

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Щербины Максима Анатольевича на тему «Структура и фазовые превращения низкоразмерных самоорганизующихся систем различной симметрии», по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Диссертация М.А. Щербины посвящена **актуальным вопросам** использования процессов самосборки и самоорганизации надмолекулярных наноструктур при создании так называемых «умных» материалов (*smart materials*), т.е. материалов, чувствительных к различным внешним воздействиям (изменению температуры и давления, электрического или магнитного поля), к химического составу окружающей среды и т.д., является одним из важнейших направлений современного материаловедения. Главную роль в процессах самосборки играет молекулярное распознавание эндо- и экзорцепторов. Упорядочение и самосборка составляющих элементов приводят к спонтанному образованию функциональных надмолекулярных структур вследствие слабых нековалентных взаимодействий между ними, таких как ван-дер-ваальсовы, гидрофобные, водородные связи и др., а многообразие форм надмолекулярных объектов определяется прежде всего формой элементарной единицы («строительного блока»). Существенное отличие таких сил от ковалентных связей заключается в их достаточно сильной зависимости от внешних условий. Таким образом, изменение температуры окружающей среды, ионной силы раствора и др. оказывает влияние не только на взаимодействие между различными агрегатами («молекулами» супрамолекулярной химии), но и на размер и форму самих агрегатов.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключение **обоснованы и достоверны** за счет использования комплекса современных методов исследования, согласованности и воспроизводимости данных. Результаты работы были представлены на авторитетных международных и российских конференциях, конгрессах и симпозиумах. Соискатель имеет 210 публикаций, в том числе по теме диссертации 134 работы, из них 47 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в российских и международных базах данных (РИНЦ, Web of Science, Scopus) и рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

**Научная новизна** работы состоит в том, что в ней построена теория кристаллизации высокомолекулярных соединений, обладающая высокой предсказательной точностью и значимостью определяемых количественных параметров. На основе системного методического подхода сформирован новый взгляд на самосборку и самоорганизацию частично упорядоченных систем различной симметрии. Разработаны новые программные продукты, предназначенные для расчета распределения электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов, а также для определения формы полимерных монокристаллов, ограниченных несимметричными гранями роста. В то же время предложенная автором теория кристаллизации высокомолекулярных материалов позволяет, с одной стороны, предсказывать с высокой точностью форму полимерных монокристаллов, образующихся в тех или иных условиях, а с другой стороны, рассчитывать определяющие параметры кристаллизации несимметричных граней монокристаллов: скорость вторичного зародышеобразования, и скорости продольного роста граней в различных направлениях.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования секторообразных соединений в качестве материала для создания ион-селективных мембран с управляемой шириной канала, и монослоев на основе  $\alpha, \alpha'$ -диалкилолиготиофенов различной архитектуры – для высокоэффективных производительных тонкопленочных приборов современной фотоники и оптоэлектроники. Полученные в работе фазовые диаграммы – зависимости фазового поведения различных классов секторообразных дендронов от температуры и того или иного параметра химического строения (варьируемая длина алифатических окончаний, величина фокального дендрона, и др.) позволяют осуществлять тонкую настройку эксплуатационных характеристик полученных мембран.

### **Краткая характеристика основного содержания диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов в семи главах, заключения и выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы из 456 ссылок и списка иллюстративных материалов. Диссертация изложена на 456 страницах машинописного текста, содержит 140 рисунков, 9 схем и 14 таблиц.

Во **введении** описаны актуальность выбранной темы, степень ее разработанности, цели и задачи диссертации, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология диссертационного исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация полученных результатов.

**Литературный обзор** посвящен понятиям самосборки и самоорганизации. Рассмотрена самосборка и последующая самоорганизация секторообразных дендронов различной природы. В зависимости от движущих сил самосборки супрамолекулярных агрегатов, выделены несколько различных типов дендронов.

В **экспериментальной части** описаны соединения, изученные в рамках диссертации. Описаны методы исследования – рентгеноструктурный анализ в больших и малых углах, рентгеновская рефлектометрия, теплофизические методы и спектральные методы, оптическая интерференционная микроскопия, дифференциальная оптическая интенсивность, молекулярное моделирование. Особое внимание уделено уникальным методикам – реконструкции электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов, восстановление формы частиц в растворе методом рентгеновского рассеяния, рентгеновская рефлектометрия и дифракция в скользящих углах отражения.

Проведенный в **главе 1** систематический анализ самосборки производных галловой кислоты с различной длиной алифатических окончаний – как свободных дендронов, так и присоединенных к полиметакрилатной цепи показал, что широкий ряд таких соединений проявляет способность к самосборке в надмолекулярные цилиндры, которые в свою очередь в блочном состоянии организованы либо в двухмерную упорядоченную  $\phi_{oh}$ , либо в неупорядоченную колончатую ЖК – фазу  $\phi_h$ . Для первой фазы характерно упорядочение лишь внутри каждого отдельного цилиндра при отсутствии корреляции между соседними колоннами. Внутренняя структура цилиндров с характерными наклоненными мезогенными группами (структура типа елочки) определяется прежде всего взаимодействием между этими группами.

В **главе 2** проведен систематический анализ структуры и фазового поведения большой библиотеки (21 соединение) материалов на основе симметричной и несимметричной бензолсульфоновой кислоты, отличающихся друг от друга величиной, положением и химической природой фокальной группы, длиной и структурой алифатических окончаний и т.д. Построенные фазовые диаграммы – зависимости фазового состояния материала от температуры и того или иного параметра химической структуры – размер иона в 2,3,4- и 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонатах щелочных металлов, длина алифатических окончаний в 3,4,5-три(алкилокси) бензолсульфонатах цезия показывают, что инкрементные изменения химической структуры соединения приводят к предсказуемым изменениям структуры супрамолекулярных агрегатов и температуры структурных переходов. Размер фокальной группы определяет в первую очередь фазовое

поведение системы, в то время как ее химическая природа влияет на структуру образующихся супрамолекулярных агрегатов и их температурную стабильность.

В **главе 3** изучен более сложный случай двухступенчатой самосборки в производных [7]-гетерогелицена с длинными алифатическими заместителями, при котором наблюдается образование супрамолекулярных агрегатов двух уровней.

**Глава 4** посвящена формированию ротационно-кристаллической мезофазы в полидиалкоксифосфазенах (ПДАФ) с различной длиной боковых заместителей ( $n = 3, 4$  или  $5$ ), которая испытывает изотропизацию как при повышении температуры (нормальное плавление), так и при ее понижении (обратное, или инверсное, плавление). Термодинамически возможность такого эффекта была показана Тамманом еще в начале XX века, однако на практике он был обнаружен лишь для очень узкого круга систем. Наличие инверсного перехода первого рода в них зависит, в первую очередь, от колебательной компоненты энтропии, которая определяет избыток общей энтропии кристалла, образовавшегося при нагревании, по сравнению с возвратной изотропной низкотемпературной фазой. Образование таких кристаллов, обладающих более высокой энтропией и, формально говоря, более неупорядоченных, чем жидкая фаза, связано с замораживанием расположения центра масс составляющих системы (целые макромолекулы или повторяющиеся мотивы). Потеря конфигурационной энтропии компенсируется с запасом другими микроскопическими степенями свободы, связанными с положением центра масс. В частности, существенная разница в колебательной энтропии между жидкостью и кристаллом может возникнуть, если присутствует значительная разница в их удельных объемах.

**Глава 5** посвящена другому эффекту, имеющему подобную природу – влиянию условий кристаллизации на форму полимерных монокристаллов. Для объяснения причин асимметричного искривления плоскостей  $\{110\}$  в диссертации предложена идея, согласно которой скорости распространения ступеней влево и вправо могут различаться. Оказалось, что искривление асимметричных граней монокристаллов не является особенным для длинных алканов и встречается также в монокристаллах ряда других полимеров: поливинилиденфторида и полиэтиленоксида, форма которых также объяснена с помощью разработанной теории. Важным следствием предложенного подхода является прямая возможность определения безразмерных кинетических параметров кристаллизации путем визуального сравнения экспериментально полученных форм монокристаллов с рассчитанными теоретически.

Последние две главы диссертации посвящены образованию наименее упорядоченных фаз пониженной симметрии – пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе  $\alpha, \alpha'$ -

диалкилкватротиофена различной архитектуры (глава 6) и ряда гемицианиновых красителей (глава 7). В Главе 6 показано, что движущей силой самоорганизации полученных ленгмюровских пленок является  $\pi$ -взаимодействие олиготиофеновых фрагментов, в результате которого происходит формирование двумерной прямоугольной центрированной решетки, параметры которой близки к параметрам кристаллической решетки политиофена, а эксплуатационные характеристики полученных пленок определяются прежде всего качеством упаковки таких фрагментов. Описание результатов исследования пленок Ленгмюра-Блоджетт получило продолжение в главе 7, посвященной структуре таких пленок на основе гемицианиновых амфифильных хромоионофоров.

### Замечания по работе

1. В главе 4 автор использует понятие «самосборки без самоорганизации» и говорит о мезофазе и «термодинамической возможности» нормального и инверсного плавления. Традиционно, под самоорганизацией (диссипативной самоорганизацией) подразумевают самопроизвольное образование в неравновесных диссипативных системах устойчивых регулярных структур. Неравновесные диссипативные системы являются открытыми, динамическими и отличаются тем, что могут обмениваться энергией и веществом с внешней средой. Самосборка же (консервативная самоорганизация) – процесс образования упорядоченной структуры в закрытых системах с сохранением структур составных частей. Закрытые системы характеризуются отсутствием обмена веществами с окружающей средой. В отличие от диссипативной самоорганизации, самосборка ведет к образованию равновесных структур. Хотелось бы понять, что автор подразумевает под такой терминологией.

2. В главах 6 и 7 при изучении структуры тонких пленок, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт с последующим перенесением их на твердую поверхность, были обнаружены определенные закономерности симметрии кристаллической структуры. Возникает естественный вопрос о роли подложки. Насколько сильно меняется или не меняется структура пленки при переносе с жидкой границы на твердую подложку? А если взять подложку другой природы, что-нибудь изменится? По-видимому, ответ на этот вопрос также могло бы дать полноатомное компьютерное моделирование.

3. В качестве пожелания, хотелось бы отметить, что реализация колончатой структуры в тонких пленках (когда колонны ориентированы перпендикулярно плоскости пленки) с последующим сшиванием могла бы

привести к получению мембран. Было бы интересно изучить влияние толщины пленки и условий ее приготовления на ориентацию колонн в пленке.

Указанные замечания ни в коем случае не умаляют значимости диссертационного исследования. Проведенный систематический анализ структуры и фазового поведения низкоразмерных самоорганизующихся систем различной природы и симметрии вносит существенный вклад в решение актуальных проблем, лежащих на стыке современной супрамолекулярной химии и нанотехнологии, и потому имеет большое практическое значение для создания и внедрения инновационных устройств нанoeлектроники и нанофотоники.

Автореферат полностью соответствует основным положениям диссертации и отражает ее содержание материалы, представленные диссертации.

По материалам диссертации 134 работы, из них 47 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в российских и международных базах данных (РИНЦ, Web of Science, Scopus) и рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Задачи, поставленные и решенные в данной диссертационной работе, несомненно, актуальны и обладают как практической, так и теоретической значимостью. Диссертация по актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к докторским диссертациям.

Диссертационная работа Щербины Максима Анатольевича отвечает всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в соответствии с п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции Постановления Правительства РФ №335 21.04.2016.

Автор диссертационной работы Щербина Максим Анатольевич заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

### **Потемкин Игорь Иванович**

доктор физико-математических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)  
профессор кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего




образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ),  
профессор РАН, Москва.

Тел. +7-916-439-2465      Адрес: ул. Колмогорова, 1, стр. 2, Москва, 119234

E-mail: igor@polly.phys.msu.ru

подпись



«30» мая 2022 г.

Декан Физического факультета  
Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова, профессор



Н. Н. Сысоев