

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Иркутского
филиала федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
лазерной физики Сибирского
отделения Российской академии
наук, д. ф.-м. н., профессор

Е.Ф. Мартынович

2020 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Компанеец Вероники Валерьевны «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 Компанеец Вероники Валерьевны посвящена исследованию оптических свойств линейных полиенов, выявлению закономерностей спектральных проявлений замещенных молекул и их структурных аналогов.

Актуальность темы. Исследование дифенилполиенов, как модельных соединений с простым химическим строением и возможностью легкого варьирования молекулярной структуры, дает возможность получить более полную информацию о классе флуоресцирующих линейных полиенов, что в свою очередь открывает новые возможности в синтезе натуральных полиенов и разработке новых свойств для уже изученных соединений.

Вводя различные заместители в остов молекулы линейных полиенов, и, таким образом, изменяя строение соединений, можно получать производные вещества, обладающие как хорошими люминесцентными свойствами и фотостабильностью, так и нелинейными оптическими свойствами. Фотостабильные вещества с хорошими люминесцентными свойствами могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток, лазерно-активных сред, сенсоров на меняющиеся параметры сольватного окружения. Соединения с хорошими нелинейными оптическими свойствами могут быть использованы для ограничения сильного оптического излучения и для

защиты от разрушающего действия высокоинтенсивного падающего излучения органов зрения и чувствительных приемников излучения.

Линейные полиены могут служить удобными моделями для экспериментальных и теоретических исследований механизмов фотофизических процессов, в частности, многофотонного поглощения. Широкое применение находят также производные стильбена природного происхождения. Так, гидроксистильбены, благодаря антиоксидантному, противовирусному и противовоспалительному действию используются в фармакологии. Биохимические свойства линейных полиенов изменяются в широких пределах в зависимости от изомерии, положения заместителей, симметричности молекулы. Синтетические линейные полиены и им подобные полимеры используются в производстве композиционных материалов: как сцинтилляционные детекторы, в качестве красителей в лазерах, как оптические отбеливатели в дефектоскопии, фоточувствительные маркеры в 3D моделировании и ряде других широко востребованных областях науки и техники. Исходя из вышенаписанного, изучение оптических свойств линейных полиенов, выявление закономерностей спектральных проявлений замещенных молекул и их структурных аналогов является актуальной задачей, имеющей большое практическое значение.

Тематика исследования, формулировка его целей, используемых методов решения задач, области приложения результатов подтверждают, что данная диссертация **соответствует специальности 01.04.05 – оптика**, по которой она представлена к защите.

Структура и содержание диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации, списка литературы и приложения.

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

Первая глава диссертации является обзорной. Приведены содержащиеся в литературе результаты использования теоретических методов для предсказания фотохимических и фотофизических свойств полиенов, а также для описания качественных спектральных параметров, учитывающих энергию внутри- и межмолекулярного взаимодействия.

Вторая глава посвящена методике, используемой далее в работе для получения вибронных параметров. В главе изложена краткая характеристика объектов исследования, показана и описана принципиальная схема установки лабораторного изготовления, на которой измерялись спектры флуоресценции и её возбуждения.

В третьей главе подробно изложены результаты анализа колебательной структуры тонкоструктурных сопряженных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции стильбена, дифенилбутадиена, дифенилгексатриена и дифенилоктатетраена. Проведено моделирование и вибранный анализ полос тонкоструктурных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции указанных соединений. Найдены их характеристические полосы, частоты, интегральные интенсивности и параметры внутри- и межмолекулярного взаимодействий. На основании выполненной интерпретации колебаний стильбена в основном и возбужденном электронном состоянии проведена интерпретация по форме и симметрии фундаментальных колебаний, проявляющихся в спектрах исследуемых соединений. На примере спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции соединений дифенилбутадиена, дифенилгексатриена и дифенилоктатетраена продемонстрирована надежность выбранного метода. Показано, что значения параметров и степень их идентичности связаны со структурной идентичностью, длиной полиеновой цепи и симметрией фрагментов фенильных колец на молекулах вида $C_6H_5-(CH_2=CH_2)_n-C_6H_5$.

Объектом исследования четвертой главы диссертации являются дистирилбензол и замещенные соединения дифенилбутадиена и дифенилгексатриена. Проведено моделирование и вибранный анализ полос тонкоструктурных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции данных соединений. Анализ спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции приводит к выводам, что симметрия спектров улучшается при введении в фенильные кольца исследуемых соединений заместителей противоположной природы (донора и акцептора). В главе показано, что введение заместителей практически не влияет на размещение в спектре характеристических полос и может быть использовано для усиления слабо проявленных полос в спектрах некоторых люминофоров.

В пятой главе проводится моделирование и вибранный анализ полос тонкоструктурных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции замещенных соединений кросс-сопряженных кетонов. Показано, что вибранные параметры спектров флуоресценции и возбуждения соединений имеют высокую степень переносимости внутри одного гомологического ряда.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

В приложение вынесена большая часть аналитических таблиц, содержащих результаты работы.

Научная новизна исследования. Получены параметры вибранный взаимодействия и проведено сравнение спектрально-люминесцентных свойств одиннадцати соединений класса полиенов: замещенных

арилполиенов и кросс-сопряженных кетонов. Определены закономерности в строении вибронных спектров линейных молекул в зависимости от набора структурных элементов, формирующего молекулу. Разработан алгоритм сравнения вибронных линий, указывающих на проявление в сопряженных спектрах определенных структурных элементов в разных органических соединениях. Проведен сравнительный анализ измеренных спектров сложных органических молекул с одинаковыми структурными элементами в рамках указанной модели. Показано, что вибронные спектры органических веществ могут быть одинаково интерпретированы в случае возможности выделения в молекуле такого вещества структурных элементов. Разработаны и применены для сравнительного анализа экспериментальных спектров диаграммы, описывающие проявление параметров Франка-Кондона и Герцберг-Теллера для одинаковых структурных элементов в разных молекулах.

Научная и практическая значимость работы. Экспериментально установленные закономерности спектрально-люминесцентных свойств вновь синтезированных соединений цепочечной структуры значительно дополняют ранее известные физико-химические данные о молекулах этого типа и могут быть использованы для интерпретации и прогнозирования оптических свойств органических люминофоров. Полученные в диссертационной работе данные о внутримолекулярных электронно-колебательных взаимодействиях, формирующих вибронные спектры молекул цепочечного строения, открывают путь к дальнейшему развитию теории внутримолекулярных взаимодействий.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов. **Обоснованность научных положений и выводов** определяется применением апробированных теоретических подходов, известных методов теоретической физики, а также сравнением полученных аналитических результатов с натурными данными. Данные, полученные из спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции, сравнивались с данными, полученными теоретическим путём. Значения параметров Франка-Кондона и Герцберг-Теллера, полученные теоретическим путем, с высокой степенью соответствуют результатам, полученным экспериментально.

Оформление диссертационной работы в целом не вызывает нареканий. Работа хорошо структурирована, достаточно полно проиллюстрирована, материал работы изложен ясно и последовательно.

По диссертации имеются следующие **замечания**.

1. Имеется ряд опечаток и повторов, а также использования неудачных формулировок, например, "полоса" обозначает одновременно вибронную линию и интервальный диапазон.

2. В диссертации содержатся результаты вибронного анализа и определение параметров Герцберг-Теллера и Франк-Кондона на основе метода Осадько И.С. Для полноты исследования целесообразно провести с использованием квантово-химических методов расчет представленных соединений и сравнить полученный результат с представленным в работе результатом моделирования спектров.

3. Недостаточно представлен математический аппарат. Диссертация могла бы содержать более подробные математические выкладки, описывающие получение уравнений и использование теории Осадько И.С., на основании которых было проведено моделирование экспериментальных спектров.

4. В работе выявлены незначительные орфографические и стилистические ошибки.

5. В списке литературы в недостаточной мере рассмотрены современные литературные источники.

Сделанные замечания являются частными и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы Компанеец В.В. и не ставят под сомнение достоверность и значимость полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Заключение. Диссертационная работа выполнена на достаточно высоком уровне и представляет собой законченную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Новые научные результаты, полученные автором, имеют существенное значение для понимания оптических свойств линейных полиенов и их замещенных. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Достоверность результатов обусловлена применением современных теоретических методов анализа и расчёта и подтверждается согласием с результатами предыдущих исследователей в ряде случаев, а также соответствием данным эксперимента. Результаты работы опубликованы в ведущих научных журналах (8 публикаций, все журналы входят в перечень рекомендованных ВАК) и представлены 10 докладами на международных конференциях.


Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации.

По актуальности выполненных исследований, новизне, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа удовлетворяет требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, а её автор, Компанеец Вероника Валерьевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Отзыв на диссертацию Компанеец В.В. рассмотрен и одобрен на семинаре Иркутского филиала федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук 03 ноября 2020 года, протокол № 2.

Отзыв составлен заведующим лабораторией фотофизики конденсированных сред ИФ ИЛФ СО РАН д.ф.-м.н., доцентом С.А. Зиловым.

Зилов Сергей Анатольевич
8(3952)512160; zilov@ilph.irk.ru
заведующий лабораторией ФКС,
ИФ ИЛФ СО РАН, д.ф.-м.н., доцент


С.А. Зилов

Владимир Петрович Дресвянский
8(3952)512160; nadvp@list.ru
заместитель руководителя ИФ ИЛФ СО РАН, к.ф.-м.н., доцент


В.П. Дресвянский

Подписи С.А. Зилова и В.П. Дресвянского удостоверяю
ученый секретарь ИФ ИЛФ СО РАН
к.ф.-м.н.


Кузнецов А.В.

Иркутский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ ИЛФ СО РАН).

Адрес: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 130-А, ИФ ИЛФ СО РАН
Телефон: 8 (3952)512160, e-mail: filial@ilph.irk.ru

