

ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук Чумаковой Натальи Анатольевны на тему:
«Ориентационная упорядоченность и подвижность спиновых зондов в
молекулярно-организованных системах»
по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

В современных исследованиях физики и химии конденсированного состояния большое внимание уделяется веществам и материалам, которые в англоязычной литературе принято объединять в рамках общего термина «soft matter». К этому классу объектов можно отнести широкий круг систем, включая вязкие жидкости, молекулярные стекла, жидкие кристаллы, полимеры и биополимеры, мембраны, коллоидные системы и др. Они находят разнообразное применение в самых различных областях современных технологий, биологии и медицины. С точки зрения структурной иерархии в подавляющем большинстве они являются организованными молекулярными системами, т.е., системами, которые можно описать как совокупность относительно сильно взаимодействующих и определенным образом упорядоченных молекул (или макромолекул). Именно молекулярная организация (взаимное расположение и упорядоченность молекул) определяет важнейшие свойства подобных систем, в частности их термодинамические, транспортные и кинетические характеристики, которые отвечают за особенности протекания химических реакций в таких средах. В отличие от классической физики твердого тела, методы количественного исследования и описания структуры и динамики молекулярно-организованных систем разработаны недостаточно, причем в силу отсутствия дальнего трехмерного порядка большое значение в данном случае имеет использование локальных зондовых методов. В связи с этим рецензируемая работа Н.А. Чумаковой, в которой развит оригинальный и достаточно универсальный подход к получению количественных характеристик

микроструктуры и динамики молекулярно-организованных систем различных типов на основе использования спиновых зондов, **безусловно представляет актуальность для физической химии и физики конденсированных сред.**

Следует отметить, что метод спинового зонда использовался для исследования микроструктуры и динамики молекулярных конденсированных сред на протяжении нескольких десятилетий. Однако большинство имеющихся работ имеют полуколичественный характер и связаны с использованием трудно верифицируемых априорных моделей. Принципиальная **научная новизна** работы Н.А. Чумаковой заключается в том, что автором впервые разработана методология строгого количественного определения параметров ориентационной упорядоченности и вращательной подвижности зондов на основе численного моделирования угловой зависимости спектров ЭПР, которая позволяет вывести исследования в этой области на новый уровень.

Наряду с **несомненной научной значимостью**, результаты рецензируемой работы могут представлять определенную **практическую ценность** для прогнозирования и оптимизации характеристик перспективных функциональных материалов на основе полимеров и жидких кристаллов, а также реакционных сред на основе ионных жидкостей.

Диссертационная работа Н.А. Чумаковой изложена на 259 страницах и содержит 111 рисунков и 39 таблиц. Она состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы, включающего 495 наименований. Во введении обоснованы актуальность, научная новизна и значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту. Первая глава посвящена детальному анализу имеющихся подходов к описанию и экспериментальному определению ориентационной упорядоченности молекул в конденсированных средах. По существу, она представляет собой всесторонний критический обзор литературы, который безусловно имеет самостоятельную ценность и, вероятно, заслуживает отдельной публикации.

На основании проведенного анализа автор обоснованно идентифицирует пробелы в имеющихся знаниях и методах, которые призвана восполнить данная работа. Вторая глава содержит описание оригинального метода определения ориентационной функции распределения парамагнитных зондов на основе анализа угловой зависимости спектров ЭПР от ориентации образца в магнитном поле спектрометра. Автором предложен алгоритм расчета и его программная реализация, приведены примеры использования и дана оценка погрешностей варьируемых параметров при моделировании спектров ЭПР. В третьей главе рассмотрено определение параметров фотоиндуцированной ориентационной упорядоченности для небольших радикалов ($\text{Cl}_2^{\cdot-}$, $\text{HO}_2^{\cdot-}$) в жестких стеклообразных матрицах. Данные, приведенные в данной главе, могут служить хорошей иллюстрацией возможностей предложенного подхода для изучения явления фотоориентации. Четвертая глава посвящена определению ориентационной функции распределения спиновых зондов в полимерных матрицах (полиэтилен, полиамид-6). В случае полиэтилена автору удалось убедительно продемонстрировать связь между степенью макроскопической ориентации образца при ориентационной вытяжке и параметрами упорядочения спиновых зондов. Для полиамида ориентационная упорядоченность выражена значительно слабее; тем не менее, и в этом случае метод оказался в определенной степени информативным. В пятой главе приводятся результаты определения ориентационной упорядоченности спиновых зондов в жидкокристаллических материалах различных типов. На мой взгляд, именно в этой области удалось максимально раскрыть потенциальные возможности метода и получить большой массив интересной и разнообразной информации. В частности, в работе были впервые получены параметры ориентации высших рангов для ряда зондов в жидких кристаллах (вплоть до восемнадцатого) и одновременно определены характеристики их вращательной подвижности. При этом необходимо подчеркнуть, что подход, использованный в данной главе, применим для систем произвольной симметрии, что делает его

универсальным. В шестой главе рассмотрено применение метода спинового зонда для определения характеристик трансляционной и вращательной подвижности молекул в ионных жидкостях. В работе убедительно продемонстрированы существенные различия в температурных зависимостях коэффициентов трансляционной и вращательной диффузии, хотя детальная интерпретация этих эффектов остается дискуссионной. Следует отметить, что полученные данные достаточно хорошо согласуются с данными независимых электрохимических измерений. Седьмая глава посвящена применению метода спинового зонда для исследования систем «оксид графита – полярная жидкость». Предметом анализа в данном случае является фазовое устройство таких систем; на основании полученных результатов автор делает вывод о существовании в межслоевом пространстве оксида графита жидкоподобной среды с высокой подвижностью зондов. Можно отметить, что работы в данном направлении могут иметь практическое значения с точки зрения оценки «качества» мембран на основе оксида графита. В заключении дана обобщенная характеристика полученных результатов и перспектив использования предложенного подхода для исследования структуры и молекулярной динамики в конденсированных средах. Следует особо отметить представительность и качество списка цитированной литературы, который, безусловно, свидетельствует о высокой эрудиции автора и большом объеме проделанной аналитической работы.

Оценивая работу в целом, на мой взгляд, можно выделить следующие ***ключевые обобщенные результаты:***

- разработан и реализован новый эффективный подход к анализу спектров ЭПР спиновых зондов в частично упорядоченных молекулярных конденсированных средах различных типов (жесткие молекулярные стекла, полимеры, жидкие кристаллы, ионные жидкости), позволяющий получать параметры ориентационной упорядоченности зондов высоких рангов и характеристики их подвижности;

- продемонстрирована возможность независимого количественного определения макроскопической и локальной подвижности зондов в жидкокристаллических материалах, что существенно расширяет возможности прогнозирования свойств таких материалов;

- сформулированы общие представления о связи между строением зонда и его чувствительностью к процессам ориентационного упорядочения материала;

- показана перспективность использования спиновых зондов в предложенном варианте для детальных исследований подвижности молекул в ионных жидкостях и гетерофазных системах на основе оксида графита.

Достоверность и надежность полученных результатов обеспечивается квалифицированным применением экспериментальных методик и методов численного моделирования и не вызывает сомнений. **Выводы диссертации и научные положения, выносимые на защиту, обоснованы в полной мере.** Результаты работы хорошо известны профильному научному сообществу, опубликованы в статьях в российских и международных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science (в том числе в высокорейтинговых журналах) и представлены в докладах на российских и международных научных конференциях. Автореферат и публикации правильно и полно отражают содержание диссертационной работы.

По представленной работе Чумаковой Н.А. имеется ряд **вопросов и замечаний, имеющих преимущественно частный и дискуссионный характер:**

1. При анализе спектров ЭПР систем, содержащих радикалы $\text{NO}_2^{\cdot}$ (глава 3) автор использует модель спектра радикальных пар, который представлен в виде изотропного дублета, возникающего вследствие электронного диполь-дипольного взаимодействия. Такое представление, строго говоря, неверно, поскольку в действительности диполь-дипольное взаимодействие в жестких средах анизотропно и характеризуется

соответствующим аксиально симметричным тензором диполь-дипольного расщепления. Формула 3.6, использованная на стр. 115 диссертации, в которой величина диполь-дипольного расщепления неудачно обозначена как ΔH_{d-d} (принятое обозначение – D) на самом деле относится к ситуации, когда ось радикальной пары перпендикулярна оси внешнего магнитного поля ($\theta = \pi/2$). В макроскопически неупорядоченном стекле величина этого расщепления по модулю может принимать значения от $3g_e\beta/2r^3$ до $3g_e\beta/r^3$, соответствующий анизотропный спектр может быть смоделирован. Вполне вероятно, что использованное квазиизотропное приближение не вносит большой ошибки в условиях значительной ширины линии и дисперсии радикальных пар по расстояниям, но это имело бы смысл, по крайней мере, обсудить.

2. Обсуждение корреляции между структурно-динамическими характеристиками полимеров и определенными в работе параметрами упорядоченности и подвижности зондов (глава 4) носит несколько поверхностный и противоречивый характер. Прежде всего, структура использованных аморфно-кристаллических полимеров охарактеризована недостаточно и описана противоречиво. Так, на стр. 118 указано, что в работе использовался полиэтилен *высокой плотности*, в то время как в подписи к рис. 4.4 фигурирует полиэтилен *высокого давления* (это как раз полиэтилен низкой плотности!). Отсутствует такая важная характеристика образцов как степень кристалличности (необходимо учесть, что зонд распределяется только в аморфных областях). Далее, на стр. 125 утверждается, что температура стеклования полиэтилена составляет 148 К. Несмотря на то, что вопрос об определении области стеклования в полиэтилене остается дискуссионным, и в литературе можно найти разные цифры, согласно более принятой точке зрения соответствующий кооперативный релаксационный переход (β -релаксация) происходит при 200 – 240 К. Однако даже более важно другое: стеклование – это не фазовый переход первого рода, а релаксационный переход (кинетическое явление). Для полимеров он

характеризуется не определенной точкой, а достаточно широким интервалом, который зависит от степени кристалличности, структуры аморфных областей, а также может весьма различаться при использовании различных методов определения. Более того, известно, что при ориентационной вытяжке определяемая «температура стеклования» обычно возрастает («механическая витрификация»). Аналогичным образом обстоит дело для полиамида. Таким образом, обсуждаемая корреляция между температурой стеклования полимера и процессом разупорядочивания зондов при отжиге (стр. 125) вряд ли имеет реальный смысл. Вполне вероятно, что этот процесс связан с другими релаксационными переходами. С этой точки зрения более интересно было бы обсудить корреляцию между кинетикой разупорядочивания зондов и данными других локальных методов (например, радиотермолюминесценции).

3. Несмотря на то, что работа в целом написана хорошим языком, тщательно отредактирована и хорошо оформлена, имеется ряд неточностей и недостатков с точки зрения используемых единиц, обозначений и терминологии. Так, для выражения индукции магнитного поля в настоящее время рекомендуется использовать единицы системы СИ (Тл или производные от них), а не Гс. Как уже упоминалось, обозначение ΔH_{d-d} крайне неудачно для диполь-дипольного расщепления (символом H обозначают напряженность магнитного поля, выражаемую в других единицах, ΔH – ширину линии). В табл. 2.1 фигурируют прописные буквы A_{ij} , которые обычно используются для выражения тензора сверхтонкого взаимодействия в единицах частоты (Гц), а в реальности даны величины сверхтонкого расщепления в Гс. Имеются также некоторые неудачные термины в обсуждении.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации

соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Чумакова Наталья Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
профессор кафедры электрохимии

Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Фельдман Владимир Исаевич


21.11.2019

Контактные данные:

тел.: 7(495)9394870, e-mail: feldman@rc.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, строение 3

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова», Химический факультет

тел.: 7(495)9394870, e-mail: feldman@rc.chem.msu.ru

Подпись сотрудника Химического факультета МГУ Фельдмана Владимира Исаевича
удостоверяю:

Начальник отдела кадров



 М.В. Кузнецов
«22» ноября 2019 г.

