

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Фролкиной М.А. на тему: «Спиралеобразные олигомеры нанометрового размера как бистабильные динамические системы» посвящена компьютерному дизайну и исследованию свойств пиридин-фурановых (ПФ) и пиридин-пиррольных (ПП) нанопружин. Исследуемые объекты являются так называемыми фолдамерами, то есть структурами со специфической компактной конформацией, которая стабилизирована внутримолекулярными нековалентными взаимодействиями. С помощью методов молекулярно-динамического моделирования в диссертационной работе демонстрируется бистабильность исследуемых фолдамеров, а также динамические режимы, возникающие в них вследствие этого свойства: шум-индуцированные переходы («спонтанные вибрации»), а также стохастический резонанс, наблюдающийся при воздействии слабого осциллирующего внешнего поля. В работе также исследуется коллективное поведение фолдамеров, связанных друг с другом путем прикрепления к листу графена. В этой системе обнаруживается спонтанная синхронизация, проявляющаяся в виде низкочастотных коллективных вибрационных мод.

Актуальность работы связана с тем, что подобные нанопружины, обладающие нелинейными динамическими характеристиками, могут служить основой для создания новых материалов и миниатюрных (наноразмерных) устройств с заданными свойствами, позволяя реализовывать сенсоры, переключатели, возможно — регулируемые

наноконденсаторы и другие устройства в молекулярной электронике, в основе может лежать бистабильное поведение элементарных субъединиц.

Новизна работы определяется тем, что впервые обнаружена, а точнее теоретически предсказана, бистабильность ПФ- и ПП-фолдамеров. Еще до синтеза и экспериментального исследования подобных структур рассчитаны их упруго-нелинейные характеристики и эффекты, связанные с их бистабильностью, которые могут позволить в будущем провести прицельные эксперименты по изучению фолдамеров в качестве новых перспективных материалов. Установлены не только индивидуальные бистабильные свойства фолдамеров, такие как параметры резонансного отклика на воздействие осциллирующего поля в полярном и неполярном растворителях при комнатной температуре, но и коллективные нетривиальные характеристики фолдамеров, объединенных в слой бистабильных пружин, накрытых графеновой пластиной. Подобные конструкции исследованы в литературе впервые.

Диссертационная работа Фролкиной М.А. построена классическим образом, состоит из введения, четырех основных глав, заключения, списка сокращений и обозначений, а также списка литературы. Работа изложена на 131 странице, содержит 136 ссылок на литературные источники, 81 рисунок и 4 таблицы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, кратко названы методы исследования, а также приведены три положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертационной работы содержит обзор литературы и посвящена анализу современного состояния исследований в области фолдамеров, бистабильных молекулярных систем и связанных с ними нелинейных динамических эффектов. Отдельное внимание уделяется модели нелинейного осциллятора Дуффинга, как достаточно простой и изученной

системы с низкой размерностью. Вводятся необходимые для работы термины и теоретические понятия, а также рассматриваются существующие подходы к описанию динамической бистабильности, спонтанных вибраций и стохастического резонанса, и приводятся примеры бистабильных молекулярных структур, таких как олигомерная арка Эйлера, РНК-шпильки и графеновый лист, обладающий двумя устойчивыми положениями в виде выпуклостей вверх и вниз.

Во второй главе диссертационной работы описываются объекты и методы исследования. Во-первых, приводятся процедуры компьютерного дизайна спиралеобразных ПФ- и ПП-фолдамеров, а также более сложных конструкций, таких как маты — структуры, в которых несколько фолдамеров связаны с графеновым листом. Далее представлены использованные в работе методы молекулярно-динамического моделирования. Описаны программные инструменты, параметры моделирования и условия проведения симуляций, включая выбор ансамбля, учет растворителя и подготовку расчетной ячейки. Детально описаны способы воздействия на фолдамеры в симуляциях, в частности моделирование их растяжения, позволяющее переводить систему в область бистабильности, а также методы анализа траекторий, используемые для выявления переходов между состояниями и исследования динамических характеристик.

Третья глава посвящена исследованию бистабильных свойств ПФ- и ПП-фолдамеров. Здесь детально рассматриваются условия возникновения бистабильности в спиралеобразных олигомерных структурах, а также факторы, определяющие ее характеристики. Анализируются роли таких факторов, как молекулярная архитектура, длина и химическая природа фолдамеров, полярность растворителя. Особое внимание уделено межвитковым взаимодействиям, прежде всего π -стекингу, который рассматривается как основной механизм, определяющий формирование бистабильности в данной системе. Демонстрируется, что при комнатной температуре фолдамеры способны демонстрировать шум-индуцированные

переходы между двумя устойчивыми состояниями, что проявляется в виде спонтанных вибраций. Проводится анализ частотных характеристик этих переходов и отклика на внешнее слабое периодическое воздействие. Показано, что осциллирующее слабое внешнее поле способно приводить систему в режим стохастического резонанса.

Наконец, в четвертой главе исследуется поведение конструкций, содержащих несколько связанных фолдамеров. Рассматриваются так называемые фолдамерные маты — ансамбли ПФ-нанопружин, организованных в регулярные структуры и механически связанных посредством листа графена. Рассматриваются подобные системы с различной геометрией и характер взаимодействия между отдельными элементами, возникающий за счет их связи через общую графеновую подложку. Показано, что в подобных ансамблях возникают коллективные динамические режимы, отличающиеся от поведения изолированных ПФ-нанопружин, в частности наблюдается спонтанная синхронизация шум-индуцированных переходов. Анализируются также спектральные характеристики коллективных колебаний и условия, при которых формируются низкочастотные согласованные моды.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Диссертационная работа оформлена аккуратно и научно строго, практически не содержит опечаток или технических огрехов. Изложена ясным и профессиональным научным языком. Прослеживается четкая постановка целей и задач, а также последовательное и логичное изложение хода исследования и полученных результатов. Выводы работы напрямую следуют из представленных результатов, и их обоснованность не вызывает сомнений.

Ниже приведу некоторые замечания, пожелания и вопросы к диссертационной работе, которые не умаляют высокой оценки ее значимости и обоснованности результатов:

1) Важным аспектом работы является описание π - π -стекинг-взаимодействий ароматических групп между витками фолдамеров. Эти взаимодействия имеют квантово-механическую природу, как справедливо отмечает автор диссертации. В качестве аргумента в пользу применимости метода молекулярной динамики для их описания приводится тот факт, что молекулярно-динамические расчеты воспроизводят устойчивую спиралевидную конформацию нанопружин с межвитковым расстоянием 0,35 нм и диаметром 1,30 нм как в полярном, так и в неполярном растворителях в диапазоне температур 280-320 К, что соответствует параметрам, рассчитанным в ранее опубликованной статье [Sahu et al., 2015] квантово-механическими методами. Однако в явном виде не проводится сопоставление оценок энергий взаимодействий, полученных в классическом подходе и с учетом квантовой природы. Насколько обоснованно ожидать, что молекулярно-динамические симуляции способны корректно предсказывать не только равновесные конформации фолдамеров, но и активационные барьеры переходов между различными конформациями?

2) В продолжение предыдущего вопроса хотелось бы понять, насколько зависимы результаты (такие как предсказываемые времена спонтанных переходов) от параметров использованного силового поля? Не было ли попыток использовать альтернативные силовые поля для сравнения?

3) В четвертой главе коллективные эффекты рассматриваются только для ПФ-фолдамеров. С чем связан выбор только этой системы и можно ли ожидать аналогичное поведение для ПП-фолдамеров?

4) При описании сил, растягивающих нанопружины, накрытые матом, необходимо уточнить, что имеется в виду не совокупная сила, а удельная сила на одну пружину. Иначе возникает ощущение, что совокупная сила не зависит от количества пружин в мате.

5) При исследовании разных бистабильных систем для демонстрации стохастического резонанса в работе проверяется, что частота максимума отношения сигнал/шум в спектре мощности вибраций соответствует частоте,

связанной с удвоенным временем жизни системы в стационарном динамическом состоянии при спонтанных вибрациях. Однако отношение сигнал/шум на соответствующих графиках обычно измерено не очень подробно (с достаточно большим интервалом по времени между точками), так что локализация максимума выглядит менее убедительно, чем могла бы.

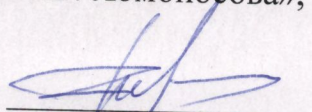
б) В заключении кратко подытожены основные результаты и выводы работы. Однако, по моему мнению, не хватает обсуждения возможных перспектив и ограничения развития тематики диссертационной работы. Какие устройства и материалы можно было бы создавать на основе предсказанных бистабильных свойств фолдамерных матов, и что на данный момент ограничивает их применение? Какие характеристики требуется улучшать, и какие проблемы автор диссертации мог бы предвидеть на пути практического применения исследованных систем?

Перечисленные замечания не затрагивают сути и основных выводов и ни в коей мере не снижают высокую оценку диссертационной работы Фролкиной М.А. Работа выполнена на очень высоком научном и методическом уровне, получены новые, оригинальные и достоверные теоретические результаты. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Суть и основные результаты работы в достаточной степени отражены в публикациях автора по теме диссертации.

Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и «Изменениям, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 г. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой. Полученные автором результаты впервые устанавливают бистабильность спиралеобразных пиридин-фурановых и пиридин-пиррольных фолдамеров и демонстрируют потенциал их применения в микроэлектронике для создания бинарных

функциональных элементов. Автор диссертации Фролкина Мария Алексеевна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

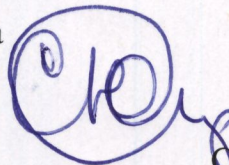
Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук
старший научный сотрудник кафедры биофизики
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», физический факультет


(подпись)

Н.Б. Гудимчук

Подпись Гудимчука Н.Б. удостоверяю

Ученый секретарь Ученого совета
физического факультета
Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова
доктор физико-математических наук,
профессор



С.Ю. Стремоухов

«25» марта 2026 года

И.о. декана физического факультета
Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, профессор



В.В. Белокуров

Адрес: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 2
Тел: +74959393025
Email: gudimchuknb@my.msu.ru