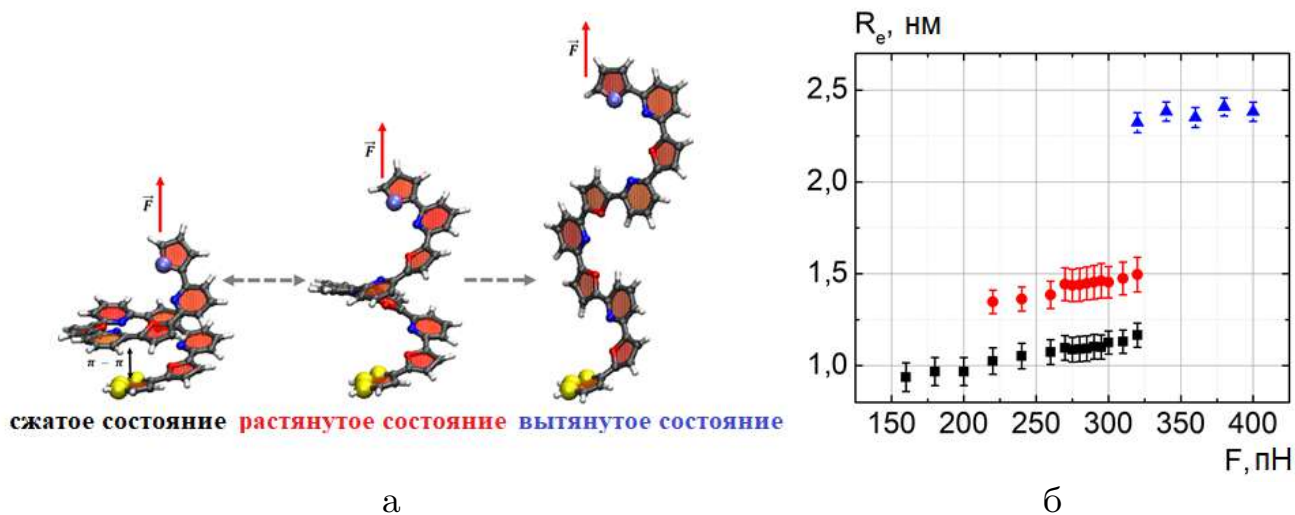


Рисунок 40 — Возникновение вытянутого состояния в связи с переходом олиго-ПФ-5 в транс-конформацию при $F > 320 \text{ пН}$ [99, 107, 108]: а — визуализация стационарных состояний фолдамера; б — диаграмма стационарных состояний с учетом появления вытянутого состояния. Черные символы обозначают сжатое состояние, красные — растянутое, синие — вытянутое

Потеря спиралеобразной конформации при растягивающих силах, больших 320 пН, оставляет возможность реализации для олиго-ПФ-5 в воде режима бистабильной динамики в окрестности симметричных спонтанных вибраций при $F_{sym} \approx 280$ пН. Однако близкая расположенность области бистабильности к зоне потери устойчивости спиралеобразной конформации ограничивает применение ПФ-наноупружин в фолдамерных матах. Это ограничение снимается заменой полярного растворителя на неполярный (ТГФ). Использование неполярного растворителя убирает дополнительное сжатие витков ПФ-наноупружин, вызванное взаимодействием гидрофобного фолдамера с водой. Это, в свою очередь, может уменьшать растягивающую силу, необходимую для перевода олиго-ПФ-5 в бистабильное состояние, и тем самым отдаляет область бистабильности наноупружин от зоны потери спиралеобразной конформации.

3.2 Бистабильность пиридин-фурановой наноупружин в тетрагидрофуране

АМД-исследование динамики олиго-ПФ-5 в ТГФ [109] проводится аналогично исследованию динамики этой же наноупружин в воде. Однако постановка эксперимента отличается процедурой уравнивания ТГФ в ячейке моделирования и способом введения компенсирующего заряда при моделировании эффекта стохастического резонанса. Процесс уравнивания растворителя подробно описан в разделе 2.2.2.

Что касается позиционирования компенсационного заряда (противоиона) в экспериментах по стохастическому резонансу, то использовать

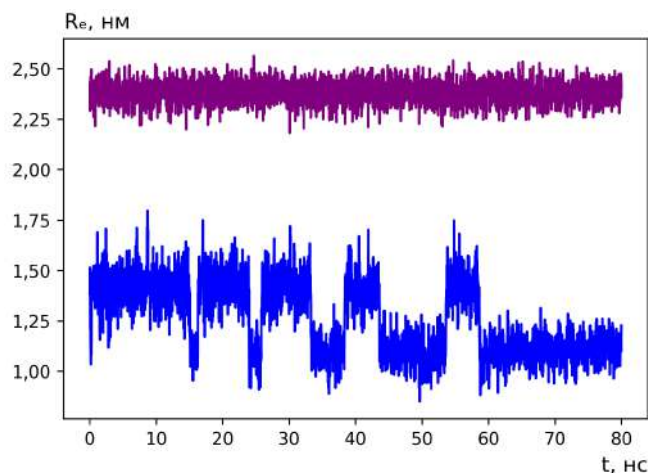


Рисунок 41 — Динамические траектории $R_e(t)$ олиго-ПФ-5 [99, 107, 108]: синяя кривая соответствует $F = 340$ пН, фиолетовая — $F_{sym} = 280$ пН

конфигурацию, аналогичную эксперименту в воде (с размещением противоиона в окружающем нанопружину объеме) оказывается невозможным. Замена полярного растворителя на неполярный приводит к кулоновскому дрейфу противоиона к закрепленному на конце нанопружины элементарному заряду и образованию с ним неконтролируемого диполя, ориентация и момент которого могут существенно влиять на режим бистабильности фолдамера. Чтобы избежать этой ситуации, элементарный заряд размещается в точке приложения растягивающей силы (аналогично АМД-экспериментам в воде), а компенсирующий заряд помещается на противоположный (зафиксированный) конец. В такой конфигурации элементарный и компенсирующий заряды образуют электрический диполь с размером плеча порядка нанометра и моментом, ориентированным вдоль оси нанопружины.

Результаты АМД-экспериментирования с олиго-ПФ-5 в ТГФ (без дополнительных зарядов) приведены на рисунке 42. Установлено, что замена полярного растворителя на неполярный не приводит к потере бистабильности, однако существенно сдвигает точку ветвления стационарных состояний и всю область бистабильности в зону меньших растягивающих сил. Также, как и в воде, олиго-ПФ-5 в ТГФ имеет второе стационарное состояние, которое проявляется при растяжении фолдамера. Вблизи равновесного состояния, сжатого межвитковым стекингом, нанопружина ведет себя как упругая пружина, растягиваясь линейно до значений $R_e(t) \approx 1,10$ нм, но при растяжениях силой $F > 175$ пН единственным стационарным состоянием оказывается растянутое, в котором расстояние между концами олиго-ПФ-5 флуктуирует вокруг значения $R_e(t) \approx 1,45$ нм (см. рисунок 42б).

Таким образом, при замене полярного растворителя на неполярный дистанция по R_e между сжатым и растянутым стационарными состояниями олиго-ПФ-5 сохраняется: в обоих случаях она равна характерному расстоянию межвиткового стекинга $d_{st} \approx 0,35$ нм. Однако в ТГФ область бистабильности оказывается существенно сдвинутой в сторону меньших растягивающих сил. Как видно на диаграмме стационарных состояний олиго-ПФ-5 в ТГФ (см. рисунок 42б), растянутое стационарное состояние начинает проявляться на микросекундных траекториях при растягивающих силах $F_c \approx 75$ пН, кратно меньших критической силы $F_c \approx 240$ пН для ПФ-нанопружины в воде. Вся область бистабильности располагается в диапазоне 75–175 пН. При этом потеря спиралеобразности и переход

олиго-ПФ-5 в конформацию вытянутой цепи происходит в ТГФ при растягивающей силе $F \approx 250$ пН. Следовательно, область бистабильности ПФ-наноупружин в ТГФ оказывается значительно более удаленной от области потери ПФ-фолдамером спиралеобразности.

В области бистабильности олиго-ПФ-5 в ТГФ демонстрирует спонтанные вибрации, индуцированные тепловым шумом комнатной температуры. Симметричные спонтанные вибрации наблюдаются при растягивающей силе $F_{sym} = 150$ пН. Типичная траектория $R_e(t)$ симметричных спонтанных вибраций и эволюция плотности вероятности $p(R_e)$ наблюдать ПФ-наноупружину в состоянии $R_e(t)$ на траектории при прохождении растягивающей силы значения $F_{sym} = 150$ пН показаны на рисунках 42в,г.

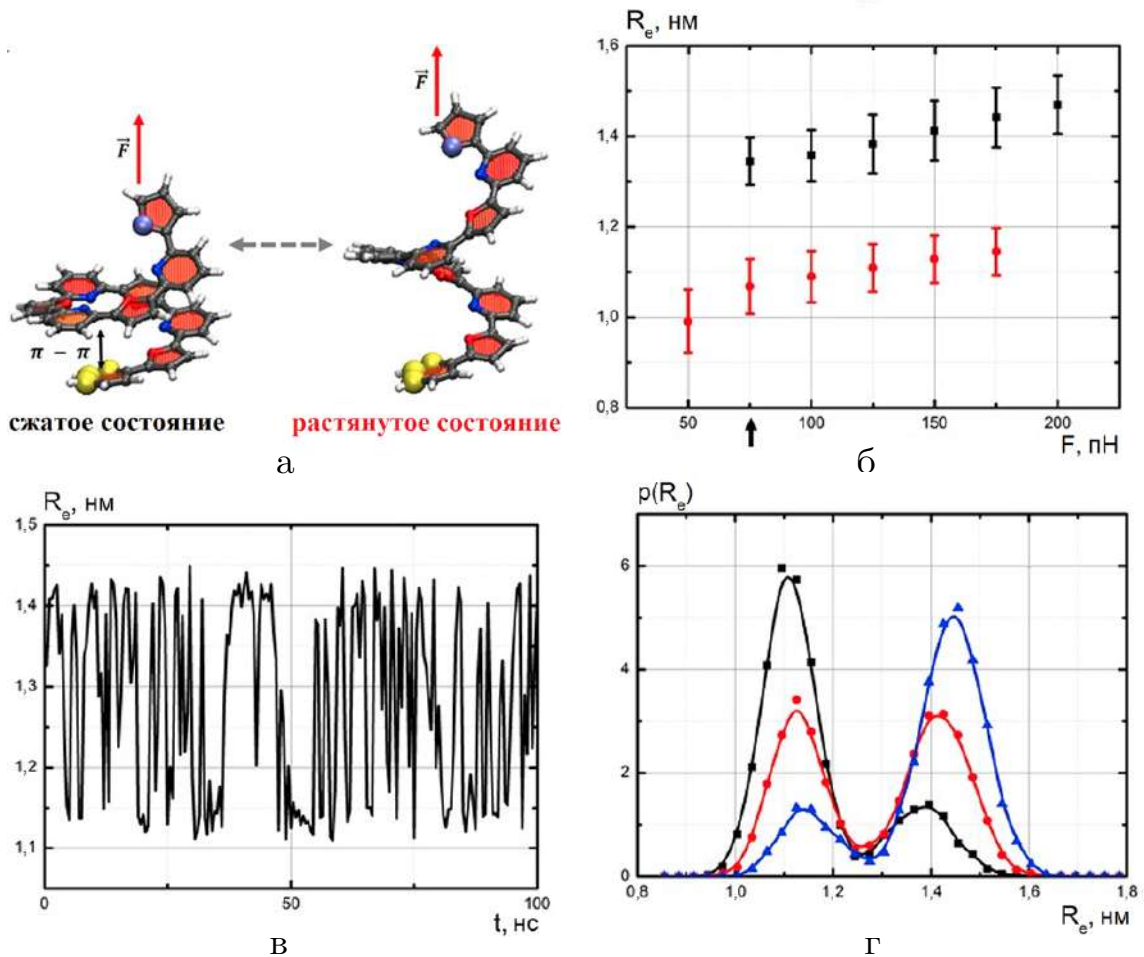


Рисунок 42 — Бистабильность олиго-ПФ-5 в ТГФ [109]: а — сжатое и растянутое состояния фолдамера; б — диаграмма стационарных состояний наноупружин (растянутое появляется при $F_c = 75$ пН). Красные точки обозначают сжатое состояние, черные — растянутое; в — симметричные спонтанные вибрации при $F_{sym} = 150$ пН; г — распределения плотности вероятности $p(R_e)$. Черный цвет соответствует $F = 125$ пН, красный — $F = 150$ пН, синий — $F = 175$ пН. Кривые — аппроксимация методом ЯОП

Отличие спонтанных вибраций олиго-ПФ-5 в ТГФ от вибраций той же нанопружины в воде проявляется только в частотных характеристиках. При симметричных спонтанных вибрациях среднее время жизни олиго-ПФ-5 в ТГФ составляет 2,0 нс против 6,0 нс в воде, что указывает на некоторое снижение барьера бистабильности при замене полярного растворителя на неполярный.

Наличие элементарного заряда на одном конце нанопружины и компенсирующего заряда на другом сдвигает симметричные спонтанные вибрации в область еще меньших растягивающих сил. При размещении на концах олиго-ПФ-5 компенсирующих друг друга зарядов симметричные спонтанные вибрации возникают уже при $F_{sym} = 15$ пН, тогда как для олиго-ПФ-5 в ТГФ без зарядов это значение составляет $F_{sym} = 150$ пН. Детальное исследование этого эффекта в данной диссертационной работе не проводится, однако пробные АМД-эксперименты показывают, что режим спонтанных вибраций устойчив при разных расположениях и ориентации диполя ион-противоион в ячейке моделирования. Тем не менее, область бистабильности может существенно сдвигаться как в сторону меньших, так и в сторону больших растягивающих сил, в зависимости от величины и ориентации этого диполя.

Масштабы и условия проявления эффекта стохастического резонанса в конфигурации, когда элементарный заряд и компенсирующий его протиион расположены на концах нанопружины, показаны на рисунке 43. Вибрации нанопружины в режиме стохастического резонанса, вызван-

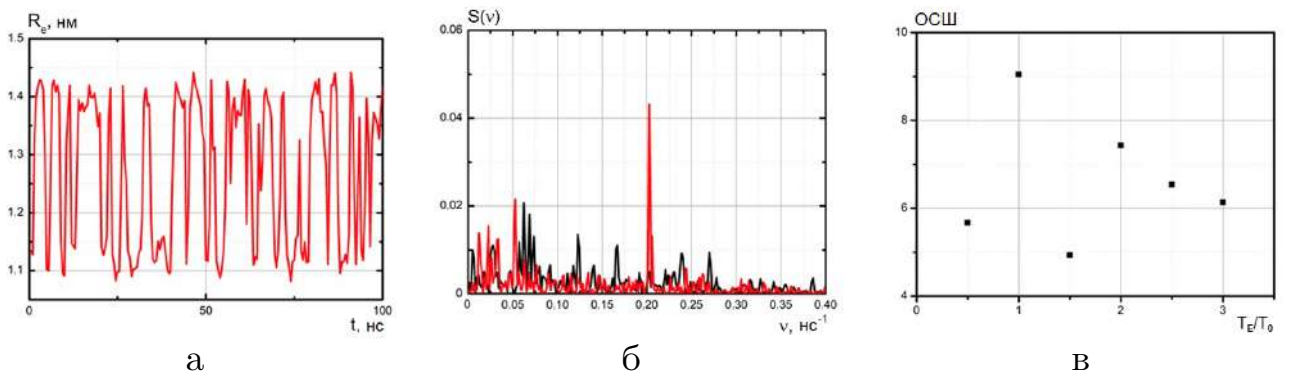


Рисунок 43 — Стохастический резонанс олиго-ПФ-5 в ТГФ при $F_{sym} = 15$ пН, $T_E = 4,9$ нс и $E_0 = 0,175 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ [109]: а — типичная траектория вибраций $R_e(t)$; б — спектры мощности $S(v)$ в режиме спонтанных вибраций (черная кривая) и стохастического резонанса (красная кривая); в — зависимость ОСР от отношения T_E/T_0 (где $T_0 = 2\tau$) при $E_0 = 0,175 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$

ного внешним осциллирующим электрическим полем амплитуды $E_0 = 0,175 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ и периода $T_E = 4,9 \text{ нс}$, и также спектр мощности этих вибраций показаны на рисунках 43а,б. Скрининг резонансного отклика ПФ-нанопружины в ТГФ при изменении периода внешнего осциллирующего поля амплитудой $E_0 = 0,175 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ в интервале 2,0–12,0 нс показан рисунке 43в. Из него видно, что максимальный резонансный отклик возникает на периодах, кратных удвоенному среднему времени жизни нанопружины в стационарных состояниях при симметричных спонтанных вибрациях. В качестве меры резонансного отклика здесь используется ОСШ, а не амплитуда сигнала в спектре мощности на частоте внешнего поля.

Сравнение с данными по стохастическому резонансу ПФ-нанопружины в воде показывает, что эффекты, связанные с бистабильностью нанопружины, сохраняются. Однако замена полярного растворителя на неполярный и присутствие локализованных электрических зарядов в структуре олиго-ПФ-5 могут существенно менять условия проявления бистабильности, в частности — значительно сдвигать область бистабильности нанопружины или менять ее резонансный отклик на действие слабого переменного осциллирующего поля.

3.3 Бистабильность пиридин-пиррольной нанопружины в тетрагидрофуране

Выбор ПП-нанопружин для АМД-исследования их бистабильности мотивирован тем, что они имеют такое же межвитковое расстояние, как и ПФ-нанопружины [52, 129], и при растяжении могут проявлять бистабильность. Также представляет интерес исследование, как замена фурана на пиррол в основной цепи, повышающая гидрофобность фолдамера, влияет на бистабильность таких нанопружин.

АМД-исследование динамики олиго-ПП-5 в ТГФ [109] проводится практически так же, как и моделирование динамики олиго-ПФ-5 в том же растворителе. Единственным отличием является размещение компенсирующего заряда при моделировании эффекта стохастического резонанса: противоион располагается на расстоянии 2,2 нм от центра масс пружины вдоль оси растяжения.

Пробные АМД-эксперименты по растяжению олиго-ПП-5 в воде показывают, что нанопружина может перейти из сжатого состояния в рас-

тянутое. В отличие от олиго-ПФ-5 в воде, растянутое состояние олиго-ПП-5 в воде возникает только при больших растягивающих силах $F > 340$ пН и является метастабильным. После перехода в растянутое состояние олиго-ПП-5 теряет спиралеобразную конформацию и необратимо переходит в состояние вытянутой цепи. Такие необратимые переходы наблюдаются на траекториях $R_e(t)$ с продолжительностью расчета до 1 мкс. По этой причине основные АМД-эксперименты по бистабильности ПП-наноупружин проводятся только в ТГФ. Результаты экспериментов показаны на рисунке 44.

В отличие от олиго-ПП-5 в воде, олиго-ПП-5 в ТГФ имеет хорошо представленную область бистабильности с широким интервалом значений растягивающих сил, в которой и сжатое и растянутое состояния являются

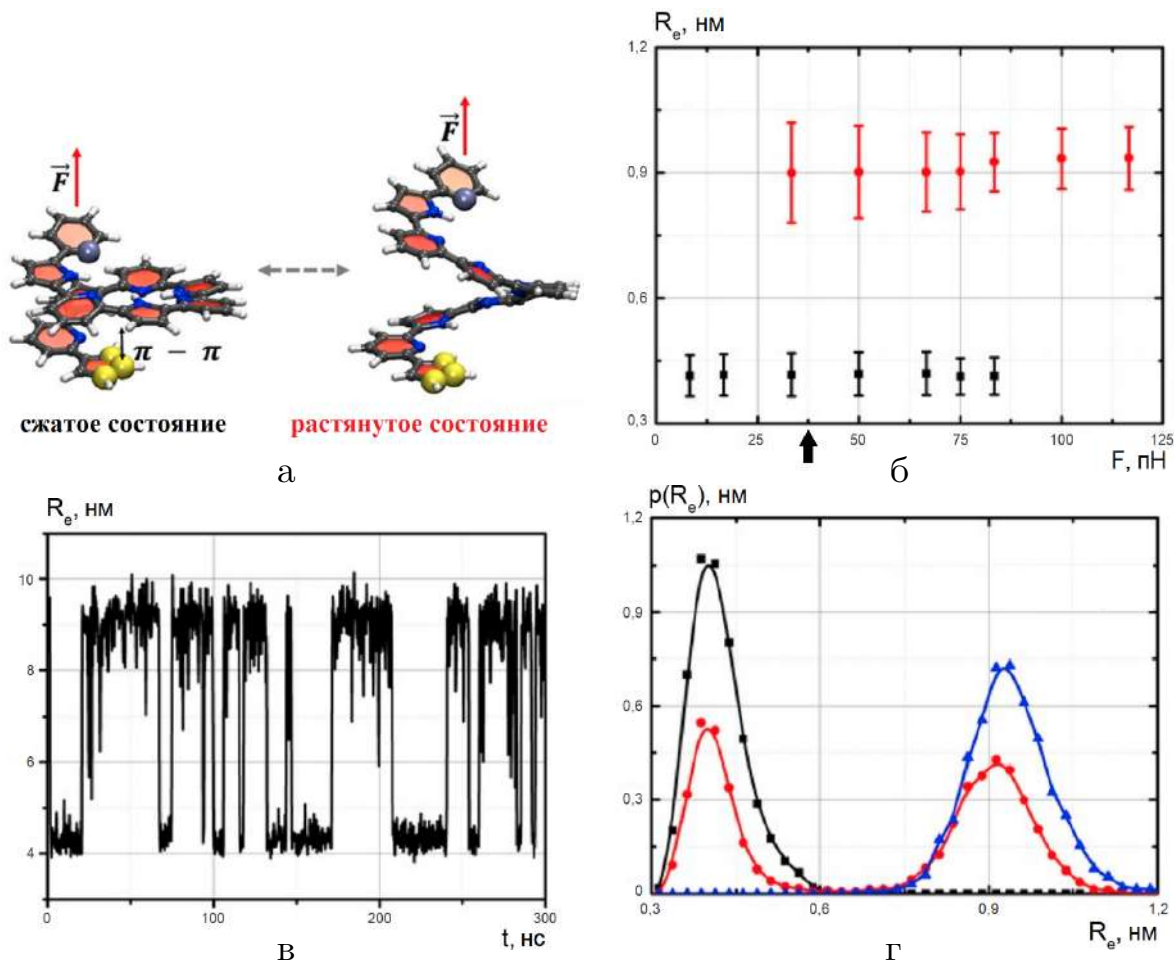


Рисунок 44 — Бистабильность олиго-ПП-5 в ТГФ [109]: а — сжатое и растянутое состояния; б — диаграмма стационарных состояний (растянутое появляется при $F_c \approx 30$ пН). Черные точки обозначают сжатое состояние, красные — растянутое; в — симметричные спонтанные вибрации при $F \approx 75$ пН; г — распределения плотности вероятности $p(R_e)$. Черный цвет соответствует $F = 16,7$ пН, красный — $F = 75,0$ пН, синий — $F = 116,7$ пН.

Кривые — аппроксимация методом ЯОП

стационарными динамическими состояниями нанопружины. Как показано на диаграмме стационарных состояний олиго-ПП-5 в ТГФ (см. рисунок 44б), критический порог по растягивающей силе F , при достижении которого на микросекундных траекториях $R_e(t)$ появляются переходы из сжатого состояния в растянутое, равен $F \approx 30$ пН, что много ниже значения $F = 220$ пН для олиго-ПФ-5 в воде и существенно ниже значения $F = 75$ пН для олиго-ПФ-5 в ТГФ. При этом, как видно из диаграммы стационарных состояний (см. рисунок 44б) и статистики их посещений (см. рисунок 44г), область бистабильности олиго-ПП-5 в ТГФ занимает интервал значений от $F \approx 30$ пН до $F \approx 85$ пН, а растянутое состояние остается устойчивым стационарным состоянием и при существенно больших растягивающих силах. Симметричные спонтанные вибрации олиго-ПП-5 в ТГФ наблюдаются при $F_{sym} = 75$ пН, что кратно ниже значений $F_{sym} = 240$ пН и $F_{sym} = 150$ пН для симметричных вибраций ПФ-нанопружины в воде и ТГФ, соответственно. Типичная траектория спонтанных вибраций ПП-нанопружины в ТГФ показана на рисунке 44в. Среднее время жизни ПП-нанопружины в стационарных состояниях при симметричных спонтанных вибрациях составляет $\tau = 14,0$ нс, что больше среднего времени жизни спонтанно вибрирующей олиго-ПФ-5 $\tau \approx 2,0$ нс в ТГФ и $\tau = 6,0$ нс в воде. Эти данные указывают на то, что барьер бистабильности олиго-ПП-5 в ТГФ выше барьера бистабильности олиго-ПФ-5 в ТГФ и в воде, который равен $U_0 \sim 10k_B T$. Заметим, что в силу характерного масштаба U_0 и экспоненциальной зависимости времени жизни от отношения $U_0/k_B T$, изменение U_0 всего на несколько $k_B T$ может приводить к кратному изменению среднего времени жизни нанопружины в стационарном состоянии и существенному сдвигу диапазона частот спонтанных вибраций.

АМД-моделирование режима стохастического резонанса выявляет отличия бистабильной динамики олиго-ПП-5 в ТГФ от поведения олиго-ПФ-5 в воде и ТГФ. Добавление элементарного заряда на конец нанопружины и компенсирующего противоиона, как указано выше, приводит к резкому снижению растягивающей силы, необходимой для режима симметричных вибраций нанопружины, до значения $F_{sym} = 3,5$ пН, что на порядок ниже значения $F_{sym} = 75$ пН для олиго-ПФ-5 в том же растворителе. При этом среднее время жизни $\tau = 14,0$ нс существенно не меняется. Это указывает на то, что управлять режимом бистабильности таких нанопружин мож-

но не растягивающими силами, а, например, зарядами, распределенными определенным образом на структуре спиралеобразного фолдамера. Вибрации олиго-ПП-5 в ТГФ при стохастическом резонансе, вызванном внешним осциллирующим электрическим полем амплитуды $E_0 = 0,120 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ с периодом $T_E = 28,0 \text{ нс}$, и спектр мощности этих вибраций с видимым на этой частоте резонансным пиком показаны на рисунках 45а,б.

Результаты сканирования резонансного отклика (ОСШ) олиго-ПП-5 в ТГФ по периоду в интервале $8,0\text{--}25,0 \text{ нс}$ (см. рисунок 45в) позволяют заключить, что максимум возникает на периодах, близких к удвоенному среднему времени жизни нанопружины в стационарном состоянии при симметричных спонтанных вибрациях, как это и ожидается для эффекта стохастического резонанса [63–65, 67–74].

Сопоставление этих результатов с данными по спонтанным вибрациям и стохастическому резонансу ПФ-нанопружины в воде и ТГФ показывает, что замена фурана на пиррол в основной цепи сохраняет бистабильную динамику и масштабы основных пространственно-временных характеристик нанопружины, однако существенно сдвигает область бистабильности.

3.4 Роль межвиткового стекингвого взаимодействия

АМД-исследование динамики спиралеобразных ПФ- и ПП-фолдамеров опирается на гипотезу о том, что при относительно малых растяжениях — когда межвитковое расстояние не превышает радиуса обреза стекингвого взаимодействия ($2d_{st} \approx 0,70 \text{ нм}$) — ведущий вклад в

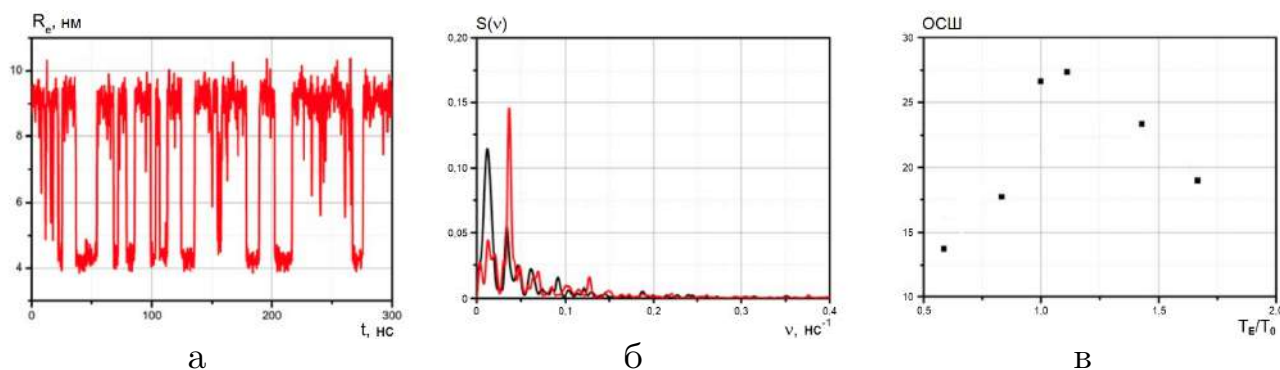


Рисунок 45 — Стохастический резонанс олиго-ПП-5 при $F_{sym} = 3,5 \text{ пН}$, $T_E = 28,0 \text{ нс}$, $E_0 = 0,120 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ [109]: а — типичная траектория вибраций $R_e(t)$; б — спектры мощности $S(v)$ в режиме спонтанных вибраций (черная кривая) и стохастического резонанса (красная кривая); в — зависимость ОСШ от отношения T_E/T_0 (где $T_0 = 2\tau$) при $E_0 = 0,120 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$

упругость нанопружины обеспечивает межвитковый стекинг. При бóльших растяжениях стекинговое взаимодействие становится несущественным, и упругость определяется только жесткостью основной цепи фолдамера. Изложенные выше результаты АМД-исследования динамики одновитковых олиго-ПФ-5 и олиго-ПП-5 с односторонним стекинговым взаимодействием витка с одним из концов нанопружины не противоречат этой гипотезе. Растяжение таких фолдамеров до межвитковых расстояний порядка радиуса обрезания стекингового взаимодействия $2d_{st}$ приводит к ветвлению стационарных состояний нанопружины, бистабильной динамике и индуцированным тепловым шумом переходам между стационарными состояниями.

АМД-эксперименты этого раздела демонстрируют ключевую роль межвиткового стекинга в формировании бистабильности. Идея заключается в использовании такой нанопружины, для которой конкурирующими (при ее растяжении) являются стекинговые взаимодействия витка с каждым из концов. В качестве такого образца был выбран олиго-ПФ-7 фолдамер, представляющий собой одновитковую нанопружину, виток которой может образовывать стекинговую пару как с одним («левым»), так и с другим («правым») концами нанопружины (см. рисунок 46) [99, 107, 108].

АМД-эксперименты заключаются в исследовании динамики витка олиго-ПФ-7 при пошаговом увеличении расстояния $\tilde{R}_e$ между концами. Как показывает АМД-моделирование растяжения олиго-ПФ-5 и олиго-ПП-5 внешней силой, бистабильная динамика витка возникает при межвитковых

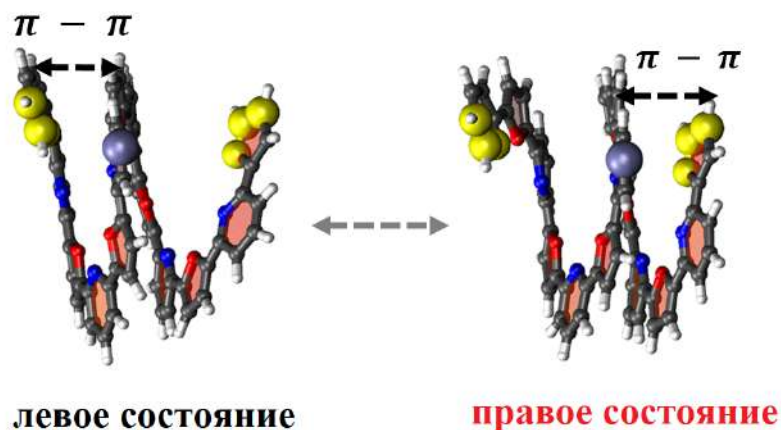


Рисунок 46 — Левое и правое состояния витка олиго-ПФ-7 с зафиксированными концами нанопружины на заданном расстоянии $\tilde{R}_e$ [99, 107, 108]. Места фиксации показаны желтыми сферами

расстояниях, близких к радиусу обрезания стекингвого взаимодействия $2d_{st} \approx 0,70$ нм. Наиболее интересным представляется диапазон расстояний между концами нанопружины $\tilde{R}_e > 3d_{st}$. В этих условиях виток олиго-ПФ-7 может конкурировать между левым и правым концами, что приводит к бистабильной динамике, обусловленной, в данном случае, только конкурирующими стекингвыми взаимодействиями витка с обоими концами нанопружины.

В качестве растворителя выбрана вода. Для исследования бистабильности и спонтанных вибраций витка можно использовать как воду, так и ТГФ. Однако в ТГФ компенсирующий противоион способен дрейфовать к элементарному заряду на растягиваемом конце нанопружины и формировать неконтролируемый диполь, который влияет на условия появления бистабильного режима. Поэтому для этих экспериментов в качестве растворителя предпочтительнее вода.

Конфигурация АМД-экспериментов с олиго-ПФ-7 в воде аналогична АМД-моделированию олиго-ПФ-5 в воде при температуре $T = 280$ К. Отличие заключается в меньшей ячейке моделирования $3,7 \times 3,7 \times 3,7$ нм³, достаточной для растянутой нанопружины, которая занимает меньший объем. Для описания состояния витка олиго-ПФ-7 используется расстояние $L(t)$ между атомной группой на витке и левым (для определенности) концом нанопружины.

В начальном (равновесном) состоянии расстояние $\tilde{R}_e$ между концами олиго-ПФ-7 составляет величину $2d_{st} \approx 0,70$ нм, что соответствует межвитковому расстоянию d_{st} ПФ-фолдамера как с правым, так и с левым его концами. АМД-эксперименты заключаются в пошаговом растяжении и фиксации в пространстве концов нанопружины на расстояние $\tilde{R}_e > 2d_{st}$, АМД-моделировании динамики системы фолдамер-вода и выделении из рассчитанных полноатомных данных динамических траекторий $L(t, \tilde{R}_e)$, параметрически зависящих от $\tilde{R}_e$.

Диаграмма стационарных состояний витка при растяжении концов олиго-ПФ-7 в воде показана на рисунке 47. До критического растяжения $\tilde{R}_e \approx 3d_{st} \approx 1$ нм оба стационарных состояния витка (у левого и правого концов) вырождены. При больших растяжениях виток имеет два стационарных состояния (вблизи левого и правого концов), между которыми он может спонтанно вибрировать. Эти стационарные состояния соответству-

ют расположению витка на расстоянии $d_{st} \approx 0,35$ нм от каждого конца нанопружины. Как показывает диаграмма на рисунке 47, вырождение правого и левого динамических аттракторов исчезает при появлении срединной зоны неустойчивости. Ее границы отстоят от концов нанопружины на расстояние, близкое к радиусу обрезания стекинг-взаимодействия $2d_{st} \approx 0,70$ нм. Эта зона, в которой оба конца нанопружины равнозначно конкурируют за виток, играет роль барьера бистабильности, разделяющего два минимума потенциальной энергии витка, расположенные на расстоянии $d_{st} \approx 0,35$ нм вблизи левого и правого концов нанопружины.

На рисунке 48а показаны типичные динамические траектории $L(t, \tilde{R}_e)$ при расстояниях между концами олиго-ПФ-7 в диапазоне от 0,74 до 1,62 нм. Семейство траекторий на рисунке 48а и диаграмма состояний на рисунке 47 показывают, что при расстояниях между концами нанопружины, существенно меньших $3d_{st} \approx 1,05$ нм, зоны неустойчивости в срединной части между концами нанопружины нет. Виток флуктуирует вокруг центрального положения, которое является устойчивым и единственным стационарным состоянием. При растяжении концов нанопружины на расстояния, близкие к $\tilde{R}_e \approx 3d_{st}$, возникают вибрации витка, указывающие

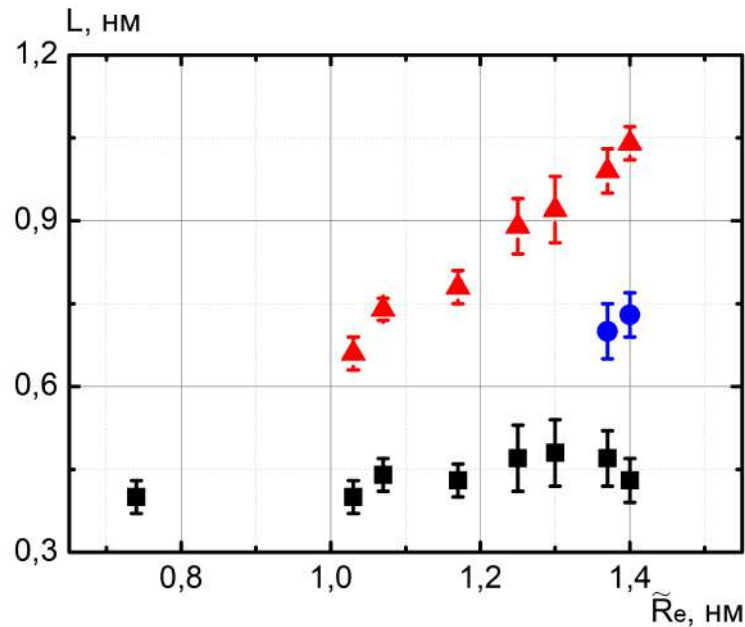


Рисунок 47 — Диаграмма стационарных состояний $L(\tilde{R}_e)$ витка олиго-ПФ-7 в воде при растягивании концов нанопружины на расстояние $\tilde{R}_e$ [99,107,108]. Бистабильная динамика витка появляется при критическом растяжении $\tilde{R}_e \approx 1,00$ нм. Черные символы обозначают левое состояние, красные — правое, синие — срединное

на его бистабильность. В этой области значений $\tilde{R}_e$ в серединной части нанопружины появляется зона неустойчивости, а вблизи левого и правого концов два притягивающих виток аттрактора. Виток начинает спонтанно вибрировать между аттракторами, преодолевая серединную зону неустойчивости флуктуационным образом. При $\tilde{R}_e \approx 3d_{st}$ два аттрактора отстоят друг относительно друга и от соответствующих концов нанопружины на величину $\approx d_{st}$. При дальнейшем увеличении расстояния $\tilde{R}_e$ наблюдается резкая зависимость времени жизни витка в своих стационарных состояниях от $\tilde{R}_e$, что указывает на короткодействующий характер потенциалов, формирующих притягивающие аттракторы у концов нанопружины. Такое изменение динамики витка при растяжении концов нанопружины свидетельствует о расширении серединной зоны неустойчивости и замене активационного механизма преодоления витком барьера бистабильности диффузионно-контролируемым механизмом.

Если расположение притягивающих аттракторов вблизи левого и правого концов нанопружины и соответствующие им потенциалы стекингового взаимодействия симметричны, то бистабильная динамика витка должна сохранять право-левую симметрию при всех $\tilde{R}_e$. Спонтанные вибрации витка между двумя симметричными аттракторами должны быть симметричными

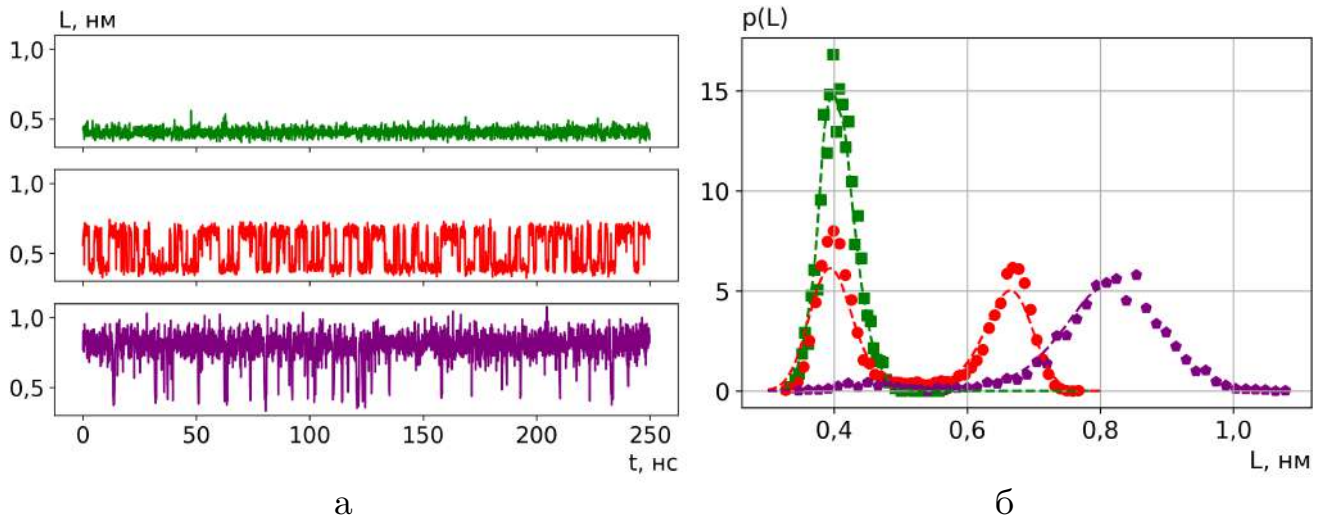


Рисунок 48 — Спонтанные вибрации олиго-ПФ-7 при расстояниях $\tilde{R}_e$ между концами нанопружины в диапазоне 0,74–1,62 нм [99, 107, 108]: а — траектории $L(t)$ спонтанных вибраций между атомной группой на витке и левым концом нанопружины; б — распределение плотности вероятности $p(L)$. Зеленый цвет соответствует $\tilde{R}_e = 0,74$ нм, красный — $\tilde{R}_e = 1,03$ нм, фиолетовый — $\tilde{R}_e = 1,62$ нм. Пунктир — аппроксимация методом ЯОП

во всей области бистабильности. Однако строгой симметрии не наблюдается, что показывают функции распределения плотности вероятности $p(L)$ наблюдать виток в состоянии L при его спонтанных вибрациях (см. рисунок 48б).

Так как молекулярная структура олиго-ПФ-7 не обладает полной симметрией а притягивающие аттракторы и серединная зона неустойчивости расположены относительно концов нанопружины асимметрично, симметричные спонтанные вибрации витка нанопружины оказываются возможными и наблюдаются при $\tilde{R}_e \approx 1,03$ нм. Среднее время жизни в левом и правом состояниях при таких вибрациях витка равно $\tau \approx 6,5$ нс, что близко к $\tau \approx 6,0$ нс олиго-ПФ-5 в воде. Опираясь на это значение, исследуется режим стохастического резонанса олиго-ПФ-7.

АМД-эксперименты со стохастическим резонансом витка олиго-ПФ-7 в воде проводятся аналогично экспериментам для олиго-ПФ-5 в воде. Однако здесь единичный заряд помещается на виток нанопружины, а компенсирующий заряд свободно диффундирует в воде, окружающей олиго-ПФ-7. Типичная траектория вибраций витка олиго-ПФ-7 при стохастическом резонансе представлена на рисунке 49а, а соответствующий спектр мощности вибраций показан на рисунке 49б. Максимальный резонансный отклик отвечает условию (30) (см. рисунок 49в).

Таким образом, АМД-эксперименты с вибрациями одиночного витка олиго-ПФ-7 при растяжении ее концов в воде подтверждают предположение

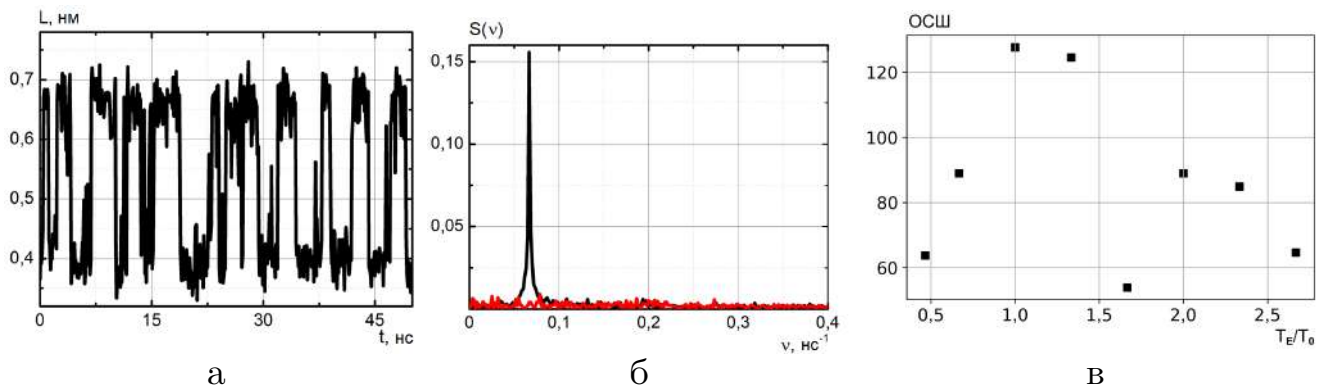


Рисунок 49 — Стохастический резонанс олиго-ПФ-7 при $\tilde{R}_e = 1,03$ нм, $T_E = 13,0$ нс и $E_0 = 0,200 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ [99, 107, 108]: а — типичная траектория вибраций $L(t)$; б — спектры мощности $S(v)$ в режиме спонтанных вибраций (красная кривая) и стохастического резонанса (черная кривая); в — зависимость ОСШ от отношения T_E/T_0 (где $T_0 = 2\tau$) при $E = 0,200 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$

о том, что межвитковые стекинговые взаимодействия спиралеобразных ПФ- и ПП-фолдамеров играют определяющую роль в их бистабильности.

3.5 Влияние олигомерного ЭГФ

В заключительном разделе этой главы приводятся данные АМД-экспериментов с олиго-ПФ-5 нанопружиной в ТГФ, к вибрирующему концу которой был химически присоединен ЭГФ. Он выполняет роль тяжа, с помощью которого фолдамер растягивается внешней силой F (см. рисунок 50а).

Исследование вибрационной динамики нанопружины с ЭГФ представляет интерес по двум причинам. Такая молекулярная структура (фолдамер + ЭГФ) используется при конструировании фолдамерных матов, в которых нанопружины олиго-ПФ-5 соединяются с графеновым листом именно через короткие олигомерные ЭГФ. Перед моделированием матов необходимо установить, как ЭГФ влияет на бистабильную динамику олиго-ПФ-5,

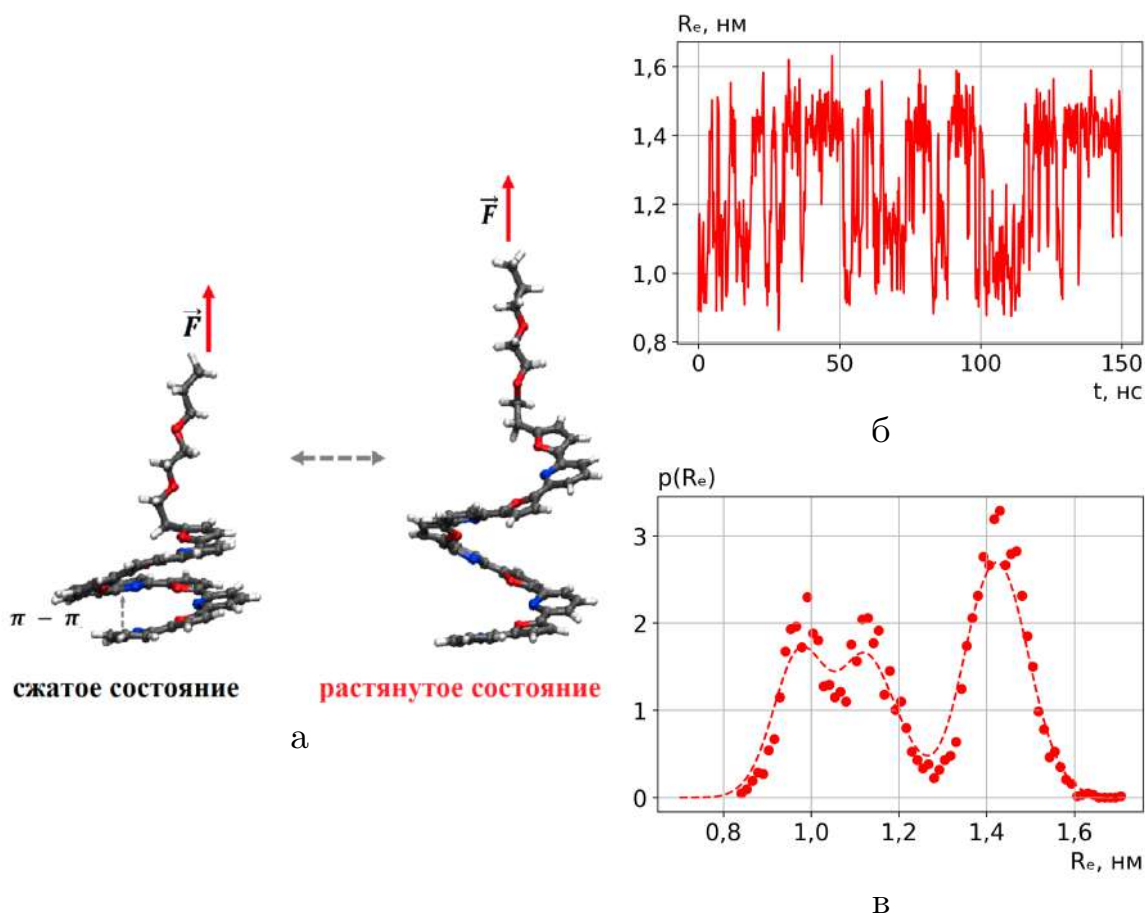


Рисунок 50 — Бистабильность олиго-ПФ-5 с ЭГФ: а — сжатое и растянутое состояния нанопружины; б — симметричные спонтанные вибрации при $F_{sym} = 110$ пН; в — распределение плотности вероятности $p(R_e)$. Пунктир — аппроксимация методом ЯОП

ранее исследованную без него (см. разделы 3.1 и 3.2). Кроме того, вопрос о влиянии олигомерных тяжей на бистабильность спиралеобразных фолдамеров важен и в контексте экспериментального исследования их динамики при растяжениях. Такие эксперименты осуществляются с помощью атомно-силового микроскопа или лазерного пинцета [51, 53–55, 94, 95]. Схема этих экспериментов аналогична АМД-моделированию ПФ- и ПП-нанопружин: один конец фолдамера закрепляется на подложке, а другой «привязывается» олигомерным тяжем к кантилеверу АСМ или диэлектрическому микрошарику, захваченному фокусом лазерного пинцета. Растяжение осуществляется перемещением кантилевера или фокуса пинцета. Для достаточно больших фолдамеров (бистабильные РНК-шпильки или многовитковые фолдамеры ароматических амидов) введение олигомерных тяжей не приводит к потере их динамических свойств при растяжениях [51, 94, 95]. Однако для столь малых фолдамеров, как олиго-ПФ-5, вопрос об устойчивости их бистабильных режимов к нагружению олигомерными тяжами сопоставимого размера требует отдельного исследования.

При АМД-моделировании олиго-ПФ-5 с ЭГФ температура была увеличена до $T = 320$ К, поскольку такая же температура используется при моделировании фолдамерных матов. Типичная траектория симметричных спонтанных вибраций олиго-ПФ-5 с ЭГФ представлена на рисунке 50б, а гистограмма посещения стационарных состояний нанопружин при различных растягивающих силах показана на рисунке 50в. Вибрационная динамика олиго-ПФ-5 сохраняется, причем частотные характеристики этих вибраций близки к таковым для олиго-ПФ-5 в ТГФ без ЭГФ. Симметричные спонтанные вибрации наблюдаются при растягивающей силе $F_{sym} = 110$ пН, а среднее время жизни в стационарном состоянии увеличивается до $\tau \approx 12,5$ нс.

В экспериментах со стохастическим резонансом элементарный заряд помещается на конец ЭГФ, а компенсирующий противоион фиксируется в ячейке моделирования на расстояние 5,0 нм от нанопружин, что минимизирует влияние диполя заряд-противоион на динамику фолдамера. Траектория расстояния $R_e(t)$ между концами олиго-ПФ-5 в режиме стохастического резонанса, вызванного внешним осциллирующим полем амплитуды $E_0 = 0,150$ В · нм⁻¹ с периодом $T_E = 2\tau = 25,0$ нс, показана на рисунке 51а. Характерный для стохастического резонанса пик в спектре

мощности наблюдается на частоте $(2\tau)^{-1}$ (см. рисунок 51б). Зависимость ОСШ от периода внешнего осциллирующего поля, деленного на 2τ , демонстрирует рисунок 51в, показывающий, что максимум наблюдается именно при условии (30).

Результаты этих исследований позволяют считать, что нагружение олиго-ПФ-5 относительно коротким олигомерным фрагментом (тяжем) не должно приводить к существенному изменению бистабильной динамики олиго-ПФ-5 в ТГФ.

АМД-моделирование показывает, что бистабильность ПФ- и ПП-наноупружин проявляется при их растяжении, как только вклад межвиткового стекинг-взаимодействия становится пренебрежимо малым. В этих условиях наблюдается ветвление динамических стационарных состояний наноупружин и переход их динамики в режим бистабильности. Установлено, что вблизи точки бифуркации ПФ- и ПП-фолдамеры демонстрируют индуцированные тепловым шумом спонтанные вибрации в мегагерцевом диапазоне. Полученные результаты свидетельствуют о том, что бистабильность ПФ- и ПП-наноупружин является устойчивой характеристикой, наблюдаемой как в полярном, так и неполярном растворителях в относительно широком интервале температур.

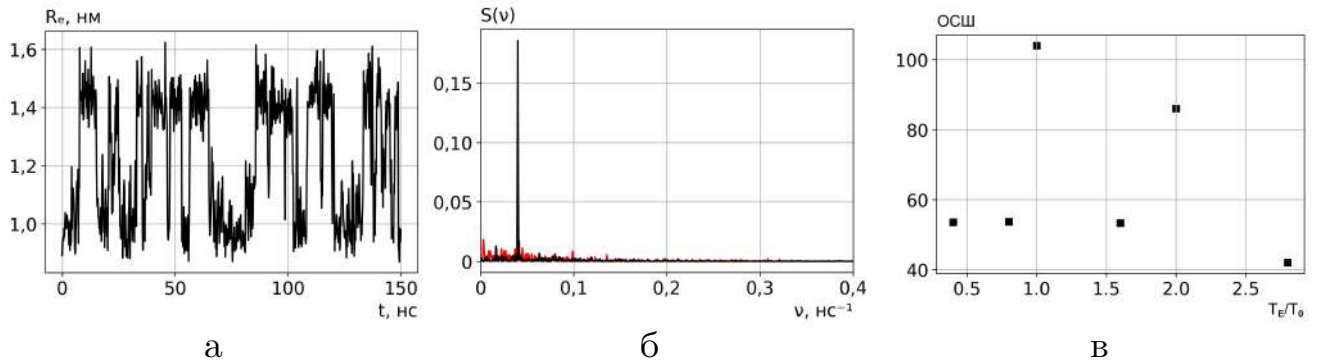


Рисунок 51 — Стохастический резонанс олиго-ПФ-5 с ЭГФ при $F_{sym} = 110 \text{ пН}$, $T_E = 25,0 \text{ нс}$, $E_0 = 0,150 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$: а — типичная траектория вибраций $R_e(t)$; б — спектры мощности $S(v)$ в режиме спонтанных вибраций (красная кривая) и стохастического резонанса (черная кривая); в — зависимость ОСШ от отношения T_E/T_0 (где $T_0 = 2\tau$) при $E_0 = 0,150 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$

4 Коллективная бистабильность ПФ-наноупружин в фолдамерных матах мезоскопического масштаба

В данной главе изложены результаты АМД-исследований бистабильной динамики ПФ-наноупружин в фолдамерных матах, представляющих собой слой наноупружин, связанных накрывающим их графеновым листом. Дизайн моделей таких олигомерных конструкций и постановка АМД-экспериментов с ними мотивированы идеей создания устройств, функциональность которых обусловлена коллективной динамикой связанных бистабильных подсистем, основанной на эффектах спонтанной синхронизации. Возможность таких коллективных эффектов была теоретически предсказана еще в конце прошлого века [28, 130], однако до последнего времени воплощение этих идей в конкретных олигомерных конструкциях представлялось проблематичным. Основным препятствием являлось отсутствие примеров таких бистабильных олигомерных структур, спонтанные вибрации которых могли бы быть индуцированы внешним шумом умеренной интенсивности. В этом отношении постановка вопроса о коллективной бистабильности в системах связанных ПФ-5 или ПП-5 наноупружин представляется естественной.

Кроме того, исследование таких коллективных эффектов в системах мезоскопического масштаба представляет интерес и с практической точки зрения, поскольку непосредственно использовать в наноустройствах одиночные нанометровые бистабильные наноупружинны технологически проблематично. Вопрос заключается в том, как конструктивно реализовать системы, в которых такие коллективные эффекты могли бы возникать. В данной главе показано, что подходящей для этого конструкцией могут быть фолдамерные маты.

Спонтанная синхронизация связанных бистабильных подсистем — не столь тривиальный эффект, как фазовая синхронизация связанных колебательных подсистем. В отличие от гармонических колебаний спонтанные вибрации характеризуются широким частотным спектром. Синхронизация таких подсистем требует коллективных взаимодействий, способных обеспечить как частотную, так и фазовую синхронизацию всего ансамбля. Тем не менее, как показано в теоретической работе [28], при определенном типе динамической связи между бистабильными подсистемами устойчивые коллективные динамические моды могут возникать спонтанно. Характер

взаимодействия между ними играет при этом ключевую роль. Вид потенциала парного взаимодействия, способствующего формированию таких синхронных коллективных мод, иллюстрирует модель двух связанных бистабильных подсистем X и Y , описываемых ланжевеновской динамикой броуновских частиц в идентичных двухъямных потенциалах. В сильно демпфированном приближении безразмерные уравнения этой модели имеют вид [28]

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -ax - bx^3 + \xi(t) - g(x - y), \\ \frac{dy}{dt} = -ay - by^3 + \xi(t) - g(y - x). \end{cases} \quad (31)$$

где x и y — координаты бистабильных X — и Y —подсистем соответственно, a и b параметры двухъямного потенциала, $\xi(t)$ — дельта-коррелированный гауссовский случайный процесс с нулевым средним значением и автокорреляционной функцией (12), $g(x - y)$ — сила, обусловленная упругой связью между бистабильными подсистемами, и $g > 0$ — параметр этого взаимодействия.

Эффект синхронизации спонтанных вибраций так взаимодействующих бистабильных подсистем можно установить по двумерным фазовым портретам системы — стационарным распределениям плотности совместной вероятности $p(x, y)$, построенным по траекториям $x(t, g)$ и $y(t, g)$, параметрически зависящим от g . Такие распределения, полученные численным решением уравнений (31) [28, 29], показаны на рисунке 52.

При слабой или отсутствующей связи между бистабильными подсистемами (см. рисунок 52а) они совершают случайные, не зависящие друг от друга переходы между своими аттракторами. Имеется четыре аттрактора, соответствующих четырём равновероятным парным комбинациям собственных аттракторов X — и Y —подсистем. Иная картина возникает при достаточно сильной связи между X и Y (см. рисунок 52б). В этом случае доминирует только два аттрактора, отвечающих синхронным вибрациям обеих подсистем. При этом сами вибрации остаются спонтанными, то есть синхронизированные переходы обеих подсистем из одного аттрактора в другой разделены случайными временными промежутками.

Синхронизация бистабильной динамики двух подсистем в модели (31) предопределена самим потенциалом взаимодействия вида $U_{int} \sim g(x - y)^2$, который минимизирует разность координат x и y . Эта модель показывает,

что упругая связь может привести к синхронизации спонтанных вибраций бистабильных подсистем. Возникает вопрос, как реализовать такое взаимодействие в конкретной конструкции, в частности для олиго-ПФ-5 или олиго-ПП-5 нанопружин.

Первая попытка построить олигомерный аналог модели (31) с олиго-ПФ-5 нанопружинами была предпринята в работе [29], в которой методами АМД-моделирования исследовалась бистабильная динамика двух олиго-ПФ-5 в воде, связанных между собой пиррольной олигомерной балкой (см. рисунок 53). АМД-эксперименты с такой конструкцией заключались в растягивании связанных пиррольной балкой олиго-ПФ-5 внешней силой (см. рисунок 53), переводе нанопружин в режим симметричных спонтанных вибраций, вычислении АМД-траекторий $R_e^X(t)$ и $R_e^Y(t)$ каждой из двух нанопружин и определении коэффициента корреляции χ между этими траекториями по Пирсону [131].

Результаты АМД-экспериментов приведены на рисунке 54. ПФ-нанопружина, нагруженная как самой олигомерной балкой, так и

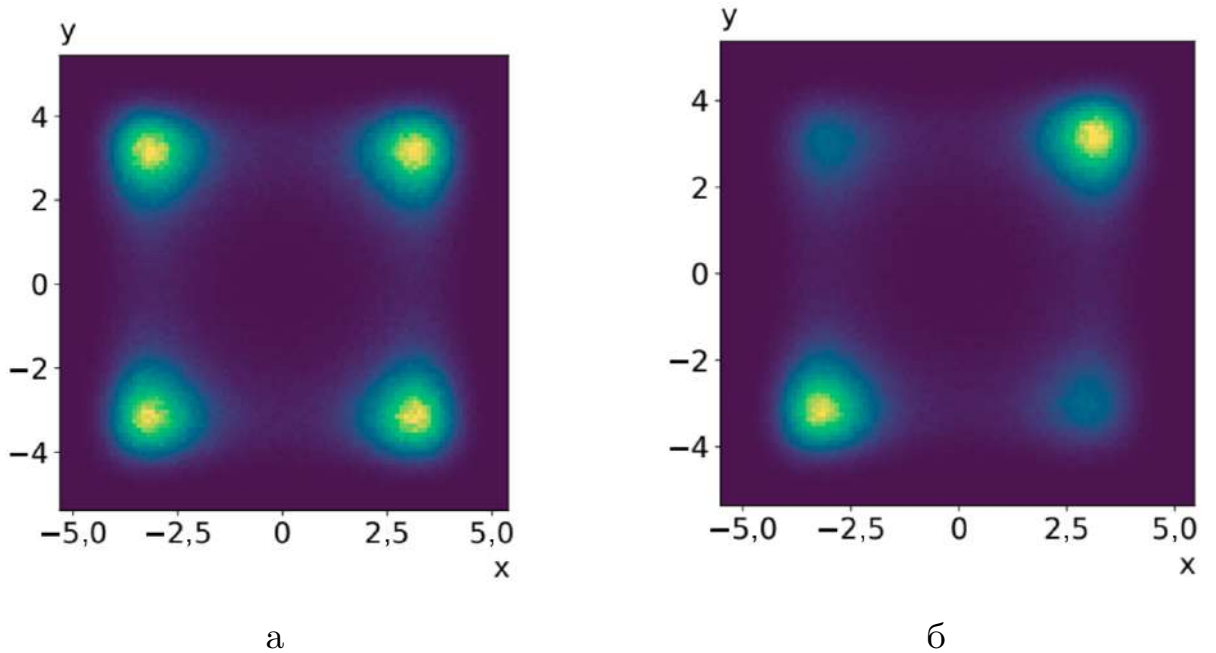


Рисунок 52 — Фазовые портреты ланжевеновской модели (31) при $a = 10$, $b = 1$ и $2D = 18$ [29]: а — стационарное распределение плотности совместной вероятности $p(x, y)$ при некоррелированных спонтанных вибрациях X и Y в отсутствии $X - Y$ связи ($g = 0$); б — стационарное распределение $p(x, y)$ при сильной $X - Y$ связи ($g = 0,5$), отвечающее скоррелированным спонтанным вибрациям X и Y . Интенсивность желтого цвета соответствует значению $p(x, y)$

динамикой, связанной со второй нанопружиной, сохраняет собственную бистабильность. Как показывают траектории, приведенные на рисунке 54б, характеристики бистабильности каждой из олиго-ПФ-5 (область бистабильности по растягивающей силе, размах спонтанных вибраций и их частотные характеристики) остаются близкими к характеристикам оди-

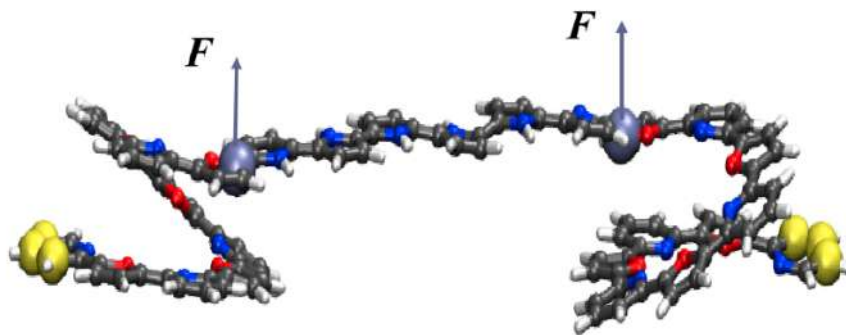


Рисунок 53 — Конструкция, состоящей из двух олиго-ПФ-5, связанных пиррольной олигомерной балкой [29]. Нижние концы ПФ-нанопружин зафиксированы в точках, отмеченных желтыми сферами, а к верхним концам (синие сферы) приложены растягивающие силы F

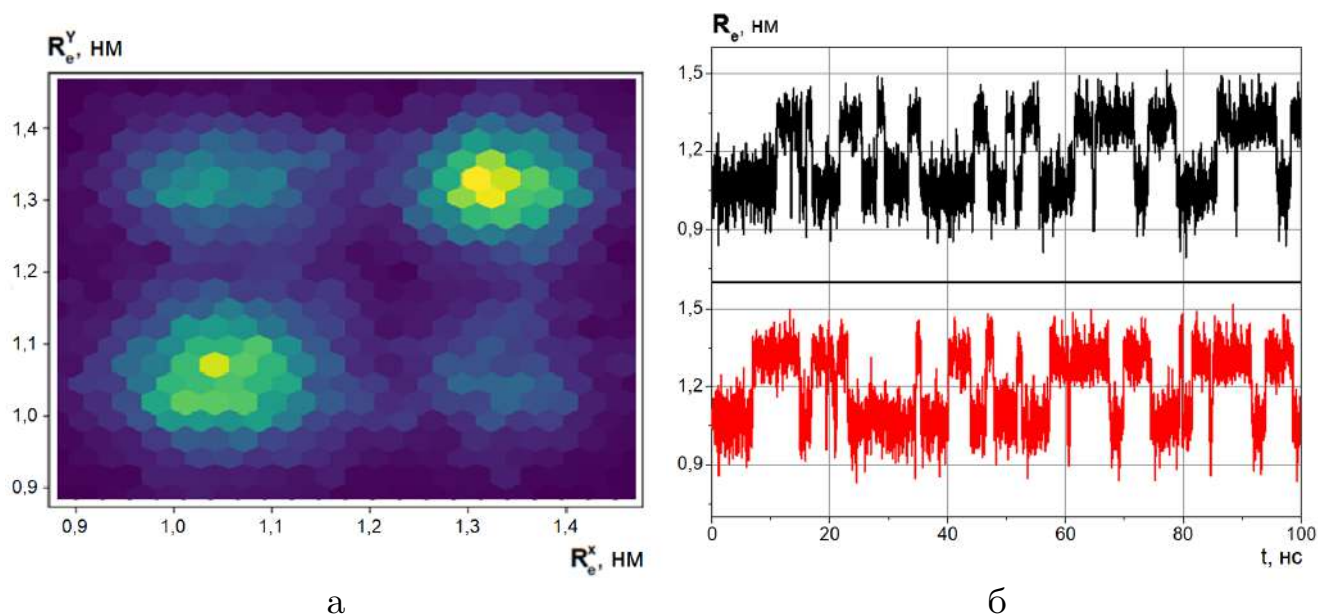


Рисунок 54 — Бистабильная динамика двух олиго-ПФ-5 (X и Y), связанных пиррольной олигомерной балкой, в воде при $F_{sym} = 250$ пН [29]: а — фазовый портрет аттракторов системы, представленный стационарным распределением плотности совместной вероятности $P\{R_e^X, R_e^Y\}$ (более яркий цвет соответствует большому значению $P\{R_e^X, R_e^Y\}$); б — траектории симметричных спонтанных вибраций $R_e^X(t)$ (красная кривая) и $R_e^Y(t)$ (черная кривая)

ночных олиго-ПФ-5 в воде. Вместе с тем взаимодействие ПФ-наноупружин через связывающую их олигомерную балку приводит к частичной синхронизации спонтанных вибраций с коэффициентом корреляции $\chi \approx 0,5$ [29]. На фазовом портрете системы (см. рисунок 54а) видно, что преобладающими являются две области притяжения динамических траекторий. Эти аттракторы отвечают одномоментным переходам олиго-ПФ-5 между состояниями. Однако статистический вес двух других аттракторов, отвечающих «противофазным» переходам, когда одна наноупружина переходит из сжатого состояния в растянутое, в то время как вторая переходит из растянутого в сжатое, остается заметным. При балочной связи между наноупружинами такие «противофазные» переходы оказываются возможными, поскольку степени свободы самой олигомерной балки в данной конструкции позволяют ей качаться.

Результаты АМД-экспериментов дают основание полагать, что в отличие от одномерной связи балочного типа, использование двумерных фолдамерных матов, в которых взаимодействие между наноупружинами осуществляется накрывающим их упругим молекулярным слоем, может улучшить синхронизацию по двум причинам. Число ближайших соседей, с которыми взаимодействует наноупружина в такой конструкции, может быть существенно больше единицы, что повышает кооперативность их взаимодействия. Кроме того, фолдамерный мат, в отличие от балочного связывания, можно масштабировать за счет включения большего числа наноупружин, и при достаточно больших размерах системы преимущественной степенью свободы накрывающего наноупружины молекулярного слоя становится его соосное с наноупружинами смещение.

4.1 Спонтанные вибрации ПФ-наноупружин, связанных листом графена

В данном разделе представлены результаты АМД-исследований динамики 4-ПФ-5 фолдамерного мата, состоящего из четырех олиго-ПФ-5 наноупружин, связанных накрывающим их листом графена. Методика АМД-экспериментов описана в [116,117] и является общей для всех разделов данной главы. Исследуемые фолдамерные маты отличаются бóльшим числом наноупружин и их упаковкой в конструкции. Само же исследование

динамики единообразное и построено по тому же алгоритму, что и АМД-исследования одиночных нанопружин [99, 107–109].

Структура 4-ПФ-5 фолдамерного мата описана в разделе 2.1.2. Во всех конструкциях фолдамерных матов, рассматриваемых в данной главе, используются олиго-ПФ-5 нанопружины с ЭГФ. Бистабильная динамика таких одиночных структур исследовалась в разделе 3.5. Все конструкции фолдамерных матов представляют собой слой олиго-ПФ-5, нижние концы которых зафиксированы в плоскости $\{x, y\}$ ячейки моделирования, а верхние концы соединены через ЭГФ с атомами углерода листа графена. Графеновый лист может перемещаться вдоль оси z под действием приложенной к нему внешней силы F , растягивая связанные с ним нанопружины, или изменять свое положение в ответ на вибрации нанопружин (см. рисунок 55).

Так же, как и одиночные олиго-ПФ-5, нанопружины фолдамерного мата растягиваются силами, приложенными к листу графена в точках соединения с ним ЭГФ, и переводятся в режим спонтанных вибраций. Затем проводится тонкая подстройка растягивающих сил с целью достижения вибраций, близких к симметричным. В этом режиме снимаются АМД-траектории $R_e(t)$ всех нанопружин, встроенных в фолдамерный мат, и записываются траектории z -координат всех атомов углерода графенового листа, накрывающего нанопружины. Эти данные составляют основную базу расчетных данных, из которых затем вычисляются динамические ха-

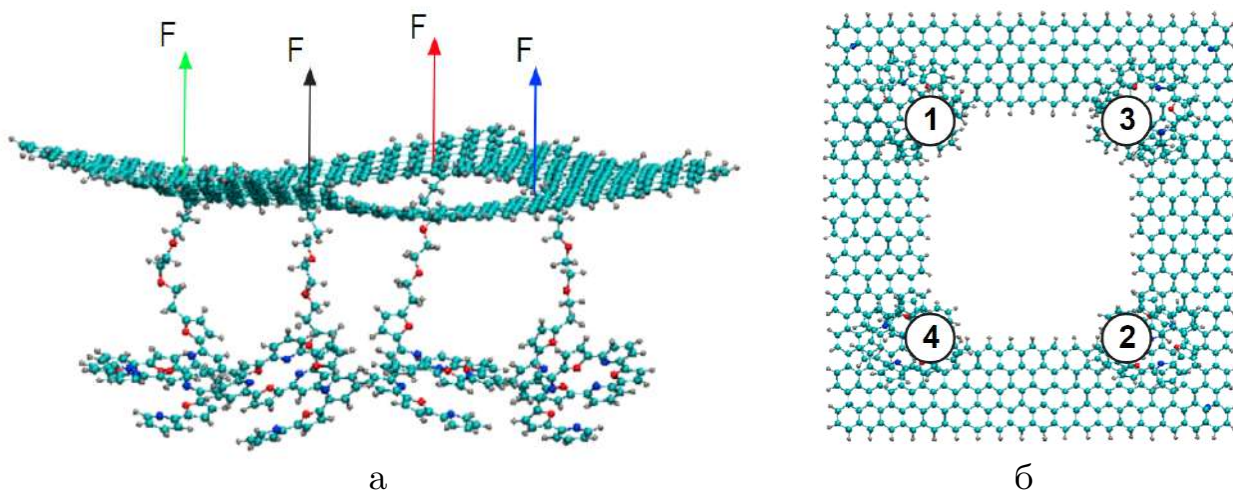


Рисунок 55 — Конструкция 4-ПФ-5 [116]: а — вид сбоку; б — вид сверху. Стрелками показаны направления и точки приложения растягивающих сил F . Цифры обозначают нумерацию олиго-ПФ-5 в фолдамерном мате

рактеристики нанопружин и всей конструкции в целом: размах спонтанных вибраций нанопружин, среднее время их жизни в сжатом и растянутом состояниях, парные корреляции спонтанных вибраций нанопружин и траектории перемещения усредненного по всем атомам углерода z -положения листа графена.

АМД-эксперименты с 4-ПФ-5 конструкцией проводятся в растворителях и при температурах, при которых исследовалась бистабильность одиночных олиго-ПФ-5 с ЭГФ (см. раздел 3.5). Выбор таких же условий позволяет сравнивать бистабильность нанопружин, встроенных в фолдамерные маты, с бистабильностью одиночной нанопружины. Динамика 4-ПФ-5 конструкции первоначально исследуется в воде при температуре $T = 280$ К. Размеры ячейки моделирования составляют $6,7 \times 6,7 \times 6,5$ нм³. Приготовление и уравнивание этой системы описаны в разделе 2.2.2.

В результате АМД-моделирование 4-ПФ-5 фолдамерного мата в воде установлено, что способность олиго-ПФ-5, встроенных в конструкцию, к спонтанным вибрациям сохраняется, но область бистабильности смещается в сторону бóльших растяжений. В отличие от одиночной олиго-ПФ-5 в воде, симметричные спонтанные вибрации которой при $T = 280$ К наблюдаются при растягивающей силе $F_{sym} \approx 280$ пН, симметричные вибрации олиго-ПФ-5 нанопружин, встроенных в фолдамерный мат, при тех же условиях наблюдаются при силе $F_{sym} \approx 310$ пН. Траектории $R_e(t)$ индуцированных тепловым шумом спонтанных переходов олиго-ПФ-5 между сжатым и растянутым состояниями в фолдамерном мате при $F_{sym} \approx 310$ пН и распределение плотности вероятности $p(R_e)$ наблюдать состояние $R_e(t)$ при спонтанных вибрациях нанопружин показаны на рисунке 56.

Данные, приведенные на рисунке 56б, показывают, что размах спонтанных вибраций олиго-ПФ-5 нанопружин, встроенных в фолдамерный мат, остается таким же, как и у одиночной олиго-ПФ-5, и близок к межвитковому стекинговому расстоянию $d_{st} \approx 0,35$ нм. Однако время жизни в растянутом и сжатом стационарных состояниях, как видно из траекторий на рисунке 56а, на порядок больше, чем у одиночной нанопружины, и может быть оценено величиной $\tau \approx 100$ нс. При этом переходы между сжатым и растянутым состояниями осуществляются всеми четырьмя нанопружинами синхронно. Однако такие выводы, сделанные на наблюдении нескольких переходов, не являются статистически обоснованными. Для получения на-

дежных статистических данных требуется значительное число переходов, которые при $\tau \approx 100$ нс могут наблюдаться на временах, существенно превышающих доступное в АМД-экспериментах время (порядка 1 мкс).

Помимо вычислительного ограничения выявляется и существенное физическое. Те же эксперименты показывают, что вероятность «слома» встроенных в фолдамерный мат олиго-ПФ-5 (необратимого перехода нанопружин из спиралеобразной конформации в конформацию вытянутой цепи) в воде оказывается значительной уже на временах наблюдения, не превышающих 1 мкс. Пример такой «поломки» и зона ее расположения на шкале расстояний R_e между концами олиго-ПФ-5 показаны на рисунке 57. По этой причине при увеличении времени наблюдения (например, за счет применения крупнозернистого моделирования MARTINI для ПФ-нанопружин [132]) АМД-исследование 4-ПФ-5 фолдамерных матов в воде остается бесперспективным из-за близости области бистабильности ПФ-5 фолдамеров в воде к зоне потери ими спиралеобразной конформации.

Поскольку для одиночных ПФ-нанопружин (см. раздел 3.2) установлено, что замена полярного растворителя на неполярный приводит к сдвигу области бистабильности олиго-ПФ-5 в сторону меньших растягивающих сил, АМД-моделирование с 4-ПФ-5 фолдамерными матами продолжено в ТГФ. Что касается температуры, то учитывая большое время жизни олиго-ПФ-5 в сжатом и растянутом состояниях в фолдамерном мате, АМД-

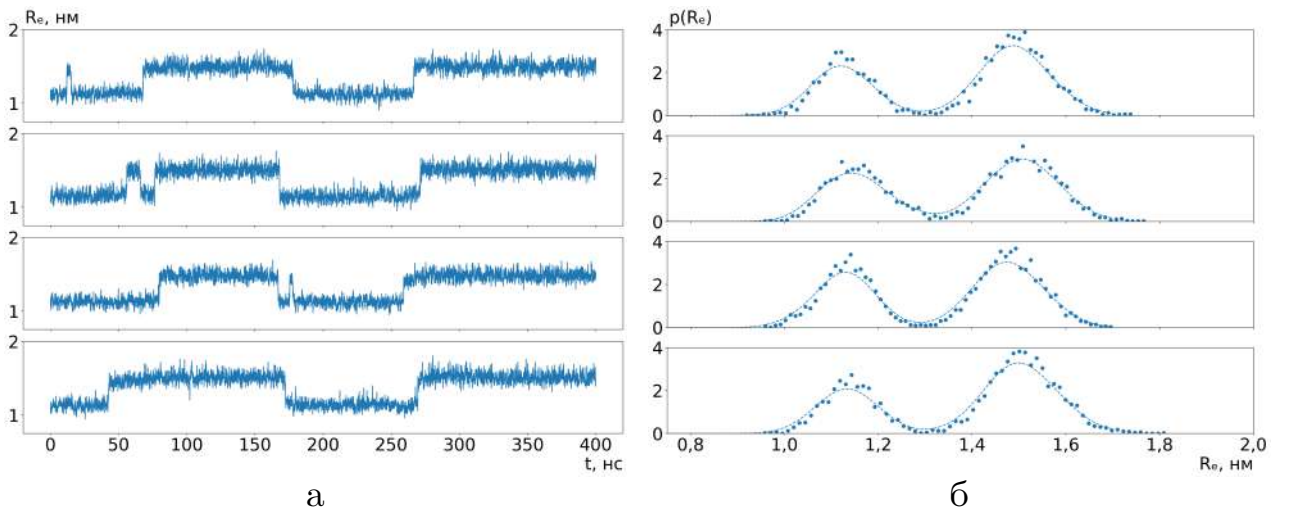


Рисунок 56 — Спонтанные вибрации олиго-ПФ-5 нанопружин в 4-ПФ-5 фолдамерном мате в воде при $F_{sym} = 310$ пН [116]: а — траектории $R_e(t)$ спонтанно вибрирующих нанопружин; б — распределения плотности вероятности $p(R_e)$. Пунктир — аппроксимация методом ЯОП

эксперименты в ТГФ проводятся как при $T = 280$ К, так и при $T = 320$ К, имея целью сдвинуть спонтанные вибрации в область более высоких частот для получения приемлемой статистики переходов на траекториях продолжительностью до 1 мкс. Уравновешивание конструкции в ТГФ проводится согласно алгоритму, описанному в разделе 2.2.2. Размер ячейки моделирования после уравновешивания всей системы при $T = 280$ К составляет $8,0 \times 8,0 \times 5,9$ нм³, а при $T = 320$ К — $8,2 \times 8,2 \times 6,0$ нм³.

Замена полярного растворителя на неполярный сдвигает область бистабильности олиго-ПФ-5 в сторону меньших растягивающих сил. Спонтанные вибрации олиго-ПФ-5 нанопружин с примерно равными временами жизни в сжатом и растянутом состояниях наблюдаются при $F_{sym} = 90$ пН, что кратно ниже значения $F_{sym} = 310$ пН в воде и находится достаточно далеко от критической точки «слома» нанопружин. Траектории $R_e(t)$ спонтанных вибраций встроенных в фолдамерный мат ПФ-нанопружин в ТГФ при $T = 280$ К и растягивающей силе $F_{sym} = 90$ пН показаны на рисунке 58а. Распределения плотности вероятности $p(R_e)$, приведенные на рисунке 58б, позволяют заключить, что при встраивании в фолдамерный мат область притяжения сжатого состояния нанопружин становится менее локализованной, однако сжатое и растянутое состояния у всех четырех нанопружин

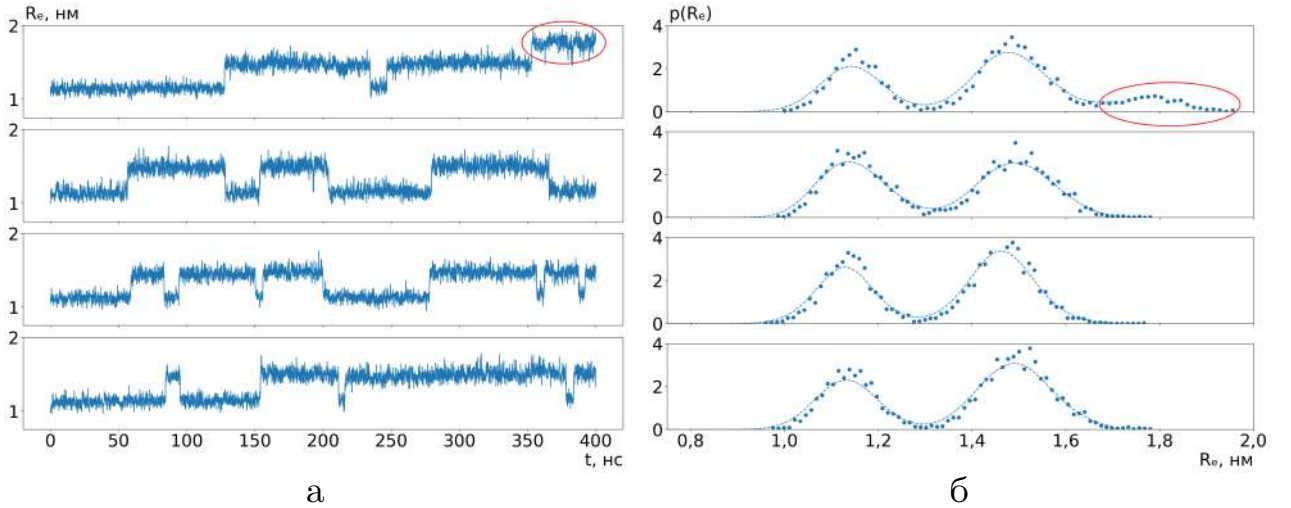


Рисунок 57 — Потеря спиралеобразной конформации при спонтанных вибрациях олиго-ПФ-5 в 4-ПФ-5 фолдамерных матах в воде [116]: а — траектории $R_e(t)$ спонтанных вибраций нанопружин. Участок $R_e(t)$, на котором произошел необратимый переход нанопружин в конформацию вытянутой цепи, отмечен красным овалом; б — распределения плотности вероятности $p(R_e)$. Положение зоны «слома» нанопружин на шкале расстояний R_e отмечено красным овалом

остаются хорошо различимыми. При этом частота переходов между этими состояниями в ТГФ, как видно из траекторий на рисунке 58а, заметно выше частоты переходов в воде, что указывает на снижение в ТГФ барьера бистабильности олиго-ПФ-5, как это было и для одиночной нанопружин (см. раздел 3.2).

Корреляцию спонтанных вибраций четырех ПФ-нанопружин иллюстрирует матрица коэффициентов парных корреляций траекторий $R_e(t)$ (по Пирсону [131]), приведенная на рисунке 59а. В ТГФ конструкция демонстрирует частичную синхронизацию спонтанных вибраций ближних пар нанопружин (1—4) и (2—3) с коэффициентом корреляции $\chi \approx 0,5$, при этом между дальними парами (1—3) и (2—4) корреляции практически отсутствуют. Таким образом, в данной конструкции четыре олиго-ПФ-5 распадаются на две частично синхронизированные пары, каждая из которых образована двумя ближайшими нанопружинами (фазовые портреты вибраций нанопружин в связанных парах показаны на рисунке 60), однако сами эти динамически связанные пары олиго-ПФ-5 вибрируют практически независимо друг от друга. В тех случаях, когда две связанные пары нанопружин синхронно переходят из сжатого состояния в растянутое (или обратно), лист графена перемещается вверх (соответственно, вниз), а в тех случаях, когда одна связанная пара переходит из растянутого состояния в сжатое, а другая из сжатого в растянутое, накрывающий лист графена

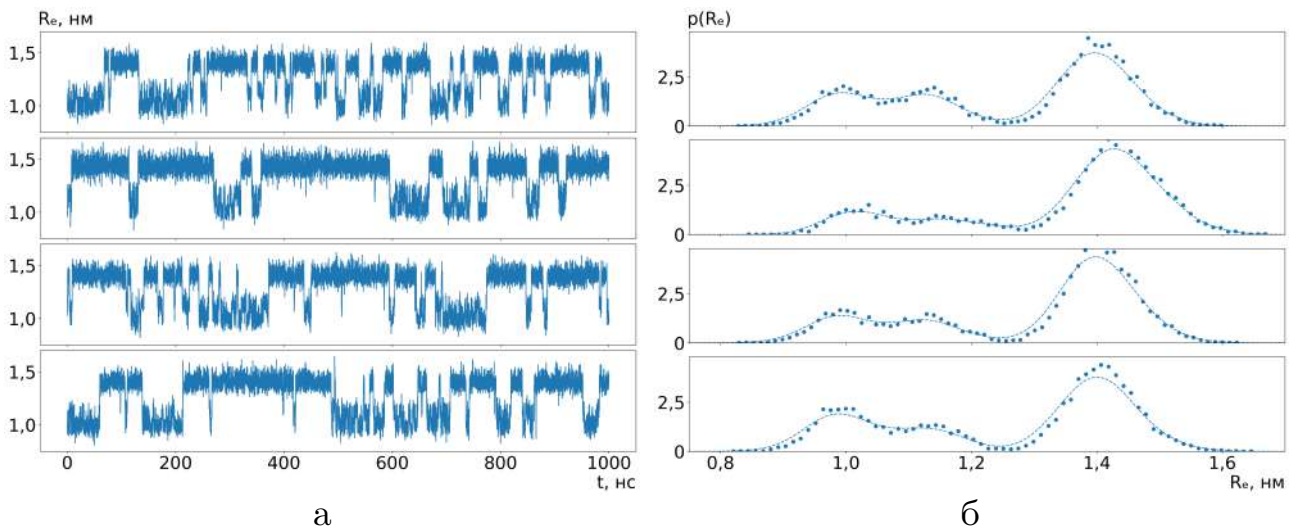


Рисунок 58 — Спонтанные вибрации олиго-ПФ-5 нанопружин в 4-ПФ-5 фолдамерном мате в ТГФ при $T = 280$ К и $F_{sym} = 90$ пН [116]: а — траектории $R_e(t)$ спонтанно вибрирующих нанопружин; б — распределения плотности вероятности $p(R_e)$. Пунктир — аппроксимация методом ЯОП

просто «покачивается», как это и показано на рисунке 61, а его средняя по листу z -координата флуктуирует вокруг равновесного положения.

Аналогичные АМД-эксперименты проведены при $T = 320$ К, чтобы увеличить число спонтанных переходов ПФ-наноупружин и статистически корректно оценить скоррелированность их вибраций в фолдамерном ма-

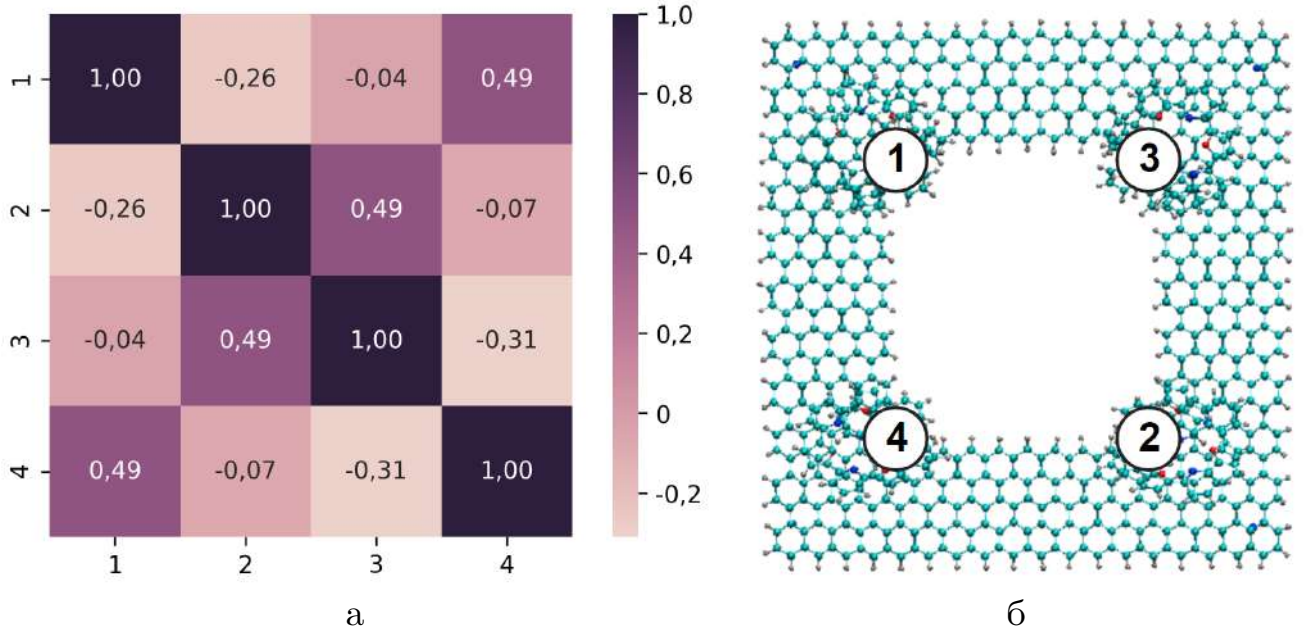


Рисунок 59 — Корреляция спонтанных вибраций наноупружин в 4-ПФ-5 фолдамерном мате в ТГФ при $T = 280$ К и $F_{sym} = 90$ пН [116]: а — матрица коэффициентов парных корреляций траекторий $R_e(t)$; б — нумерация олиго-ПФ-5 в фолдамерном мате

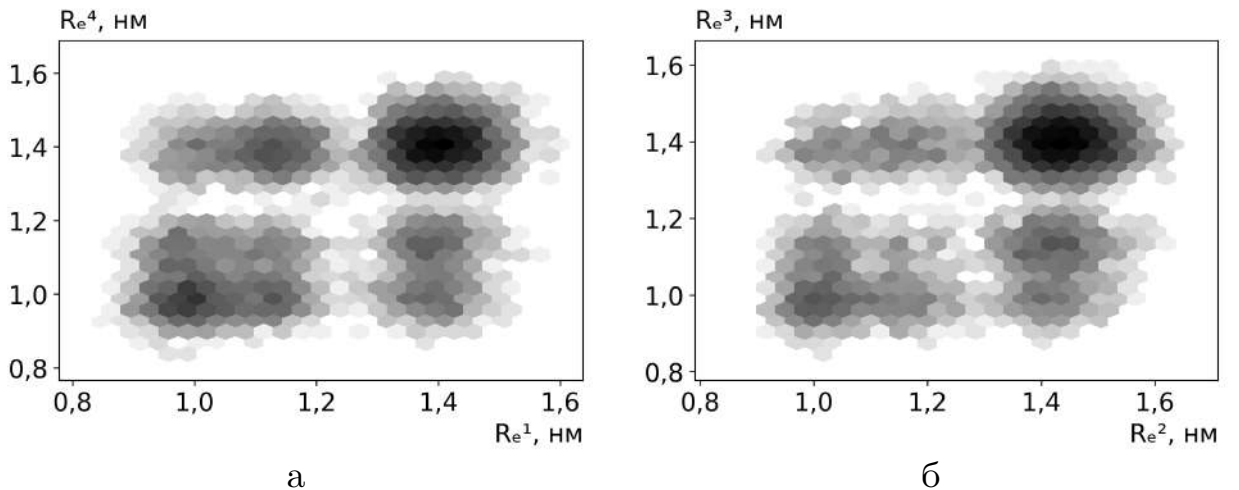


Рисунок 60 — Фазовые портреты вибраций наноупружин в связанной паре, представленные стационарным распределением плотности совместной вероятности $P\{R_e^X, R_e^Y\}$ [116]: а — $P\{R_e^1, R_e^4\}$ для пары наноупружин (1—4); б — $P\{R_e^2, R_e^3\}$ для пары (2—3). Более темный тон соответствует большему значению $P\{R_e^X, R_e^Y\}$

те. Данные этих экспериментов приведены на рисунке 62. Повышение температуры до $T = 320$ К (см. рисунок 62б) не меняет самих стационарных состояний олиго-ПФ-5, но кратно сокращает время жизни в этих состояниях, увеличивая число спонтанных переходов, наблюдаемых на мик-

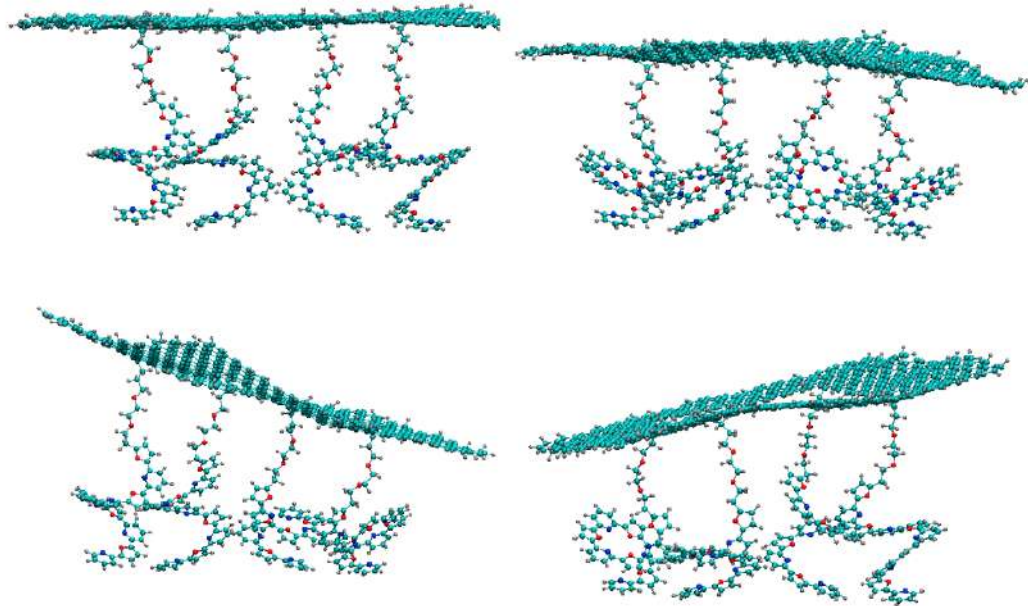


Рисунок 61 — Движения листа графена при спонтанных вибрациях ПФ-5 нанопружин в ТГФ: вертикальные смещения при софазной синхронизации нанопружин (верхний ряд) и покачивания листа графена при антифазной синхронизации нанопружин (нижний ряд)

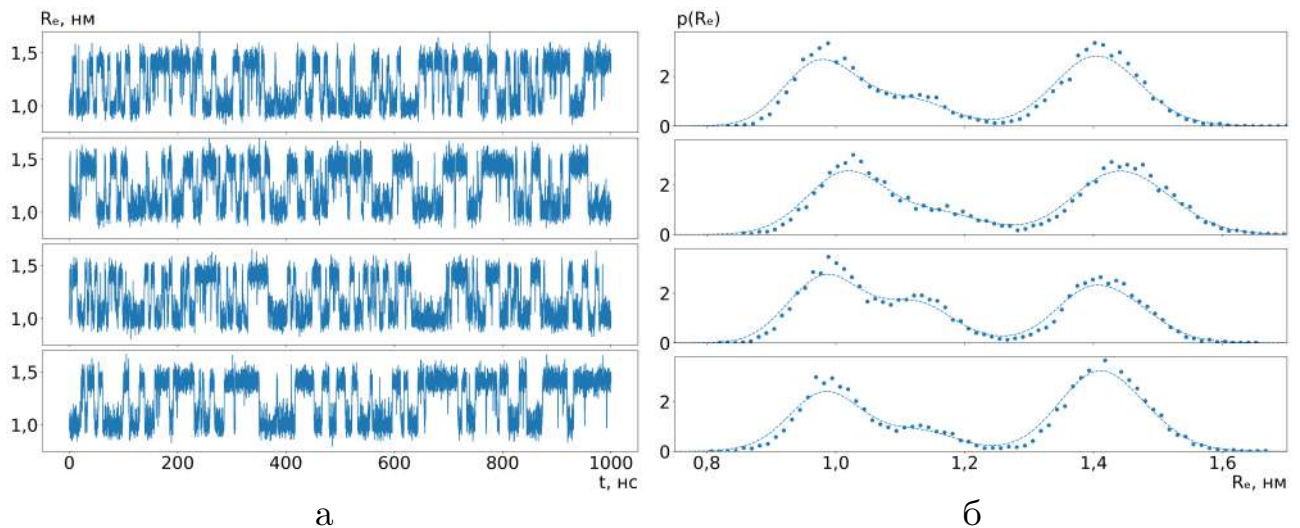


Рисунок 62 — Спонтанные вибрации олиго-ПФ-5 нанопружин в 4-ПФ-5 фолдамерном мате в ТГФ при $T = 320$ К и $F_{sym} = 103$ пН [116]: а — траектории $R_e(t)$ спонтанно вибрирующих нанопружин; б — распределения плотности вероятности $p(R_e)$. Пунктир — аппроксимация методом ЯОП

росекундной траектории. Область бистабильности при этом смещается в сторону бóльших растягивающих сил, но несущественно: при температуре $T = 320$ К симметричные вибрации наблюдаются при растягивающей силе $F_{sym} = 103$ пН.

Матрица коэффициентов корреляций спонтанных вибраций нанопружин в 4-ПФ-5 фолдамерном мате при $T = 320$ К приведена на рисунке 63. Сравнивая элементы этой матрицы с элементами корреляционной матрицы при $T = 280$ К (см. рисунок 59), можно видеть, что кратное увеличение числа переходов не приводит к существенному изменению коэффициентов парных корреляций. Она по-прежнему демонстрирует распад четырех нанопружин на две динамически связанные пары.

Дополнительным аргументом в пользу такой картины служит динамика усредненного по всем M атомам углерода z -положения листа графена

$$Gr(t) = M^{-1} \sum_{i=1}^M z_i, \quad (32)$$

которую удобно представить относительными смещениями

$$D(t) = Gr(t) - \langle Gr(t) \rangle_t \quad (33)$$

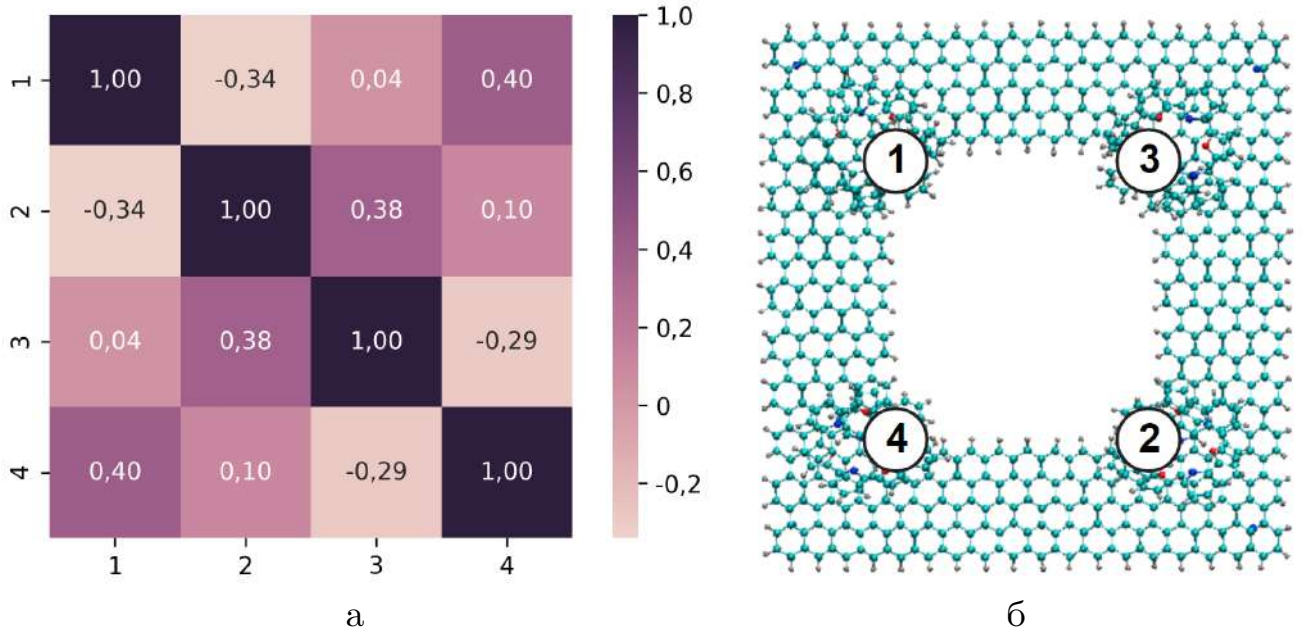


Рисунок 63 — Корреляция спонтанных вибраций нанопружин в 4-ПФ-5 фолдамерном мате в ТГФ при $T = 320$ К и $F_{sym} = 103$ пН [116]: а — матрица коэффициентов парных корреляций траекторий $R_e(t)$; б — нумерация олиго-ПФ-5 в фолдамерном мате

от равновесного (по времени) положения $\langle Gr(t) \rangle_t$. Типичные флуктуации $D(t)$ вокруг среднего по траектории положения листа графена при $T = 280$ К и $T = 320$ К показаны рисунках 64а и 64в.

Фазовые портреты на рисунках 64б и 64г показывают, что динамика графенового листа не имеет двух разделенных фазовых областей, характерных для бистабильной динамики самих нанопружин (см. рисунок 64е), однако флуктуации листа $D(t)$ имеют два временных масштаба, отвечающие быстрым флуктуациям и медленным квазипериодическим смещениям графенового листа, причем, как видно из траекторий, характерный временной масштаб последних совпадает с характерным временным масштабом периода спонтанных вибраций олиго-ПФ-5 в фолдамерном мате. Это наблюдение подтверждает предположение о частичной синхронизации ПФ-нанопружин, а тот факт, что эта синхронизация только частичная, можно установить из сравнения фазовых портретов динамики листа графена при $T = 280$ К и $T = 320$ К (рисунки 64б и 64г), имеющих одну связную фазовую область, с фазовым портретом бистабильной динамики одиночной олиго-ПФ-5 с ЭГФ, имеющим две таких фазовых области (см. раздел 3.5). Вместе с тем с ростом температуры статистический вес больших смещений $D(t)$ от среднего (равновесного) положения листа графена растет, что указывает на приближение к зоне неустойчивости симметричного фазового состояния.

На это же указывают спектры мощности флуктуаций листа графена (см. рисунок 65), низкочастотная часть которых заметно обогащена в сравнении со спектром мощности спонтанных вибраций одиночной олиго-ПФ-5. Имея в виду перспективу распада одной связной фазовой области 4-ПФ-5 фолдамерного мата на две, в дальнейшем рассматриваются иные конструкции фолдамерных матов, сконструированные с целью усиления взаимодействия между связанными парами нанопружин. Использование сплошного графенового листа в 4-ПФ-5 фолдамерном мате вместо листа с прямоугольным вырезом существенного эффекта не дает. АМД-эксперименты показывают отсутствие принципиальных отличий. Корреляционная матрица такого 4-ПФ-5 фолдамерного мата (см. рисунок 66) демонстрирует, что частично скоррелированными остаются лишь вибрации ближних пар нанопружин (1—4) и (2—3), причем с тем же коэффициентом корреляции.

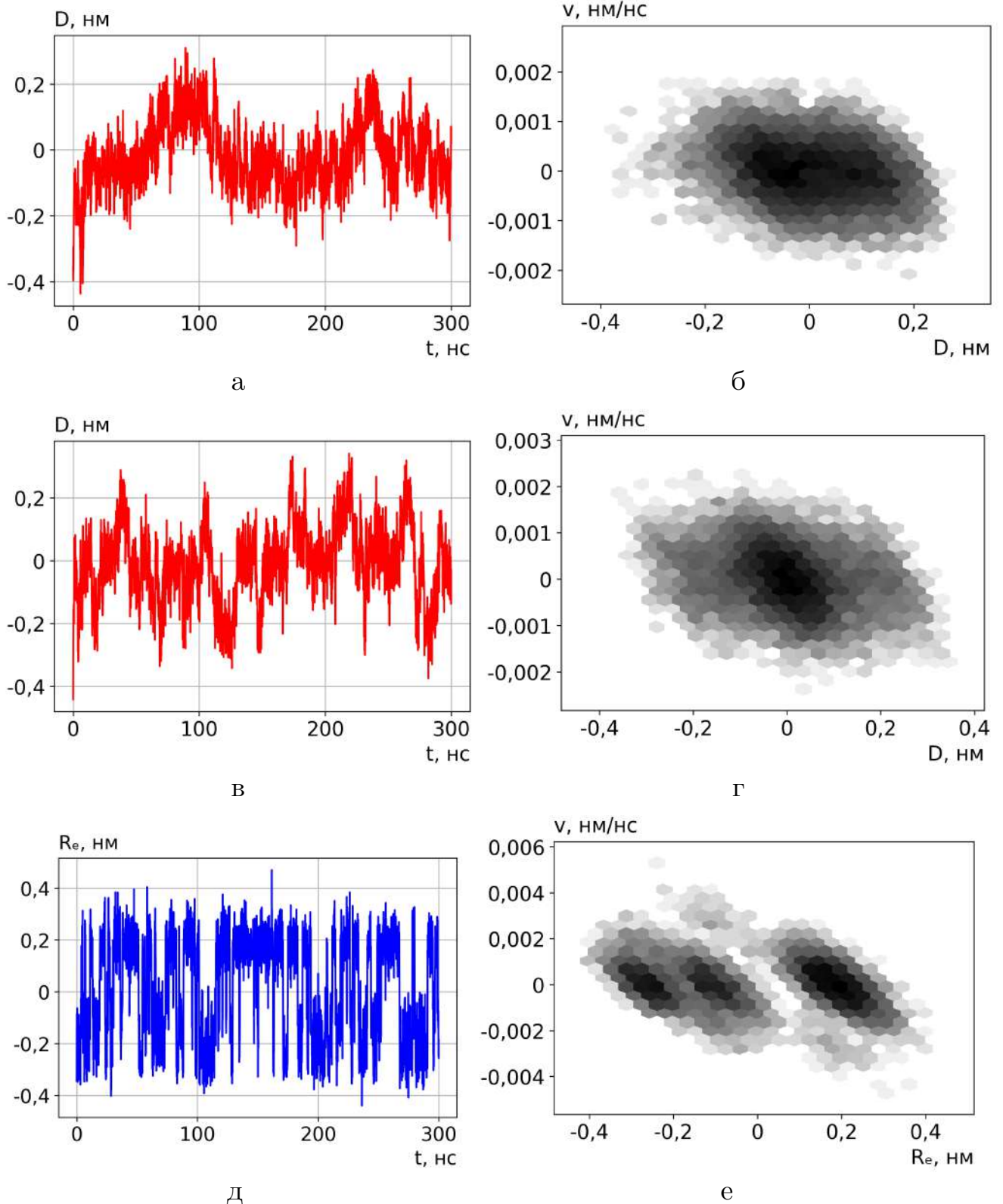


Рисунок 64 — Динамика смещений листа графена $D(t)$ (в отклонениях от среднего по времени значения) в 4-ПФ-5 фолдамерном мате [116]: а — флуктуации $D(t)$ при спонтанных вибрациях олиго-ПФ-5 при $T = 280$ К, $F = 90$ пН; б — фазовый портрет динамики графенового листа при тех же условиях; в — флуктуации $D(t)$ при $T = 320$ К, $F = 103$ пН; г — фазовый портрет динамики графенового листа при тех же условиях; д — спонтанные вибрации одиночной олиго-ПФ-5 с ЭГФ в ТГФ при $T = 320$ К, $F = 110$ пН; е — фазовый портрет бистабильной динамики одиночной нанопружины при тех же условиях

Таким образом, основной вывод, который можно сделать по результатам этих исследований, заключается в том, что олиго-ПФ-5 в фолдамерных матах такой конструкции могут образовывать связанные динамические пары нанопружин с частично синхронизированными спонтанными вибрациями. Результаты этого исследования дополняют АМД-исследования

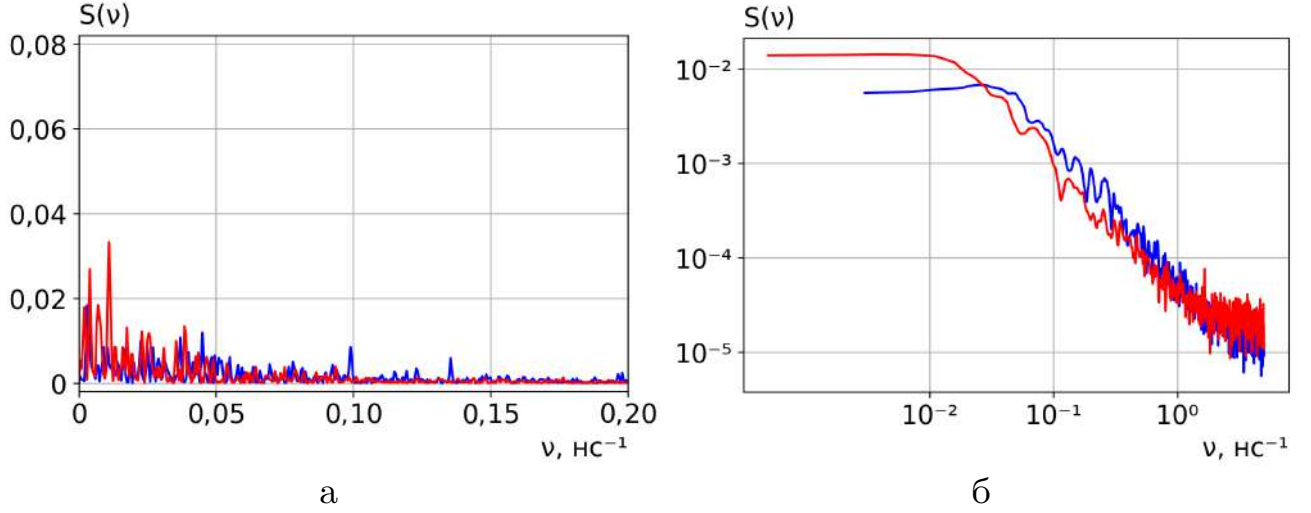


Рисунок 65 — Спектры мощности флуктуаций $D(t)$ графенового листа (выделен красным цветом) и спонтанных вибраций одиночной олиго-ПФ-5 (выделен синим цветом) при температуре $T = 320$ К и растягивающей силе $F = 103$ пН [116]: а — в линейных координатах; б — в двойных логарифмических координатах

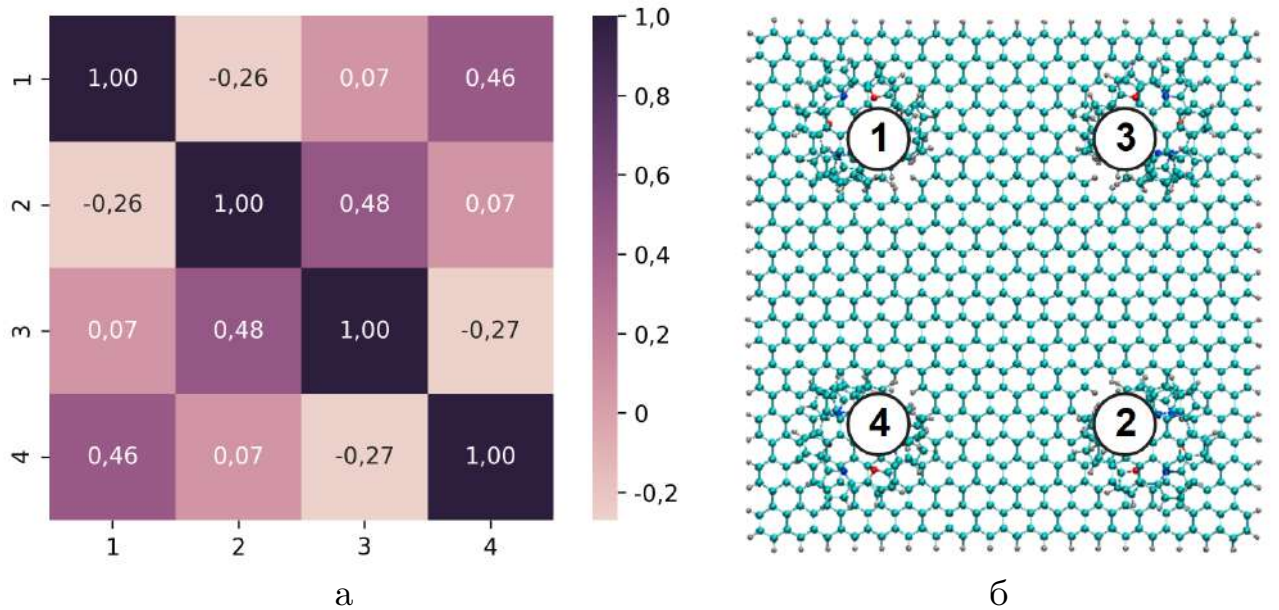


Рисунок 66 — Корреляция спонтанных вибраций нанопружин в 4-ПФ-5 фолдамерном мате со сплошным листом графена в ТГФ при $T = 320$ К [116]: а — матрица коэффициентов парных корреляций траекторий $R_e(t)$; б — нумерация олиго-ПФ-5 в фолдамерном мате

синхронизации двух ПФ-5 нанопружин, связанных олигомерной балкой [29]. Вместе с тем в фолдамерном мате связанная пара нанопружин сама по себе может рассматриваться как бистабильная динамическая система, и вопрос о синхронизации отдельных нанопружин сводится к синхронизации бистабильной динамики таких связанных пар. Поэтому в фолдамерных матах, рассмотренных ниже, основное внимание уделяется конструкциям с более сильной связностью пар нанопружин по сравнению с 4-ПФ-5 конструкцией. Примером является фолдамерный мат с гексагональной решеткой олиго-ПФ-5.

4.2 Локальная синхронизация в графеновых фолдамерных матах с гексагональной решеткой нанопружин

В данном разделе представлены результаты АМД-исследований 6-ПФ-5 фолдамерных матов с гексагональной расстановкой встроенных в них олиго-ПФ-5 [116]. Такая геометрия выбрана для увеличения числа нанопружин в конструкции и получения более связанной системы по сравнению с 4-ПФ-5 матом с квадратной расстановкой нанопружин. Методика АМД-моделирования совпадает с методикой предыдущего раздела.

Исходным вариантом служит конструкция, в которой шесть олиго-ПФ-5 размещены в вершинах правильного шестигранника с длиной ребра $\approx 2,3$ нм и связаны ЭГФ с накрывающим их графеновым листом гексагональной формы. При такой расстановке каждая олиго-ПФ-5 соединена с двумя ближайшими соседями, образуя регулярную замкнутую цепочку связанных нанопружин. Модель конструкции представлена на рисунке 67, а ее дизайн описан в разделе 2.1.2. АМД-моделирование конструкции проводится в ТГФ при $T = 320$ К. Размер ячейки моделирования после уравнивания растворителя по алгоритму, описанному в разделе 2.2.2, составляет $10,4 \times 9,5 \times 5,5$ нм³.

В результате АМД-исследований установлено, что олиго-ПФ-5, встроенные в эту конструкцию, сохраняют способность к спонтанным вибрациям, а область их бистабильности совпадает с таковой для нанопружин 4-ПФ-5 фолдамерного мата. Близкие к симметричным распределениям спонтанные вибрации всех шести нанопружин наблюдаются при $F_{sym} \approx 103$ пН (см. рисунок 68).

Распределения плотности вероятности $p(R_e)$ (см. рисунок 68б) показывают, что при гексагональной расстановке область притяжения сжатого состояния остается шире таковой для растянутого состояния. Однако эти два состояния отчетливо разделены и для всех шести нанопружин различаются (в среднем) на величину $d_{st} \approx 0,35$ нм. Таким образом, олиго-ПФ-5 сохраняют бистабильность и при гексагональной расстановке. Сравнение характерных временных масштабов переходов на траекториях $R_e(t)$ при квадратной (см. рисунок 62а) и при гексагональной расстановках (см. ри-

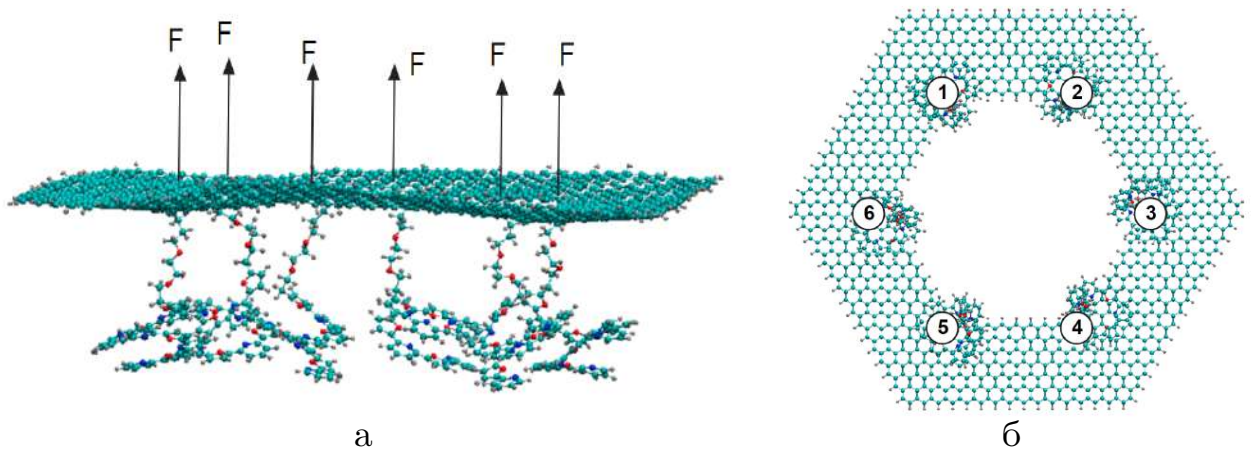


Рисунок 67 — Конструкция 6-ПФ-5 с нанопружинами гексагональной расстановки [116]: а — вид сбоку; б — вид сверху. Стрелками показаны направления и точки приложения растягивающих сил F . Цифры обозначают нумерацию олиго-ПФ-5 в фолдамерном мате

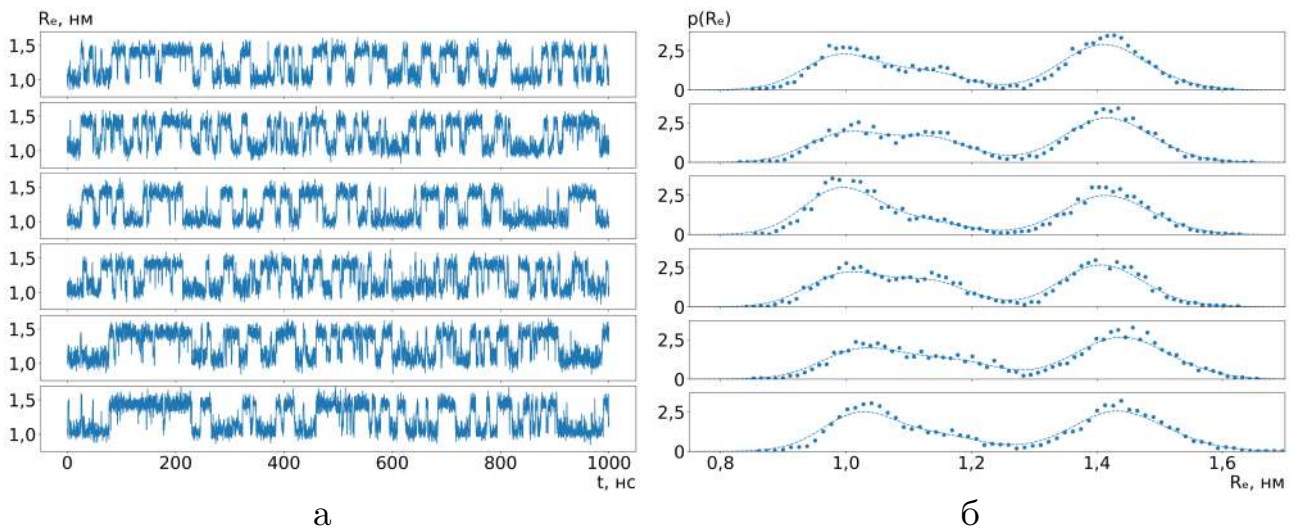


Рисунок 68 — Спонтанные вибрации олиго-ПФ-5 нанопружин в 6-ПФ-5 фолдамерном мате в ТГФ при $T = 320$ К и $F_{sym} = 103$ пН [116]: а — траектории $R_e(t)$ спонтанно вибрирующих нанопружин; б — распределения плотности вероятности $p(R_e)$. Пунктир — аппроксимация методом ЯОП

сунок 68а) показывает, что переход к гексагональной решетке не изменяет диапазон частот спонтанных вибраций.

Матрица коэффициентов парных корреляций спонтанных вибраций нанопружин в 6-ПФ-5 фолдамерном мате в ТГФ при $T = 320$ К приведена на рисунке 69а. Сравнивая эту корреляционную матрицу с корреляционной матрицей 4-ПФ-5 фолдамерного мата (см. рисунок 63а), можно видеть, что при гексагональной расстановке спонтанные вибрации соседних нанопружин более скоррелированы ($\chi \approx 0,4 - 0,6$), чем при квадратной ($\chi \approx 0,4$). Важное отличие заключается в том, что при гексагональной расстановке заметную корреляцию демонстрируют не только пары, но и тройки связанных нанопружин. Если в 4-ПФ-5 фолдамерных матах скоррелирована только бистабильная динамика ближайших пар, то есть длина корреляции не превышает минимального расстояния между нанопружинами, то при гексагональной расстановке длина корреляции удваивается и охватывает две соседние пары. Более дальняя корреляция, охватывающая удаленные друг от друга пары нанопружин, остается слабой ($\chi < 0,2$), и глобальная синхронизации в фолдамерном мате не возникает: статистический вес согла-

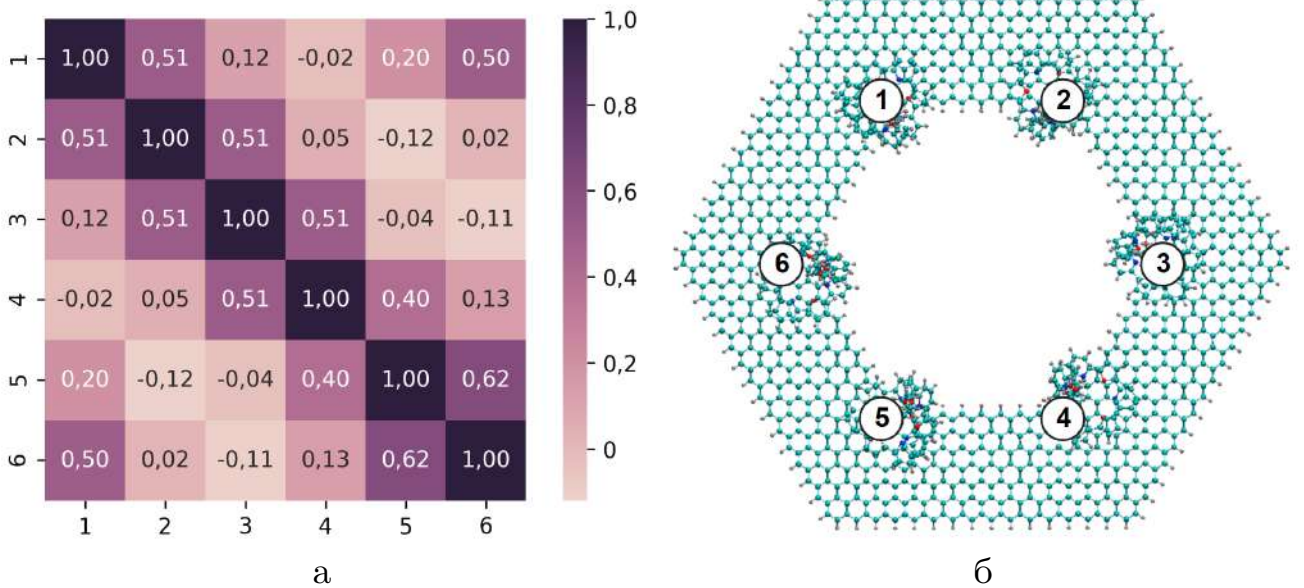


Рисунок 69 — Корреляция спонтанных вибраций нанопружин в 6-ПФ-5 фолдамерном мате гексагональной упаковки в ТГФ при $T = 320$ К и $F_{sym} = 103$ пН [116]: а — матрица коэффициентов парных корреляций траекторий $R_e(t)$ в режиме симметричных спонтанных вибраций; б — нумерация олиго-ПФ-5 в фолдамерном мате

сованных переходов всех шести нанопружин, приводящих к вертикальным перемещениям листа графена, не становится доминирующим.

Дополнительным свидетельством такой динамической картины могут служить флуктуации $D(t)$ среднего положения листа графена, которое, как и в случае 4-ПФ-5 фолдамерных матов, представлено средним значением z -координат его атомов углерода. Типичные флуктуации $D(t)$, вызванные спонтанными вибрациями встроенных в фолдамерный мат ПФ-5 нанопружин при $T = 320$ К, показаны рисунке 70а.

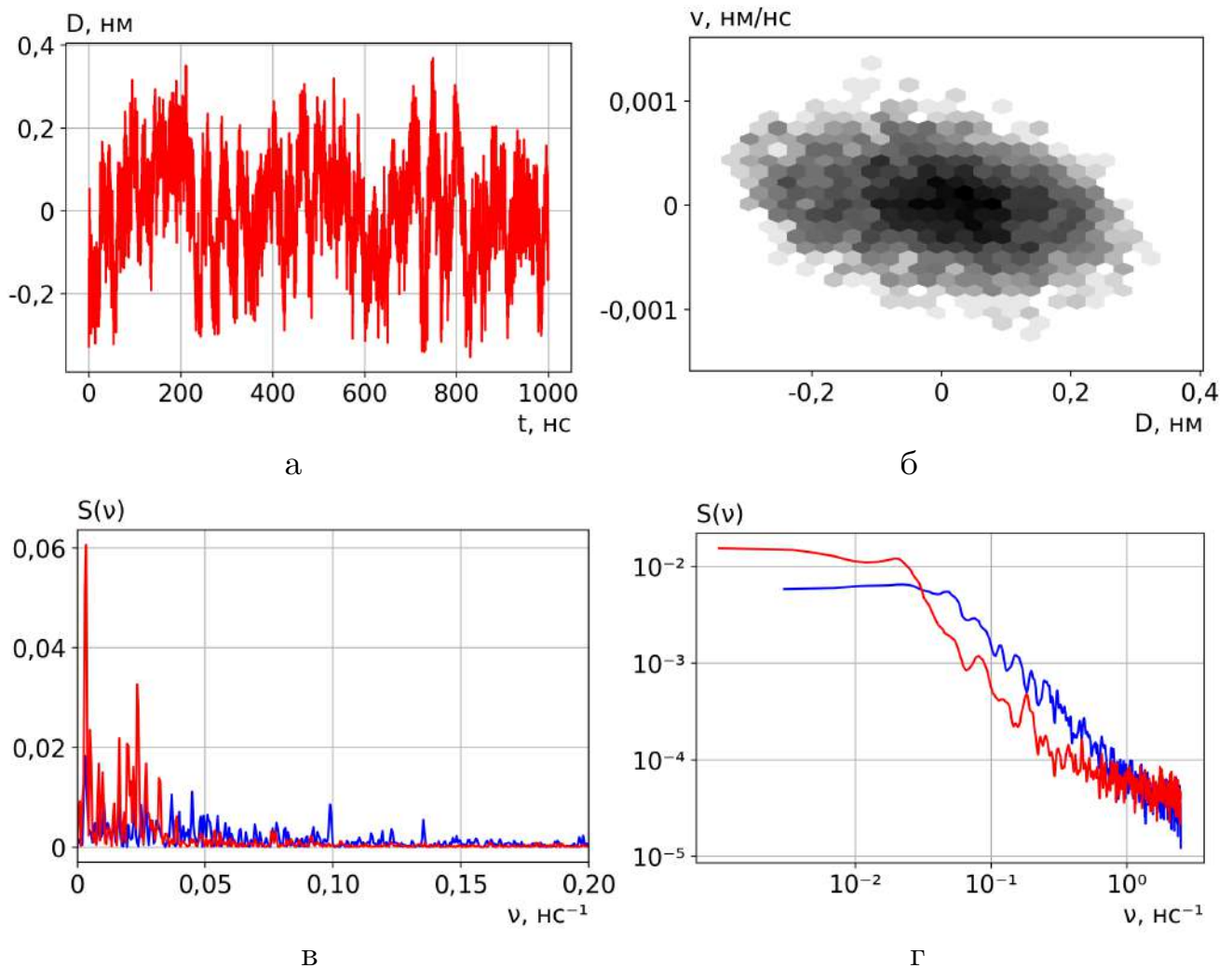


Рисунок 70 — Динамика смещений листа графена $D(t)$ (в отклонениях от среднего по времени значения) в 6-ПФ-5 фолдамерном мате при $T = 320$ К, $F = 103$ пН [116]: а — флуктуации $D(t)$ при спонтанных вибрациях олиго-ПФ-5; б — фазовый портрет динамики графенового листа; в — спектры мощности флуктуаций $D(t)$ (выделен красным цветом) и спонтанных вибраций одиночной олиго-ПФ-5 (выделен синим цветом) в линейных координатах; г — указанные спектры мощности в двойных логарифмических координатах

Фазовый портрет в координатах $\{D, v = dD/dt\}$, соответствующий динамике среднего положения листа графена в 6-ПФ-5 фолдамерном мате, показан на рисунке 70б. Видно, что двух областей притяжения, характерных для глобальной синхронизации нанопружин тут все еще нет, однако область притяжения траекторий, имеющая характерный размер $\sim d_{st}$, достаточно однородная, что указывает на значительный вклад больших отклонений $D(t)$ от среднего значения $\langle D(t) \rangle_t$. На это же прямо указывает обогащение $D(t)$ низкочастотными флуктуациями $\sim d_{st}$, что хорошо видно из спектров мощности, приведенных на рисунках 70в,г.

Эти же спектры мощности показывают, в частности, что фолдамерные маты таких конструкций могут выполнять функцию спектральных преобразователей высокочастотных спонтанных вибраций нанопружин в низкочастотные вибрации листа графена. Эффективность такого преобразования, как видно из сравнения спектров мощности флуктуаций 6-ПФ-5 и 4-ПФ-5 фолдамерных матов, зависит от синхронизации нанопружин, и в этом отношении фолдамерные маты с глобальной синхронизацией представляли бы большой интерес. Пример фолдамерного мата, рассмотренный в следующем разделе, показывает, что такая синхронизация может быть достигнута.

4.3 Глобальная синхронизация бистабильных нанопружин в графеновых фолдамерных матах плотной гексагональной упаковки

АМД-эксперименты с гексагональной расстановкой олиго-ПФ-5 в 6-ПФ-5 конструкции показывают, что топология сети парных взаимодействий нанопружин является важным фактором, влияющим на синхронизацию их спонтанных вибраций. Исследование этого вопроса определяет направление дальнейшей модификации конструкции, результаты АМД-моделирования которой изложены в данном разделе.

Модификация 6-ПФ-5 конструкции заключается во встраивании дополнительной, седьмой олиго-ПФ-5 в центр шестиугольника (7-ПФ-5), образованного остальными шестью нанопружинами (см. рисунок 71) [116,117]. В этом случае, упаковка олиго-ПФ-5 становится гексагонально плотной, и все нанопружины, в том числе и диаметрально удаленные, образуют эквивалентные связанные тройки, что может способствовать лучшей синхронизации нанопружин. Вид 7-ПФ-5 фолдамерного мата плотной

гексагональной упаковки и топология сети парных связей между нанопружинами в данной конструкции представлены на рисунке 71. Дизайн 7-ПФ-5 конструкции описан в разделе 2.1.2. Уравновешивание ТГФ и АМД-моделирование фолдамерного мата проводятся по тому же алгоритму и в тех же условиях, что и для 6-ПФ-5 конструкции (см. раздел 4.2). Ячейка моделирования имеет те же размеры.

Модификация 6-ПФ-5 конструкции в 7-ПФ-5 не изменяет область бистабильности нанопружин. Симметричные спонтанные вибрации олиго-ПФ-5 наблюдаются при той же растягивающей силе $F_{sym} \approx 103$ пН, что и для 6-ПФ-5 конструкции. Траектории спонтанных вибраций $R_e(t)$ нанопружин и распределение плотности вероятности $p(R_e)$ наблюдать состояние $R_e(t)$ при спонтанных вибрациях олиго-ПФ-5 показаны на рисунке 72 для всех семи нанопружин 7-ПФ-5 конструкции.

Сравнение этих данных с аналогичными данными по спонтанным вибрациям нанопружин в 6-ПФ-5 конструкции (см. рисунок 68) показывает, что плотная гексагональная упаковка не изменяет характеристик их индивидуальной бистабильной динамики. Однако область притяжения сжатого состояния нанопружин, встроенных в фолдамерный мат, как видно из распределений на рисунке 72б, уширена в сравнении с таковой для одиночной олиго-ПФ-5 с ЭГФ (см. раздел 3.5). Сами эти распределения имеют характерный для бистабильности бимодальный вид, указывающий на то, что

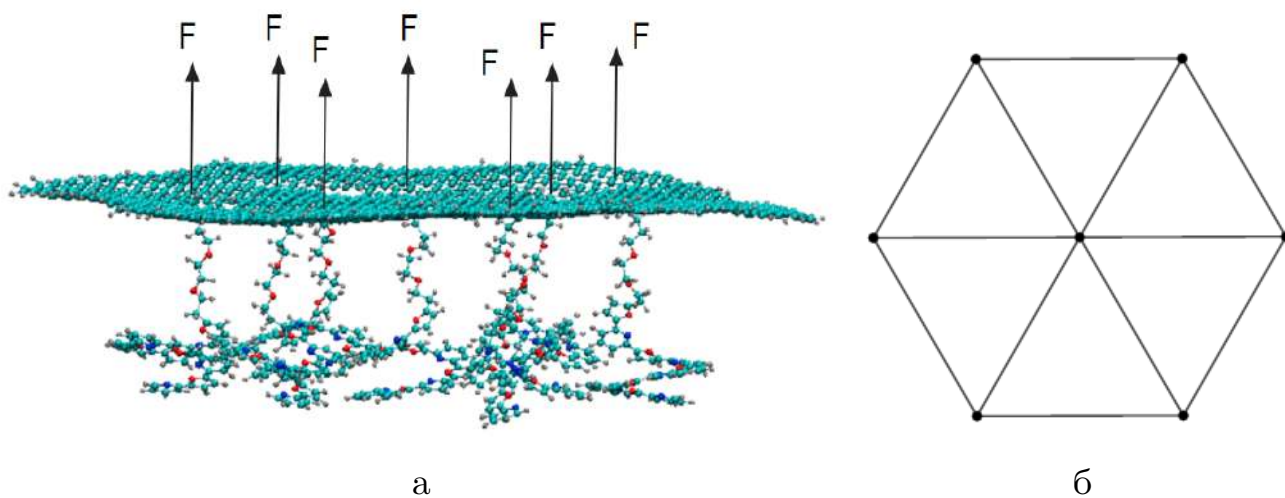


Рисунок 71 — 7-ПФ-5 фолдамерный мат [116, 117]: а — визуализация конструкции 7-ПФ-5 плотной гексагональной упаковки; б — сеть парных связей нанопружин в данной конструкции

динамика нанопружин имеет два хорошо различимых состояния, причем расстояние между средними по этим областям значениями R_e составляет величину $d_{st} \approx 0,35$ нм, что позволяет отнести эти зоны притяжения к сжатому и растянутому состояниям нанопружин. Сравнивая характерные временные масштабы переходов на траекториях $R_e(t)$ в 7-ПФ-5 конструкции (см. рисунок 72а) и в 6-ПФ-5 конструкции (см. рисунок 68а) можно видеть, что спонтанные вибрации нанопружин в обеих конструкциях имеют одинаковый временной масштаб.

Вместе с тем, как следует из корреляционной матрицы, показанной на рисунке 73а, скоррелированность спонтанных вибраций нанопружин в 7-ПФ-5 конструкции стала существенно выше. По сравнению с 6-ПФ-5 конструкцией, средний коэффициент ближней корреляции спонтанных вибраций в парах непосредственно соседствующих нанопружин увеличивается от значения $\chi \approx 0,43$ до значения $\chi \approx 0,61$. Однако сильнее всего вырос средний коэффициент корреляции более удаленных пар нанопружин, например, (1—3), (1—4) и (1—5). Практически отсутствующая в 6-ПФ-5 конструкции дальняя корреляция ($\chi \approx 0,09$) выросла в 7-ПФ-5 фолдамерном мате до заметных значений ($\chi \approx 0,22$).

О лучшей скоррелированности вибраций нанопружин свидетельствует и динамика смещений листа графена в 7-ПФ-5 конструкции, обусловлен-

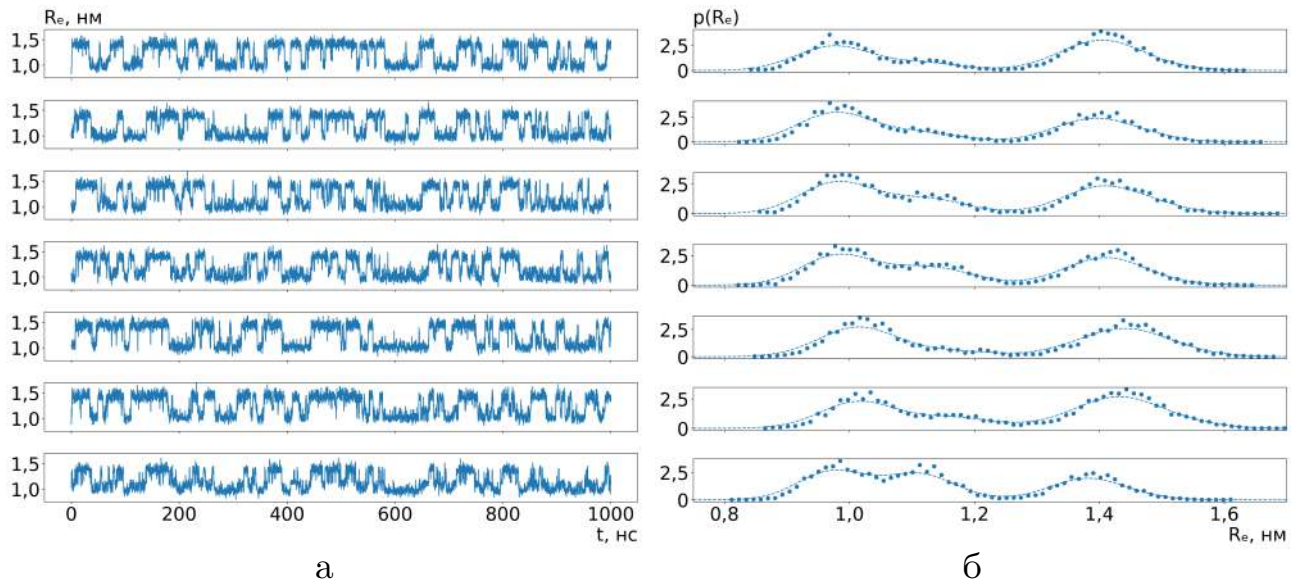


Рисунок 72 — Спонтанные вибрации олиго-ПФ-5 нанопружин в 7-ПФ-5 фолдамерном мате в ТГФ при $T = 320$ К и $F_{sym} = 103$ пН [116]: а — траектории $R_e(t)$ спонтанно вибрирующих нанопружин; б — распределения плотности вероятности $p(R_e)$. Пунктир — аппроксимация методом ЯОП

ных спонтанными вибрациями встроенных в него нанопружин. Типичные флуктуации положения листа графена $D(t)$ вокруг его среднего по времени положения показаны на рисунке 74а.

Смещения листа графена в конструкции 7-ПФ-5 уже подобны индуцированной шумом бистабильной динамике, однако не в полной мере. Более определенно это позволяет увидеть фазовый портрет $\{D, dD/dt\}$ динамики листа графена (см. рисунок 74б) и распределение его смещений (см. рисунок 74в) при вибрациях нанопружин. Действительно, на фазовом портрете 7-ПФ-5 конструкции уже выделяются две симметрично расположенные области фазового пространства, локализованные вокруг значений $D \approx \pm 0,2\text{ нм}$. Эти области по-прежнему разнесены на расстояние, примерно равное длине стекинговой пары $d_{st} \approx 0,35\text{ нм}$, что характерно для бистабильной динамики самих нанопружин. Однако наряду с этими двумя динамическими аттракторами притягивающей остается и фазовая область вокруг равновесного положения $D = 0$, причем статистические веса всех трех областей притяжения (представленные на рисунке 74б интенсивностью затемнения) вполне сопоставимы друг с другом. При этом динамика самих встроенных в фолдамерный мат нанопружин остается бистабиль-

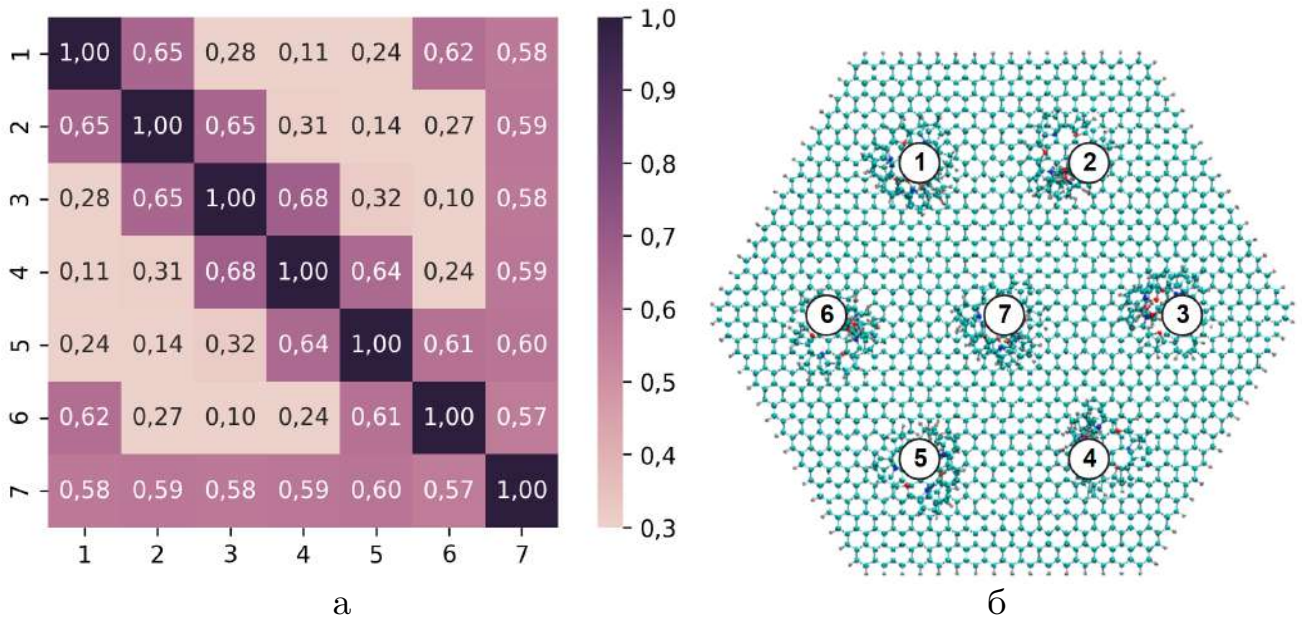


Рисунок 73 — Корреляция спонтанных вибраций нанопружин в 7-ПФ-5 фолдамерном мате в ТГФ при $T = 320\text{ К}$ и $F_{sym} = 103\text{ пН}$ [116]: а — матрица коэффициентов парных корреляций траекторий $R_e(t)$ в режиме симметричных спонтанных вибраций; б — нумерация олиго-ПФ-5 в фолдамерном мате

ной и характеризуется двумя аттракторами, что подтверждается данными, приведенными на рисунке 72б. Смещения листа графена, вызванные спонтанными вибрациями нанопружин, имеют три фазовые области. Две из них разнесены на расстояние порядка размаха спонтанных вибраций нанопружин и соответствуют синхронным переходам нанопружин, а третья, центральная область, — их нескоррелированным вибрациям, при которых графеновый лист флуктуирует вокруг равновесного положения.

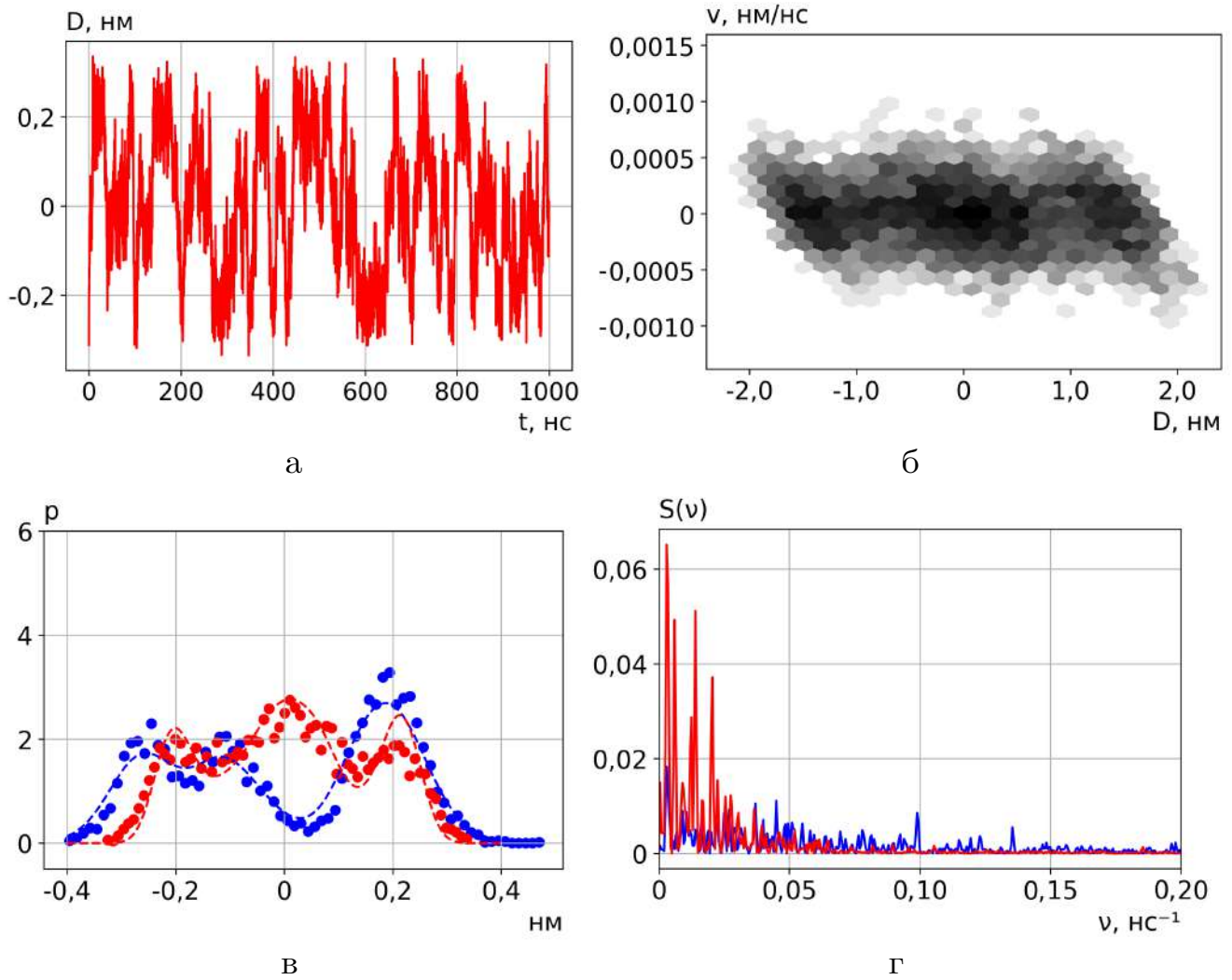


Рисунок 74 — Динамика смещений листа графена $D(t)$ (в отклонениях от среднего по времени значения) в 7-ПФ-5 фолдамерном мате при $T = 320$ К, $F = 103$ пН [116]: а — флуктуации $D(t)$ при спонтанных вибрациях олиго-ПФ-5; б — фазовый портрет динамики графенового листа; в — распределения плотности вероятности p флуктуаций $D(t)$ (выделено красным цветом) и спонтанных вибраций R_e олиго-ПФ-5 с ЭГФ (выделено синим цветом); г — спектры мощности флуктуаций $D(t)$ (выделен красным цветом) и спонтанных вибраций одиночной олиго-ПФ-5 (выделен синим цветом)

Спектры мощности флуктуаций $D(t)$, представленные на рисунке 74г, демонстрируют более сильное (по сравнению с 6-ПФ-5 конструкцией) обогащение низкочастотной области, что тоже указывает на наличие медленных коллективных вибрационных мод и согласуется с появлением двух дополнительных аттракторов притяжения. Появление медленных коллективных динамических мод и двух дополнительных областей притяжения свидетельствует о том, что динамика 7-ПФ-5 конструкции находится вблизи «точки бифуркации» — распада фазового пространства $\{D, dD/dt\}$ всей системы на две области притяжения. При усилении взаимодействия между нанопружинами, например, за счет увеличения жесткости накрывающего нанопружины листа графена, область флуктуаций листа вокруг равновесного положения может стать неустойчивой, и тогда динамика листа приобретет свойства классической бистабильной системы с двумя притягивающими аттракторами.

Для проверки этого предположения исследуется динамика той же 7-ПФ-5 конструкции, но с зарядами, нанесенными на лист графена в точках крепления к нему ЭГФ. Эта конструкция обозначена ниже как 7-ПФ-5-г. Предполагается, что кулоновское отталкивание зарядов приведет к натяжению листа графена и его ужесточению, что усилит упругое взаимодействие между нанопружинами. Компенсирующие заряды в этом случае фиксируются в ячейке моделирования на расстоянии 4 нм над листом графена. Ячейка моделирования увеличена до размеров $10,4 \times 9,6 \times 8,8$ нм³. Все остальные условия (растворитель ТГФ и температура $T = 320$ К) остаются прежними.

Жесткость накрывающего нанопружины графенового листа можно увеличить химическими модификациями графена [133–135], или использовать для этого бислойные графеновые структуры, такие, как диамант [136]. Выбранный способ мотивирован возможностью исследовать эффект стохастического резонанса по той же методике, по которой он был исследован для одиночных нанопружин в Главе 3.

Внесение зарядов не влияет на область бистабильности олиго-ПФ-5, встроенных в конструкцию 7-ПФ-5-г. Симметричные спонтанные вибрации наблюдаются при той же растягивающей силе $F_{sym} \approx 103$ пН, что и в 7-ПФ-5 без зарядов. Это свидетельствует об отсутствии влияния поля компенсирующих зарядов, закрепленных в ячейке моделирования над листом графена

на вибрационную динамику встроенных нанопружин. Вместе с тем увеличение жесткости листа графена за счет кулоновского отталкивания внесенных зарядов действительно способствует лучшей синхронизации нанопружин, что показывают траектории $R_e(t)$ спонтанных вибраций олиго-ПФ-5 в конструкции и распределение плотности вероятности $p(R_e)$ (см. рисунок 75а).

Сужение области локализации флуктуаций R_e вокруг двух состояний, разнесенных на $d \approx d_{st}$, и согласованность переходов нанопружин между этими состояниями указывают на рост синхронизации спонтанных вибраций нанопружин в данной конструкции. Это показывает и матрица парных корреляций траекторий $R_e(t)$ (см. рисунок 76а).

По сравнению с 7-ПФ-5 конструкцией с электронейтральным листом графена, средний коэффициент ближней корреляции спонтанных вибраций нанопружин, то есть пар непосредственно соседствующих нанопружин, увеличивается с $\chi \approx 0,61$ до $\chi \approx 0,74$, а средний коэффициент дальней корреляции между непосредственно не соседствующими нанопружинами вырастает от $\chi \approx 0,22$ до $\chi \approx 0,46$, что сопоставимо с ближней корреляцией нанопружин в 7-ПФ-5 конструкции с электронейтральным листом графена. В целом, по всей 7-ПФ-5-*q* конструкции, средний коэффициент корреляции спонтанных вибраций нанопружин становится равным $\chi \approx 0,72$, что отвечает их высокой синхронизации в данном фолдамерном мате. Это же

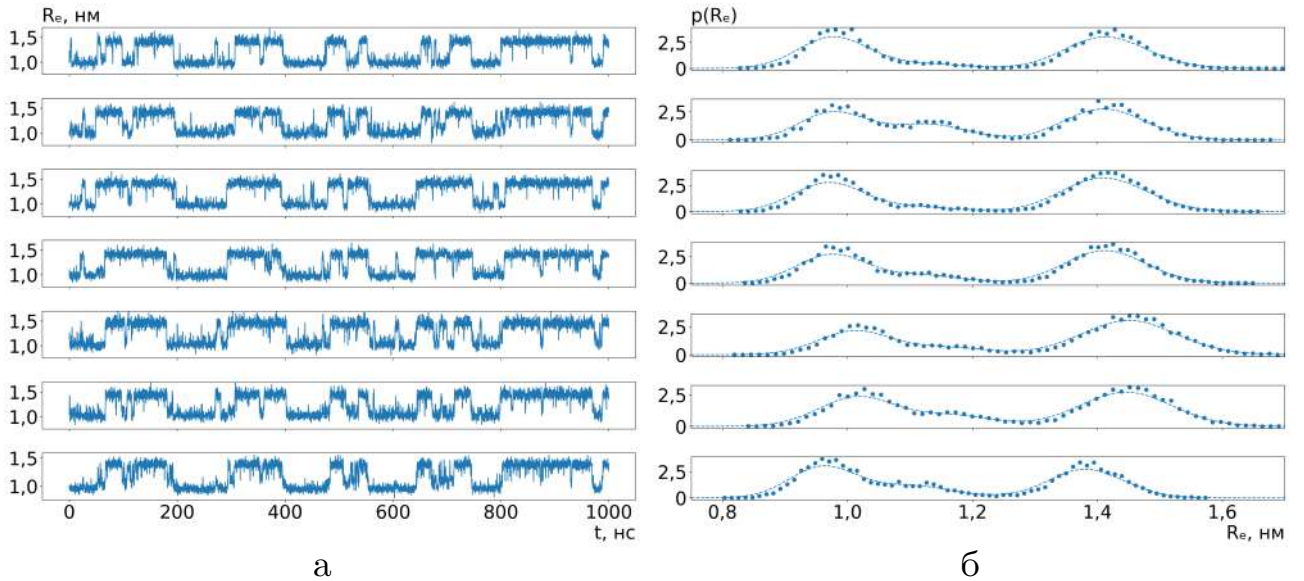


Рисунок 75 — Спонтанные вибрации олиго-ПФ-5 нанопружин в 7-ПФ-5-*q* фолдамерном мате в ТГФ при $T = 320$ К и $F_{sym} = 103$ пН [116, 117]: а — траектории $R_e(t)$ спонтанно вибрирующих нанопружин; б — распределения плотности вероятности $p(R_e)$. Пунктир — аппроксимация методом ЯОП

подтверждают АМД-исследования динамики графенового листа 7-ПФ-5-q конструкции, представленные на рисунке 77. Траектория смещений листа графена при спонтанных вибрациях нанопружин, показанная на рисунке 77а, явным образом демонстрирует тот факт, что ужесточение листа графена оказывается достаточным для того, чтобы уже вся 7-ПФ-5-q конструкция стала бистабильной системой, в которой спонтанно вибрирует сам лист графена. Такие вибрации листа графена обусловлены спонтанными вибрациями нанопружин, встроенных в конструкцию, которые индуцированы тепловыми флуктуациями окружающей среды комнатной температуры. В этом смысле окружающий конструкцию тепловой резервуар является источником той энергии, которая приводит в движение графеновый лист.

Фазовый портрет динамики графенового листа (см. рисунок 77б) и распределение его смещений вокруг среднего (по времени) положения (см. рисунок 77в) также указывают на коллективную бистабильность конструкции 7-ПФ-5-q. Как видно из данных, приведенных на этом рисунке, траектория $D(t)$, фазовый портрет и распределение смещений D согласованно свидетельствуют о наличии двух аттракторов притяжения, находящихся друг от друга на расстоянии $d \approx d_{st}$ (размаха спонтанных вибраций нано-

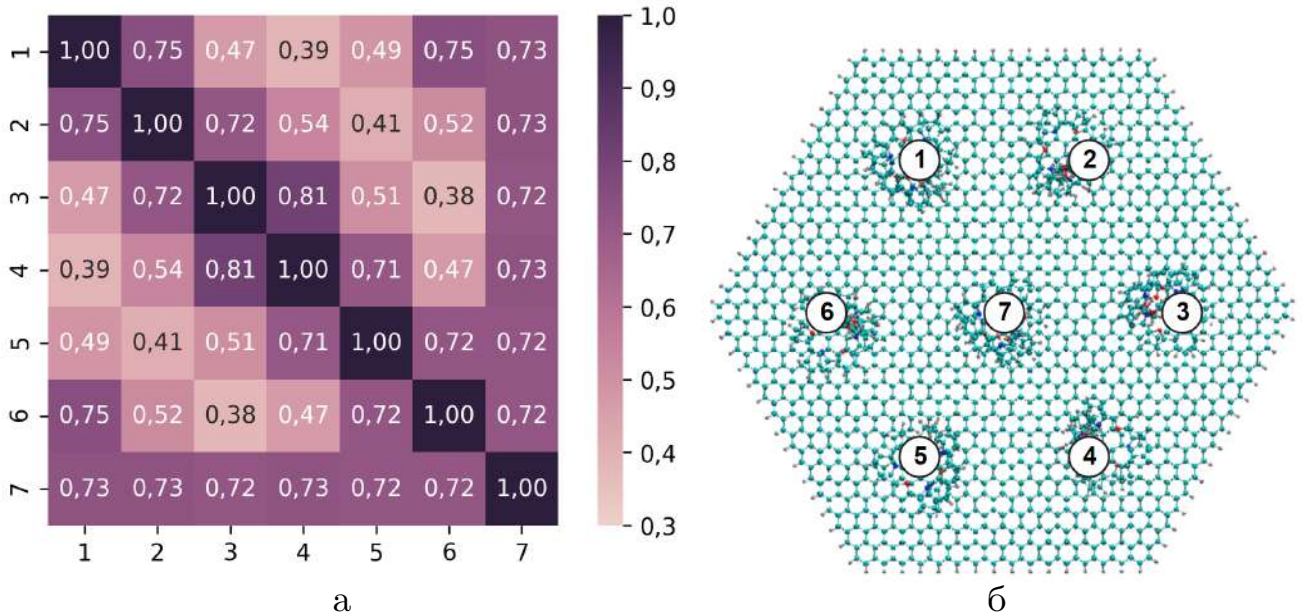


Рисунок 76 — Корреляция спонтанных вибраций нанопружин в 7-ПФ-5-q фолдамерном мате в ТГФ при $T = 320$ К и $F_{sym} = 103$ пН [116, 117]: а — матрица коэффициентов парных корреляций траекторий $R_e(t)$ в режиме симметричных спонтанных вибраций; б — нумерация олиго-ПФ-5 в фолдамерном мате

пружин). Вместе с тем в конструкции 7-ПФ-5- q , в отличие от конструкции 7-ПФ-5, вся зона между этими фазовыми областями неустойчива и не является областью притяжения динамических траекторий $D(t)$. Притягивающие аттракторы на фазовом портрете ассоциируются с двумя динамическими состояниями листа графена, переходы между которыми обусловлены синхронными спонтанными вибрациями нанопружин в конструкции. В этом

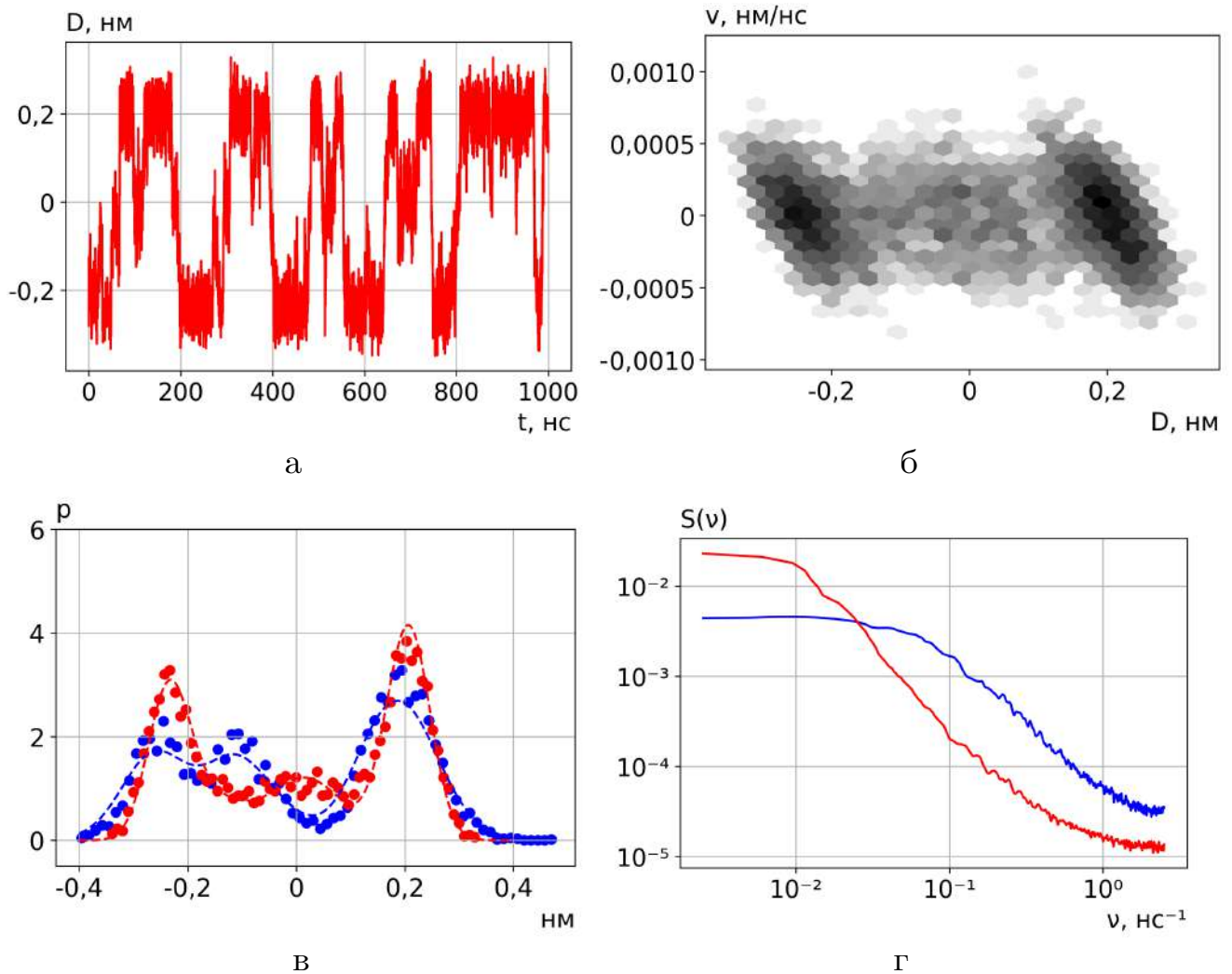


Рисунок 77 — Динамика смещений листа графена $D(t)$ (в отклонениях от среднего по времени значения) в 7-ПФ-5- q фолдамерном мате при $T = 320$ К, $F = 103$ пН [116, 117]: а — спонтанные вибрации листа графена $D(t)$; б — фазовый портрет динамики графенового листа; в — распределения плотности вероятности p спонтанных вибраций $D(t)$ (выделено красным цветом) и спонтанных вибраций R_e олиго-ПФ-5 с ЭГФ (выделено синим цветом); г — усредненные (по 20 реализациям траекторий) спектры мощности спонтанных вибраций 7-ПФ-5- q конструкции (выделен красным цветом) и спонтанных вибраций одиночной олиго-ПФ-5 (выделен синим цветом)

отношении в фолдамерном мате 7-ПФ-5-*q* модификации наблюдается глобальная синхронизация встроенных в него нанопружин.

На рисунке 77г представлены усредненные по 20-ти реализациям траекторий спектры мощности спонтанных вибраций конструкции 7-ПФ-5-*q* и одиночной ПФ-5 нанопружины с ЭГФ. Смещение спектра мощности вибраций конструкции относительно спектра мощности нанопружины указывает на значительное обогащение $D(t)$ низкочастотными флуктуациями, аналогично тому, что наблюдалось в конструкциях с четырьмя и шестью олиго-ПФ-5.

Различия между временными масштабами спонтанных вибраций одиночной ПФ-5 нанопружины (см. раздел 3.5) и спонтанных вибраций листа графена, обусловленных синхронными спонтанными вибрациями нанопружин, встроенных в фолдамерный мат. Оценочное значение среднего времени последних составляет величину $\tau \approx 50$ нс (при $T = 320$ К). Трансформация бистабильной динамики нанопружин нанометрового размера в бистабильную динамику фолдамерного мата существенно большего размера сопряжена со снижением частотного диапазона спонтанных вибраций, что обусловлено ростом барьера коллективной бистабильности, связанного с динамикой полной конструкции. Барьер бистабильности макроскопически больших фолдамерных матов становится макроскопически большим, что приводит к прекращению спонтанных вибраций, индуцируемых тепловым шумом, и «замораживанию» фолдамерного мата в одном из двух состояний.

Бистабильность фолдамерных матов остается достижимой и практически значимой на мезоскопических масштабах. Эффект стохастического резонанса для фолдамерных матов является явным подтверждением глобальной синхронизации встроенных в него нанопружин, поскольку только в этом случае коллективная динамика нанопружин приобретает свойства бистабильной системы, обладающей высоким резонансным откликом на действие слабого внешнего осциллирующего поля определенной частоты, которая непосредственно задается средней частотой спонтанных вибраций самой бистабильной системы. При слабой синхронизации связанных бистабильных подсистем, все эти характеристики становятся неопределенными и эффект стохастического резонанса не наблюдается [63–65, 67–74].

В данном разделе использована методика, аналогичная АМД-исследованиям в 2.2.3. В качестве бистабильной системы теперь

рассматривается вся конструкция 7-ПФ-5-*q* фолдамерного мата, а динамической переменной такой бистабильной системы является смещение $D(t)$ усредненного положения листа графена.

Поскольку на листе графена в конструкции 7-ПФ-5-*q* уже имеются элементарные заряды, то для исследования резонансного отклика достаточно поместить эту конструкцию во внешнее осциллирующее электрическое поле (29), направленное вдоль оси z , где $t_0 = 0$, а амплитуда напряженности E_0 и период T_E которого могут изменяться в ходе эксперимента.

В АМД-экспериментах по стохастическому резонансу 7-ПФ-5-*q* конструкции в качестве ориентира используются данные по стохастическому резонансу одиночных олиго-ПФ-5 нанопружин с ЭГФ, полученные при $E_0 = 0,150 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ (см. раздел 3.5). Та же амплитуда поля применяется и здесь. При выборе периода внешнего осциллирующего поля используется соотношение (30). Однако надежно определить τ по траекториям $D(t)$ затруднительно из-за малого числа переходов на временах, не превышающих 1 мкс. В то же время отклонение периода внешнего поля от (30) приводит к резкому снижению резонансного отклика [63–65, 67–74]. Поэтому в дополнение к полученной из траекторий $D(t)$ оценке $\tau \approx 50 \text{ нс}$ исследуется зависимость ОСШ от периода внешнего поля T_E для малых значений его амплитуды $E_0 = 0,150 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$. Стохастический резонанс в этом случае определяется по положению максимума этой зависимости (см. рисунок 78). Максимальное ОСШ наблюдается при модуляции спонтанных vibra-

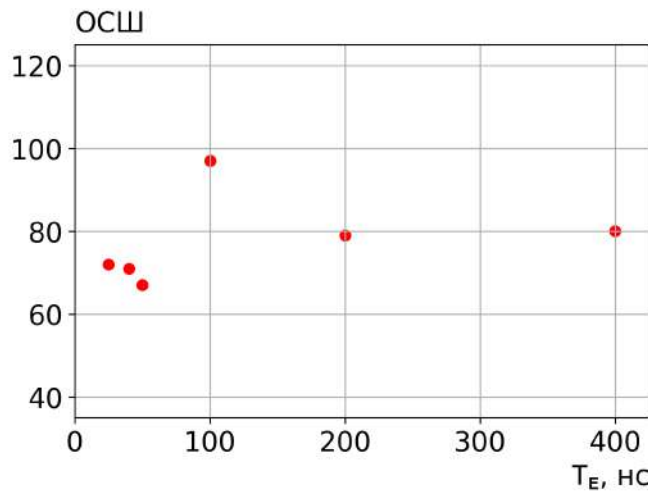


Рисунок 78 — Зависимость ОСШ в спектре мощности вибраций графенового листа конструкции 7-ПФ-*q* от периода внешнего осциллирующего поля T_E при $E_0 = 0,150 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ [116, 117]

ций графенового листа внешним полем периода $T_E = 100$ нс, что совпадает с удвоенным оценочным временем жизни $\tau = 50$ нс графенового листа в стационарных динамических состояниях при его спонтанных вибрациях. На рисунке 79а показаны вибрации всех семи нанопружин встроенных в 7-ПФ-5-қ конструкцию при стохастическом резонансе уже всей конструкции на частоте $\nu = T_E^{-1} = 10$ МГц.

Локализация флуктуаций вибрирующих нанопружин вокруг двух состояний, разнесенных на $d \approx d_{st}$, и практически полная согласованность переходов всех нанопружин в режиме стохастического резонанса свидетельствуют о глобальной синхронизации нанопружин в фолдамерном мате. При этом сами вибрации нанопружин остаются индуцированными внешним тепловым шумом. Это же показывает матрица парных корреляций траекторий $R_e(t)$ вибрирующих нанопружин (см. рисунок 80а). По сравнению со спонтанно вибрирующим 7-ПФ-5 фолдамерным матом средний коэффициент ближней корреляции вибраций непосредственно соседствующих нанопружин χ увеличивается в режиме стохастического резонанса от 0,74 до 0,85, а средний коэффициент дальней корреляции вырастает от 0,46 до 0,72, что слабо отличает его от коэффициента ближней корреляции. В целом средний коэффициент корреляции спонтанных вибраций всех нанопружин в 7-ПФ-

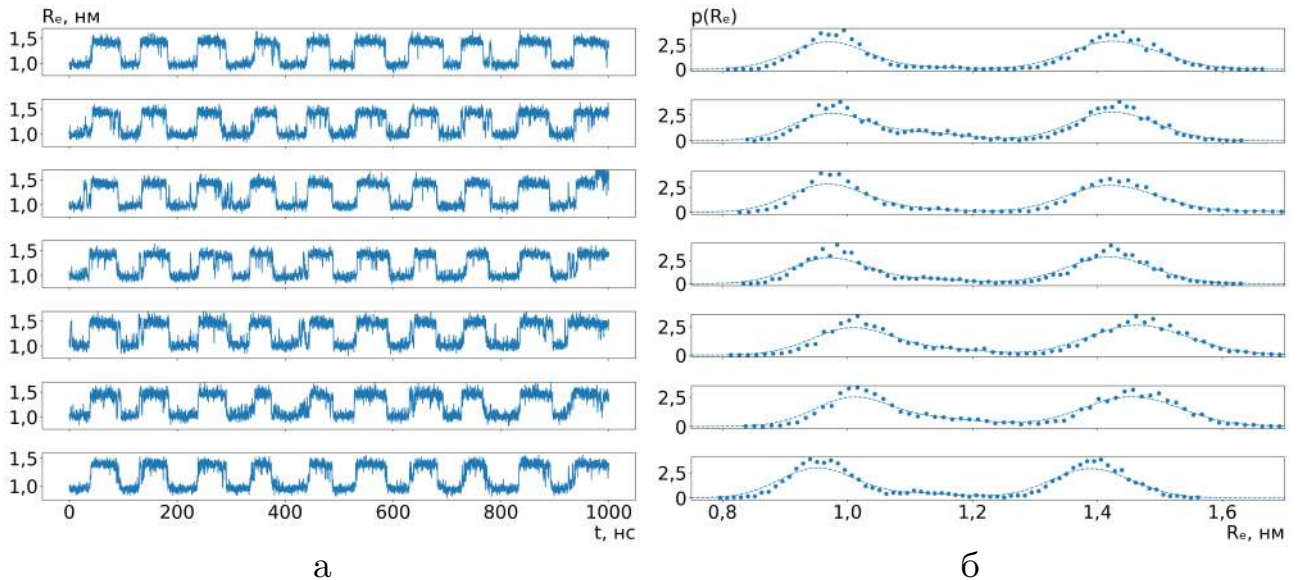


Рисунок 79 — Вибрации олиго-ПФ-5 нанопружин в 7-ПФ-5-қ фолдамерном мате в ТГФ в режиме стохастического резонанса при $T = 320$ К, $F = 103$ пН, $E_0 = 0,150$ В · нм⁻¹, $T_E = 100$ нс [116, 117]: а — траектории $R_e(t)$ вибраций нанопружин; б — распределения плотности вероятности $p(R_e)$. Пунктир — аппроксимация методом ЯОП

5- q конструкции равен 0,78, что позволяет говорить о практически полной синхронизации всех нанопружин в фолдамерном мате.

Это же подтверждают АМД-исследования динамики положения графенового листа. Результаты представлены на рисунке 81. Как видно из траектории $D(t)$ на рисунке 81а, вибрации графенового листа в режиме стохастического резонанса становятся регулярными, и бистабильная 7-ПФ-5- q конструкция ведет себя как осциллятор с собственной частотой $\nu = (2\tau)^{-1} \approx 10$ МГц. При этом сами коллективные вибрации конструкции по-прежнему индуцированы тепловым шумом комнатной температуры, а их выделенная частота достигается фазовой модуляцией спонтанных вибраций нанопружин, встроенных в фолдамерный мат, слабым переменным полем.

Фазовый портрет динамики графенового листа (см. рисунок 81б) в режиме стохастического резонанса и распределение смещений листа вокруг среднего (по времени) положения (см. рисунок 81в) также демонстрируют коллективную бистабильность всей конструкции 7-ПФ-5- q , а приведенный на рисунке 81г спектр мощности вибраций графенового листа демонстрирует высокий резонансный отклик конструкции на действие слабого переменного поля частоты $\nu = 10$ МГц.

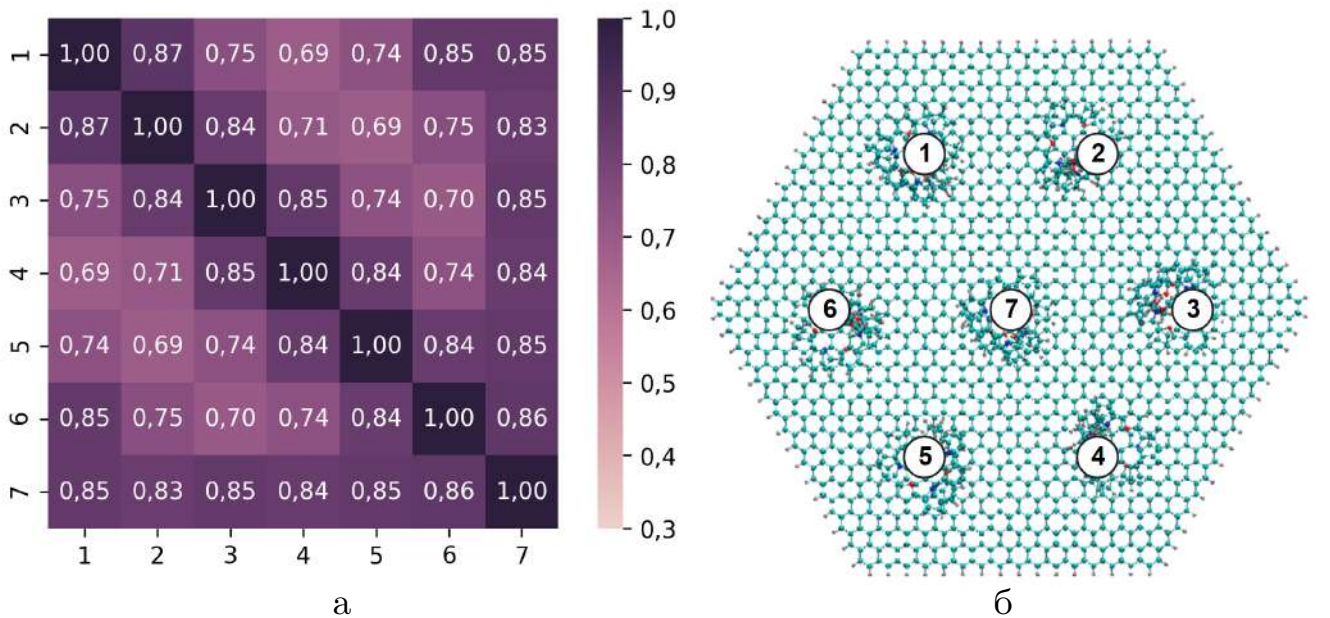


Рисунок 80 — Полная синхронизация вибраций нанопружин в 7-ПФ-5- q фолдамерном мате в ТГФ в режиме стохастического резонанса при $T = 320$ К, $F = 103$ пН, $E_0 = 0,150$ В $\cdot$ нм $^{-1}$, $T_E = 100$ нс [116, 117]: а — матрица коэффициентов парных корреляций траекторий $R_e(t)$; б — нумерация олиго-ПФ-5 в фолдамерном мате

АМД-моделирование показывает, что разработанные конструкции фолдамерных матов сохраняют бистабильную динамику отдельных олиго-ПФ-5, при этом в них могут возникать коллективные динамические моды, обусловленные синхронизацией спонтанных вибраций бистабильных нанопружин. Степень синхронизации встроенных в такие конструкции нанопружин существенно зависит от плотности их упаковки и топологии сети упругих связей, реализуемой накрывающим их графеновым листом. Среди

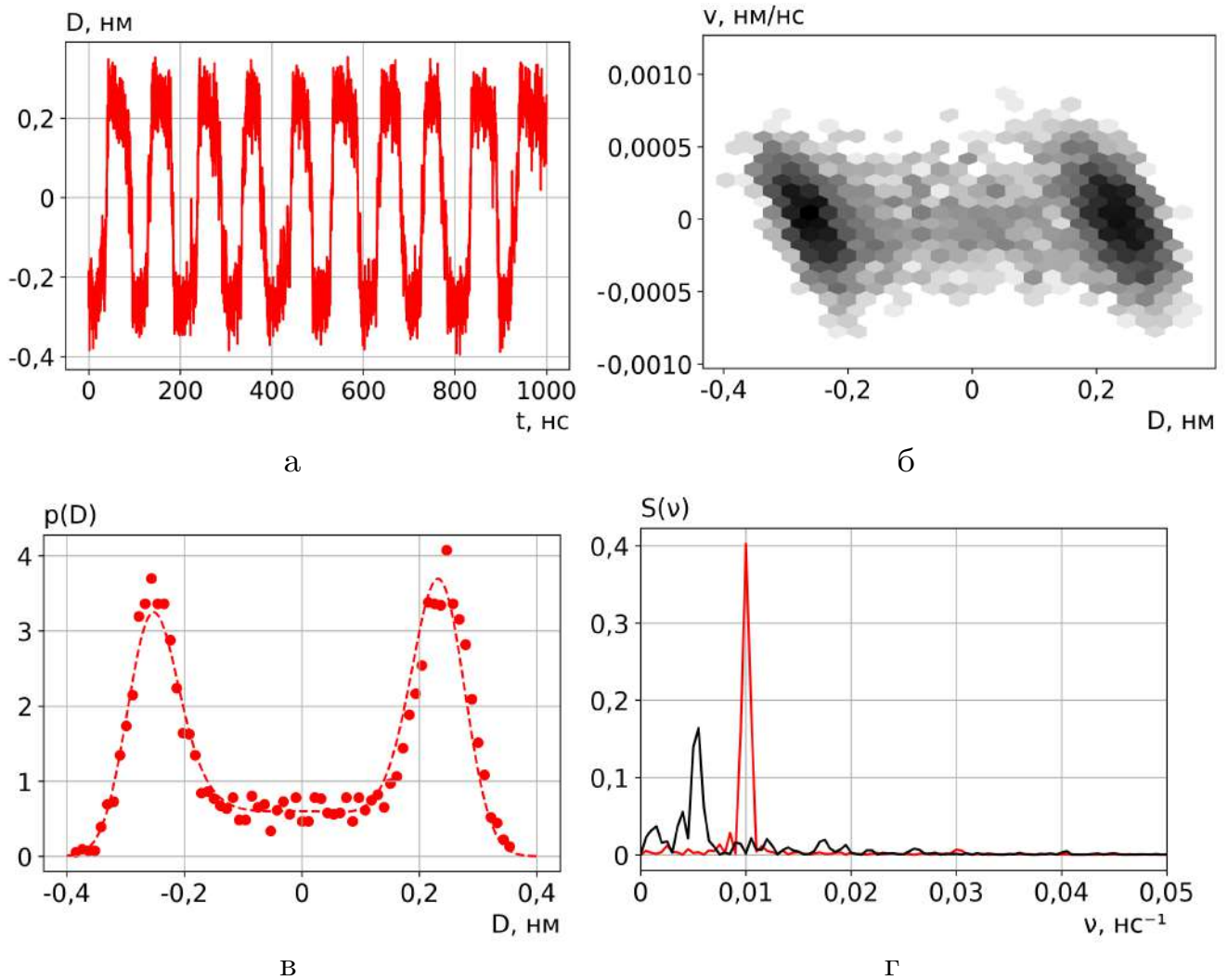


Рисунок 81 — Динамика смещений листа графена $D(t)$ (в отклонениях от среднего по времени значения) в 7-ПФ-5- q фолдамерном мате в режиме стохастического резонанса при $T = 320$ К, $F = 103$ пН, $E_0 = 0,150$ В $\cdot$ нм⁻¹, $T_E = 100$ нс [116, 117]: а — вибрации графенового листа $D(t)$; б — фазовый портрет вибраций графенового листа; в — распределение плотности вероятности $p(D)$; г — спектры мощности вибраций графенового листа в режимах стохастического резонанса (выделен красным цветом) и спонтанных вибраций (выделен черным цветом)

таких модификаций показан пример конструкции с глобальной синхронизацией всех встроенных в нее ПФ-нанопружин.

Фолдамерные маты с высокой синхронизацией встроенных в них нанопружин являются бистабильными системами мезоскопического масштаба, обладающими высоким резонансным откликом на действие слабых электрических полей, способных преобразовывать высокочастотный тепловой шум в низкочастотное механоподобное движение. Таким образом, они представляют интерес как масштабируемые бистабильные элементы, обладающие потенциалом для применения в наноэлектромеханических устройствах и системах обработки сигналов. В частности, такие фолдамерные маты могут демонстрировать высокий резонансный отклик на действие слабых электрических полей и могут преобразовывать высокочастотный тепловой шум в низкочастотное механоподобное движение нанометрового масштаба.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами АМД-моделирования определены критические растяжения, при которых у спиралеобразных ПФ- и ПП-фолдамеров нанометрового размера возникает бистабильность, и построены диаграммы их стационарных динамических состояний в полярном и неполярном растворителях при температурах, близких к комнатным. Показано, что ПФ- и ПП-фолдамеры характеризуются бистабильной динамикой как в полярном, так и неполярном растворителях при растяжениях порядка характерной длины межвиткового стекингового взаимодействия.

2. Определены частотные характеристики спонтанных вибраций ПФ- и ПП-фолдамеров, индуцированных тепловым шумом, и найден их резонансный отклик на действие слабого осциллирующего поля. Обнаружено, что бистабильность ПФ- и ПП-фолдамеров проявляется в виде спонтанных вибраций в мегагерцовом диапазоне при комнатной температуре и сопровождается эффектом стохастического резонанса при воздействии слабого осциллирующего поля.

3. Разработана атомистическая модель фолдамерного мата, представляющая собой слой ПФ-фолдамеров плотной гексагональной упаковки, накрытых связывающим их листом графена. Выполнены АМД-эксперименты по исследованию явления спонтанной синхронизации спонтанных вибраций связанных в конструкцию ПФ-фолдамеров и охарактеризованы их амплитудно-частотные и резонансные характеристики. Установлено, что в таком фолдамерном мате могут возникать коллективные вибрационные моды, обусловленные явлением спонтанной синхронизации связанных бистабильных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varghese S., Elemans J.A.A.W., Rowan A.E., Nolte R.J.M. Molecular computing: paths to chemical Turing machines // *Chemical Science*. — 2015. — V. 6, № 11. — P. 6050–6058.
2. Erbas-Cakmak S., Kolemen S., Sedgwick A.C., Gunnlaugsson T., James T.D., Yoon J., Akkaya E.U. Molecular logic gates: the past, present and future // *Chemical Society Reviews*. — 2018. — V. 47, № 7. — P. 2228–2248.
3. Benda L., Doistau B., Rossi-Gendron C., Chamoreau L., Hasenknopf B., Vives G. Substrate-dependent allosteric regulation by switchable catalytic molecular tweezers // *Communications Chemistry*. — 2019. — V. 2, № 1. — P. 1–11.
4. Berselli G.B., Gimenez A.V., O'Connor A., Keyes T.E. Robust photoelectric biomolecular switch at a microcavity-supported lipid bilayer // *ACS Applied Materials and Interfaces*. — 2021. — V. 13, № 24. — P. 29158–29169.
5. Nicoli F., Paltrinieri E., Tranfić Bakić M., Baroncini M., Silvi S., Credi A. Binary logic operations with artificial molecular machines // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2021. — V. 428. — 213589: 1–14.
6. Peschot A., Qian C., Liu T.J.K. Nanoelectromechanical switches for low-power digital computing // *Micromachines*. — 2015. — V. 6, № 8. — P. 1046–1065.
7. Jasulaneca L., Kosmaca J., Meija R., Andzane J., Erts D. Review: Electrostatically actuated nanobeam-based nanoelectromechanical switches – materials solutions and operational conditions // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. — 2018. — V. 9. — P. 271–300.
8. Shu T., Shen Q., Zhang X., Serpe M.J. Stimuli-responsive polymer/nanomaterial hybrids for sensing applications // *Analyst*. — 2020. — V. 145, № 17. — P. 5713–5724.
9. Lemme M.C., Wagner S., Lee K., Fan X., Verbiest G.J., Wittmann S., Lukas S., Dolleman R.J., Niklaus F., van der Zant H.S.J., Duesberg G.S., Steeneken P.G. Nanoelectromechanical sensors based on suspended 2D materials // *Research*. — 2020. — V. 2020. — 8748602: 1–25.
10. Li H., Tian C., Deng Z.D. Energy harvesting from low frequency applications using piezoelectric materials // *Applied Physics Reviews*. — 2014. — V. 1, № 4. — 041301: 1–20.

11. Kim S.H., Lima M.D., Kozlov M.E., Haines C.S., Spinks G.M., Aziz S., Choi C., Sim H.J., Wang X., Lu H., Qian D., Madden J.D.W., Baughman R.H., Kim S.J. Harvesting temperature fluctuations as electrical energy using torsional and tensile polymer muscles // *Energy and Environmental Science*. — 2015. — V. 8, № 11. — P. 3336–3344.
12. Ackerman M.L., Kumar P., Neek-Amal M., Thibado P.M., Peeters F.M., Singh S. Anomalous dynamical behavior of freestanding graphene membranes // *Physical Review Letters*. — 2016. — V. 117, № 12. — P. 126801: 1–5.
13. Dutreix C., Avriller R., Lounis B., Pistolesi F. Two-level system as topological actuator for nanomechanical modes // *Physical Review Research*. — 2020. — V. 2, № 2. — P. 023268: 1–13.
14. Thibado P.M., Kumar P., Singh S., Ruiz-Garcia M., Lasanta A., Bonilla L.L. Fluctuation-induced current from freestanding graphene // *Physical Review E*. — 2020. — V. 102, № 4. — P. 042101: 1–12.
15. Cao Y., Derakhshani M., Fang Y., Huang G., Cao C. Bistable structures for advanced functional systems // *Advanced Functional Materials*. — 2021. — V. 31, № 45. — P. 2106231: 1–10.
16. Togashi Y., Mikhailov A.S. Nonlinear relaxation dynamics in elastic networks and design principles of molecular machines // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2007. — V. 104, № 21. — P. 8697–8702.
17. Блюменфельд Л.А. Проблемы биологической физики. — Москва: Наука, 1977. — 336 с.
18. Barnes J.C., Mirkin C.A. Profile of Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart, and Bernard L. Feringa, 2016 Nobel laureates in chemistry // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2017. — V. 114, № 4. — P. 620–625.
19. Sauvage J.P., Dietrich-Buchecker C.O., Kintzinger J.P. Une nouvelle famille de molécules: Les métallo-caténanes // *Tetrahedron Letters*. — 1983. — V. 24, № 50. — P. 5095–5098.
20. Anelli P.L., Spencer N., Stoddart J.F. A molecular shuttle // *Journal of the American Chemical Society*. — 1991. — V. 113, № 13. — P. 5131–5133.
21. Koumura N., Zijlstra R.W.J., van Delden R.A., Harada N., Feringa B.L. Light-driven monodirectional molecular rotor // *Nature*. — 1999. — V. 401, № 6749. — P. 152–155.

22. Арнольд В.И. Теория катастроф. — Москва: Наука, 1990. — 128 с.
23. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения. — Москва: Мир, 1980. — 608 с.
24. Duffing G. Erzwungene Schwingungen bei veränderlicher Eigenfrequenz und ihre technische Bedeutung. — Braunschweig: Vieweg, 1918. — 134 p.
25. Lai Z., Leng Y. Weak-signal detection based on the stochastic resonance of bistable Duffing oscillator and its application in incipient fault diagnosis // *Mechanical Systems and Signal Processing*. — 2016. — V. 81. — P. 60–74.
26. Korsch H.J., Jodl H.J., Hartmann T. Chaos: A program collection for the PC. — Berlin: Springer, 2008. — 341 p.
27. Астахов В.В., Коблянский С.А., Шабунин А.В. Осциллятор Дуффинга. — Саратов: СГУ, 2007. — 53 с.
28. Neiman A. Synchronizationlike phenomena in coupled stochastic bistable systems // *Physical Review E*. — 1994. — V. 49, № 4. — P. 3484–3487.
29. Markina A.A., Frolkina M.A., Muratov A.D., Petrovskii V.S., Valov A.F., Avetisov V.A. Spontaneous synchronization of two bistable pyridine-furan nanosprings connected by an oligomeric bridge // *Nanomaterials*. — 2024. — V. 14, № 1. — 3: 1–10.
30. Gellman S.H. Foldamers: A manifesto // *Accounts of Chemical Research*. — 1998. — V. 31, № 4. — P. 173–180.
31. Rinaldi S. The diverse world of foldamers: Endless possibilities of self-assembly // *Molecules*. — 2020. — V. 25, № 14. — 3276: 1–69.
32. Волькенштейн М.В. Биофизика. — Москва: Наука, 1988. — 592 с.
33. Спиринов А.С. Молекулярная биология: Структура рибосомы и биосинтез белка. — Москва: Высшая школа, 1986. — 303 с.
34. Hill D.J., Mio M.J., Prince R.B., Hughes T.S., Moore J.S. A field guide to foldamers // *Chemical Reviews*. — 2001. — V. 101, № 12. — P. 3893–4012.
35. Seebach D., Matthews J.L. β -Peptides: A surprise at every turn // *Chemical Communications*. — 1997. — V. 21. — P. 2015–2022.
36. Goodman C.M., Choi S., Shandler S., DeGrado W.F. Foldamers as versatile frameworks for the design and evolution of function // *Nature Chemical Biology*. — 2007. — V. 3, № 5. — P. 252–262.
37. Martinek T.A., Fülöp F. Peptidic foldamers: Ramping up diversity //

Chemical Society Reviews. — 2012. — V. 41, № 2. — P. 687–702.

38. Huc I. Aromatic oligoamide foldamers // European Journal of Organic Chemistry. — 2004. — V. 2004, № 1. — P. 17–29.

39. Ikkanda B.A., Iverson B.L. Exploiting the interactions of aromatic units for folding and assembly in aqueous environments // Chemical Communications. — 2016. — V. 52, № 50. — P. 7752–7759.

40. Yashima E., Ousaka N., Taura D., Shimomura K., Ikai T., Maeda K. Supramolecular helical systems: Helical assemblies of small molecules, foldamers, and polymers with chiral amplification and their functions // Chemical Reviews. — 2016. — V. 116, № 22. — P. 13752–13990.

41. Ferrand Y., Huc I. Designing helical molecular capsules based on folded aromatic amide oligomers // Accounts of Chemical Research. — 2018. — V. 51, № 4. — P. 970–977.

42. Zhang C., Hu H., Ma C., Li Y., Wang X., Li D., Movsesyan A., Wang Z., Govorov A., Gan Q., Ding T. Quantum plasmonics pushes chiral sensing limit to single molecules: a paradigm for chiral biodetections // Natural Communications. — 2024. — V. 15, № 1. — 2: 1–8.

43. Hess R., Brenet M., Rajaonarivelo H., Gauthier M., Koehler V., Waelès P., Huc I., Ferrand Y., Coutrot F. Cascading macrocycle and helix motions in a foldarotaxane molecular shuttle // Angewandte Chemie International Edition. — 2024. — V. 63, № 50. — e202413977: 1–6.

44. Schneider K.C., Benner S.A. Oligonucleotides containing flexible nucleoside analogs // Journal of the American Chemical Society. — 1990. — V. 112, № 1. — P. 453–455.

45. Eschenmoser A., Loewenthal E. Chemistry of potentially prebiological natural products // Chemical Society Reviews. — 1992. — V. 21, № 1. — P. 1–16.

46. Milligan J.F., Matteucci M.D., Martin J.C. Current concepts in antisense drug design // Journal of Medicinal Chemistry. — 1993. — V. 36, № 14. — P. 1923–1937.

47. Egli M. Structural aspects of nucleic acid analogs and antisense oligonucleotides // Angewandte Chemie International Edition. — 1996. — V. 35, № 17. — P. 1894–1909.

48. Rasmussen H., Kastrup J.S., Nielsen J.N., Nielsen J.M., Nielsen P.E. Crystal structure of a peptide nucleic acid (PNA) duplex at 1.7 Å resolution //

Nature Structural Biology. — 1997. — V. 4, № 2. — P. 98–101.

49. Dey S., Fan C., Gothelf K.V., Li J., Lin C., Liu L., Liu N., Nijenhuis M.A.D., Saccà B., Simmel F.C., Yan H., Zhan P. DNA origami // Nature Reviews Methods Primers. — 2021. — V. 1, № 1. — 13: 1–24.

50. Zhan P., Peil A., Jiang Q., Wang D., Mousavi S., Xiong Q., Shen Q., Shang Y., Ding B., Lin C., Ke Y., Liu N. Recent advances in DNA origami-engineered nanomaterials and applications // Chemical Reviews. — 2023. — V. 123, № 7. — P. 3976–4050.

51. Devaux F., Li X., Sluysmans D., Maurizot V., Bakalis E., Zerbetto F., Huc I., Duwez A.S. Single-molecule mechanics of synthetic aromatic amide helices: Ultrafast and robust non-dissipative winding // Chem. — 2021. — V. 7, № 5. — P. 1333–1346.

52. Sahu H., Gupta S., Gaur P., Panda A.N. Structure and optoelectronic properties of helical pyridine–furan, pyridine–pyrrole and pyridine–thiophene oligomers // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2015. — V. 17, № 32. — P. 20647–20657.

53. Lussis P., Svaldo-Lanero T., Bertocco A., Fustin C. A., Leigh D.A., Duwez A.S. A single synthetic small molecule that generates force against a load // Nature Nanotechnology. — 2011. — V. 6, № 9. — P. 553–557.

54. Sluysmans D., Devaux F., Bruns C.J., Stoddart J.F., Duwez A.S. Dynamic force spectroscopy of synthetic oligorotaxane foldamers // Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA. — 2018. — V. 115, № 38. — P. 9362–9366.

55. Asano M., Sluysmans D., Willet N., Bonduelle C., Lecommandoux S., Duwez A.S. Single-molecule force spectroscopy shows that side chain interactions govern the mechanochemical response of polypeptide α -helices and prevent the formation of β -sheets // RSC Mechanochemistry. — 2025. — V. 2, № 1. — P. 37–44.

56. Steven H.S. Nonlinear dynamics and chaos with applications to physics, biology, chemistry, and engineering. — New York: CRC Press, 2018. — 513 p.

57. Hwang H.J., Kang J.W. Carbon-nanotube-based nanoelectromechanical switch // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. — 2005. — V. 27, № 1–2. — P. 163–175.

58. Chang T., Hou J., Guo X. Reversible mechanical bistability of single-

walled carbon nanotubes under axial strain // *Applied Physics Letters*. — 2006. — V. 88, № 21. — P. 211906–211907.

59. Bonis S.L., Urgell C., Yang W., Samanta C., Noury A., Vergara-Cruz J., Dong Q., Jin Y., Bachtold A. Ultrasensitive displacement noise measurement of carbon nanotube mechanical resonators // *Nano Letters*. — 2018. — V. 18, № 8. — P. 5324–5328.

60. Wei L., Kuai X., Bao Y., Wei J., Yang L., Song P., Zhang M., Yang F., Wang X. The recent progress of MEMS/NEMS resonators // *Micromachines*. — 2021. — V. 12, № 6. — P. 724–753.

61. Rechnitz S., Tabachnik T., Shlafman S., Shlafman M., Yaish Y.E. DC signature of snap-through bistability in carbon nanotube mechanical resonators // *Nano Letters*. — 2022. — V. 22, № 18. — P. 304–7310.

62. Baydin A., Tay F., Fan J., Manjappa M., Gao W., Kono J. Carbon nanotube devices for quantum technology // *Materials*. — 2022. — V. 15, № 4. — P. 1535–1561.

63. Benzi R., Sutera A., Vulpiani A. The mechanism of stochastic resonance // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. — 1981. — V. 14, № 11. — P. L453–L457.

64. Benzi R., Parisi G., Sutera A., Vulpiani A. Stochastic resonance in climatic change // *Tellus*. — 1982. — V. 34, № 1. — P. 10–15.

65. Benzi R., Parisi G., Sutera A., Vulpiani A. A theory of stochastic resonance in climatic change // *SIAM Journal on Applied Mathematics*. — 1983. — V. 43, № 3. — P. 565–578.

66. McNamara B., Wiesenfeld K. Theory of stochastic resonance // *Physical Review A*. — 1989. — V. 39, № 9. — P. 4854: 1–16.

67. Nicolis C., Nicolis G. Stochastic aspects of climatic transitions—additive fluctuations // *Tellus*. — 1981. — V. 33, № 3. — P. 225–234.

68. Nicolis C. Solar variability and stochastic effects on climate // *Solar Physics*. — 1981. — V. 74, № 2. — P. 473–478.

69. Nicolis C. Stochastic aspects of climatic transitions—response to a periodic forcing // *Tellus*. — 1982. — V. 34, № 1. — P. 1–9.

70. Nicolis C. Long-term climatic transitions and stochastic resonance // *Journal of Statistical Physics*. — 1993. — V. 70, № 1. — P. 3–14.

71. Gammaitoni L., Hänggi P., Jung P., Marchesoni F. Stochastic resonance // *Reviews of Modern Physics*. — 1998. — V. 70, № 1. —

P. 223–287.

72. Анищенко В.С., Астахов В.В., Вадивасова Т.Е., Нейман А.Б., Стрелкова Г.И., Шиманский-Гайер Л. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах / Под ред. В.С.Анищенко. — Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. — 544 с.

73. Wellens T., Shatokhin V., Buchleitner A. Stochastic resonance // Reports on Progress in Physics. — 2004. — V. 67, № 1. — P. 45–105.

74. Náprstek J., Fischer C. Stochastic resonance and related topics // Resonance / Ed. by J. Awrejcewicz. — Rijeka: IntechOpen, 2017. — P. 35–69. — 254 p.

75. Reif F. Fundamentals of statistical and thermal physics. — New York: McGraw-Hill, 1965. — 651 p.

76. Kramers H.A. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions // Physica. — 1940. — V. 7, № 4. — P. 284–304.

77. Hänggi P., Talkner P., Borkovec M. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers // Reviews of Modern Physics. — 1990. — V. 62, № 2. — P. 251–341.

78. Maslin M.A., Ridgwell A.J. Mid-Pleistocene revolution and the 'eccentricity myth' // Geological Society London Special Publications. — 2005. — V. 247, № 1. — P. 19–34.

79. Parisi G. Infinite number of order parameters for spin-glasses // Physical Review Letters. — 1979. — V. 43, № 23. — P. 1754–1756.

80. Parisi G. A sequence of approximated solutions to the S-K model for spin glasses // Journal of Physics A: Mathematical and General. — 1980. — V. 13, № 4. — P. L115–L121.

81. Leonard D.S., Reichl L.E. Stochastic resonance in a chemical reaction // Physical Review E. — 1994. — V. 49, № 2. — 1734: 1–4.

82. Guderian A., Dechert G., Zeyer K.P., Schneider F.W. Stochastic resonance in chemistry. 1. The Belousov–Zhabotinsky reaction // The Journal of Physical Chemistry. — 1996. — V. 100, № 11. — P. 4437–4441.

83. Simon A., Libchaber A. Escape and synchronization of a Brownian particle // Physical Review Letters. — 1992. — V. 68, № 23. — 3375: 1–4.

84. Bezrukov S.M., Vodyanoy I. Noise-induced enhancement of signal transduction across voltage-dependent ion channels // Nature. — 1995. — V. 378, № 6555. — P. 362–364.

85. Fauve S., Heslot F. Stochastic resonance in a bistable system // *Physics Letters A*. — 1983. — V. 97, № 1–2. — P. 5–7.
86. McNamara B., Wiesenfeld K. Observation of stochastic resonance in a ring laser // *Physical Review Letters*. — 1988. — V. 60, № 25. — 2626: 1–4.
87. Longtin A. Stochastic resonance in neuron models // *Journal of Statistical Physics*. — 1993. — V. 70, № 1. — P. 309–327.
88. Douglass J.K., Wilkens L., Pantazelou E., Moss F. Noise enhancement of information transfer in crayfish mechanoreceptors by stochastic resonance // *Nature*. — 1993. — V. 365, № 6444. — P. 337–340.
89. Levin J.E., Miller J.P. Broadband neural encoding in the cricket cercal sensory system enhanced by stochastic resonance // *Nature*. — 1996. — V. 380, № 6570. — P. 165–168.
90. Baughman R.H., Cui C., Zakhidov A.A., Iqbal Z., Barisci J.N., Spinks G.M., Wallace G.G., Mazzoldi A., De Rossi D., Rinzler A.G., Jaschinski O., Roth S., Kertesz M. Carbon nanotube actuators // *Science*. — 1999. — V. 284, № 5418. — P. 1340–1344.
91. Fujii H., Setiadi A., Kuwahara Y., Akai-Kasaya M. Single walled carbon nanotube-based stochastic resonance device with molecular self-noise source // *Applied Physics Letters*. — 2017. — V. 111, № 13. — 133501: 1–5.
92. Huang K., Zhang S., Li J., Li Z. Nonlocal nonlinear model of Bernoulli–Euler nanobeam with small initial curvature and its application to single-walled carbon nanotubes // *Microsystem Technologies*. — 2019. — V. 25, № 11. — P. 4303–4310.
93. Liang J., Huang L., Li N., Huang Y., Wu Y., Fang S., Oh J., Kozlov M., Ma Y., Li F., Baughman R., Chen Y. Electromechanical actuator with controllable motion, fast response rate, and high-frequency resonance based on graphene and polydiacetylene // *ACS Nano*. — 2012. — V. 6, № 5. — P. 4508–4519.
94. Forns N., de Lorenzo S., Manosas M., Hayashi K., Huguet J.M., Ritort F. Improving signal/noise resolution in single-molecule experiments using molecular constructs with short handles // *Biophysical Journal*. — 2011. — V. 100, № 7. — P. 1765–1774.
95. Hayashi K., de Lorenzo S., Manosas M., Huguet J.M., Ritort F. Single-molecule stochastic resonance // *Physical Review X*. — 2012. — V. 2, № 3. — 031012: 1–11.

96. Cecconi C., Shank E.A., Bustamante C., Marqusee S. Direct observation of the three-state folding of a single protein molecule // *Science*. — 2005. — V. 309, № 5743. — P. 2057–2060.

97. Avetisov V.A., Markina A.A., Valov A.F. Oligomeric “Catastrophe machines” with thermally activated bistability and stochastic resonance // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2019. — V. 10, № 17. — P. 5189–5192.

98. Markina A.A., Muratov A.D., Petrovskyy V.S., Avetisov V.A. Detection of single molecules using stochastic resonance of bistable oligomers // *Nanomaterials*. — 2020. — V. 10, № 12. — 2519: 1–10.

99. Аветисов В.А., Астахов А.М., Валов А.Ф., Маркина А.А., Муратов А.Д., Петровский В.С., Фролкина М.А. Арки Эйлера и пружины Дуффинга размером в несколько нанометров // *Химическая физика*. — 2023. — Т. 42, № 6. — С. 21–39.

100. Halperin A., Kröger M., Winnik F. Poly(N-isopropylacrylamide) phase diagrams: fifty years of research // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2015. — V. 54, № 51. — P. 15342–15367.

101. Ishigami M., Chen J.H., Cullen W.G., Fuhrer M.S., Williams E.D. Atomic structure of graphene on SiO₂ // *Nano Letters*. — 2007. — V. 7, № 6. — P. 1643–1648.

102. Geringer V., Liebmann M., Echtermeyer T., Runte S., Schmidt M., Rückamp R., Lemme M.C., Morgenstern M. Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO₂ // *Physical Review Letters*. — 2009. — V. 102, № 7. — 076102: 1–4.

103. Mangum J.M., Harerimana F., Gikunda M.N., Thibado P.M. Mechanisms of spontaneous curvature inversion in compressed graphene ripples for energy harvesting applications via molecular dynamics simulations // *Membranes*. — 2021. — V. 11, № 7. — 516: 1–12.

104. Kaminski G.A., Friesner R.A., Tirado-Rives J., Jorgensen W.L. Evaluation and reparametrization of the OPLS-AA force field for proteins via comparison with accurate quantum chemical calculations on peptides // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2001. — V. 105, № 28. — P. 6474–6487.

105. Jones R.A., Karatza M., Voro T.N., Civeir P.U., Franck A., Ozturk O., Seaman J.P., Whitmore A.P., Williamson D.J. Extended heterocyclic systems 1. The synthesis and characterisation of pyrrolylpyridines, alternating pyrrole:

Pyridine oligomers and polymers, and related systems // Tetrahedron. — 1996. — V. 52, № 26. — P. 8707–8724.

106. Jones R.A., Cívcar P.U. Extended heterocyclic systems 2. The synthesis and characterisation of (2-furyl) pyridines, (2-thienyl) pyridines, and furan-pyridine and thiophene-pyridine oligomers // Tetrahedron. — 1997. — V. 53, № 34. — P. 11529–11540.

107. Avetisov V.A., Frolkina M.A., Markina A.A., Muratov A.D., Petrovskii V.S. Short pyridine-furan springs exhibit bistable dynamics of Duffing oscillators // Nanomaterials. — 2021. — V. 11, № 12. — 3264: 1–14.

108. Avetisov V.A., Frolkina M.A., Markina A.A., Muratov A.D., Petrovskii V.S., Valov A.F. Short oligomeric molecules demonstrate behavior of bistable machines // Advances in Chemistry Research / Ed. by J.C.Taylor. — New York: Nova Science Publishers, 2023. — P. 141–174. — 258 p.

109. Astakhov A.M., Petrovskii V.S., Frolkina M.A., Markina A.A., Muratov A.D., Valov A.F., Avetisov V.A. Spontaneous vibrations and stochastic resonance of short oligomeric springs // Nanomaterials. — 2024. — V. 14, № 1. — 41: 1–12.

110. Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform // Journal of Cheminformatics. — 2012. — V. 4. — 17: 1–17.

111. URL: <https://two.avogadro.cc/> (дата обращения 08.12.2025).

112. URL: <https://avogadro.cc/> (дата обращения 08.12.2025).

113. Rappé 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. — V. 114, № 25. — P. 10024–10035.

114. Leach A.R. Molecular modelling: Principles and applications. — London, UK: Pearson Education, 2001. — 744 p.

115. URL: <https://github.com/ghutchis/avogadro-build-ase> (дата обращения 08.12.2025).

116. Фролкина М.А., Муратов А.Д., Аветисов В.А. Коллективные вибрации спиралеобразных пиридин-фурановых фолдамеров, связанных графеном // Химическая физика. — 2026. — Т. 45, № 4. — С. 77–100.

117. Frolkina M.A., Markina A.A., Petrovskii V.S., Astakhov A.M.,

Muratov A.D., Valov A.F., Avetisov V.A. Collective bistability of pyridine-furan nanosprings coupled by a graphene plate // The Journal of Physical Chemistry B. — 2025. — V. 129, № 18. — P. 4491–4500.

118. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. — Oxford: Oxford University Press, 2017. — 640 p.

119. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers // SoftwareX. — 2015. — V. 1–2. — P. 19–25.

120. Simon J.M., Haas O.E., Kjelstrup S. Adsorption and desorption of H_2 on graphite by molecular dynamics simulations // The Journal of Physical Chemistry C. — 2010. — V. 114, № 22. — P. 10212–10220.

121. Güryel S., Walker M., Geerlings P., De Proft F., Wilson M.R. Molecular dynamics simulations of the structure and the morphology of graphene/polymer nanocomposites // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2017. — V. 19, № 20. — P. 12959–12968.

122. URL: <http://chembytes.wikidot.com/grocnt> (дата обращения 08.12.2025).

123. URL: <https://manual.gromacs.org/2025.1/manual-2025.1.pdf> (дата обращения 08.12.2025).

124. Essmann U., Perera L., Berkowitz M.L. A smooth particle mesh Ewald method. // The Journal of Chemical Physics. — 1995. — V. 103, № 19. — P. 8577–8593.

125. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. The missing term in effective pair potentials // Journal of Physical Chemistry. — 1987. — V. 91, № 24. — P. 6269–6271.

126. Bussi G., Donadio D., Parrinello M. Canonical sampling through velocity rescaling // The Journal of Chemical Physics. — 2007. — V. 126, № 1. — 014101: 1–7.

127. Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation // Computer Physics Communications. — 1995. — V. 91, № 1. — P. 43–56.

128. Evans D., Holian B. The Nosé–Hoover thermostat // Journal of Chemical Physics. — 1985. — V. 83, № 8. — P. 4069–4074.

129. Tsuzuki S., Uchimarui T. Accuracy of intermolecular interaction

energies, particularly those of hetero-atom containing molecules obtained by DFT calculations with Grimme's D2, D3 and D3BJ dispersion corrections // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2020. — V. 22, № 39. — P. 22508–22519.

130. Shiino M. Dynamical behavior of stochastic systems of infinitely many coupled nonlinear oscillators exhibiting phase transitions of mean-field type: *H* theorem on asymptotic approach to equilibrium and critical slowing down of order-parameter fluctuations // Physical Review A. — 1987. — V. 36, № 5. — P. 2393–2412.

131. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. — Москва: Высшая школа, 1972. — 368 с.

132. Souza P.C.T., Alessandri R., Barnoud J., Thallmair S., Faustino I., Grünewald F., Patmanidis I., Abdizadeh H., Bruininks B.M.H., Wassenaar T.A., Kroon P.C., Melcr J., Nieto V., Corradi V., Khan H.M., Domański J., Javanainen M., Martinez-Seara H., Reuter N., Best R.B., Vattulainen I., Monticelli L., Periole X., Tieleman D.P., de Vries A.H., Marrink S.J. Martini 3: A general purpose force field for coarse-grained molecular dynamics // Nature Methods. — 2021. — V. 18, № 4. — P. 382–388.

133. Zheng Q., Li Z., Geng Y., Wang S., Kim J.K. Molecular dynamics study of the effect of chemical functionalization on the elastic properties of graphene sheets // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. — 2010. — V. 10. — P. 7070–7074.

134. Pei Q.X., Zhang Y.W., Shenoy V.B. A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalized graphene // Carbon. — 2010. — V. 48, № 3. — P. 898–904.

135. Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I. Chemical functionalization of graphene with defects // Nano Letters. — 2008. — V. 8, № 12. — P. 4373–4379.

136. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Квашнин А.Г., Квашнин Д.Г. Алмазоподобный нанослой C_2H – диаман: моделирование структуры и свойств // Письма в ЖЭТФ. — 2009. — Т. 90, № 2. — С. 144–148.