

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Помогайло Д. А. «Определение ориентационной упорядоченности и структурной организации смектических жидких кристаллов методом парамагнитного зонда», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «физическая химия».

Жидкие кристаллы были открыты в конце девятнадцатого века, однако их интенсивное исследование и практические применения начались только в 60-70х годах прошлого века. Наиболее изученными с точки зрения теории и практических применений до недавнего времени были нематические жидкие кристаллы (НЖК). Благодаря низкой вязкости (например, вязкость п-азоксианизола в нематической фазе близка к вязкости воды), способности к ориентации и деформациям под влиянием сравнительно слабых электрических и магнитных полей и механических возмущений НЖК широко применяются в различных технических устройствах. Смектические жидкие кристаллы, а к этому названию относятся СЖК разных типов (смектики А, С, лиотропные ЖК) также весьма интересны своими физическими свойствами, и возможностью их разнообразного применения в физике, медицине и информационных технологиях.

Актуальность работы. В связи с этим диссертационная работа Д. А. Помогайло, посвященная исследованию методом спинового зонда структурной организации и динамике СЖК, представляется актуальной как в научном, так и в практическом аспектах. Актуальность работы, определяется не только важностью самих объектов исследования, но актуальными задачами исследования, а также методическими подходами к решению этих задач. Это относится прежде всего к использованию метода спинового зонда.

Диссертация состоит из введения, в котором сформулированы цели и конкретные этапы исследований; литературного обзора; методики эксперимента; главы, в которой изложены результаты всех экспериментальных исследований и их обсуждение; списка литературы из 195 названий, и приложений, где представлены результаты, не включенные в основной текст диссертации.

Литературный обзор в основном по методам определения ориентационной упорядоченности представляет большой интерес и свидетельствует о достаточно широкой эрудиции автора, хотя является весьма кратким и в некоторых случаях сводится к перечислению работ без анализа их содержания.

В важной и полезной главе 2, посвященной Методике эксперимента, перечислены использованные в работе ЖК матрицы, спиновые зонды; рассмотрены различные методики: способы ориентирования образцов, регистрация угловых зависимостей и

моделирование спектров ЭПР, определение магнитнорезонансных параметров, определение ориентационных функций распределения (ОФР) при низких температурах, т.е. в замороженных структурах и при температурах существования мезофаз, когда необходимо учитывать вращательную и поступательную подвижность спиновых зондов.

Следует отметить, что большую роль в успешном выполнении работы сыграло использование новых типов нитроксильных радикалов, предоставленных проф. Тамурой (университет Киото), - аналогов ЖК и даже способных образовывать ЖК фазы; а также, радикалов А1-А5 от проф. Боттла (университет Квинсленда в Австралии), содержащих ароматические структуры с жестко связанными пирролидиновыми циклами.

Одной из основных целей работы являлось определение ориентационных функций распределения (ОФР) спиновых зондов в смектических жидких кристаллах (СЖК) – как переохлажденных, так и при температурах существования СЖК. Общий подход к решению этой задачи был разработан ранее в группе проф. А.Х. Воробьева. ОФР представляется в виде разложения по сферическим функциям. Коэффициенты этого разложения, а также углы, задающие положение оси преимущественной ориентации в системе координат магнитных тензоров определяются в результате моделирования совокупности спектров ЭПР, снятых при разных ориентациях директора относительно магнитного поля спектрометра. Применение этого подхода к конкретным СЖК потребовало в каждом случае решения ряда проблем, что было успешно выполнено диссертанткой. В частности, определение необходимого числа членов разложения ОФР для каждого зонда и матрицы проводились последовательно, и критерием окончания этого процесса служило отсутствие улучшения фитинга для всей совокупности экспериментальных спектров. Эти исследования и определение перечисленных параметров ориентационного порядка были проведены для смектических кристаллов SmA и SmC и зондов различной структуры. В большинстве случаев, но не во всех качество моделирования было достаточно высоким.

Однако здесь уместно сделать ряд замечаний. Во-первых, в главе 2 и в этой главе 3 не приведены экспериментальные доказательства однородной макроскопической ориентации образцов магнитным полем или стенками кюветы, что необходимо для анализа угловых зависимостей спектров ЭПР. Неполная ориентация может быть вызвана недостаточно сильным магнитным полем, с которым конкурирует ориентация стенками цилиндрической ампулы или неполной ориентацией плоскими стенками кюветы; а также наличием ориентационных дефектов. Влияние этих факторов может компенсироваться увеличением числа членов разложения ОФР и соответственно числа параметров, однако такое разложение не будет отражать истинной ОФР. Во-вторых, полученные параметры

более высоких порядков, чем P_{20} (P_{40} , P_{60} и т.д.) практически не обсуждаются в работе и не показана необходимость или полезность их использования.

В следующем разделе работы изучались параметры вращательной подвижности спиновых зондов при температурах существования смектических мезофаз, но в отсутствие макроскопической ориентации. Эти измерения проводились для обоих смектических мезофаз и спиновых зондов различной формы (структуры). В результате моделирования спектров были определены компоненты тензоров вращательной диффузии. Для зондов удлиненной формы, имитирующих молекулы матрицы, был получен интересный результат - отношение коэффициентов диффузии для вращения вокруг длинной оси и коротких осей достигало двух порядков, что больше отношения геометрических осей зонда. Этот результат, по-видимому, свидетельствует о влиянии ориентационного жидкокристаллического потенциала на переориентацию длинной оси зонда. Отметим, что корректное моделирование спектров в локально упорядоченной анизотропной, хотя и макроскопически неориентированной среде следовало проводить с учетом ориентационного потенциала. Другое замечание (или пожелание) состоит в том, что сравнение вращательной подвижности зонда в разных матрицах или в разных мезофазах одной матрицы было бы логичнее провести не при разных, а при одинаковых температурах или при приведенных температурах, т.е. на одинаковом удалении от точек фазовых переходов.

Другой важный результат этого раздела - обнаружение двух типов сигналов для зондов C4 и C15 в смектических фазах Н-114 и Н-115, которым соответствуют разные коэффициенты диффузии и ориентации главных осей вращения. Этот результат, по-видимому, демонстрирует структурированность смектических мезофаз - наличие слоев и различные локализации зонда в этих структурах.

Следующий раздел работы - определение ОФР при температурах существования мезофаз. Здесь был получен ряд важных результатов. В результате моделирования спектров ЭПР различных зондов в мезофазах с учетом ориентирующего потенциала показано, что только для некоторых зондов можно получить удовлетворительное согласие с экспериментальными спектрами, причем полученные значения параметров порядка хорошо согласуются с данными других методов. Важно отметить также, что успешное моделирование спектров получено только при отличном от нуля параметре s_{22} , который характеризует отклонение ориентирующего потенциала от аксиальной симметрии. Для ряда других зондов также удастся получить хорошее согласие расчетных спектров с экспериментальными, однако значения параметров порядка существенно отличаются от значений для самого ЖК и характеризуют упорядоченность зонда, а не молекул матрицы.

В последних разделах главы 3 изложен новый подход к определению структурных параметров жидких кристаллов на основе анализа угловых зависимостей уширения спектров ЭПР. В качестве объекта исследования сначала использован ЖК, образованный целиком из парамагнитных молекул C_n – аналогов молекул самого СЖК. Спектры ЭПР такого кристалла представляют собой широкие синглетные линии вследствие диполь-дипольного и обменного взаимодействий между соседними молекулами, усредняющего сверхтонкую структуру. Предполагается, что спиновый обмен полностью усредняет анизотропное сверхтонкое взаимодействие, и угловая зависимость ширины линии целиком обусловлена диполь-дипольным взаимодействием между молекулами, участвующими в спиновом обмене. Правильность этих предположений не очевидна. Так, в зависимости от частоты обмена возможно частичное сохранение неразрешенной анизотропии СТВ и ее вклада в угловую зависимость ширины линии. Кроме того, диполь-дипольное взаимодействие возможно не только с соседней молекулой. В случае нескольких молекул с разными ориентациями в первой координационной сфере, а также с учетом следующих координационных сфер дипольное уширение может существенно усредняться и пропадать его угловая зависимость. Однако, обоснование указанных предположений и соответствующие оценки в диссертации не приводятся, а отсылаются к статье *J. Phys. Chem. B.* **2014**, V.118, pp. 1932-1942, в которой диссертант является соавтором.

Во второй части этого раздела исследована возможность извлечения структурных параметров растворов зондов в жидких кристаллах из угловых зависимостей ширины линии спектра ЭПР, измеренного при низкой и высокой концентрациях зонда. Следует отметить, что при использованных высоких концентрациях (до 0.18М) значительный вклад в ширину линии дает изотропное диполь-дипольное взаимодействие между радикалами, случайным образом распределенными в матрице, что видно из экспериментальных зависимостей и теоретических оценок. Угловые зависимости ширины центральной компоненты для зонда С4 – ЖК аналога практически совпадают для малой и большой концентраций зонда, т.е. отсутствует угловая зависимость концентрационного уширения и наблюдаемая зависимость обусловлена анизотропией СТВ.

Для зондов А3 и А5, непохожих на молекулы матрицы, обнаружена угловая зависимость концентрационного уширения, причем угловые зависимости составляют лишь малую долю этого уширения. Тем не менее из анализа угловых зависимостей диполь-дипольного уширения, определенного из разности ширин при высоких и низких концентрациях, автору удалось определить расстояния и взаимную ориентацию пары молекул – зондов в жидкокристаллической среде.

Резюмируя работу в целом, можно сказать, что научная новизна и практическая значимость результатов диссертации не вызывает сомнений.

Приведенные в отзыве замечания не носят принципиального характера и не снижают научную и практическую ценность диссертационной работы. В целом диссертация Д.А. Помогайло представляет собой большое и серьезное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и вносящее существенный вклад в понимание структуры и динамики смектических жидких кристаллов и в разработку новых подходов к исследованию особенностей их структуры с использованием спиновых зондов. Выводы, сделанные на основе полученных результатов, обоснованы и базируются на применении современных методов эксперимента и теоретического анализа.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Заключение. Работа «Определение ориентационной упорядоченности и структурной организации смектических жидких кристаллов методом парамагнитного зонда» является законченной научно-квалифицированной работой и 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.

Дата *24 октября 2016г*

Доктор химических наук, профессор,

Главный научный сотрудник лаборатории

сенсорики Центра фотохимии РАН

ФГУ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Лившиц Всеволод Аронович

Адрес: г. Москва, ул. Новаторов, д. 7а, корп. 1.

e-mail: vlivshi@mail.ru, тел. : 8 (917) 540 8992

Подпись Лившица В.А. удостоверяю

Ученый секретарь ФНИЦ «Кристаллография и фотоника РАН»

К. ф.-м.н. О. А. Александрова

