

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Носовой Дарьи Алексеевны «Влияние агрегации на спектральные характеристики производных бензойной кислоты», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07–физика конденсированного состояния

В последние годы значительное внимание уделяется исследованию оптических свойств органических соединений, поскольку они находят широкое и разнообразное применение в различных областях промышленности, техники, медицины. При этом особое значения имеют межмолекулярные взаимодействия, которые составляют один из основных принципов построения сложных надмолекулярных структур из более простых составных частей. В связи с этим первостепенное значение приобретают вопросы, связанные с влиянием межмолекулярных взаимодействий – и, в частности, агрегации – на фотофизические свойства органических молекул. Именно агрегация нередко лимитирует возможности практического применения органических молекул в конкретных системах, поскольку приводит к появлению дополнительных каналов диссипации энергии возбуждения.

Диссертация Д.А.Носовой посвящена исследованию спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств производных бензойной кислоты – группе соединений, для которых характерно образование водородных связей, и способных к эффективной агрегации. **Актуальность** диссертационной работы Д.А.Носовой, обусловлена тем, что результаты проведенного исследования могут оказаться полезны как при оптимизации свойств существующих практически полезных оптических сред или устройств, так и при прогнозировании свойств новых таких систем.

Диссертация содержит Введение, пять глав и Заключение. Во **Введении** диссертантом четко обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Здесь же сформулированы защищаемые положения, представлены данные об апробации результатов исследований на конференциях и перечень публикаций.

Первая глава представляет собой литературный обзор, содержащий сведения о влиянии димеризации и агрегации органических кислот на их спектральные свойства. Здесь рассмотрены основные свойства димеров и других агрегатов соединений исследуемого класса, проявления влияния растворителя на электронные спектры, а также процессов переноса энергии электронного возбуждения. Рассматривается также явление агрегатно-индуцированной люминесценции, являющееся основным предметом исследования диссертанта. Здесь же рассматриваются инфракрасные спектры карбоновых кислот и, конкретно, структурные и спектральные характеристики исследованных веществ. Учитывая исключительно широкий круг вопросов, обзор представляется вполне удовлетворительным.

Вторая глава посвящена описанию методик подготовки образцов и проведения экспериментов. Особое внимание уделено методикам спектральных измерений (методами УФ и ИК спектроскопии) в широком температурном интервале. Здесь же рассматриваются квантово-химические методы расчета электронных и ИК спектров многоатомных молекул.

В Третьей главе анализируются ИК спектры исследуемых кислот в четырёххлористом углероде и сублимированных твердых слоях. Показано, что в растворах существуют только мономеры и димеры в состоянии химического равновесия, что позволило определить константы равновесия димеризации. В твердых же слоях мономеры отсутствуют, а обнаруживаются димеры и продукты их дальнейшей агрегации. При нагревании наблюдались также проявления кристаллизации слоев. Описанные в данной главе результаты активно использовались диссертантом при интерпретации экспериментальных результатов, изложенных в других главах.

В четвертой главе рассматриваются результаты спектрально-люминесцентных исследований исследуемых трех производных бензойной кислоты в растворах и в твердых матрицах. При исследовании люминесценции кислот в растворах было обнаружено, что интенсивность люминесценции возрастает при повышении концентрации и понижении температуры. С учетом данных ИК спектроскопии это позволило диссертанту заключить о наличии в данном случае агрегатно-индуцированной люминесценции. Данный результат является наиболее

важным результатом диссертации. В этой же главе также исследуется люминесценция кислот в твердых матрицах. Значительный интерес представляют результаты, свидетельствующие о возможности осуществления в данных условиях сенсibilизированной примесью (кислотой) люминесценции матрицы.

В пятой главе рассматриваются результаты квантово-химического исследования ИК и УФ спектров N-фенилантраниловой и мефенамовой кислот. Полученные результаты расчетов сопоставляются с результатами эксперимента.

Степень достоверности и обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов обусловлена, прежде всего, тем, что основные выводы диссертации базируются на результатах, полученных несколькими экспериментальными методами: УФ, ИК спектроскопии, люминесценции. Существенным также является то, что в ряде случаев оказалось возможным сопоставление полученных в результате квантово-химических расчетов величин с полученными экспериментальными данными.

В целом, работа Носовой Д.А. характеризуется высоким научным уровнем. Работу отличает четкая постановка задачи. Сформулированные диссертантом выводы логически следуют из результатов работы, и из их обсуждения.

Замечания по диссертационной работе

По работе могут быть сделаны следующие замечания.

1. Представляется малоубедительным утверждение на стр.77 о появлении колебательной структуры в спектрах люминесценции при высоких концентрациях. На кривых 6 (рис.38а) и 3 (рис.38б) действительно, появляется структура, но ширины ее отдельных максимумов не превышают ширины аппаратной функции прибора (для спектрофлуориметра «Панорама» эта величина фиксирована и составляет около 8 нм). В этом случае речь может идти либо о шумах, либо о специфических аппаратных эффектах. Это же относится к спектру, изображаемому кривой 3 на рис.43в.

2. В разделе 4.1, посвященном исследованию спектрально-люминесцентных свойств растворов, не приводятся спектры поглощения исследуемых образцов. (Единственный такой спектр – кривая 2 на рис.45, чего явно недостаточно.) Без этих спектров читателю крайне трудно получить представление о влиянии реабсорбции на спектры люминесценции и о возможных искажениях спектров возбуждения.
3. В разделе 5.1 из текста диссертации неясно, к какому из двух описанных конформеров мекенамовой кислоты (рис.77) относится рассчитанный ИК спектр, изображенный на рис. 78, и насколько сильно расчетные ИК спектры этих конформеров отличались.
4. В разделе 5.3 для обоих объектов не приведены результаты расчетов электронных спектров мономеров. Кроме того, ни для мономеров, ни для димеров не приводятся характеристики отдельных переходов (энергии переходов и силы осцилляторов). Без этого крайне трудно получить представление о влиянии водородной связи на электронные спектры рассматриваемых объектов, а также об экситонно-резонансном взаимодействии в димере.
5. Диссертантом допускается некоторая небрежность в оформлении работы. Так, на стр. 33 сравниваются значения энтальпии, выраженные в разных единицах: ккал/моль и кДж/моль. Хотя перевод прост и всем хорошо известен, но хотелось бы видеть эти величины в одинаковых единицах измерения. На схеме 5 указаны странные значения длин связей, не соответствующие представлениям об обычных значениях длин валентных связей. Отсутствует единообразие в написании слова «альфа-бромкамфора»: написание в таблице 1 отличается от написания в тексте.

Указанные замечания не влияют на основное содержание работы и ее защищаемые положения. Соискателем выполнен большой объем экспериментальных исследований, получены и тщательно проанализированы новые данные о спектрально-люминесцентных свойствах ароматических кислот. Основные положения и выводы работы являются достоверными и новыми. Основные результаты опубликованы в двух научных изданиях из

Перечня ВАК и представлены на международных и всероссийских конференциях. Автореферат и публикации в достаточной мере отражают содержание работы.

Диссертационная работа Д.А. Носовой является законченным научным квалификационным исследованием, в котором решена важная задача исследования спектрально-люминесцентных проявлений агрегации ароматических кислот. Работа полностью соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор - Д.А. Носова - безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Доктор физико-математических наук,
профессор Университета ИТМО

В.Г.Маслов

