

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Фролкиной Марии Алексеевны на тему: «Спиралеобразные олигомеры нанометрового размера как бистабильные динамические системы», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Актуальность и новизна работы

Диссертационная работа посвящена компьютерному дизайну и исследованию динамических свойств спиралеобразных пиридин-фурановых (ПФ) и пиридин-пиррольных (ПП) олигомеров нанометрового размера. Актуальность темы обусловлена поиском молекулярных структур, способных выполнять функции бинарных логических элементов, триггеров и переключателей на предельно малых масштабах. Как отмечено во введении, одним из наиболее перспективных направлений является создание молекулярных машин, однако систематические исследования бистабильности искусственных олигомерных фолдамеров и, в частности, коллективных эффектов в их ансамблях до настоящего времени отсутствовали.

Научная новизна и практическая значимость

В работе заявлен ряд новых результатов:

1. Методами атомистической молекулярной динамики (АМД) впервые показано, что короткие (длиной 5–7 мономерных звеньев) спиралеобразные ПФ- и ПП-фолдамеры в полярных и неполярных растворителях при растяжении внешней силой демонстрируют бистабильное поведение, аналогичное осциллятору Дуффинга и арке Эйлера. Определены критические силы перехода и построены диаграммы стационарных состояний.
2. Обнаружены и охарактеризованы индуцированные тепловым шумом спонтанные вибрации этих «нанопружин» в мегагерцовом диапазоне при комнатной температуре. Впервые для данных систем зафиксирован эффект стохастического резонанса при воздействии достаточно слабого осциллирующего электрического поля.

3. Разработаны атомистические модели фолдамерных матов — конструкций, в которых несколько ПФ-нанопружин связаны накрывающим их графеновым листом. Методами АМД-моделирования впервые показано возникновение коллективных вибрационных мод, обусловленных спонтанной синхронизацией бистабильных нанопружин. Установлено, что степень синхронизации зависит от плотности упаковки и жесткости связывающего графенового слоя.

4. В конструкции с плотной гексагональной упаковкой семи нанопружин и дополнительными зарядами на графене достигнута глобальная синхронизация, при которой коллективная динамика всей системы приобретает бистабильный характер и демонстрирует стохастический резонанс уже на мезоскопическом масштабе.

Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы.

В первой главе представлен обзор литературы по фолдамерам, динамической бистабильности, спонтанным вибрациям и стохастическому резонансу. Рассмотрены примеры бистабильных молекулярных структур нанометрового масштаба: олигомерная арка Эйлера, РНК-шпилька, графеновая мембрана. Показано, что спонтанные вибрации и стохастический резонанс в искусственных олигомерных фолдамерах ранее не исследовались.

Вторая глава посвящена методам компьютерного дизайна и параметризации. Описано построение атомистических моделей ПФ- и ПП-нанопружин, фолдамерных матов с квадратной и гексагональной упаковкой. Приведена параметризация объектов в силовом поле OPLS-AA, включая задание парциальных зарядов и типов атомов. Изложены протоколы подготовки ячейки моделирования и методы приложения растягивающих и осциллирующих сил.

В третьей главе представлены результаты исследования бистабильной динамики одиночных ПФ- и ПП-нанопружин. На примере олиго-ПФ-5 в воде показано, что при растяжении возникает ветвление стационарных состояний, а в области бистабильности (240–320 пН) наблюдаются спонтанные вибрации со средним временем жизни $\tau \approx 6$ нс. Замена воды на тетрагидрофуран (ТГФ) сдвигает область бистабильности в область меньших

сил (75–175 пН). Для олиго-ПП-5 в ТГФ область бистабильности лежит в интервале 30–85 пН. Во всех случаях зарегистрирован стохастический резонанс с максимумом отношения сигнал/шум при периоде внешнего поля, равном удвоенному времени жизни. С использованием олиго-ПФ-7 продемонстрирована определяющая роль межвиткового стекинга в формировании бистабильности.

Четвертая глава носит системный характер. Исследованы конструкции фолдамерных матов из четырех, шести и семи ПФ-наноупружин, связанных графеновым листом. Показано, что в 4-ПФ-5 мате синхронизация ограничена ближайшими парами ($\chi \approx 0.5$). В 6-ПФ-5 мате с гексагональной решеткой корреляции распространяются на тройки соседних наноупружин. В 7-ПФ-5 мате плотной гексагональной упаковки с дополнительными зарядами на графене (7-ПФ-5-г) достигнута глобальная синхронизация (средний коэффициент корреляции $\chi \approx 0.72$), и коллективная динамика всей конструкции становится бистабильной с характерным временем жизни $\tau \approx 50$ нс. Для этой конструкции также продемонстрирован стохастический резонанс на частоте ≈ 10 МГц.

Замечания

По тексту работы можно сделать следующие замечания:

1. В первой главе приведен обширный литературный обзор, однако разделы, посвященные фолдамерам и бистабильным системам, носят преимущественно описательный характер. Обзор выиграл бы от более четкого критического сопоставления различных подходов к моделированию π - π -взаимодействий и от обоснования выбора именно силового поля OPLS-AA для данной задачи.
2. В главе 3 при обсуждении влияния растворителя на бистабильность (переход от воды к ТГФ) автор объясняет сдвиг области бистабильности уменьшением гидрофобного сжатия. Однако не обсуждается, почему при этом время жизни в стационарных состояниях (τ) для ПФ в ТГФ (2 нс) оказывается меньше, чем в воде (6 нс), тогда как обычно более слабое сжатие снижает барьер, что и наблюдается. Этот момент требует дополнительного комментария.
3. В главе 4 при анализе синхронизации наноупружин в фолдамерных матах вводится дополнительный параметр — заряды на графеновом листе

для увеличения его жесткости. Однако в тексте не обсуждается, насколько физически реализуема такая конфигурация в эксперименте и не вносит ли кулоновское взаимодействие зарядов с растворителем (ТГФ) дополнительных эффектов, не учтенных в модели. Также имело бы смысл обсудить как в реальных средах дебаевская экранировка мобильными ионами могла бы влиять на функционирование устройства.

4. К предыдущему замечанию. В литературе известны работы, где для контроля механических свойств графена используются электростатические методы (например, в нанoeлектромеханических системах). Однако в этих работах вопрос экранировки ионными средами обычно является центральным, поскольку определяет работоспособность устройства. Упоминание таких работ и краткое обсуждение того, как предлагаемая модель соотносится с ними, существенно повысило бы практическую ценность выводов.

5. В тексте встречаются отдельные опечатки и стилистические погрешности, не влияющие на понимание материала.

Несмотря на отмеченные замечания, работа выполнена на хорошем научном уровне, а выносимые на защиту положения обоснованы. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Высказанные замечания носят рекомендательный характер и несколько не снижают ценности работы

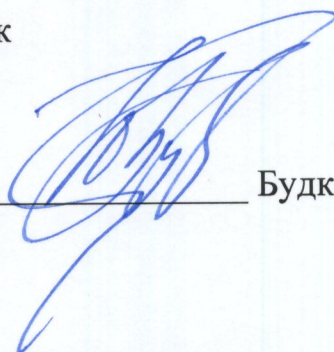
Заключение

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 355 от 21 апреля 2016 г. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены задачи дизайна и характеристики бистабильных олигомерных структур нанометрового размера, способных к индуцированным тепловым шумом переходам, стохастическому резонансу и спонтанной синхронизации. Автором предложены новые атомистические модели фолдамеров и фолдамерных матов, методами АМД-моделирования впервые

продемонстрирована коллективная бистабильность в системах связанных нанопружин и показана возможность масштабирования бистабильного поведения на мезоскопический уровень. Полученные автором результаты имеют значение для физики нелинейных систем на молекулярном уровне и для развития элементной базы наноэлектромеханических устройств. Автор диссертации Фролкина Мария Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник лаборатории вычислительной физики
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики»,
доктор физико-математических наук



Будков Юрий Алексеевич

20.03.2026

Подпись сотрудника НИУ ВШЭ Будкова Ю.А. удостоверяю:



Подпись заверяю

Специалист по кадровому делопроизводству
Отдела кадрового администрирования
Управления персоналом

20.03.2026

Чернышева В.Б.



E-mail: ybudkov@hse.ru

Тел.: +7 (4932) 35-18-69

Адрес: 123458, г. Москва, ул. Таллинская, д. 34