

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертацию Помогайло Дарьи Анатольевны  
“ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ И  
СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ СМЕКТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ  
КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА”**

**представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04 – физическая химия**

Жидкие кристаллы широко используются в различных областях науки и практических приложениях (в дисплейных технологиях, медицине и др.). Поэтому развитие новых методов определения и характеристики их структурных свойств имеет важное значение для разработки новых материалов такого типа и является актуальной задачей современной физической химии. В диссертационной работе Помогайло Д.А. использована методология характеристики ориентационной упорядоченности молекул с использованием стационарной спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Методология работы базируется на современных возможностях вычислительной техники, позволяющей получать точные (численные) решения соответствующего магнитного спин-гамильтонана, и, благодаря этому, симулировать сложные спектры ЭПР с анизотропными магнито-резонансными параметрами и произвольной ориентацией молекул относительно внешнего магнитного поля. В диссертации представлено дальнейшее развитие нового методического подхода, развиваемого в лаборатории, который позволяет устанавливать направление ориентационной оси парамагнитной молекулы и определять ориентационную функцию распределения этой оси в жидкокристаллической матрице на основании численного анализа угловых зависимостей экспериментальных спектров ЭПР. Определены ориентационные характеристики ряда парамагнитных молекул (нитроксильных радикалов) в различных жидкокристаллических средах, в которых ориентационная анизотропия создавалась воздействием различных физических факторов. Разработана методика определения структурных характеристик парамагнитных жидких кристаллов, основанная на моделировании угловых зависимостей диполь-дипольного уширения спектров ЭПР. Показана высокая достоверность и информативность используемого подхода для изучения процессов упорядочения в частично-ориентированных средах различной химической природы и в различных физических состояниях. Таким образом, с точки зрения задач и основных результатов, выполненная работа может быть охарактеризована как актуальная и имеющая принципиальную новизну.

Полученные в работе экспериментальные результаты спектроскопического характера детально обсуждаются применительно к особенностям каждой из исследуемых систем и с использованием разнообразных литературных данных. При этом автор делает конкретное заключение, когда можно сделать достоверный вывод или полученные результаты имеют альтернативные или предположительные интерпретации. Особое внимание уделено анализу точности получаемых структурных характеристик. Тщательный и квалифицированный анализ экспериментальных данных в совокупности с результатами расчетов обуславливают обоснованность выводов и достоверность основных результатов диссертационной работы.

### **Структура диссертации.**

Материал диссертации изложен на 135 страницах (без учета приложений), включая 24 таблицы и 62 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 195 наименований источников. Диссертация состоит из введения, основного содержания, основных результатов и выводов, списка литературы и двух приложений. Основное содержание изложено в трех главах (обзор литературы, методика эксперимента, результаты экспериментов и их обсуждение). Несомненным достоинством работы является сочетание экспериментальных данных (спектроскопия ЭПР) и теоретического моделирования, обеспечивающего численную обработку спектров и их анализ.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и задачи, дана общая характеристика работы. Глава I представляет собой обзор литературы, в котором представлены способы математического описания ориентационной упорядоченности в частично-ориентированных средах и различные физические методы исследований ориентационной упорядоченности молекул в жидких кристаллах (ЖК). Охарактеризована применимость различных методов для определения ориентационной и трансляционной упорядоченности в смектических ЖК. Приведены имеющиеся в литературе данные для различных жидкокристаллических сред. Отмечено, что в литературе имеются весьма ограниченные данные о величинах ориентационных параметров порядка высоких рангов, особенно для смектических жидких кристаллов, а сведения о пространственном расположении молекул жидкого кристалла и примесных молекул в жидкокристаллических средах имеют лишь эпизодический характер, и они характеризуются небольшой надежностью. Подробно описано применение спектроскопии ЭПР к исследованию ориентационной упорядоченности в различных средах. Во второй главе описаны экспериментальные методики, охарактеризованы используемые парамагнитные молекулы - зонды (A1 – A5 и C4, C7, C11, C13 и C15) и жидкокристаллические среды (8CB, H-114, H-59

и Н-115), описаны способы приготовления образцов с ориентационной упорядоченностью и методология измерений спектров ЭПР и численного моделирования спектров. Третья глава содержит несколько разделов, описывающих результаты исследований, выполненных в различных экспериментальных условиях.

*Определение ориентационной функции распределения (ОФР) спиновых зондов в переохлаждённых смектических ЖК.* Получены параметры ОФР различных парамагнитных зондов в замороженных смектических ЖК. Заключено, что моделирование угловых зависимостей спектров ЭПР зондов позволяет определить ориентационные параметры порядка до 8-го ранда включительно.

*Изучение вращательной подвижности молекул зондов в жидких кристаллах при температурах существования смектических мезофаз.* Получены данные о вращательной подвижности парамагнитных зондов в образцах, в которых молекулы зондов ориентированы статистически (т.е. без учета ориентированности среды). Получены параметры анизотропного вращения для различных зондов. Установлена локализация молекул зондов в двух различных положениях в смектическом слое жидкого кристалла. Различные положения зонда отличаются коэффициентами вращательной диффузии и направлением оси вращения.

*Определение ОФР спиновых зондов в жидких кристаллах при температурах существования мезофаз.* Получены параметры ОФР зондов в смектических ЖК в условиях, когда одновременно имеются ориентационная упорядоченность жидкокристаллической среды и вращение молекул зонда. Установлено, что в ряде случаев получить “удовлетворительное” согласие между экспериментальными и расчетными спектрами можно только при ведении неаксиальной анизотропии ОФР, когда симметрия локального окружения молекулы неаксиальна.

*Структурные характеристики парамагнитных жидких кристаллов.* Разработана методика определения структурных характеристик жидкокристаллической среды, основанная на моделировании угловых зависимостей диполь-дипольного уширения спектров ЭПР в парамагнитных ЖК и в диамагнитных ЖК с высокой концентрацией парамагнитных зондов. Показано, что разработанная методология позволяет получать структурные параметры (взаимное расположение соседних парамагнитных молекул) и определять ориентацию пары взаимодействующих парамагнитных молекул относительно смектического слоя.

В заключительной части диссертации сформулированы основные результаты и выводы работы (5 абзацев).

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в международных периодических изданиях. Результаты опубликованы в международных научных журналах (входящих в список ВАК) с высоким импакт-фактором ( $IF = 2 - 3$ ). Тем не менее (на будущее), не следует пренебрегать и публикациями в российских научных журналах. Материалы диссертации неоднократно докладывались на всероссийских и международных научных конференциях. Публикации и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

#### **Замечания по работе.**

Диссертация хорошо структурирована, написана хорошим и понятным языком с правильной физико-химической терминологией. Особо следует отметить изложение весьма непростой математической части работы, используемой для описания ОФР и взаимных ориентаций осей упорядочения и магнитных осей. Замечаний принципиального характера нет. У оппонента имеются только два вопроса, ответы на которых не нашел в диссертации.

1. Традиционный вопрос для такого типа исследований. Фундаментальная задача работы заключается в изучении структурных свойств жидкокристаллической среды. Метод парамагнитного зонда априори предполагает характеризацию ориентаций молекул зонда, внедренного в среду. Насколько полученные параметры зонда характеризуют, собственно, ориентационную упорядоченность самой жидкокристаллической среды?
2. Вопрос спектроскопического характера. В диссертации имеются два полезные приложения (А и Б), которые позволяют увидеть совокупность полученных экспериментальных и расчетных спектров и убедиться (визуально), насколько расчетные спектры согласуются с экспериментальными. Безусловно, в большинстве случаев реализуются достаточно хорошие согласия между спектрами. Тем не менее, для некоторых спектров имеются вопросы. Так, в экспериментальных спектрах на Рис. Б1 видны серии относительно слабых (“сателлитных”) линий, расположенных справа и слева от основных сильных линий триплета. Эти линии видны в спектрах при всех углах. Однако расчетные спектры не воспроизводят эти линии. Какова природа этих линий и почему расчет их игнорирует? С другой стороны, на Рис. Б3 спектры ЭПР для того же зонда показывают эти слабые линии только для ориентации  $0^\circ$ . При этом, расчетный спектр хорошо воспроизводит эти линии (?!). Почему в данном случае расчет воспроизводит эти линии, и почему эти линии исчезают при других ориентациях, в отличие от предыдущего случая?

#### **Заключение по работе**

Оценивая диссертацию Помогайло Д.А. в целом, считаю её научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне. Основные выводы диссертации надежны и достоверны, во многом благодаря совместному использованию экспериментальных и расчетных методов, а также, тщательному и квалифицированному анализу полученных данных. В диссертации решены научные задачи, направленные на расширение практических приложений метода ЭПР в физической химии. Результаты оригинальны и важны для развития исследований молекулярной и структурной организации жидкокристаллических сред. Полученные новые оригинальные данные позволяют провести дискриминацию существующих моделей взаимодействия молекул, составляющих жидкий кристалл, и служат основой дальнейшего развития физики жидких кристаллов. Выказанные вопросы-замечания не снижают уровня диссертации и надежность основных результатов. Работа отвечает всем требованиям ВАК, включая п.9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 в редакции от 21.04.2016 года), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор - Помогайло Дарья Анатольевна - заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 -физическая химия.

21 октября 2016 г.

Заведующий Лабораторией кинетической ЭПР  
и молекулярной спектроскопии,  
доктор физико-математических наук



/Мисочко Евгений Яковлевич/

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт проблем химической физики РАН  
142432 г. Черноголовка, Московская обл.,  
проспект Академика Семенова 1  
Тел. 8-(49652)-21280.  
E-mail: [misochko@icp.ac.ru](mailto:misochko@icp.ac.ru)

Подпись Е.Я. Мисочко заверено



Земельный секретарь ИИХФ

/Б.А. Психа/