

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Повоцкого Алексея Валерьевича на диссертацию Купрякова Аркадия Сергеевича на тему «Фотофизические процессы в комплексах лантанидов в растворе и твердом состоянии», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Новые люминесцентные материалы остаются одними из наиболее востребованными в различных областях науки, промышленности, медицины, сельского хозяйства и др. Особую нишу в качестве активных центров занимают ионы редкоземельных металлов, которые характеризуются слабой зависимостью положения полос люминесценции от окружения благодаря  $f-f$  переходам. Тем не менее, окружающая среда может оказывать существенное влияние на вероятность излучательного перехода благодаря возникновению альтернативных каналов релаксации возбужденного состояния, связанные с физическими и/или химическими процессами. Получение информации о скорости протекания этих процессов, а значит и о вероятности, позволяет не только изучить механизмы фотоиндуцированных процессов, но и использовать полученные фундаментальные данные для практических вопросов синтеза новых материалов с прогнозируемыми фотофизическими и фотохимическими свойствами. Таким образом, представленная Купряковым А.С. работа, несомненно, является актуальной, решает фундаментальные задачи и нацелена на важное практическое применение в области синтеза новых материалов для фотомедицины.

Текст диссертации изложен по классической структуре, включающей введение, 3 главы, заключение и список цитируемой литературы (171 наименование).

Во введении описаны цель и задачи, актуальность темы, научная новизна работы.

Первая глава посвящена обзору литературы, в котором описывается современное состояние научной проблематики.

Во второй главе перечислены используемые в работе методы и методики, материалы и научно-исследовательское оборудование. Приведены математические модели, на основе которых осуществлялся расчет квантового выхода, коэффициентов экстинкции, констант скорости агрегации.

В третьей главе приведены основные результаты, обсуждение и полученные на их основе выводы для всех исследуемых комплексов.

Научная новизна настоящей работы заключается в определении механизмов фотоиндуцированных процессов в исследуемых комплексах.

Достоверность представленных в работе результатов и сделанных на их основе выводов обусловлена используемыми современными экспериментальными и теоретическими методами и методиками, а также научно-исследовательским оборудованием исследовательского класса. В качестве основного научно-исследовательского метода использовался метод наносекундного импульсного фотолиза. Отдельно следует отметить предложенный подход к определению констант скорости фотофизических и фотохимических процессов, основанный на использовании кинетических кривых роста и затухания интенсивности люминесценции.

Основные результаты диссертации Купрякова А.С. опубликованы в 6 статьях в журналах, рекомендованных ВАК и/или индексируемых в международных базах данных Scopus и WoS.

В качестве основных замечаний и вопросов к представленной диссертации можно выделить следующие:

1. Термин «промежуточное поглощение» (а также «промежуточная спектроскопия») - вольный перевод с английского «*transient absorption*», не является общепринятым и не применяется широко в научной русскоязычной литературе. Рекомендуется описывать это поглощение в терминах «поглощения промежуточными (переходными) состояниями».
2. На рисунке 3.2 расчетные спектры поглощения демонстрируют дополнительную полосу в области 370 нм, которая отсутствует на измеренных спектрах. Чем можно объяснить такое отличие?
3. Для аппроксимации кинетических кривых люминесценции NP, NP-Eu и NP-Gd в воде использовалась 3-х экспоненциальная модель. Учитывала ли эта модель фронт нарастания интенсивности люминесценции или только кинетику затухания? Автор утверждает, что две ароматические плоскости фрагментов 1,8-нафталимида расположены антипараллельно относительно друг друга (голова к хвосту) и возможно искажение, которое «может быть причиной наличия нескольких времен» при аппроксимации. Значит ли это, что искажения формы молекул дискретны и таких форм 3 при использовании 3-х экспоненциальной модели?
4. Подпись к рисунку 3.7, на котором представлены дифференциальные спектры поглощения, требует дополнительного пояснения. В частности, не понятно, что означают термины «инвертированный спектр поглощения» и «исправленный спектр Т-Т поглощения». Вероятно, здесь идет речь о просветлении образца в результате уменьшения населенности основного состояния молекул,

сопровождающееся отрицательным дифференциальным поглощением, а «исправленный спектр Т-Т поглощения» имеет отношение к Т-Т поглощению только в области 470 нм.

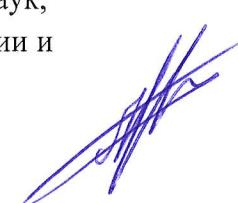
5. Почему на основе кинетических кривых затухания, представленных на рисунке 3.8 делается вывод о переносе энергии из синглетного состояния  $S_1$  1,8-нафтилимида на уровень  $^5D_0$  иона Eu $^{3+}$ ? Ионы европия имеют собственную полосу поглощения с максимумом в области 361 нм, соответствующую переходу  $^7F_0$ - $^5H_3$ . Далее наиболее вероятным является процесс быстрой безызлучательной релаксации на уровень  $^5D_0$ , из которого и наблюдается излучательный переход практически без задержки в представленном временном масштабе.

Отмеченные замечания не снижают общего положительного впечатления о диссертации Купрякова А.С. Работа представляет собой целостное, логически построенное, завершенное научное исследование.

Диссертация Купрякова Аркадия Сергеевича на тему: «Фотофизические процессы в комплексах лантанидов в растворе и твердом состоянии» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Купряков Аркадий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

Доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры лазерной химии и  
лазерного материаловедения  
Института химии СПбГУ

  
Поволоцкий Алексей Валерьевич

20.09.2023

