

Шарипова Анастасия Владимировна

Отчет за 6 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, содержащих в боковой цепи мультихромофорные дендритные фрагменты с ароматическим центром ветвления и разной длиной групп, привязывающих к нему хромофоры. 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 электрические характеристики хромофоров - дипольные моменты, поляризуемости и первые гиперполяризуемости. Для квантово-химических исследований структуры и нелинейно-оптических (НЛО) характеристик таких молекулярных систем использовались методы, основанные на теории функционала плотности, учитывающие дисперсионные взаимодействия (DFT-D). Специальное внимание было уделено выбору подходящего функционала для исследования стекинг-димеров, образованных азохромофорами; протестированы следующие функционалы: B97D, \square B97X-D, M06-2X, CAM-B3LYP. Для изучения особенностей связывания хромофоров в димере проведен топологический анализ распределения электронной зарядовой плотности в рамках подхода «Атомы в молекулах», в ходе которого установлено, что реализация стекинг-димера происходит за счет ван дер Ваальсовых взаимодействий и оценена энергия межмолекулярного связывания. Электрические свойства исследованных систем, вычисленные с использованием различных функционалов с дисперсионными поправками, позволяют сделать вывод о том, что величина дипольного момента и поляризуемости димера почти в два раза выше, чем у одного хромофора, тогда как первая гиперполяризуемость возрастает незначительно, что 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 первой гиперполяризуемости (на $\sim 72\%$) наблюдается при сильном 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 полиметилметакрилате, а также в хромофор-содержащих метакриловых сополимерах различного строения. Рассматривались модельные разветвленные анилин-содержащие (РП) и хромофор-содержащие сополимеры (РПН) и линейные метакриловые сополимеры с азохромофорами 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 исследована методом молекулярной динамики при различных температурах, соответствующих температурам релаксационных процессов, установленных в ходе эксперимента по Диэлектрической Спектроскопии.

Для исследования полимерных систем с реальными размерами (число атомов до 10000) был установлен и освоен программный комплекс Materials Science Suite (программы Polymer Builder, Disordered System Builder, Desmond), для полноценной работы которого был решен ряд технических проблем: использование операционной системы LINUX и графического процессора. Для учета стерических затруднений, которые испытывают олигомеры в полимерной матрице, для изучения локальной подвижности полимерных цепей и макроскопических характеристик полимера используется моделирование в так называемой аморфной ячейке.

Моделирование в ячейке реализовано с использованием силовых полей OPLS_2005 и OPLS3. Моделирование в ячейке позволило рассмотреть молекулярную систему с плотностью, близкой к реальной, а также учесть затруднения, создаваемые окружением. Для каждого релаксационного перехода были выявлены движения полярных групп, ответственные за эти переходы.

В результате моделирования установлено, что в разветвленных метакриловых сополимерах 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, при температуре β -процесса начинается движение свободных сложноэфирных групп в анилин-содержащих полимерах РП. β_1 -процесс обусловлен подвижностью внутри цепей, содержащих анилиновые фрагменты, и подвижностью свободных сложноэфирных групп в РП, а также подвижностью в хромофор-содержащих

цепях в РПН; □-процесс характеризуется сегментальным движением участков цепей полимеров, причем подвижность азохромофорных групп возникает при температуре примерно на 30 градусов выше, чем подвижность участков полимерных цепей.

Из анализа результатов, полученных из моделирования в ячейке для метакриловых сополимеров MMA-MAZ, определены температуры, при которых возникает подвижность фрагментов цепей олигомера: локальная подвижность сложноэфирных групп в составе хромофор-содержащих цепей реализуется при температуре 350 К, дальнейшее повышение температуры до 400 К приводит к переориентации сложноэфирных групп, прилегающих к несущей цепи олигомера. Переориентация азохромофорных групп наблюдается при температуре порядка 450 К, что заметно превышает значение температуры стеклования T_g для полимера MMA-MAZ - 400 °С. Таким образом, можно заключить, что результаты атомистического моделирования MMA-MAZ в аморфной ячейке находятся в согласии с экспериментальными данными, полученными методом ДС для родственных полимерных систем. Проведение полинга пленок MMA-MAZ при температуре на 10 К выше T_g приводит к увеличению значений НЛО коэффициента на ~30% по сравнению с соответствующим значением, полученным для пленок, ориентированных при T_g .

Возможность теоретической оценки макроскопических характеристик полимерного материала, в частности, температуры стеклования, была исследована на примере олигомеров на основе диглицидилового эфира бисфенола-А (ДГЭБА) и аминокислоты с дендритными хромофор-содержащими фрагментами с ароматическим центром ветвления, присоединенными к несущей цепи короткой метильной, а также длинной пентильной группой, ОАБ-ДФ1 и ОАБ-ДФ2, соответственно. В ходе моделирования в ячейке определены температуры стеклования, значения которых хорошо согласуются с полученными из эксперимента по ДСК.

С использованием квантово-химических расчетов (B3LYP-D3/6-311++G**) и спектроскопических методов (ИК-, КР- и УФ-спектроскопия) установлены «маркеры», позволяющие установить наличие димеров различного строения (J-димеров и H-димеров) в растворах азохромофоров DO3 и в полимере ПММА. Показано, что в системах ПММА/DO3 с низкой концентрацией хромофоров DO3 (~5%) в основном образует водородные связи с фрагментами С=О матрицы ПММА, тогда как в полимере с высоким содержанием хромофоров (~40%) DO3 образуют водородные связи как с ПММА, так и друг с другом.

Результативность НИР (за весь период обучения):

Список публикаций

1. 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.

2. N.A. Nikonorova, M.Yu. 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 // Mater. Chem. Phys. 2016, V.181, P.217-226.

3. M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh, A.I. Levitskaya, A.V. Sharipova. Self-organization of organic chromophores in design of polymer materials with quadratic nonlinear-optical properties // VIIth International Symposium "Design and Synthesis of Supramolecular Architectures", 2014, Kazan, Book of Abstracts, P.141.

4. A.V. Sharipova, O.D. Fominykh, M.Yu. Balakina. Estimation of the effect of the chromophore stacking on the values of quadratic nonlinear optical characteristics. Quantum-chemical calculations and topological analysis // VIIth International Symposium "Design and Synthesis of Supramolecular Architectures", 2014, Kazan, Book of Abstracts, P.533.

5. А.В. Шарипова, О.Д. Фоминых, М.Ю. Балакина. 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.

6. А.В. Шарипова, О.Д. Фоминых, М.Ю. Балакина. 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.

7. А.В. Шарипова, О.Д. Фоминых, М.Ю. Балакина. 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.

8. A.V. Sharipova, O.D. Fominykh, M.Yu. Balakina. Self-organization of azochromophores in design of polymer nonlinear-optical materials; Molecular modeling and DFT calculations // II International Fall School on Organic Electronics IFSOE 2015, Moscow, Book of Abstracts, P.93.

9. А.В. Шарипова, О.Д. Фоминых, Н.А. Никонорова, М.Ю. Балакина. 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.
10. А.В. Шарипова, О.Д. Фоминых, Н.А. Никонорова, М.Ю. Балакина. Моделирование локальной подвижности в метакриловых хромофор-содержащих олигомерах разветвленного строения // XXIII всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2016, сб. тез., С.152.
11. А.В. Шарипова, А.И. Левицкая, О.Д. Фоминых, М.Ю. Балакина. 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.
12. A.V. Sharipova, O.D. Fominykh, M.Yu. Balakina. Molecular modeling of local mobility in chromophore-containing methacrylic copolymers of different structure // 9-th International IUPAC Symposium «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems», St. Petersburg, June 19-23, 2017, Book of Abstracts, P.173.
13. O.D. Fominykh, A.V. Sharipova, A.I. Levitskaya, I.V. Vasilyev, M.Yu. Balakina. Atomistic modeling of polymer materials with nonlinear optical dipole chromophores in the side chain // 9-th International IUPAC Symposium «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems», St. Petersburg, June 19-23, 2017, Book of Abstracts, P.44.
14. M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh, T.I. Burganov, A.V. Sharipova, S.A. Katsyuba. Chromophores supramolecular organization in Polymer Materials with quadratic Nonlinear-optical activity: Symmetry Aspects. 1st International Conference on Symmetry (Symmetry-2017), Barcelona, October, 16-18; Book of Abstracts, P.120.
15. М.Ю. Балакина, О.Д. Фоминых, А.В. Шарипова, А.И. Левицкая. Дизайн нелинейно-оптических полимерных электретов. XIV Международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2017), 29 мая – 2 июня 2017, Санкт-Петербург, Россия. Материалы конференции. - Т.2, С.141-142.
16. И.В. Васильев, А.В. Шарипова, О.Д. Фоминых, М.Ю. Балакина. Молекулярное моделирование композиционных полимерных материалов с квадратичной нелинейно-оптической активностью // XXIV

Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Республика Марий Эл, 26- 30 июня 2017, Сб. тезисов □ С.27.

17. M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh, T.A. Vakhonina, M.A. Smirnov, A.V. Sharipova. Polymer electrets with quadratic nonlinear-optical activity. (*направлена в IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017*).
18. A.V. Sharipova, O.D. Fominykh, M.Yu. Balakina. Design of nonlinear-optical polymer electrets: the molecular dynamics study of local mobility in methacrylic copolymers with azochromophores in the side chain. (*направлена в Journal of Molecular Graphics and Modeling, 2017*).
19. T.I. Burganov, S.A. Katsyuba, T.A. Vakhonina, A.V. Sharipova, O.D. Fominykh, M.Yu. Balakina. Supramolecular Organization of Solid Azobenzene Chromophore Disperse Orange 3, its Chloroform Solutions and PMMA-based Films. (*направлена в Journal of Physical Chemistry C, 2017*).

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», 2015 (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», 2016 (стендовый доклад)

12. Итоговая конференция 2017, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (стендовый доклад)

13. 9-th International IUPAC Symposium «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems», St. Petersburg, June 19-23, 2017 (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