

Sinteza tezei de doctorat **“Studierea fenomenelor de auto-asamblare a sistemelor hibride prin modelare moleculară”** susținută de chim. **Mercore (căs. Epure) Elena-Luiza** sub conducerea domnului prof.dr.ing. **Nicolae Hurduc**

Teza de doctorat se încadrează pe o direcție modernă de cercetare și anume, modelarea moleculară și simularea de proprietăți. Modelarea moleculară, oferind informații la scară nanometrică legate de modul de organizare al sistemelor chimice, este o alternativă complementară a metodelor clasice de caracterizare. Originalitatea tezei constă în investigarea modului de ordonare supramoleculară a unor sisteme hetero-organice aflate în diferite stări de fază. Studiile de modelare au fost efectuate cu ajutorul soft-urilor Materials Studio și GROMACS.

Simulările efectuate au urmărit printre altele organizarea în fază solidă a unor sisteme polisiloxanice funcționalizate cu azobenzen și nucleobaze. Polisiloxanul a fost selectat în cadrul acestor studii datorită faptului că este biocompatibil și are o serie de proprietăți cu totul speciale (flexibilitate mare a catenei, hidrofobicitate, temperatură de vitrifiere scăzută, stabilitate termică ridicată). Materialele au fost sintetizate în vederea utilizării în imobilizarea și nano-manipularea laser a biomoleculilor. Teza de doctorat abordează problematica fenomenelor de organizare și reorganizare supramoleculară, ca urmare a proceselor de foto-izomerizare a grupelor azobenzenice prezente în catena laterală a polisiloxanului. Modelarea acestor sisteme a ridicat unele probleme cum ar fi cele legate de alegere judicioasă a conformațiilor de plecare, de construire a sistemelor în fază condensată, de alegerea câmpului de forțe, de selectare a unor condiții de simulare care să descrie cu acuratețe interacțiunile electrostatice la distanțe mari etc. Validarea procedurilor de calcul s-a făcut prin compararea rezultatelor teoretice cu cele experimentale. Simulările de mecanică și dinamică moleculară au permis obținerea informațiilor legate de structura internă a materialului și de ordonarea la suprafață a filmelor, ajutând la clarificarea întrebărilor legate de modul de interacțiune a ADN-ului cu suprafețele filmelor azopolisiloxanice. Prin simulări s-a pus în evidență faptul că morfologia sistemelor depinde de tipul polimerului (flexibil/rigid), de tipul nucleobazelor prezente în catena laterală (tăria legăturilor de hidrogen) și de proporția acestora față de grupele azo.

Un alt obiectiv al tezei a fost studiarea fenomenelor de asamblare micelară a azopolisiloxanilor amfifili modificați cu amine terțiare, utilizând tehnica dinamicii moleculare. În funcție de structura chimică a acestor polimeri amfifili, micellele pot forma clustere intermicelare, sistem de organizare foarte rar întâlnit. Acest mod de organizare a azopolisiloxanilor amfifili nu a fost semnalat până acum în literatura de specialitate, studiile fiind realizate în premieră. Datorită limitării resurselor de calcul necesare soft-ului Materials Studio s-a făcut apel și la softul GROMACS, fiind necesară de această dată parametrizarea geometrică a sistemelor hetero-organice. Dacă unii parametrii atomici pot fi transferabili între diferite tipuri de structuri, sarcinile atomice vor depinde într-o mare măsură de compoziția și conformația moleculară. Din acest motiv atenția a fost concentrată pe aflarea parametrilor atomici netransferabili și în special a sarcinilor parțiale EPS prin procedura CHPLPG. Se menționează faptul că segmentele de tip azobenzenic nu au fost parametrizate anterior studiilor dezvoltate în prezenta teză. Modelul construit reproduce foarte bine comportamentul real, observat în cazul sistemelor studiate.

Teza analizează și procesele de ordonare a unor compuși hibridi sau organici micromoleculari (mezogeni cu grupe ferocen și oxadiazoli asimetric/simetric substituiți) în cadrul fazelor lichid cristaline. Simulările au vizat corelația dintre rezultatele experimentale obținute, legate de capacitatea compușilor de a genera mezofaze și principiile teoretice de control soft-hard ale cristalelor lichide. Datele *ab-initio* au adus informații deosebit de utile în ceea ce privește geometria moleculară și distribuțiile electronice, deoarece în literatură nu au fost raportate date experimentale cristalografice corespunzătoare acestor sisteme.