

090319

ФАНО РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук
(ИБХФ РАН)

Косыгина ул., д. 4, Москва, 119334,
Тел.: (499) 137-64-20, факс: (499) 137-41-01
E-mail:ibcp@sky.chph.ras.ru

ОКПО 40241274, ОГРН 1037739274308

ИНН/КПП 7736043895/773601001

22.06.16г. № 121P3-628/267
на № _____ от _____

Председателю совета по защите
диссертаций на соискание учёной
степени кандидата наук, на соискание
учёной степени доктора наук
Д 501.001.90, на базе Московского
государственного университета
имени М.В. Ломоносова,
доктору химических наук, профессору,
академику РАН
Лунину Валерию Васильевичу

В соответствии с п. 23 Постановления № 842 от 24.09.2013 г. "О порядке присуждения учёных степеней" ФГБУН Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН направляет Вам отзыв на диссертационную работу Помогайло Дарьи Анатольевны, представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия на тему: "Определение ориентационной упорядоченности и структурной организации смектических жидких кристаллов методом парамагнитного зонда".

Учёный секретарь
ФГБУН Института биохимической
физики им. Н. М. Эмануэля РАН
к.б.н.



С.И. Скалацкая

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
"Институт биохимической физики
им. Н. М. Эмануэля",
д.х.н., проф. И.Н. Курочкин



"28" июня 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию

ПОМОГАЙЛО Дарьи Анатольевны

"Определение ориентационной упорядоченности и структурной организации смектических жидких кристаллов методом парамагнитного зонда",
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.04 – физическая химия.

Определение ориентационной упорядоченности жидких кристаллов, структурной организации молекул, составляющих жидкий кристалл, является в настоящее время важной и актуальной задачей современной физической химии. Диссертация Д.А. Помогайло "Определение ориентационной упорядоченности и структурной организации смектических жидких кристаллов методом парамагнитного зонда" направлена на развитие методики изучения структуры жидких кристаллов и получение новых данных с помощью спектроскопии ЭПР. Таким образом, тему работы следует признать актуальной.

Структура работы и основные результаты.

Диссертационная работа Помогайло Д.А. состоит из введения, обзора литературы, методики эксперимента, результатов эксперимента и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка литературы. Работа изложена на 135 страницах (без учёта приложения), содержит 62 рисунка и 24 таблицы, библиография включает 195 наименований. Приложение включает 17 рисунков на 15 страницах.

В обзоре литературы автором рассмотрены наиболее важные структурные и динамические характеристики жидких кристаллов, детально проанализированы имеющиеся данные по определению ориентационной и трансляционной упорядоченности смектических жидких кристаллов различными методами. Диссертант справедливо обращает внимание на ограниченность методических возможностей определения структуры смектических жидких кристаллов и распределения примесных молекул в жидкокристаллических средах, а также на неточность характеристик молекулярной ориентационной упорядоченности, имеющих в литературе. В этой части работы диссертант определяет основные задачи исследования.

Во второй главе обоснован выбор объектов, используемых в работе, подробно изложены методики приготовления образцов, регистрации спектров ЭПР и проведения расчётов. При выполнении работы была использована спектроскопия электронного парамагнитного резонанса в варианте методики парамагнитного зонда. Основным методическим приёмом, использованным в работе, является регистрация подробных угловых зависимостей спектров ЭПР и их количественное численное моделирование с варьированием параметров нелинейным методом наименьших квадратов.

В третьей главе представлены результаты определения ориентационных функций распределения парамагнитных зондов в

переохлаждённых жидких кристаллах, а также характеристики ориентационной упорядоченности и вращательной подвижности молекул зондов в жидких кристаллах при температурах существования мезофаз. В этой же главе приводятся структурные характеристики парамагнитных радикалов, найденные из анализа диполь-дипольного уширения спектров ЭПР при температурах существования мезофаз. Необходимо отметить большой объём экспериментальной работы Д.А. Помогайло, а также надёжность сделанных ей на основании этих исследований выводов.

В качестве наиболее важных, принципиальных достижений автора диссертации необходимо выделить следующие:

1. Из анализа угловых зависимостей спектров ЭПР зондов в переохлаждённых смектических жидких кристаллах определены ориентационные функции распределения с точностью до параметров порядка восьмого ранга. Обычно в жидких кристаллах определяют только ориентационные параметры порядка второго ранга, которые недостаточно детально описывают ориентационную упорядоченность молекул.

2. Из анализа угловых зависимостей, зарегистрированных при температурах существования смектических мезофаз, оценены характеристики ориентационных функций распределения и вращательной молекулярной подвижности. Этот результат работы является более ожидаемым, но не менее важным. Одновременно определены характеристики вращения и ориентации.

3. Обнаружена и охарактеризована биаксиальность локального окружения молекул при температурах существования смектических мезофаз.

4. Впервые обнаружена локализация молекул зондов в двух различных положениях в смектическом слое жидкого кристалла, эти положения различаются коэффициентами вращательной диффузии и направлением оси вращения молекул зондов.

5. Разработана методика определения структурных характеристик жидкокристаллической среды, основанная на моделировании угловых зависимостей диполь-дипольного уширения спектров ЭПР. Продемонстрирована возможность её применения для изучения парамагнитных жидких кристаллов и растворов зондов в диамагнитных жидких кристаллах. Этот результат представляется особенно важным, поскольку до работы Д.А. Помогайло в литературе не существовало способа определения взаимного расположения молекул жидкого кристалла и молекул растворенного в жидком кристалле вещества.

Полученные Д.А. Помогайло результаты отличаются новизной и оригинальностью. Они открывают новые методические возможности определения структурной организации жидкокристаллических сред и композитов на их основе.

Достоверность полученных в работе экспериментальных результатов и выводов обеспечивается высоким экспериментальным уровнем исследования, использованием современного радиоспектрометра, применением количественного численного моделирования спектров ЭПР, тщательной проверкой полученных результатов, сопоставлением собственных результатов с литературными данными.

По материалам диссертационной работы Помогайло Д.А. можно сделать несколько замечаний, которые, однако, не ставят под сомнение её выводы:

1) В диссертации показано, что широко используемая модель Фрида для описания спектров ЭПР нитроксидов к некоторым системам применима, а к некоторым – нет. В чём разница этих систем и почему наблюдается такое расхождение результатов – не объясняется.

2) В диссертации показано, что диполь-дипольное взаимодействие демонстрирует угловую зависимость для двух изученных систем. А для двух других – угловой зависимости нет. Не объясняется причина этого различия.

Практическая значимость работы определяется разработкой новых методик для определения структурных характеристик жидких кристаллов. Эти методики могут быть использованы при получении жидкокристаллических материалов с требуемыми свойствами. Результаты работы могут быть использованы в ФГБУН Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, ФГБУН Институте химической физики им. Н.Н. Семёнова, ФГБУН Институте проблем химической физики РАН и других научных институтах и центрах при изучении структуры и свойств жидких кристаллов.

Результаты работы опубликованы в 13 печатных работах, из которых 3 – статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК России, и 10 – тезисов докладов, представленных на международных и всероссийских научных конференциях. Основные положения диссертации полностью представлены в опубликованных работах.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Работа является законченной и выполнена автором самостоятельно на высоком научном уровне. Все задачи, поставленные в работе, всецело решены. Диссертация Дарьи Анатольевны Помогайло представляет собой добротное научное исследование, она содержит новые научные положения и представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой решена задача, имеющая существенное значение для развития физики жидких кристаллов. Диссертационная работа вносит важный вклад в изучение смектических жидких кристаллов методом ЭПР. Д.А. Помогайло показала высокий уровень владения методами расчёта спектров ЭПР, средствами вычислительной техники.

Диссертационная работа "Определение ориентационной упорядоченности и структурной организации смектических жидких кристаллов методом парамагнитного зонда" соответствует всем требованиям "Положения о порядке присуждения учёных степеней", утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, а её автор, Дарья Анатольевна Помогайло, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании Центра магнитной спектроскопии Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, протокол № 8 от "28" июня 2016г.

Отзыв составлен руководителем Центра, д.х.н., профессором А.Л. Коварским (специальность 02-00-06 Высокомолекулярные соединения).

А.Л.Коварский

