

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию В.В. Компанеец «Особенности вибронного взаимодействия, формирующего оптические спектры линейных полиенов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - оптика.

Диссертационная работа В.В. Компанеец посвящена изучению оптических свойств стильбеноподобных соединений, а также выявлению закономерностей в оптических спектрах замещенных молекул и их структурных аналогов. Интерес к свойствам таких молекул обусловлен, с одной стороны, их широким практическим применением, а с другой стороны, тем фактом, что стильбеноподобные молекулы являются удобными моделями для экспериментальных и теоретических исследований.

Известно, что линейные полиены используются в производстве композиционных материалов: как основа скинтилляционных детекторов, в качестве красителей в лазерах, как оптические «отбеливатели» в дефектоскопии, фоточувствительные маркеры в 3D моделировании, как молекулярные зонды в люминесцентной микроскопии и ряде других широко востребованных областях науки и техники. Фотостабильные замещенные полиены могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток, для создания лазерно-активных сред и молекулярных сенсоров чувствительных к параметрам сольватного окружения. Соединения с нелинейными оптическими свойствами, например, могут быть использованы для ограничения интенсивного оптического излучения в устройствах защиты органов зрения и чувствительных приемников излучения.

Отмеченные выше преимущества исследуемых диссертантом соединений свидетельствуют как об актуальности, так и о практической важности проведенных им исследований. Необходимо также отметить, что эти исследования важны и с фундаментальной точки зрения, поскольку способствуют получению более полной информации о классе флуоресцирующих линейных полиенов, что в свою очередь открывает новые возможности в синтезе натуральных полиенов и расширяет возможности по применению уже изученных соединений.

В ходе выполнения работы диссертантом были освоены современные методы измерения спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции (в т.ч. при криогенных температурах), проведен анализ полученных спектров с помощью полуэмпирического метода, основанного на моделировании вибронного сопряженного спектра серий вибронных полос, когда каждая вибронная полоса представляется как совокупность широкого фонного крыла и узкой бесфонной линии, проведен анализ параметров внутри- и межмолекулярного взаимодействий на предмет их переносимости в ряду молекул, имеющих одинаковые наборы структурных элементов, в результате чего получены следующие основные результаты:

Рассчитаны вибронные параметры тонкоструктурных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции π -сопряженных молекул на примере дифенилполиенов и кетонов.

Разработан алгоритм (диаграммы) сравнения вибронных линий, указывающих на проявление в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции определенных структурных элементов разных π -сопряженных молекул.

Количественные характеристики внутри- и межмолекулярного взаимодействий, полученные на основе анализа интегральных интенсивностей характеристических полос спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции демонстрируют высокую степень переносимости внутри одного гомологического ряда.

Установлено, что введение в каждое фенильное кольцо по одному заместителю противоположной природы (донора и акцептора) приводит к повышению внутренней энергии молекулы и тем самым способствует повышению симметрии спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции в ряду молекул дифенилполиенов.

Доказана возможность применения фрагментарного подхода для описания фундаментальных полос при моделировании и расчетах возбужденных состояний сложных π -сопряженных молекул разных гомологических рядов.

Полученные в диссертации результаты, несомненно, важны как для понимания условий проявления в вибронных спектрах многоатомных соединений одинаковых структурных элементов (групп атомов), так и для применения этих сведений при исследовании электронно-колебательных состояний многоатомных органических молекул.

Все основные результаты, положенные в основу диссертации, являются оригинальными и получены автором впервые. Обоснованность и достоверность выводов и результатов диссертационной работы обеспечены использованием нескольких групп исследуемых молекул, применением современных техник эксперимента и анализа данных, согласием проведенных расчетов с известными экспериментальными данными.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации и списка цитированной литературы. Работа изложена на 165 страницах, содержит 14 рисунков, 23 таблицы и приложение. Список цитируемой литературы состоит из 156 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и определены её цели. Сформулированы научная новизна, практическая ценность работы и положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан обзор существующих теоретических методов исследования многоатомных систем, описаны закономерности проявления основных колебаний при наличии заместителей в исследуемой молекуле, приведен обзор экспериментальных и теоретических работ с анализом распределения вибронных параметров характеристических спектральных полос.

Во второй главе представлены объекты исследования, описана экспериментальная методика, а также методика анализа тонкоструктурных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции.

В третьей главе приведены результаты вибронного анализа полос тонкоструктурных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции стильбена и дифенилоктатетраена в октане, дифенилбутадиена и дифенилгексатриена в *n*-гексане, проведен сравнительный анализ параметров внутри- и межмолекулярного взаимодействий по всем четырем соединениям с интерпретацией колебаний по основным частотам колебаний молекулы стильбена.

Четвертая глава посвящена анализу параметров внутри- и межмолекулярного взаимодействий для дифенилбутадиена и дифенилгексатриена с интерпретацией близких по значению частот, доказано, что фрагментарный подход применим к исследуемым группам молекул.

Пятая глава посвящена сравнительному анализу параметров внутри- и межмолекулярного взаимодействий для замещенного дифенилбутадиена с интерпретацией близких по значению частот кросс-сопряженных кетонов. На примере кетонов показано, что параметры внутри- и межмолекулярного взаимодействия, вычисленные на основе анализа интенсивностей характеристических полос спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции демонстрируют высокую степень трансляции внутри одного гомологического ряда.

Важными принципиальными результатами работы являются выводы о возможности применения фрагментарного подхода для описания фундаментальных полос для

моделирования и расчетов возбужденных состояний сложных π -сопряженных молекул разных гомологических рядов. Весьма важным является то факт, что введение в каждое фенильное кольцо по одному заместителю противоположной природы (донора и акцептора) может приводить к повышению внутренней энергии молекулы и улучшать симметрию спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции. Полученные выводы делают результаты данной диссертационной работы весьма важными для моделирования и расчетов возбужденных состояний сложных π -сопряженных молекул.

По содержанию диссертации имеется несколько замечаний:

- При выявлении фундаментальных закономерностей типа структура-свойства было бы уместно проведение расчетов энергетической структуры молекул с использованием методов квантовой химии.

- Отличительной особенностью проведенного в диссертации исследования является использование квазилинейчатых (малоструктурных) спектров. Очевидно, при этом возникает вопрос, насколько сильно искажены результаты вибрационного анализа при таком подходе в сравнении с «истинно» тонкоструктурными спектрами, полученными, например, методами селективной лазерной спектроскопии.

- Современные литературные источники, указанные в списке литературы, рассмотрены в недостаточной мере.

- В работе имеются несколько опечаток.

Сделанные замечания никоим образом не влияют на общую положительную оценку диссертации и не затрагивают сути полученных результатов.

Автореферат полно отражает содержание диссертации, которая оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Ее материалы своевременно опубликованы в ведущих научных журналах, докладывались на Российских и Международных конференциях.

По объему, новизне, значимости для практики и качеству проведенных исследований диссертационная работа удовлетворяет требованиям п.8 Положения ВАК РФ "О присуждении ученых степеней", предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор В.В. Компанеев заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05: «Оптика».

Официальный оппонент:

Кандидат физ.-мат. наук,

старший научный сотрудник лаборатории

лазерной биомедицины ФГУ «Федеральный

научно-исследовательский центр

«Кристаллография и фотоника» РАН

02.11.2020



Е.В. Хайдуков

Федеральное государственное учреждение

«Федеральный научно-исследовательский центр

«Кристаллография и фотоника» Российской академии наук,

119333, г. Москва, Ленинский проспект 59, строение 1.

Тел.: +7 (926) 677-91-08

E-mail: khaydukov@mail.ru

Подпись Хайдукова Е.В. заверяю

Ученый секретарь
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
к.ф.-м.н.
 Т.А. Давыдова

