

*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Научный руководитель: **Аветисов Владик Аванесович**  
доктор физико-математических наук  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН  
главный научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Будков Юрий Алексеевич**  
доктор физико-математических наук  
Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»  
ведущий научный сотрудник

**Гудимчук Никита Борисович**  
доктор физико-математических наук  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
старший научный сотрудник

Ведущая организация: Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Защита состоится 15 апреля 2026 года в 11 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.1.243.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук по адресу: г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Автореферат разослан 13 февраля 2026 года.

Автореферат размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 04 февраля 2026 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.243.02  
кандидат физико-математических наук

С.Ю. Сарвадий

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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, контролируемые 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена 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.

**Первая глава** посвящена обзору литературы по направлению, к которому относятся объекты и задачи исследования данной диссертации. В первом разделе приведен краткий обзор олигомерных структур,

называемых фолдамерами. ПФ- и ПП-наноупружин естественным образом относятся к этому семейству структур, поскольку обладают компактной спиралеобразной конформацией, стабилизированной стекингowymi  $\pi$ -взаимодействиями ароматических групп, расположенных на соседних витках спирали. Во втором разделе дано краткое теоретическое описание бистабильной динамики частицы в двухъямном потенциале. Рассмотрены условия возникновения бистабильности, бифуркация типа «надкритическая вилка», гистерезис и многообразие «сборка». В качестве примера приведена арка Эйлера, демонстрирующая бистабильность при силовых нагрузках. В третьем разделе представлены элементы теории индуцированных шумом спонтанных вибраций бистабильных систем и стохастического резонанса. Описание этих явлений представляет теоретическую основу постановки задач диссертации. В четвертом разделе приведены известные из литературы примеры бистабильных молекулярных наноразмерных структур, исследованных АМД-методами или экспериментально: термочувствительный стержнеобразный фолдамер N-изопропилметакриламида, молекулярная машина Риторта и графеновые мембраны.

Во **второй главе** изложены методы атомистического дизайна олигомерных наноупружин и фолдамерных матов, а также параметры АМД-моделирования их динамики в силовом поле OPLS-AA. В первом разделе описано построение с помощью редактора молекулярных структур Avogadro атомистических моделей олигомерных ПФ- и ПП-наноупружин и фолдамерных матов, состоящих из слоя ПФ-наноупружин, связанных с графеновым листом олигомерными этиленгликолевыми фрагментами (ЭГФ). Во втором разделе изложены методы исследования динамики олигомерных наноупружин и фолдамерных матов с использованием АМД-моделирования. Все расчеты выполнены в пакете молекулярной динамики GROMACS. Описаны параметризация молекулярных моделей в классическом силовом поле OPLS-AA, протокол подготовки расчетной ячейки, а также процедуры термализации системы и растворителя. Представлены общие для всех разделов элементы методики проведения АМД-экспериментов, включая моделирование растяжения наноупружин и действие внешних полей с использованием стандартных алгоритмов GROMACS.

**Третья глава** представляет собой ключевую часть с подробным описанием АМД-результатов по одиночным нанопружинам. Сополимеры пиридин-фурана и пиридин-пиррола, известные как проводящие полимеры, в цис-ориентации образуют компактные спиралеобразные фолдамеры, устойчивые за счет межвиткового  $\pi$ - $\pi$  стекинга ароматических групп с характерным стекинговым расстоянием  $d_{st} \approx 0,35$  нм. АМД-моделирование подтвердило стабильность спиральной формы одновитковых ПФ- и ПП-нанопружин длиной 5–7 мономерных звеньев в температурном диапазоне 280–320 К как в полярном, так и неполярном растворителях.

В первом разделе показаны результаты исследования стационарных состояний и вибрационной динамики одновитковой ПФ-нанопружинки длиной 5 звеньев (олиго-ПФ-5) при растяжении силой  $F$  в воде ( $T = 280$  К). Схема АМД-эксперимента представлена на рисунке 1а.

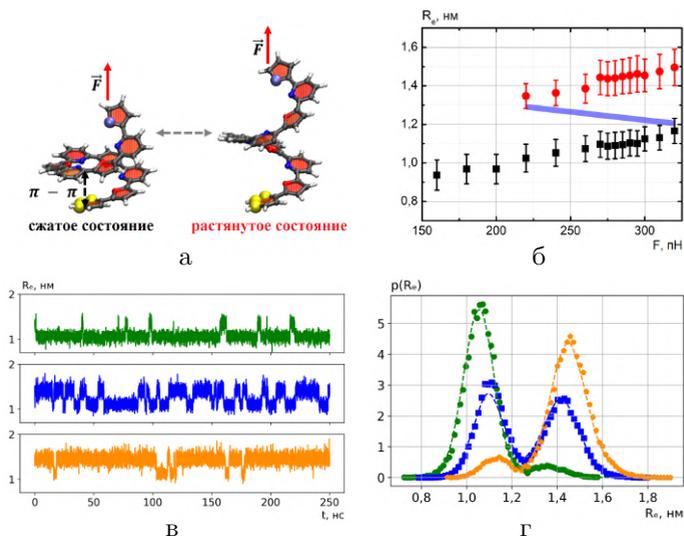


Рисунок 1 — Спонтанные вибрации олиго-ПФ-5 при силах  $F$  в диапазоне 240–300 пН: а — сжатое (слева) и растянутое (справа) состояния (желтые сферы — фиксированные атомы, синяя — точка приложения силы  $F$ ); б — диаграмма стационарных состояний; в — траектории  $R_e(t)$  спонтанных вибраций нанопружинки между сжатым и растянутым состояниями; г — распределения плотности вероятности  $p(R_e)$  (зеленый цвет —  $F = 240$  пН, синий —  $F = 280$  пН, желтый —  $F = 300$  пН. Пунктирной линией (здесь и далее) показана аппроксимация методом ядерной оценки плотности)

АМД-моделирование показало, что олиго-ПФ-5 при растяжении в воде имеет два стационарных состояния: сжатое (расстояние между концами  $R_e(t) \approx 1,10$  нм) и растянутое ( $R_e(t) \approx 1,45$  нм), разделенные потенциальным барьером порядка  $U_0 \approx 10k_B T$ . Эти состояния различаются на характерную длину стекинга  $d_{st} \approx 0,35$  нм (см. рисунок 1б). При растяжении выше критической силы  $F_c \approx 240$  пН нанопружина спонтанно переключается между этими состояниями под действием теплового шума. В диапазоне сил  $F \approx 240\text{--}300$  пН наблюдается бистабильная динамика: траектории  $R_e(t)$  демонстрируют скачкообразные переходы (см. рисунок 1в), разделенные случайными временными интервалами. Спонтанные вибрации, при которых времена жизни олиго-ПФ-5 в сжатом и растянутом состояниях остаются случайными величинами, а их средние значения сравниваются, наблюдаются при  $F_{sym} \approx 280$  пН. В режиме симметричных спонтанных вибраций среднее время жизни олиго-ПФ-5 в каждом из стационарных состояний составляет  $\tau \approx 6,0$  нс. Распределения плотности вероятности  $p(R_e)$  наблюдения состояний  $R_e$  на траектории  $R_e(t)$  (см. рисунок 1г) и диаграмма стационарных состояний (см. рисунок 1б) позволяют заключить, что ПФ-нанопружины в воде демонстрируют поведение, характерное для бистабильных систем, и в этом смысле являются нанометровыми аналогами классических осцилляторов Дуффинга.

АМД-эксперименты по бистабильности олиго-ПФ-5 дополнены исследованием стохастического резонанса. С этой целью в точке приложения растягивающей силы  $F$  был размещен дополнительный элементарный заряд с компенсирующим его ионом натрия в воде, а вся система помещена во внешнее осциллирующее электрическое поле, направленное вдоль силы  $F$ ,

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi t/T_E), \quad (1)$$

где  $E_0$  — амплитуда напряженности поля, а  $T_E$  — период. Полученные результаты подтвердили наличие стохастического резонанса: максимальный пик в спектре мощности наблюдается при периоде внешнего поля  $T_E \approx 2\tau \approx 12,0$  нс и амплитуде  $E_0 = 0,200$  В · нм<sup>-1</sup>, что согласуется с основными положениями теории стохастического резонанса. Типичная траектория вибраций нанопружины в режиме стохастического

резонанса, соответствующий ей спектр мощности вибраций и зависимость амплитуды резонансного пика от периода  $T_E$  представлены на рисунке 2.

Дополнительно было проведено исследование динамики олиго-ПФ-5 в воде при сильных растяжениях. Показано, что при растяжении силой  $F > 320$  пН фолдамер теряет спиралеобразную конформацию вследствие перехода гетероциклов из цис- в транс-ориентацию, что приводит к необратимому вытягиванию цепи (см. рисунок 3а). Потеря спиралеобразной конформации ограничивает применение режима бистабильной динамики ПФ-нанопружины, который, как следует из фазовой диаграммы на рисунке 3б, возникает в области достаточно близкой к границе потери фолдамером спиральности. Это ограничение, как показано в следующем разделе этой главы, может быть снято заменой полярного растворителя на неполярный — тетрагидрофуран (ТГФ).

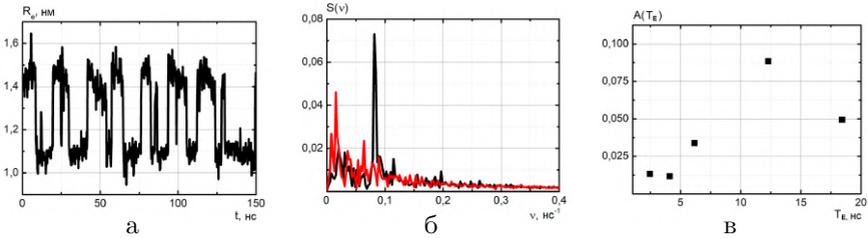


Рисунок 2 — Стохастический резонанс олиго-ПФ-5 при  $F_{sym} \approx 280$  пН,  $T_E \approx 12,0$  нс и  $E_0 = 0,200$  В · нм<sup>-1</sup>: а — типичная траектория вибраций  $R_e(t)$ ; б — спектры мощности  $S(\nu)$  в режиме спонтанных вибраций (красная кривая) и стохастического резонанса (черная кривая); в — зависимость амплитуды резонансного пика  $A(T_E)$  от периода  $T_E$  при  $E_0 = 0,200$  В · нм<sup>-1</sup>

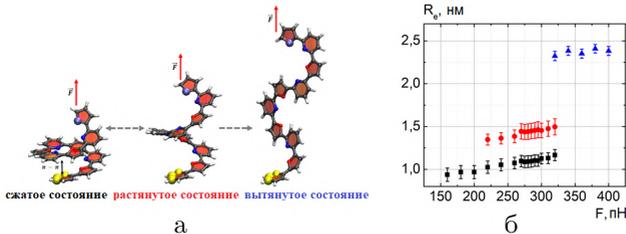


Рисунок 3 — Переход олиго-ПФ-5 в транс-конформацию при  $F > 320$  пН: а — конформационные состояния фолдамера при его растяжении; б — диаграмма стационарных состояний при растяжении (черные символы — сжатое состояние, красные — растянутое, синие — вытянутое)

Во втором разделе описаны результаты АМД-исследования ПФ-нанопружины в ТГФ по той же схеме, что и в воде. Показано (см. рисунок 4а), что в ТГФ бистабильность сохраняется при том же расстоянии между состояниями ( $d_{st} \approx 0,35$  нм), однако область смещается к меньшим силам ( $F = 75\text{--}175$  пН). Потеря спиральности происходит при  $F \approx 250$  пН, поэтому ТГФ предпочтительнее для стабильной работы нанопружины. Олиго-ПФ-5 в ТГФ также демонстрирует спонтанные вибрации, индуцированные тепловым шумом при комнатной температуре. Симметричные вибрации наблюдаются при  $F_{sym} = 150$  пН (см. рисунок 4б). По сравнению с водой, в ТГФ снижается барьер бистабильности: среднее время жизни в состоянии сокращается до  $\tau = 2,0$  нс.

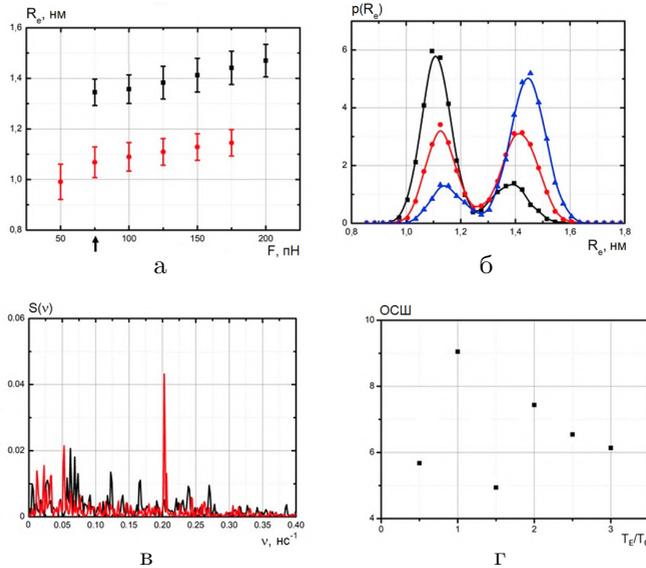


Рисунок 4 — Бистабильность олиго-ПФ-5 в ТГФ: а — диаграмма стационарных состояний нанопружины (красные точки — сжатое состояние, черные — растянутое,  $F_c = 75$  пН); б — распределения плотности вероятности  $p(R_e)$  (черный цвет —  $F = 125$  пН, красный —  $F = 150$  пН, синий —  $F = 175$  пН); в — спектры мощности  $S(\nu)$  в режиме спонтанных вибраций (черная кривая) и стохастического резонанса (красная кривая) при  $F_{sym} = 15$  пН,  $T_E = 4,9$  нс и  $E_0 = 0,175 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ ; г — зависимость отношения сигнал/шум (ОСШ) от  $T_E/T_0$  (где  $T_0 = 2\tau$ ) при  $E_0 = 0,175 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$

В исследованиях стохастического резонанса ПФ-нанопружины в ТГФ противоион был размещен на противоположном конце нанопружины, чтобы избежать образования диполя с зарядом, помещенным в точку приложения растягивающей силы. Такая конфигурация зарядов сдвинула симметричные спонтанные вибрации в область меньших сил:  $F_{sym} = 15$  пН. На рисунке 4в представлен резонансный пик в спектре мощности вибраций олиго-ПФ-5 в режиме стохастического резонанса при внешнем осциллирующем поле с амплитудой  $E_0 = 0,175$  В · нм<sup>-1</sup> и периодом  $T_E = 4,9$  нс. Скрининг по периоду поля ( $T_E = 2,0$ – $12,0$  нс) выявил максимум ОСШ при  $T_E \approx 2\tau$  (см. рисунок 4г). 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 ПФ-фолдамера могут существенно менять условия проявления бистабильности.

В третьем разделе изложены результаты АМД-моделирования пятизвенной ПП-нанопружины (олиго-ПП-5) в ТГФ, которая была выбрана из-за схожего с ПФ-нанопружинами межвиткового расстояния. Интерес представляет влияние замены фурана на более гидрофобный пиррол. Моделирование олиго-ПП-5 в ТГФ выполнено аналогично олиго-ПФ-5 в ТГФ (см. рисунок 5а), но с размещением противоиона на расстоянии 2,2 нм вдоль оси растяжения. Диаграмма стационарных состояний олиго-ПП-5 в ТГФ (см. рисунок 5б) показывает низкий критический порог растяжения:  $F_c \approx 30$  пН — значительно ниже, чем для олиго-ПФ-5 в воде (220 пН) и в ТГФ (75 пН). Область бистабильности занимает интервал 30–85 пН, при этом растянутое состояние устойчиво и при больших силах. Симметричные спонтанные вибрации наблюдаются при  $F_{sym} = 75$  пН, среднее время жизни в состояниях при этом составляет  $\tau = 14,0$  нс (см. рисунки 5в,г).

АМД-моделирование 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 сдвигает область симметричной бистабильности до  $F_{sym} = 3,5$  пН (против 75 пН в случае отсутствия дополнительного заряда на олиго-ПП-5), при этом среднее время жизни

$\tau = 14,0$  нс существенно не меняется. Резонансный пик в спектре мощности вибраций олиго-ПП-5 при действии внешнего переменного поля амплитуды  $E_0 = 0,120 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$  и периода  $T_E = 28,0$  нс показан на рисунке 6а. Сканирование ОСШ по периоду  $T_E = 8,0\text{--}25,0$  нс (см. рисунок 6б) показывает максимум на периодах, близких к удвоенному времени жизни, как это и ожидается для стохастического резонанса. Сопоставление этих результатов с данными по олиго-ПФ-5 подтверждает, что замена фурана на пиррол сохраняет бистабильную динамику и масштабы основных пространственно-временных характеристик нанопружины, однако существенно сдвигает область бистабильности в сторону меньших растягивающих сил.

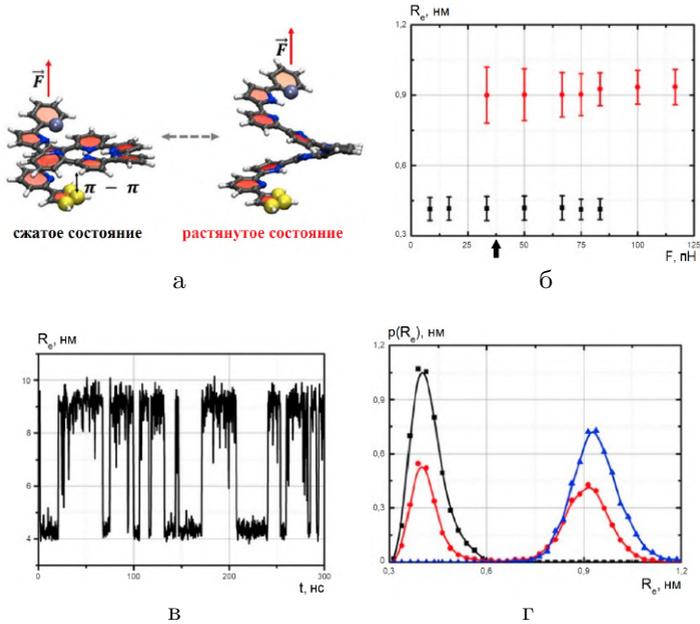


Рисунок 5 — Бистабильность олиго-ПП-5 в ТГФ: а — сжатое и растянутое состояния; б — диаграмма стационарных состояний (черные точки — сжатое состояние, красные — растянутое,  $F_c \approx 30$  пН); в — симметричные спонтанные вибрации при  $F \approx 75$  пН; г — распределения плотности вероятности  $p(R_e)$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

В четвертом разделе показана роль межвиткового стекинга в формировании бистабильности ПФ-фолдамеров. В этих АМД-экспериментах использовалась ПФ-нанопружина в воде, для которой конкурирующими (при ее растяжении) являются стекинговые взаимодействия витка с каждым из ее концов. В качестве модели выбран ПФ-фолдамер длиной 7 зеньев (олиго-ПФ-7), виток которого мог образовывать стекинговую пару как с одним («левым»), так и с другим («правым») концами нанопружины (см. рисунок 7а). Поскольку бистабильная динамика витка возникает при межвитковых расстояниях, близких к радиусу обрезания стекингового взаимодействия  $2d_{st} \approx 0,70$  нм, наиболее интересным представляется диапазон расстояний между концами нанопружины  $\tilde{R}_e > 3d_{st}$ , в котором имеет место конкуренция между притяжением витка к левому и правому концам. Для описания динамики олиго-ПФ-7 используется расстояние  $L(t)$  между атомной группой на витке нанопружины и левым (для определенности) концом нанопружины. В равновесном состоянии расстояние  $\tilde{R}_e$  составляет величину  $2d_{st} \approx 0,70$  нм. 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 при  $T = 280$  К 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 показана на рисунке 7б, откуда видно, что оба стационарных состояния

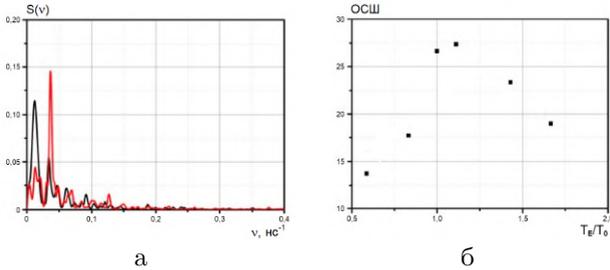


Рисунок 6 — Стохастический резонанс олиго-ППИ-5 при  $F_{sym} = 3,5$  пН,  $T_E = 28,0$  нс,  $E_0 = 0,120$  В · нм<sup>-1</sup>: а — спектры мощности  $S(\nu)$  в режиме спонтанных вибраций (черная кривая) и стохастического резонанса (красная кривая); б — зависимость ОСШ от  $T_E/T_0$  при  $E_0 = 0,120$  В · нм<sup>-1</sup>

витка вырождены до растяжения концов нанопружины на критическое расстояние  $\approx 1,00$  нм, что составляет  $\approx 3d_{st}$ . При бóльших растяжениях у витка имеется два стационарных состояния — вблизи левого и правого концов нанопружины, между которыми он может спонтанно вибрировать. На рисунках 7в,г показаны типичные динамические траектории  $L(t, \tilde{R}_e)$  и функции распределения плотности вероятности  $p(L)$  наблюдать виток в состоянии  $L$  при его спонтанных вибрациях в диапазоне расстояний от 0,74 нм до 1,62 нм. Среднее время жизни в левом и правом состояниях при симметричных вибрациях витка ( $\tilde{R}_e = 1,03$  нм) равно  $\tau \approx 6,5$  нс, что близко к времени жизни  $\tau \approx 6,0$  нс олиго-ПФ-5 в воде.

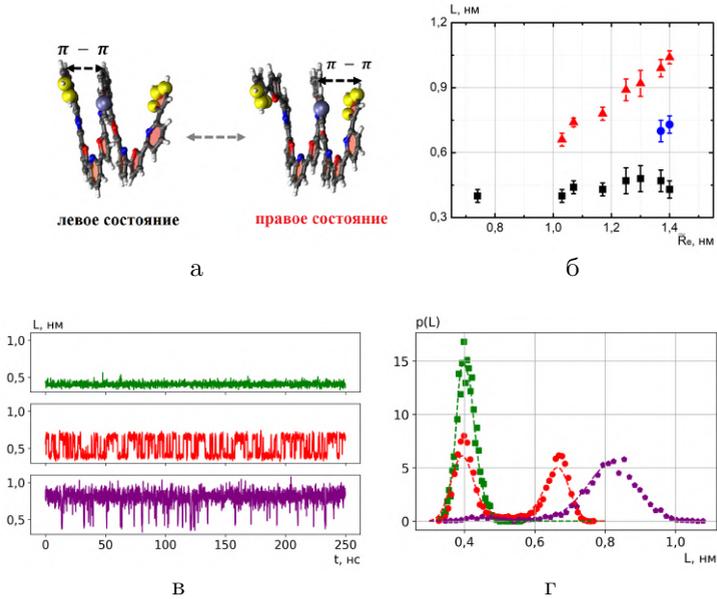


Рисунок 7 — Бистабильность олиго-ПФ-7 в воде ( $T = 280$  К): а — левое и правое состояния витка с зафиксированным расстоянием  $\tilde{R}_e$  (желтые сферы — места фиксации); б — диаграмма стационарных состояний витка при увеличении  $\tilde{R}_e$  (черные символы — левое состояние, красные — правое, синие — срединное, критическое растяжение  $\tilde{R}_e \approx 1,00$  нм); в — траектории  $L(t)$  спонтанных вибраций витка при  $\tilde{R}_e$  в диапазоне 0,74–1,62 нм; г — распределение плотности вероятности  $p(L)$  (зеленый цвет —  $\tilde{R}_e = 0,74$  нм, красный —  $\tilde{R}_e = 1,03$  нм, фиолетовый —  $\tilde{R}_e = 1,62$  нм)

Для исследования стохастического резонанса олиго-ПФ-7 единичный заряд помещается на виток нанопружины, а компенсирующий заряд свободно диффундирует в воде. Типичная траектория вибраций витка при стохастическом резонансе представлена на рисунке 8а, а соответствующий ей спектр мощности показан на рисунке 8б. Максимальный резонансный отклик отвечает условию  $T_E \approx 2\tau$  (см. рисунок 8в). Таким образом, АМД-эксперименты с вибрациями одиночного витка олиго-ПФ-7 при растяжении ее концов в воде подтверждают предположение о том, что межвитковые стеклинговые взаимодействия спиралеобразных ПФ- и ПП-фолдамеров играют определяющую роль в их бистабильности.

В пятом разделе 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 9а). Исследование вибрационной динамики нанопружины с ЭГФ представляет интерес в связи с использованием таких олигомерных фрагментов при конструировании фолдамерных матов. Кроме того, вопрос о влиянии олигомерных тяжей на бистабильность спиралеобразных фолдамеров важен и в контексте экспериментального исследования их динамики при растяжениях (с помощью атомно-силового микроскопа или лазерного пинцета). Типичная траектория симметричных спонтанных вибраций олиго-ПФ-5 с ЭГФ в ТГФ (при  $T = 320$  К) представлена на рисунке 9б,

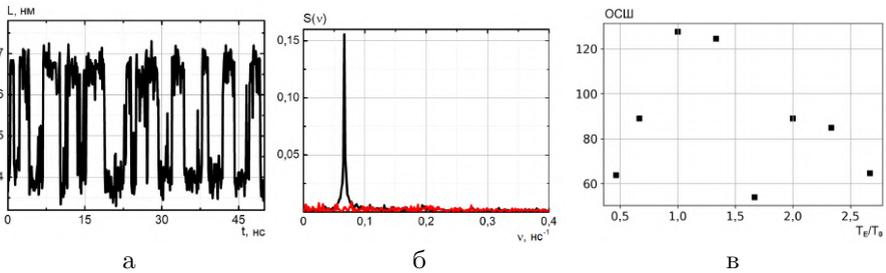


Рисунок 8 — Стохастический резонанс олиго-ПФ-7 при  $\tilde{R}_e = 1,03$  нм,  $T_E = 13,0$  нс и  $E_0 = 0,200$  В · нм<sup>-1</sup>: а — типичная траектория вибраций  $L(t)$ ; б — спектры мощности  $S(\nu)$  в режиме спонтанных вибраций (красная кривая) и стохастического резонанса (черная кривая); в — зависимость ОСШ от  $T_E/T_0$  при  $E = 0,200$  В · нм<sup>-1</sup>

и гистограмма посещения стационарных состояний нанопружины показана на рисунке 9в. Вибрационная динамика олиго-ПФ-5 сохраняется, симметричные спонтанные вибрации наблюдаются при растягивающей силе  $F_{sym} = 110$  пН, а среднее время жизни в стационарном состоянии составляет  $\tau \approx 12,5$  нс.

В экспериментах со стохастическим резонансом элементарный заряд помещается в данном случае на конец ЭГФ, а компенсирующий противоион фиксируется в ячейке моделирования на расстояние 5,0 нм от нанопружины, что минимизирует влияние диполя заряд-противоион на динамику фолдамера. Характерный для стохастического резонанса пик в спектре мощности наблюдается на частоте  $(2\tau)^{-1}$  (см. рисунок 9г). Зависимость ОСШ от периода внешнего осциллирующего поля, деленного на  $2\tau$ , демонстрирует рисунок 9д, показывающий, что максимум наблюдается именно при условии  $T_E \approx 2\tau$ . 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.

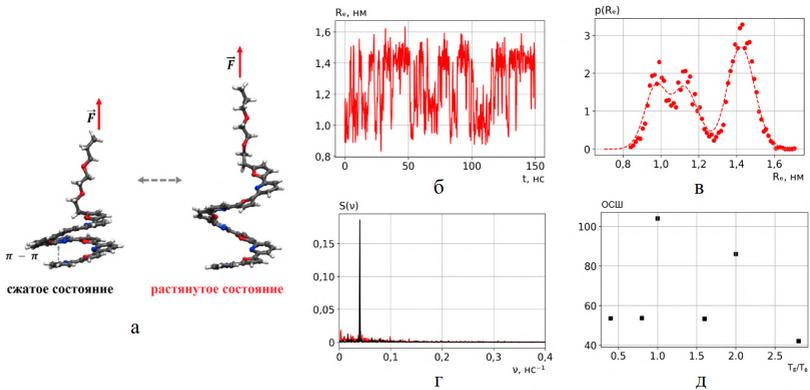


Рисунок 9 — Бистабильность олиго-ПФ-5 с ЭГФ при  $F_{sym} = 110$  пН: а — сжатое и растянутое состояния; б — симметричные спонтанные вибрации; в — распределение плотности вероятности  $p(R_e)$ ; г — спектры мощности  $S(\nu)$  в режиме спонтанных вибраций (красная кривая) и стохастического резонанса (черная кривая) при  $T_E = 25,0$  нс,  $E_0 = 0,150$  В · нм<sup>-1</sup>; д — зависимость ОСШ от отношения  $T_E/T_0$  при  $E_0 = 0,150$  В · нм<sup>-1</sup>

**Четвертая глава** посвящена исследованию коллективной бистабильности ПФ-наноупружин в фолдамерных матах мезоскопического масштаба, представляющих собой слой олиго-ПФ-5, нижние концы которых зафиксированы в плоскости  $\{x,y\}$ , а верхние соединены через ЭГФ с графеновым листом, способным перемещаться вдоль оси  $z$  под действием внешней силы  $F$  или в ответ на вибрации наноупружин. Дизайн атомистических моделей таких олигомерных конструкций и АМД-эксперименты с ними в данной диссертационной работе были мотивированы идеей создания бистабильных устройств, функциональность которых обусловлена коллективной динамикой ПФ-или ПП-наноупружин, основанной на эффектах спонтанной синхронизации связанных бистабильных систем. В преамбуле главы дано краткое введение в теорию спонтанной синхронизации бистабильных систем и описан известный из литературы пример частичной синхронизации двух олиго-ПФ-5 наноупружин, соединенных олигомерной балкой.

В первом разделе представлено АМД-исследование спонтанной синхронизации спонтанных вибраций четырех олиго-ПФ-5 (4-ПФ-5), связанных накрывающим их квадратным листом графена через ЭГФ (см. рисунок 10а,б). В результате АМД-моделирования 4-ПФ-5 мата в воде (при  $T = 280$  К) установлено, что способность олиго-ПФ-5, встроенных в конструкцию, к спонтанным вибрациям сохраняется, но область бистабильности смещается в сторону больших растяжений. Симметричные спонтанные вибрации наблюдаются при  $F_{sym} \approx 310$  пН (против 280 пН для одиночной олиго-ПФ-5). Размах вибраций остается близким к  $d_{st} \approx 0,35$  нм, но среднее время жизни в состоянии достигает  $\tau \approx 100$  нс. Вместе с этим увеличивается вероятность необратимого перехода наноупружин в вытянутую цепь на траекториях до 1 мкс.

Поскольку для одиночных олиго-ПФ-5 переход от воды к ТГФ смещает область бистабильности в сторону меньших растягивающих сил, то АМД-моделирование с 4-ПФ-5 продолжено в ТГФ. При  $T = 280$  К спонтанные вибрации наблюдаются при  $F_{sym} = 90$  пН и возрастает частота переходов, однако для еще большего сокращения времени жизни и увеличения числа переходов на микросекундной траектории АМД-эксперименты проведены при  $T = 320$  К, при этом область бистабильности смещается к  $F_{sym} = 103$  пН (см. рисунок 10в,г). Матрица

парных корреляций спонтанных вибраций нанопружин, встроенных в конструкцию (см. рисунок 10д), показывает частичную синхронизацию ближних пар нанопружин (1–4) и (2–3) с коэффициентом корреляции  $\chi \approx 0,4$ ; при этом между дальними парами (1–3) и (2–4) корреляции практически отсутствуют.

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

$$Gr(t) = M^{-1} \sum_{i=1}^M z_i, \quad (2)$$

которую удобно представить относительными смещениями

$$D(t) = Gr(t) - \langle Gr(t) \rangle_t. \quad (3)$$

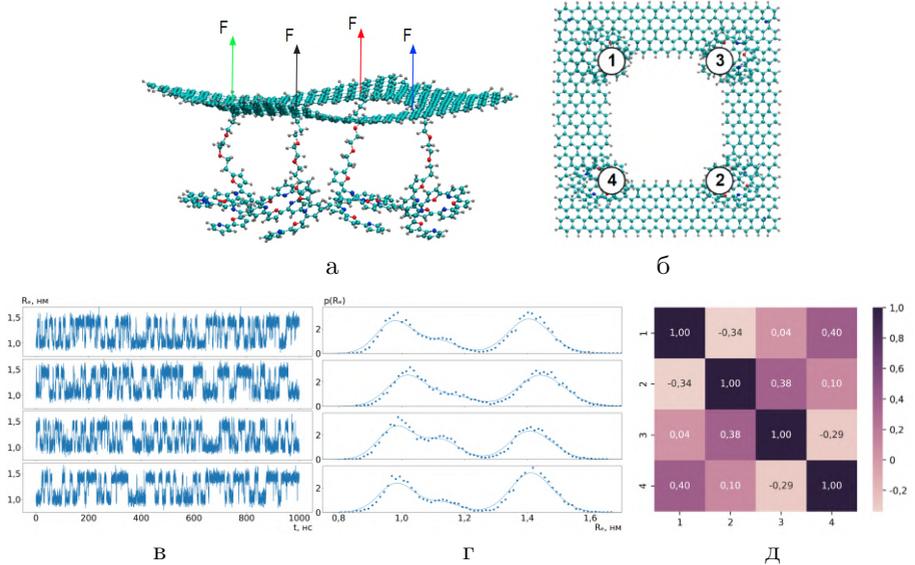


Рисунок 10 — Конструкция 4-ПФ-5. Стрелками показаны направления и точки приложения растягивающих сил  $F$ : а — вид сбоку; б — вид сверху (цифры — нумерация олиго-ПФ-5 в фолдамерном мате) в — траектории  $R_e(t)$  спонтанно вибрирующих нанопружин в 4-ПФ-5 в ТГФ при  $T = 320$  К и  $F_{sym} = 103$  пН; г — распределения плотности вероятности  $p(R_e)$ ; д — матрица коэффициентов парных корреляций траекторий  $R_e(t)$

Фазовый портрет флуктуаций  $D(t)$  на рисунке 11б показывает, что динамика графенового листа не имеет двух разделенных фазовых областей, характерных для бистабильной динамики одиночной олиго-ПФ-5 с ЭГФ (см. рисунок 11в), однако флуктуации листа  $D(t)$  имеют два временных масштаба, отвечающие быстрым флуктуациям и медленным квазипериодическим смещениям графенового листа, причем характерный временной масштаб последних совпадает с характерным временным масштабом периода спонтанных вибраций олиго-ПФ-5 в фолдамерном мате (см. рисунок 11а). Это наблюдение подтверждает предположение о частичной синхронизации ПФ-нанопружин. Использование графенового листа без выреза, как показали дополнительные АМД-эксперименты, существенно ничего не меняют. Таким образом, АМД-моделирование показало, что в 4-ПФ-5 конструкции олиго-ПФ-5 могут образовывать синхронизированные пары соседних нанопружин, однако более дальние корреляции не достигаются.

Второй раздел посвящен локальной синхронизации в фолдамерных матах с шестью олиго-ПФ-5 (6-ПФ-5) и гексагональной расстановкой (см. рисунок 12). 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 конструкции 4-ПФ-5 ( $F_{sym} \approx 103$  пН). Сравнение матрицы парных корреляций конструкций 6-ПФ-5 (см. рисунок 12в) и 4-ПФ-5 показывает, 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,

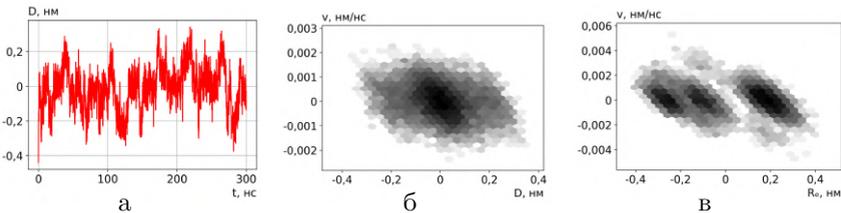


Рисунок 11 — Динамика смещений листа графена  $D(t)$  в 4-ПФ-5 в ТГФ при  $T = 320$  К: а — флуктуации  $D(t)$  при  $F = 103$  пН; б — фазовый портрет флуктуации  $D(t)$  при тех же условиях; в — фазовый портрет бистабильной динамики одиночной нанопружин с ЭГФ при  $F = 110$  пН

что при гексагональной расстановке заметную корреляцию демонстрируют не только пары, но и тройки связанных нанопружин, однако глобальной синхронизации в фолдамерном мате не возникает.

Фазовый портрет динамики среднего положения листа графена  $D(t)$  в 6-ПФ-5 мате в координатах  $\{D, v = dD/dt\}$  (см. рисунок 12г) не демонстрирует распад на две области притяжения, характерных для глобальной синхронизации нанопружин. Вместе с тем, спектр мощности флуктуаций (см. рисунок 12д) обогащен низкими частотами, что указывает на заметный вклад больших отклонений, существенно больший, чем у 4-ПФ-5 конструкции (см. рисунок 12е). Данные результаты указывают на то, что подобные конструкции могут выполнять функцию спектральных преобразователей высокочастотных спонтанных вибраций нанопружин в низкочастотные вибрации листа графена. Эффективность такого преобразования зависит от синхронизации нанопружин, и в этом отношении фолдамерные маты с глобальной синхронизацией представляют большой интерес.

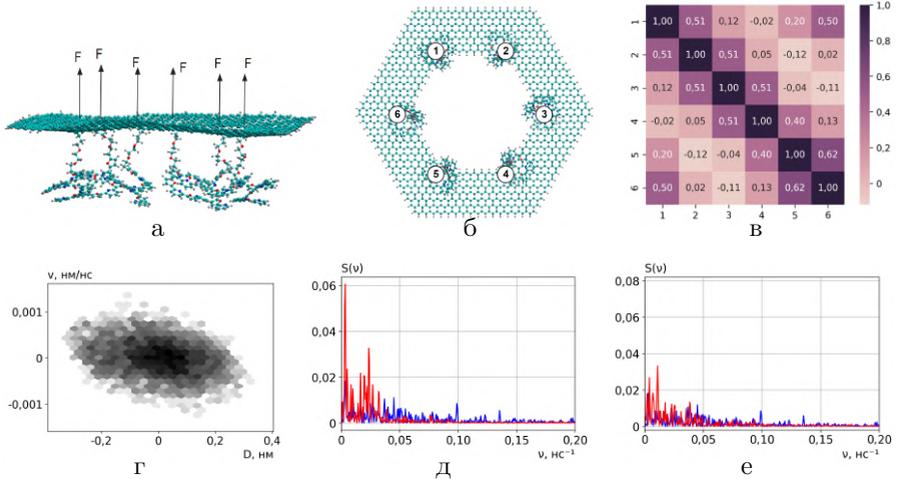


Рисунок 12 — Конструкция 6-ПФ-5: а — вид сбоку; б — вид сверху; в — матрица коэффициентов парных корреляций траекторий  $R_e(t)$  в режиме спонтанных вибраций при  $T = 320$  К и  $F_{sym} = 103$  пН; г — фазовый портрет флуктуаций  $D(t)$  при тех же условиях; д — спектры мощности  $S(\nu)$  флуктуаций  $D(t)$  в 6-ПФ-5 (красный) и спонтанных вибраций одиночной олиго-ПФ-5 с ЭГФ (синий); е — спектры мощности  $S(\nu)$  флуктуаций  $D(t)$  в 4-ПФ-5 (красный) и спонтанных вибраций олиго-ПФ-5 с ЭГФ (синий)

В третьем разделе описан пример конструкции такого фолдамерного мата (7-ПФ-5), полученной встраиванием дополнительной седьмой олиго-ПФ-5 в центр конструкции 6-ПФ-5 (см. рисунок 13). 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 олиго-ПФ-5.

АМД-эксперименты показывают, что каждая нанопружина сохраняет бистабильность и спонтанные вибрации при  $F_{sym} \approx 103$  пН (см. рисунок 13в). Распределения имеют характерный для бистабильности бимодальный вид (см. рисунок 13г) с расстоянием между пиками  $d_{st} \approx 0,35$  нм, что позволяет отнести области притяжения к сжатому и растянутому состояниям нанопружин. Временной масштаб вибраций остается неизменным по сравнению с 6-ПФ-5. Однако их корреляция растет: средний коэффициент ближней корреляции увеличивается до  $\chi \approx 0,61$ , а дальней — до  $\chi \approx 0,22$  (см. рисунок 13д).

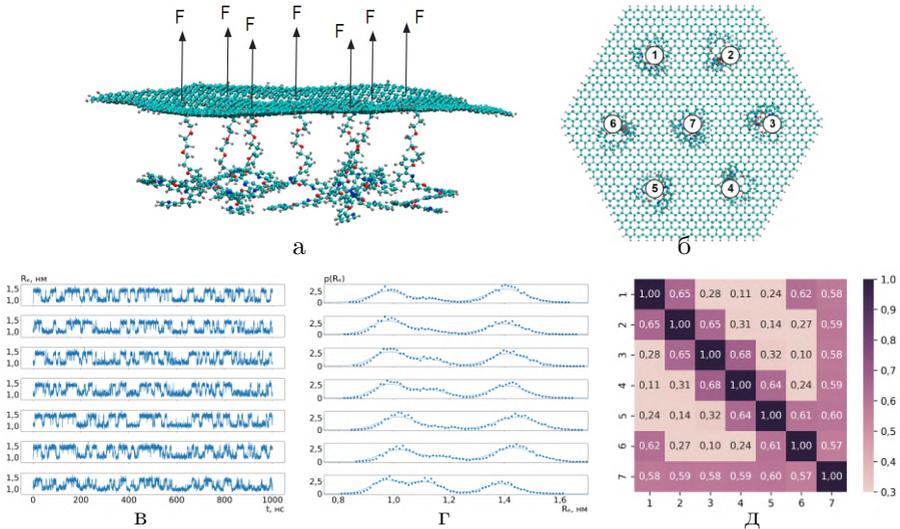


Рисунок 13 — Фолдамерный мат 7-ПФ-5: а — вид сбоку; б — вид сверху; в — траектории  $R_e(t)$  спонтанно вибрирующих нанопружин в 7-ПФ-5 в ТГФ при  $T = 320$  К и  $F_{sym} = 103$  пН; г — распределения плотности вероятности  $p(R_e)$ ; д — матрица коэффициентов парных корреляций траекторий  $R_e(t)$

Предполагая, что кулоновское отталкивание зарядов, нанесенных в местах связывания ЭГФ с графеном, может привести к ужесточению листа графена и усилению упругого взаимодействия между нанопружинами, исследована конструкция 7-ПФ-5 с зарядами (7-ПФ-5-*q*). Компенсирующие заряды в этом случае фиксируются в ячейке моделирования на расстоянии 4 нм над листом графена. Ужесточение графенового листа повышает среднюю ближнюю корреляцию до  $\chi \approx 0,74$ , а дальнюю — до  $\chi \approx 0,46$  (см. рисунок 14в). Флуктуации  $D(t)$  (см. рисунок 14а) и фазовый портрет (см. рисунок 14б) показывают, что вся конструкция ведет себя как коллективная бистабильная система с временем жизни в состоянии  $\tau = 50$  нс. На рисунке 15а представлены усредненные по 20 реализациям траекторий спектры мощности спонтанных вибраций 7-ПФ-5-*q* и одиночной олиго-ПФ-5 с ЭГФ. Смещение спектра мощности спонтанных вибраций конструкции относительно спектра мощности спонтанных вибраций нанопружины указывает на значительное обогащение  $D(t)$  низкочастотными флуктуациями еще более значимыми, чем в конструкциях 4-ПФ-5 и 6-ПФ-5.

В дополнение к исследованиям динамики конструкции 7-ПФ-5-*q* в режиме спонтанных вибраций нанопружин был реализован режим стохастического резонанса: при помещении 7-ПФ-5-*q* фолдамерного мата в слабое переменное электрическое поле с периодом  $T_E = 100$  нс (соответствует  $2\tau$ ) наблюдается резонансный отклик (см. рисунок 15б). Средний коэффициент корреляции вырастает до  $\chi \approx 0,78$ , указывая на практически полную синхронизацию всех нанопружин (см. рисунок 14е). Таким образом, плотная гексагональная упаковка и ужесточенный графеновый лист позволяют реализовать глобальную синхронизацию и бистабильную динамику фолдамерных матов, масштабы которых значительно больше размеров встроенных в них нанопружин.

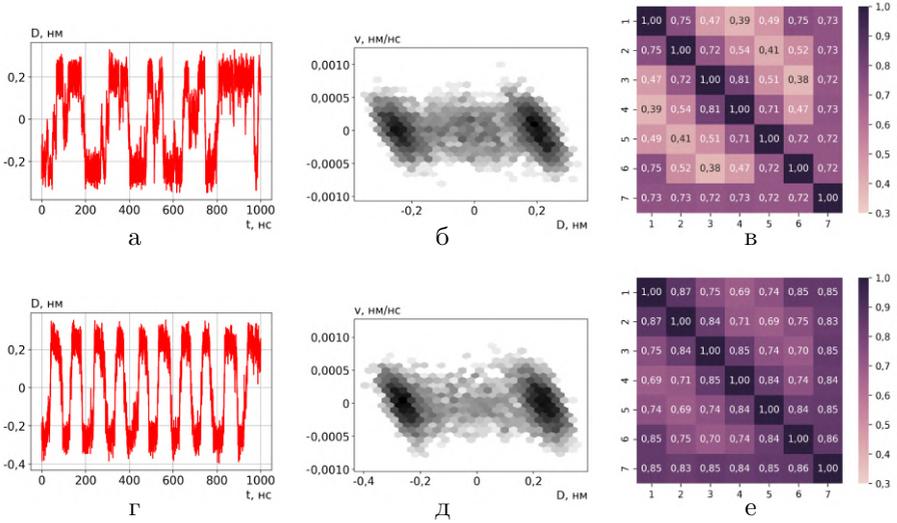


Рисунок 14 — Динамика конструкции 7-ПФ-5- $q$  при  $T = 320$  К,  $F = 103$  пН: а — спонтанные вибрации листа графена; б — фазовый портрет динамики листа графена при спонтанных вибрациях; в — матрица коэффициентов парных корреляций траекторий спонтанных вибраций нанопружин; г — вибрации графенового листа в режиме стохастического резонанса при  $E_0 = 0,15 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ ,  $T_E = 100$  нс; д — фазовый портрет динамики листа графена при стохастическом резонансе; е — матрица коэффициентов парных корреляций траекторий вибраций нанопружин при стохастическом резонансе

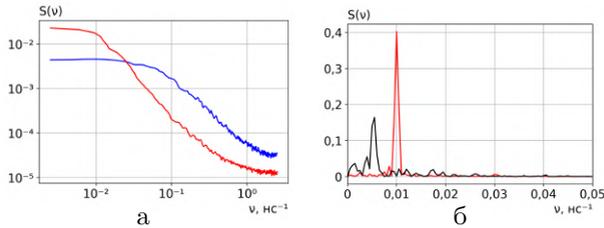


Рисунок 15 — Спектры мощности  $S(\nu)$  в 7-ПФ-5- $q$ : а — усредненные (по 20 реализациям траекторий) спектры мощности спонтанных вибраций одиночной олиго-ПФ-5 с ЭГФ (синяя кривая) и 7-ПФ-5- $q$  (красная кривая); б — спектры мощности вибраций графенового листа в режимах спонтанных вибраций (черная кривая) и стохастического резонанса (красная кривая)

## 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Frolkina M.A., Markina A.A., Petrovskii V.S., Astahov 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.
7. 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.