



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ)

мкр. Орлова роща, д. 1, г. Гатчина, Ленинградская область, 188300
Телефон: (81371) 4-60-25, факс: (81371) 3-60-25. E-mail: dir@pnpi.nrcki.ru
ОКПО 02698654, ОГРН 1034701242443, ИНН 4705001850, КПП 470501001

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной работе
НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ

№ 64

«17» МАРТА 2026 г.



д.ф.-м.н. **В.В. Воронин**

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» на диссертационную работу **Фролкиной Марии Алексеевны** на тему: «Спиралеобразные олигомеры нанометрового размера как бистабильные динамические системы», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических по научной специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Молекулярные переключатели и молекулярные машины представляют собой молекулы или молекулярные комплексы, способные управляемо выполнять простейшие механические действия. Многообразие молекулярных машин определяется как их размером (макромолекулярные, олигомерные, низкомолекулярные), так и принципом действия и внешним стимулом, в ответ на который они выполняют механическую работу – это могут быть как физические стимулы (свет, тепло или электричество), так и химические воздействия (введение окислителей или восстановителей). Поиск и создание новых молекулярных машин, изучение принципов их действия и механизмов их работы представляет собой актуальное направление междисциплинарных исследований на стыке физики, химии и биологии.

Диссертационная работа Фролкиной М.А. посвящена дизайну и исследованию методами полноатомного компьютерного моделирования молекулярной динамики спиралеобразных пиридин-фурановых (ПФ) и пиридин-пиррольных (ПП) фолдамеров размером в несколько нанометров, которые являются молекулярными аналогами бистабильных осцилляторов Дуффинга. Рассматривалась динамика как одиночных фолдамеров-нанопружин, так и их ансамблей, связанных посредством наноллистов графена. Изучаемые системы были погружены в растворитель, в качестве которых были выбраны вода и тетрагидрофуран (ТГФ).

Среди **основных результатов работы** следует выделить следующие:

1. Показано, что при приложении к концу нанопружины растягивающей силы, пружина проявляет бистабильность, переключаясь между двумя стационарными состояниями: растянутым и сжатым. Определено критическое значение силы, при которой времена нахождения нанопружины в двух состояниях становятся равными, и она показывает бистабильную динамику. Показано, что наложение слабого периодического внешнего поля приводит к явлению стохастического резонанса, когда период колебаний оказывается равным удвоенному времени нахождения пружины в каждом из состояний.

2. Установлено, что замена воды на ТГФ в качестве растворителя сдвигает область бистабильности нанопружины в сторону меньших приложенных сил и тем самым позволяет «обезопасить» систему от попадания в область потери фолдамером спиралеобразности.

3. Показано, что присоединение к нанопружине олигомерного фрагмента качественно не изменяет и не влияет на область прикладываемых сил, отвечающих области бистабильности нанопружины

4. Разработана атомистическая модель фолдамерного мата, представляющая собой слой фолдамеров плотной гексагональной упаковки, накрытых связывающим их листом графена. Показано, что в фолдамерном мате могут возникать коллективные вибрационные моды, обусловленные явлением спонтанной синхронизации связанных бистабильных систем. Определены условия – способ прививки фолдамеров к листу графена, жесткость листа графена – обеспечивающие более высокую спонтанную синхронизацию.

Полученные результаты имеют большую **теоретическую и практическую значимость**, поскольку в диссертационной работе были детально изучены динамические свойства, раскрывающие потенциал ПФ- и ПП-фолдамеров и фолдамерных матов на их основе для построения бистабильных систем нанометрового масштаба и определены условия, при которых нанопружины проявляют бистабильные свойства. Представленная работа вносит важный вклад в развитие теоретических представлений о наномеханике одиночных молекул и во многом расширяет эти представления. Нельзя не отметить и то, что в работе были использованы два основных способа нагрузки, применяемых в наномеханике одиночных молекул (включая макромолекулы) и отвечающих двум сопряженным термодинамическим ансамблям – силовому (изотензиональному) и

деформационному (изометрическому). В основном работа посвящена исследованию нанопружин, нагруженных силой, но для случая нанопружин олиго-ПФ-7 проведено исследование в деформационном ансамбле. Принципиально важным и новым является то, что в работе были исследованы не только ответ рассматриваемых систем на приложенную силу, но и явление стохастического резонанса в периодическом потенциале. 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.

Диссертация состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, четырех глав, формулировки основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы из 136 источников. Работа изложена на 131 странице и включает в себя 81 рисунок и 4 таблицы.

Во **введении** показана актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, обозначены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту, приведена информация о публикациях и личном вкладе автора, указаны объем и структура диссертации.

В **первой главе** представлен обзор литературы по направлениям, относящимся к объектам и задачам исследования диссертационной работы. В частности, приведен краткий обзор фолдамерных структур, даны основные сведения о бистабильности динамических систем, разобраны примеры осциллятора Дуффинга, арки Эйлера и введены представление о фазовом портрете динамической системы и его трансформации при бифуркациях и приложении внешних полей. Описаны явления спонтанных вибраций в динамически бистабильной системе и стохастического резонанса, разобраны примеры бистабильных молекулярных структур нанометрового масштаба: олигомерной арки Эйлера (олигомер N-изопропилметакриламида из 30 мономерных звеньев), РНК-шпильки и графеновой пластины.

Во **второй главе** представлены объекты и метод исследования. Детально описаны ПФ- и ПП-нанопружины, фолдамерные маты, их структура и особенности представления в атомистическом моделировании. Приведена исчерпывающая информация о методе атомистической молекулярной динамики, использованного в диссертационной работе, в частности указаны параметры параметризации объектов моделирования в использованном силовом поле OPLS-AA, описан подход к моделированию растяжения олигомерных нанопружин.

Основные результаты работы изложены в третьей и четвертой главах диссертации. **Третья глава** посвящена изучению динамической бистабильности одиночных спиралеобразных ПФ- и ПП- фолдамеров. Представлены результаты моделирования фолдамеров (нанопружин): одновитковых олиго-ПФ-5 в воде и ТГФ, олиго-ПП-5 в ТГФ, более длинного фолдамера олиго-ПФ-7 в воде, а также нанопружины олиго-ПФ-5 к вибрирующему концу которой химически присоединен короткий олигомер этиленгликоля (этиленгликольный фрагмент,

ЭГФ), в ТГФ. Показано, что в воде олиго-ПФ-5 при растяжении силой, приложенной к ее концу, имеет два стационарных состояния: сжатое и растянутое, которые разделены потенциальным барьером. Установлен диапазон сил ($F \approx 240\text{--}300$ пН при температуре $T = 280$ К), при которых нанопружина под действием теплового шума спонтанно переключается между двумя стационарными состояниями. Определено значение силы ($F_{\text{sym}} \approx 280$ пН), при котором времена жизни олиго-ПФ-5 в сжатом и растянутом состояниях равны ($\tau = 6$ нс), и система таким образом находится в режиме симметричных спонтанных вибраций. Показано, что наложение внешнего осциллирующего поля (реализуемого с помощью переменного электрического поля и добавления к точке приложения силы — то есть, к свободному концу нанопружины — элементарного заряда) приводит к стохастическому резонансу при периоде внешнего поля, равному удвоенному времени нахождения нанопружины в каждом из состояний. Установлено, что при сильном растяжении ($F > 320$ пН) фолдамер теряет спиралеобразную конформацию, что приводит к необратимому вытягиванию цепи и, как следствие, потере бистабильной динамики. Показано, что замена воды на ТГФ в качестве растворителя сдвигает область бистабильности в сторону меньших приложенных сил ($F \approx 240\text{--}300$ пН при $T = 280$ К; симметричные вибрации имеют место при $F_{\text{sym}} \approx 280$ пН) и способствует снижению барьера бистабильности с соответствующим уменьшением времени жизни в стационарном состоянии до $\tau = 2$ нс, тогда как потеря спиральности происходит при $F > 250$ пН. Тем самым смена растворителя сдвигает рабочую область в сторону меньших сил и позволяет «обезопасить» систему от попадания в область потери олиго-ПФ-5 спиралеобразности.

Моделирование олиго-ПП-5 в ТГФ показало, что замена фурана на более гидрофобный пиррол еще больше снижает значение критического порога растяжения и положение области бистабильности ($F \approx 30\text{--}85$ пН). Симметричные спонтанные вибрации имеют место при $F_{\text{sym}} \approx 75$ пН, а среднее время жизни в стационарных состояниях равно $\tau = 14$ нс.

Для изучения роли межвиткового стекинга исследован фолдамер олиго-ПФ-7, виток которого может образовывать стекинговую пару с обоими концами нанопружины. В этом случае в качестве нагрузки используется заданная деформация, то есть расстояние между фиксированными концами нанопружины. Показано, что при расстояниях, больших некоторого критического растяжения, у витка олиго-ПФ-7 имеется два стационарных состояния вблизи соответствующих концов нанопружины, среднее время жизни в этих состояниях при симметричных вибрациях в воде ($\tau = 6,5\text{--}нс$) близко к времени жизни олиго-ПФ-5 в воде. Для этой системы также был исследован стохастический резонанс, при этом единичный заряд помещался на виток (то есть, в середину) нанопружины, максимальный отклик наблюдался при периоде колебаний внешнего поля, равным удвоенному времени жизни в стационарном состоянии.

Показано, что присоединение ЭГФ к концу нанопружины олиго-ПФ-5 не приводит к качественному изменению её бистабильной динамики в ТГФ; в то же время на распределении плотности вероятности при симметричных вибрациях

наблюдается уширение и расщепление максимума, отвечающего сжатому состоянию.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию коллективной бистабильности ПФ-наноупругих в фолдамерных матах, когда нижние концы олиго-ПФ-5 зафиксированы в плоскости, а верхние соединены через ЭГФ со свободным листом графена. Изучены различные конфигурации олиго-ПФ-5 наноупругих: 4 наноупругих в углах квадрата (4-ПФ-5), 6 наноупругих с гексагональной расстановкой (6-ПФ-5), 7 наноупругих с гексагонально плотной упаковкой (7-ПФ-5). Показано, что одиночные олиго-ПФ-5, встроенные в эти конструкции, сохраняют способность к спонтанным вибрациям, но вместе с этим возникают корреляции между движением соседних наноупругих, то есть, частичная синхронизация их движения. Синхронизация возрастает при переходе от квадратной к гексагональной и далее плотной гексагональной расстановке упругих в фолдамерном мате, что выражается в росте коэффициентов корреляции между парами наноупругих. С целью усиления упругого взаимодействия между наноупругими предложена конструкция 7-ПФ-5-*q* с зарядами, размещенными на листе графена в точках крепления к нему ЭГФ. Это способствует ужесточению графенового листа и, как следствие, повышает степень корреляции между наноупругими. Вся конструкция при этом ведет себя как коллективная бистабильная система с временем жизни в ТГФ, равном $\tau = 50$ нс. Показано, что при помещении 7-ПФ-5-*q* в переменное электрическое поле с периодом $T_E = 2\tau = 100$ нс наблюдается стохастический резонанс с практически полной синхронизацией всех наноупругих.

Полученные в работе результаты являются новыми. Их **достоверность подтверждается** использованием современных методов атомистического моделирования, проведением всех компьютерных экспериментов в необходимом количестве независимых повторов, воспроизводимостью наблюдаемых эффектов при замене растворителя и изменении температуры, согласованностью результатов, полученных для одиночных фолдамеров и систем с несколькими фолдамерами.

Полученные результаты полностью отражены в 7 публикациях в российских и международных изданиях (6 – в изданиях, рекомендуемых ВАК), включающих одну коллективную монографию.

Работа выполнена автором самостоятельно на высоком научном и методическом уровне. Полученные автором результаты надежно обоснованы. В диссертации подробно представлено описание исследуемых систем и используемый метод атомистического компьютерного моделирования. Результаты работы, наряду с очевидной научной новизной, имеют и практическую значимость и могут быть использованы для создания бинарных функциональных элементов нанометрового размера на основе ПФ- и ПП-фолдамеров в нано- и микроэлектронике.

К содержанию диссертационной работы имеются **вопросы и замечания**.

1) В разделе 3.4, посвященном изучению фолдамера олиго-ПФ-7, следовало бы отметить, что в этом случае компьютерный эксперимент проводится в другом, термодинамически сопряженном, ансамбле – изометрическом, а не изотензиональном, как во всех остальных рассмотренных случаях, и обсудить принципиальные различия между этими ансамблями.

2) В разделе 3.5 на рисунке 50 в распределение плотности распределения вероятности $p(R_e)$ конца фолдамера олиго-ПФ-5 с присоединенным ЭГФ имеется дополнительный максимум (его можно трактовать как расщепление максимума, отвечающего сжатому состоянию). Чем можно объяснить его появление?

3) При присоединении к фолдамеру олиго-ПФ-5 ЭГФ время жизни в стационарном состоянии в ТГФ увеличивается в 6 раз – с 2 нс до 12,5 нс. Соответственно увеличивается и период колебаний, при котором имеет место резонансный отклик – с 4 нс до 25 нс. Какова причина такого увеличения времени жизни, тем более примечательного ввиду того, что моделирование олиго-ПФ-5 с ЭГФ проводилось при более высокой температуре?

4) Было бы полезным изучить продольные флуктуации конца фолдамерной пружины, к которому приложена сила. Возможно, это проявилось бы и происхождение дополнительного пика вероятности распределения $p(R_e)$ конца фолдамера олиго-ПФ-5 с присоединенным ЭГФ.

5) На стр. 93 автор пишет: «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.». При этом, судя по изображению фолдамерного мата на рисунке 63, пружины 3 и 4 равноудалены от пружины 1. На каком основании пружины 1–4 считаются ближними, а 1–3 – дальними?

Приведенные выше замечания ни в коей мере не снижают высокую положительную оценку диссертационной работы. Доклад Фролкиной М.А. по материалам диссертационной работы был заслушан, обсужден и одобрен на расширенном семинаре лаборатории теории и моделирования полимерных систем (№7) филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС 4 марта 2026 года (протокол №1).

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 № 335 от 21 апреля 2016 года, и является законченной научно-квалификационной работой, в которой установлены свойства динамической бистабильности спиралеобразных ПФ- и ПП-фолдамеров нанометрового размера и проявления этого свойства в вибрационных эффектах, обусловленных индуцированными тепловым шумом переходами, стохастическим резонансом и спонтанной синхронизацией. Автор диссертации

