

Шарипова Анастасия Владимировна

Отчет за 4 семестр обучения

Направление подготовки	04.06.01 Химические науки
Направленность (специальность)	(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

Научно-исследовательская работа:

Ранее было проведено атомистическое моделирование эпоксиаминных олигомеров с мультихромофорными дендритными фрагментами в боковой цепи. В ходе исследований обнаружены так называемые стекинг-структуры, образованные хромофорами, 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 исследования стекинг-димеров, образованных азохромофорами; протестированы следующие функционалы: B97D, 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 -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 НЛЮ активности молекулярной системы.

Исследованы модельные хромофор-содержащие разветвленные метакриловые сополимеры с азохромофорными группами, различающиеся числом хромофоров в их составе. Проводилось моделирование как одного свободного фрагмента полимера, так и нескольких модельных олигомеров в ячейке, что позволяет воспроизводить стерические затруднения, существующие в полимере.

Моделирование олигомера проводилось с использованием силового поля MMFF94s в программе MacroModel. Конформационный поиск методом Монте-Карло 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.

Моделирование в ячейке совокупности десяти модельных фрагментов реализовано с помощью программы Desmond с использованием силового поля OPLS2005 при постоянном повышении температуры со временем. Использование результатов симулированного отжига позволяет получить информацию о температурах различных релаксационных переходов за один компьютерный эксперимент.

На основе анализа значений торсионных углов, полученных в ходе моделирования, для каждого из релаксационных переходов были выявлены движения полярных групп сополимера, ответственные за эти переходы.

Показано, что β -процесс обусловлен подвижностью 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 азохромофорных групп возникает при температуре примерно на 30 градусов выше, чем подвижность участков полимерных цепей.

Кроме того, было проведено моделирование в ячейке с силовым полем OPLS2005 для олигомеров с хромофорами в боковой цепи OAB-DR1. Была рассмотрена система из 10 декамеров. Разработан протокол отжига для получения значений плотности близких к реальной ($\sim 1,16 \text{ г/см}^3$), а также для анализа локальной подвижности несущей и боковой цепи. Полученные данные позволяют определять температуры релаксационных переходов, необходимые для создания эффективных температурно-временных протоколов ориентирования хромофоров при создании НЛЮ электретов.

Результативность НИР:

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 (*рекомендовано ВАК*).
- 9) N.A. Nikonorova; M.Y. Balakina; O.D. Fominykh ; **A.V. Sharipova** ; T.A. Vakhonina; G.N. Nazmieva; R.A. Castro, A.V. Yakimansky. Dielectric spectroscopy and molecular modeling of branched methacrylic (co)polymers containing nonlinear optical chromophores // Material Chemistry and Physics, 181 (2016) 217-226 (*рекомендовано ВАК*).

10) Шарипова А.В., Фоминых О.Д., Никонорова Н.А., Балакина М.Ю. Моделирование локальной подвижности в метакриловых хромофорсодержащих олигомерах разветвленного строения // XXIII всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2016, сб. тез., С.152.

11) Шарипова А.В., Левицкая А.И., Фоминых О.Д., Балакина М.Ю. Молекулярное моделирование разветвленных метакриловых сополимеров с азохромофорами // II Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века», Казань, 2016, сб. тез., С.356.

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)
10. XXIII всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2016 (стендовый и устный доклад)
11. II Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (стендовый доклад)

Иные достижения аспиранта:

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

Участие в работе по гранту АН РТ № 04-50-ф Г 2016 (рук. Левицкая А.И.)

Участие в работе по гранту РФФИ № 16-13 10215 (рук. Калинин А.А.)

Подпись аспиранта

Подпись научного руководителя