

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»

Ориентационная упорядоченность и подвижность молекул в значительной степени определяет свойства таких молекулярно-организованных материалов как биологические и синтетические мембраны, ионные жидкости, жидкие кристаллы и т.п. Поэтому важной и актуальной задачей является разработка экспериментальных методов и подходов, с единой позиции объясняющих структурные и динамические характеристики вещества.

С этой точки зрения работа Н.А. Чумаковой, посвященная исследованию ориентационной упорядоченности и подвижности спиновых зондов в системах, характеризующихся пространственной организацией молекул, является актуальной и оригинальной, поскольку автором разработан принципиально новый метод определения ориентационной функции распределения парамагнитных молекул в образце на основе численного анализа угловой зависимости спектров ЭПР, не требующий каких-либо изначальных знаний о структуре вещества и позволяющий определять ориентационные параметры порядка высоких рангов. Достоверность результатов, приведенных в работе, не вызывает сомнений, поскольку они получены с использованием современного оборудования и методов анализа, прошли апробацию на отечественных и международных конференциях.

Во введении автор раскрывает актуальность исследований, выполненных в диссертации, и формулирует цели работы.

В первой главе выполнен сравнительный анализ литературных данных по различным методам, разработанным для изучения ориентационной упорядоченности молекул, среди которых спектроскопия ИК и комбинационного рассеяния, двулучепреломление, флуоресценция, оптическая спектроскопия в УФ и видимой области, дифракция рентгеновских лучей, ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Описаны способы

выражения ориентационного распределения молекул в веществе и показано, что спектроскопия магнитного резонанса является наиболее перспективным методом исследования материалов, характеризующихся сложным характером ориентационного распределения молекул.

Вторая глава посвящена методу определения ориентационной функции распределения парамагнитных молекул путем анализа угловой зависимости спектров ЭПР. Данный метод основан на совместном компьютерном моделировании серии спектров, зарегистрированных при различных положениях макроскопически анизотропного образца в магнитном поле. Выполнен тщательный анализ на предмет однозначного определения указанной ориентационной функции. Сформулированы требования к методике эксперимента и процедуре анализа экспериментальных спектров. Обсуждается выбор варьируемых параметров при моделировании спектров ЭПР образцов, характеризующихся различной симметрией ориентационного распределения молекул. Рассматривается алгоритм определения погрешностей варьируемых величин. Показано, что ориентационные параметры порядка парамагнитных молекул могут быть определены с точностью ± 0.01 .

В третьей главе представлены результаты изучения ориентационной упорядоченности, созданной в результате фотоориентации молекул, на примере радикалов $\text{Cl}_2^{\cdot -}$ в матрице стеклообразного раствора хлорида лития и $\text{HO}_2^{\cdot}$ в матрице стеклообразного раствора пероксида водорода. Упорядоченность радикалов $\text{Cl}_2^{\cdot -}$ была создана путем облучения образца линейно-поляризованным светом либо параллельным пучком неполяризованного света. Сделан вывод, что анизотропный образец обладает аксиальной симметрией. Ориентационные параметры порядка, определенные с помощью ЭПР и оптической спектроскопии, хорошо согласуются в пределах погрешности. Это подтверждает надежность предлагаемого в настоящей работе метода для определения ориентационной функции распределения молекул.

Четвертая глава посвящена определению ориентационных функций распределения нитроксильных спиновых зондов в деформированных полимерах, в том числе в образцах с малой степенью упорядоченности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что определяющим фактором упорядоченности радикала SI

в растянутом полиэтилене является особенность строения молекулы зонда, имеющей длинный алкильный заместитель. Упорядоченность радикала TEMPO в растянутом полиамиде определяется наличием специфических взаимодействий молекул зонда с молекулами полимера. Приведённые в данной главе результаты показывают, что в отличие от методов, характеризующих ориентационную упорядоченность молекул одним усреднённым параметром, определение полной ориентационной функции распределения позволяет получать новые данные как о взаимодействии примесных молекул с молекулами матрицы, так и о структурных изменениях матрицы под действием внешних факторов. Предлагаемый метод обладает достаточной чувствительностью для изучения ориентационного распределения молекул в образцах с небольшой степенью упорядоченности.

Пятая глава посвящена анализу ориентационного распределения нитроксильных спиновых зондов различного строения в жидкокристаллических матрицах. В настоящее время ориентационную упорядоченность жидких кристаллов изучают в основном оптическими методами, в том числе и зондовыми. Из анализа спектров поглощения (излучения) получают информацию об ориентационных параметрах порядка второго (редко четвёртого) ранга, при этом предполагается, что молекулы, имеющие вытянутую форму, ориентированы вдоль молекул жидкого кристалла. В действительности взаимное расположение примесной молекулы и молекул матрицы в значительной степени зависит от их специфического взаимодействия, поэтому ориентационная упорядоченность молекул зондов в жидкокристаллических матрицах требует детального анализа, который был успешно выполнен в данной главе. Продемонстрирована возможность одновременного определения ориентационных параметров порядка высоких рангов и характеристик вращательной подвижности радикалов. Отмечено, что для анализа угловых зависимостей спектров ЭПР вращающихся молекул был применен метод ориентационной функции распределения (orientation distribution function – ODF).

В шестой главе выполнен анализ трансляционной и вращательной подвижности нитроксильных спиновых зондов в ионных жидкостях (ИЖ) на основе имидазолия. Отличительной особенностью ИЖ является их структурирование на микроскопическом уровне. Вопрос структуры и динамики

ИЖ до сих пор остается открытым. Вращательная подвижность молекул достаточно хорошо изучена методом ЭПР. Трансляционную подвижность молекул в настоящее время изучают, в основном, с помощью электрохимических методов. Однако существует метод определения коэффициента трансляционной диффузии парамагнитных молекул путем анализа температурной зависимости концентрационного уширения линий спектра ЭПР. Метод позволяет разделить вклады в концентрационное уширение линий диполь-дипольного взаимодействия радикалов и спинового обмена, которые, в свою очередь, зависят от интенсивности трансляционной подвижности радикалов. В шестой главе данный метод применен для изучения подвижности нитроксильных спиновых зондов в ионных жидкостях в температурном интервале 40-120 градусов Цельсия. Широкий температурный интервал наблюдения дал возможность определить коэффициенты трансляционной диффузии радикалов с точностью, сопоставимой с точностью электрохимических экспериментов. Вращательная подвижность спинового зонда TEMPOL в серии ионных жидкостей имидазолинового ряда, а также в нескольких молекулярных растворителях, была определена путем компьютерного моделирования спектров ЭПР согласно собственной оригинальной методике. Моделирование производилось с учетом сверхтонкого расщепления спектральных линий на протонах метильных групп. Значения коэффициентов трансляционной диффузии, определенные электрохимическими методами, составили $(8 \pm 3) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ и $(9 \pm 3) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, соответственно. Значение этого коэффициента, определенное методом спектроскопии ЭПР, составляет $(11 \pm 4) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. Полученные величины совпадают в пределах погрешности определения, таким образом, сделан вывод, что в данной системе вклад повторных столкновений в спиновый обмен невелик.

Седьмая глава посвящена изучению молекулярной организации систем «оксид графита – полярная жидкость» методом спинового зонда. Оксид графита представляет собой слоистый материал нестехиометрического состава, получаемый путем окисления графита в кислой среде. Известно, что оксид графита легко набухает в полярных растворителях, при этом сорбция жидкости в межплоскостное пространство сопровождается увеличением межплоскостных расстояний от 5-7Å в сухом материале до 30-50Å в набухшем состоянии. Особый интерес вызывает вопрос о состоянии полярной жидкости, интеркалированной в

межслоевое пространство оксида графита. Данные о подвижности молекул полярной жидкости в межслоевом пространстве очень неполны и в значительной степени противоречивы. В настоящей работе система «оксид графита – полярная жидкость» впервые исследовались на молекулярном уровне методом спинового зонда. Установлено, что полярная жидкость, интеркалированная в межслоевое пространство оксида графита, представляет собой жидкоподобную среду, характеризующуюся высокой подвижностью. В заключение главы сделан вывод, что ЭПР является перспективным методом для оценки степени упорядоченности графитовых слоев в мембранах из оксида графита.

Поводя итог сказанному, отмечу, что Н.А. Чумакова на высоком уровне выполнила исследование ориентационной упорядоченности и подвижности спиновых зондов в молекулярно-организованных системах, имеющее важное научное значение.

По работе имеется несколько замечаний.

1. В диссертации нет данных, подтверждающих, что из приведенных угловых зависимостей действительно видны параметры порядка высоких (14-18) рангов. Возникает вопрос, нельзя ли описать спектры в приближении ориентационного распределения меньшего ранга?

2. Спектры ЭПР в диссертации приведены в разных фазах. Этот недостаток в оформлении рисунков создает некоторые неудобства при прочтении работы и может вызвать вопросы в аудитории.

3. На некоторых рисунках наблюдается некоторое отклонение экспериментальных спектров ЭПР от теоретических. Как это можно объяснить.

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 физико-математических наук,
профессор кафедры общей физики и молекулярной электроники отделения
экспериментальной и теоретической физики Физического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова»

Константинова Елизавета Александровна

Конститу

24.10.19

Контактные данные:

тел.: 7(495)9391944, e-mail: konstantinova@physics.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.10 – физика полупроводников

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, строение 2

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

тел.: 7(495)9391944, e-mail: konstantinova@physics.msu.ru

Подпись сотрудника Физического факультета МГУ

Константиновой Елизаветы Александровны

удостоверяю:

кадровый работник



Конститу *24.10.19*