

Шарипова Анастасия Владимировна

Отчет за 5 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

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 НЛО активности молекулярной системы.

Методами молекулярного моделирования исследована локальная и кооперативная подвижность в хромофор-содержащих метакриловых сополимерах различного строения, а также в полиметилметакрилате. Рассматривались модельные разветвленные сополимеры (РПН) и линейные метакриловые сополимеры с азокхромофорами в боковой цепи (ММА-МАЗ).

Моделирование РПН 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 реализовано с помощью программ Materials Science Suite и Desmond с использованием силовых полей OPLS_2005 и OPLS3. Моделирование в ячейке позволяет рассмотреть молекулярную систему с плотностью, близкой к реальной, а также учитывает стерические затруднения в ходе динамики. Кроме того, такой подход позволяет проанализировать изменение значений торсионных углов, описывающих движение отдельных групп в молекуле, при различных температурах. Анализируя результаты моделирования, полученные в ходе молекулярной динамики, когда температура линейно меняется со временем, можно установить температуру, при которой возникает подвижность отдельных групп и участков полимерных цепей в ходе одного компьютерного эксперимента. Для каждого релаксационного перехода были выявлены движения полярных групп сополимера, ответственные за эти переходы.

В настоящее время осваиваются новые возможности программы, позволяющие оценивать термодинамические свойства полимерной системы, такие, как температура стеклования, а также механические характеристики (вязкоэластичность). В ходе освоения находится процедура мультистадийного отжига, в ходе которого происходит уравнивание системы, запакованной в ячейку, в широком диапазоне температур с определенным шагом. Эти процедуры, хоть и требуют больших затрат машинного времени, являются хорошей альтернативой ранее использованному протоколу, который не всегда позволял добиться реалистичных результатов.

Для разветвленных метакриловых сополимеров показано, 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 сегментальным движением участков цепей полимера, причем подвижность азохромофорных групп возникает при температуре примерно на 30 градусов выше, чем подвижность участков полимерных цепей.

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 2016, V.181, P.217-226.

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. Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века», Казань, 2014 (стендовый доклад)

3. VII Международный Симпозиум «Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур», Казань, 2014 (стендовый доклад)

4. Итоговая конференция 2015, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (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)
12. Итоговая конференция 2017, 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.)

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