

Шарипова Анастасия Владимировна

Отчет за 3 семестр обучения

Направление подготовки	04.06.01 Химические науки
Направленность (специальность)	02.00.04 Физическая химия
Научный руководитель	Балакина Марина Юрьевна
Лаборатория	Функциональных материалов
Тема научно-исследовательской работы	Использование самоорганизации хромофоров, встроенных в дендритные фрагменты в боковых цепях эпоксиаминных олигомеров, при дизайне новых электрооптических материалов

Образовательный процесс:

2 курс	
Дисциплина « <i>физическая химия</i> »	Программа кандидатского экзамена (<i>дата утверждения на ученом совете</i>)

Научно-исследовательская работа:

Атомистическое моделирование эпоксиаминных олигомеров с мультихромофорными дендритными фрагментами в боковой цепи продемонстрировало возможность самоорганизации хромофоров с образованием так называемых стекинг-структур, в которых участвуют хромофоры, принадлежащими как одному, так и разным дендронам. Исследовано влияние стекинг взаимодействий между ароматическими группами на нелинейно-оптические (НЛО) характеристики хромофоров - дипольные моменты, поляризуемости, и гиперполяризуемости. Для квантово-химических исследований структуры и НЛО характеристик таких молекулярных систем использовались методы, основанные на теории функционала плотности, учитывающие дисперсию (DFT-D). Специальное внимание было уделено выбору подходящего функционала для исследование стекинг-димеров, образованных азохромофорами; протестированы следующие функционалы: B97B, ω -B97X-D, M06-2X. Для изучения особенностей связывания хромофоров в димере проведен топологический анализ в рамках подхода «Атомы в молекулах», в ходе которого установлено, что реализация стекинг-димера происходит за счет ван дер Ваальсовых взаимодействий. Электрические свойства исследованных систем, вычисленные с использованием различных дисперсионных функционалов, позволяют сделать вывод о том, что величина дипольного момента и поляризуемости димера почти в два раза выше, чем у одного хромофора, тогда как гиперполяризуемость возрастает незначительно. Незначительный

рост первой гиперполяризуемости при образовании димера объясняется, по-видимому, нарушением π -сопряжения в хромофорах при образовании стопки. В пользу такого заключения свидетельствует вид граничных орбиталей: НОМО охватывает оба хромофора и межмолекулярное пространство, а LUMO сконцентрирована лишь на одном хромофоре, что и влияет на гиперполяризуемость димера. Кроме того, установлено, что рост гиперполяризуемости наблюдается и при параллельном смещении хромофоров друг относительно друга, что может служить перспективным способом увеличения НЛО активности молекулярной системы.

Исследованы модельные хромофор-содержащие разветвленные метакриловые сополимеры с азокхромофорными группами, различающиеся числом хромофоров в их составе. Конформационный поиск методом Монте-Карло с силовым полем MMFF94S в присутствии растворителя (хлороформ, $\epsilon=4,8$) позволил определить набор уникальных конформаций исследованных систем. Локальная подвижность хромофоров и участков цепи в отобранных конформациях исследована методом молекулярной динамики при различных температурах, соответствующих температурам релаксационных процессов, установленных в ходе эксперимента по Диэлектрической Спектроскопии.

Анализ торсионных профилей углов модельных олигомеров показал, что β -процесс обусловлен подвижностью концевых полярных групп, в частности, нитро-групп; сложноэфирных групп в составе хромофор-содержащих и анилин-содержащих цепей полимера; а также подвижностью в спейсерных группах, через которые хромофоры присоединены к цепям полимера; кроме того начинается движение свободных сложноэфирных групп в анилин-содержащих полимерах. β_1 -процесс обусловлен подвижностью внутри цепей, содержащих анилиновые фрагменты, и подвижностью свободных сложноэфирных групп; α -процесс характеризуется кооперативным движением участков цепей полимера, причем подвижность азокхромофорных групп возникает при более высокой температуре, чем подвижность участков полимерных цепей.

Успешно установлена программа Desmond под операционной системой Linux, позволяющая проводить высокоэффективное моделирование молекулярных систем методом молекулярной динамики в приложенном электрическом поле. Начато моделирование эпоксиаминных олигомеров с азокхромофорами в основной цепи с учетом растворителя в явном виде.

Начато квантово-химическое исследование молекулярных систем, состоящих из двух и трех хромофоров DO3, соединенных по типу «голова к хвосту». Расчеты структуры и электрических характеристик системы проводятся методами теории функционала плотности с учетом дисперсии (DFT-D).

Результативность НИР (за весь период обучения):

Список публикаций

- 1) Balakina M., Fominykh O., Levitskaya A., Sharipova A. Self-organization of organic chromophores in design of polymer materials with quadratic nonlinear-optical properties // VII Международный Симпозиум «Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» 2014, Казань, тез. докл., С.141.
- 2) Sharipova A.V., Fominykh O.D., Balakina M.Yu. Estimation of the effect of the chromophore stacking on the values of quadratic nonlinear optical characteristics. Quantum-chemical calculations and topological analysis // VII Международный Симпозиум «Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» 2014, Казань, тез. докл., С.533.
- 3) Шарипова А.В., Фоминых О.Д., Балакина М.Ю. Дизайн новых электрооптических полимерных материалов с учетом самоорганизации входящих в их состав хромофоров // Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века», Казань, 2014, сб. тез., С.365.
- 4) Шарипова А.В., Фоминых О.Д., Балакина М.Ю. Выбор функционала плотности для оценки первой гиперполяризуемости стекинг-димера, образованного азохромофорами // VII Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул», Иваново, 2015, сб. тез., С.373.
- 5) Шарипова А.В., Фоминых О.Д., Балакина М.Ю. Выбор функционала плотности для исследования стекинг-димера, образованного азохромофорами // XXII всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» и XIII школа молодых ученых «Синтез, структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2015, тез. докл., С.120.
- 6) Sharipova A.V., Fominykh O.D., Balakina M.Yu. Self-organization of azochromophores in design of polymer nonlinear-optical materials; Molecular modeling and DFT calculations // Вторая международная школа-конференция по органической электронике IFSOE 2015, Москва-2015, тез. докл., С.93.
- 7) Шарипова А.В., Фоминых О.Д., Никонорова Н.А., Балакина М.Ю. Исследование локальной подвижности в разветвленных метакриловых сополимерах с азохромофорами // I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века», Казань, 2015, сб. тез., С.601.
- 8) O.D. Fominykh, A.V. Sharipova, M.Yu. Balakina The choice of appropriate density functional for the calculation of static first hyperpolarizability of azochromophores and stacking dimers // Int. J. Quant. Chem. 2016, V.116, P.103-113.

9) Natalia A. Nikonorova ; Marina Y. Balakina ; Olga D. Fominykh ; Anastasiya V. Sharipova ; Tatiana A. Vakhonina ; Gulshat N. Nazmieva ; Rene A. Castro , Alexander V. Yakimansky. Dielectric spectroscopy and molecular modeling of branched methacrylic (co)polymers containing nonlinear optical chromophores // Material Chemistry and Physics (направлена в печать).

Участие в конференциях

1. Первая международная школа-семинар «From empirical to predictive chemistry», К(П)ФУ, Казань, 28-29 ноября, 2014
2. Итоговая конференция 2015, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (стендовый доклад)
3. VII Международный Симпозиум «Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур», Казань, 2014 (стендовый доклад)
4. Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века», Казань, 2014 (стендовый доклад)
5. VII Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул», Иваново, 2015 (устный доклад)
6. XXII всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» и XIII школа молодых ученых «Синтез, структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2015 (устный доклад)
7. Вторая международная школа-конференция по органической электронике IFSOE 2015, Москва-2015 (стендовый доклад)
8. I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (стендовый доклад)
9. Итоговая конференция 2016, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (стендовый доклад)

Иные достижения аспиранта:

Участие в работе по гранту РФФИ, грант № 15-03-04423-а (рук. Балакина М.Ю.)

Подпись аспиранта

Подпись научного руководителя