



УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования

«Московский педагогический
государственный университет»
(МПГУ), академик РАО, доктор
географических наук, профессор
Дронов Виктор Павлович

« 2 » сентября 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

- федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет» - на диссертационную работу **Новикова Василия Сергеевича** «Спектроскопия комбинационного рассеяния света каротиноидов и гликолей: экспериментальное исследование и численное моделирование», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния».

Актуальность темы исследования.

Диссертация посвящена исследованию спектров комбинационного рассеяния (КР) света и квантово-химическое моделирование структуры ряда органических соединений цепочечной структуры, таких как гликоли и каротиноиды. Спектроскопическое исследование молекул разнообразной цепочечной структуры, составляющее задачу рассматриваемой диссертации, весьма актуально вследствие использования таких молекул в электронике, нелинейной оптике, люминесцентной дактилоскопии, в медицине и др. отраслях. Выбор метода исследования соединений обусловлен тем, что колебательная спектроскопия (КР- и инфракрасная (ИК) спектроскопия)

обладает высокой информативностью по отношению и к кристаллическому, и к некристаллическому состояниям вещества. Спектроскопия КР света позволяет определить характерные свойства исследуемого соединения, таких как химический состав вещества (или смеси веществ), конфигурационный и конформационный состав молекул, содержание различных химических групп, и другие структурные характеристики, от которых зависят физико-химические свойства веществ.

Молекулы исследуемых цепочечных соединений могут находиться в различных изомерных состояниях. Поэтому в спектрах КР присутствует большое число перекрывающихся друг с другом линий. В этом случае для правильного отнесения линий в спектрах КР по типам колебаний и достоверного расчёта структурных характеристик органических веществ используются квантово-химические расчёты, позволяющие предсказывать структуру и колебательные спектры соединений, например, веществ с очень низкой стабильностью или соединений, которые сложно или невозможно выделить в чистом виде, в том числе для отдельных конформаций молекул. Исследование всех этих соединений представляет значительный интерес как объект теоретических исследований, что позволяет получать информацию о структуре и спектрах КР веществ, отличающихся длиной цепи молекулы, химическим составом концевых и боковых групп, строением углеродного скелета, и т.п.

Одной из главных целей представленной диссертационной работы является исследование зависимости спектров КР этих веществ от длины цепи, строения углеродного скелета, химического состава концевых и боковых групп, конформации молекулы, типа изомера, а также определение влияния межмолекулярного взаимодействия на конформационный состав молекул и спектры КР.

Структура и содержание работы.

Диссертация изложена на 142 страницах и состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 161 наименование. Диссертационная работа содержит 48 рисунков и 13 таблиц.

Во введении сформулирована цель работы, показана ее актуальность, обоснован выбор объектов и методов исследования, изложены защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором подробно проанализировано современное состояние теоретических и

экспериментальных исследований спектров КР изучаемых соединений, разобраны основные особенности структуры молекул пентана, этиленгликоля, 1,2- и 1,3-пропиленгликолей, полиэтиленгликолей и каротиноидов: альфа-, бета-, гамма-каротинов и ликопина.

Во второй главе приведены исследуемые в работе соединения, дано описание экспериментальных установок для записи спектров КР и условий регистрации спектров, описана программа «Природа», с помощью которой автор проводил квантово-химические расчёты, параметры расчётов, методика уширения рассчитанных спектров КР для визуального сравнения с экспериментальными спектрами.

Третья глава посвящена методике определения оптимальных параметров расчёта молекулярной структуры и спектров КР при использовании программы «Природа». Модельной молекулой была выбрана молекула нормального пентана C_5H_{12} .

В четвертой главе описаны теоретические и экспериментальные исследования гликолей: этиленгликоля (ЭГ), 1,2-пропиленгликоля (1,2-ПГ) и 1,3-пропиленгликоля (1,3-ПГ), а также экспериментальным исследованиям водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ. Так, например, в спектрах КР всех трех исследуемых гликолей, зарегистрированных при комнатной температуре, присутствуют интенсивные линии около 800 см^{-1} , анализ которых позволяет надежно отличить как ЭГ и ПГ, так и структурные изомеры ПГ между собой.

Из полученных с помощью программы «Природа» спектров КР ЭГ видно, что полосы около 800 см^{-1} присутствуют в спектрах молекул в конформациях типа xGu и $xG'u$ (x и u обозначают конформеры t , g или g') и отсутствуют в спектрах молекул в конформациях типа xTu , что позволяет определить конформационный состав молекул ЭГ по спектрам КР.

В пятой главе автор приводит результаты исследований полиэтиленгликолей (ПЭГ). Для этого были записаны спектры КР серии ПЭГ с различной молекулярной массой – от 400 до 40000 Да. Обнаружено, что наиболее сильные отличия в спектрах ПЭГ с различной молекулярной массой наблюдаются для жидких и твердых образцов. Сравнение рассчитанных спектров КР ПЭГ-9 и экспериментальных спектров КР ПЭГ400 позволило сделать вывод о том, что в жидком при комнатной температуре образце ПЭГ400 молекулы находятся преимущественно в конформации спирали 7_2 . Показано, что содержание молекул ПЭГ в транс-конформации является незначительным как по оценкам с использованием величин энергий молекул, полученных методом теории функционала плотности (ТФП), так и

по результатам сравнения рассчитанных и экспериментальных спектров КР. На основе расчётов определены линии КР ПЭГ, частоты которых наиболее сильно зависят от длины молекулы.

Шестая глава посвящена исследованию спектров КР каротиноидов на примере альфа-, бета-, гамма-каротинов и ликопина. Проведены теоретические расчеты спектров КР каротиноидов. Исследованы свойства связей С-С и С=С транс изомеров исследуемых молекул от длины сопряжения, структуры боковых и концевых групп.

В заключении приводятся результаты и выводы диссертационной работы.

Научная новизна и практическая значимость исследования.

Переходя к оценке работы, отметим, прежде всего, большой объем полученного экспериментального и расчётного материала, анализ которого позволил автору получить интересные и важные результаты, представляющие как научный, так и практический интерес.

В представленной работе Новиковым В.С. выполнен полный теоретический анализ зависимости спектров КР этиленгликоля (ЭГ), 1,2-пропиленгликоля (1,2-ПГ) и 1,3-пропиленгликоля (1,3-ПГ) от конформационного состава молекул при учёте всех стабильных конформаций. Кроме того, автор определил влияние межмолекулярного взаимодействия на конформации молекул и спектры КР во всем диапазоне фундаментальных колебаний. Анализ спектров КР позволил выявить влияние на конформационный состав молекул ЭГ и 1,3-ПГ в водных растворах содержания гликоля. В работе предложен КР-спектроскопический метод определения содержания ЭГ и 1,3-ПГ в водном растворе по отношению пиковых интенсивностей полосы валентных колебаний ОН связей и ряда линий гликолей, включая линии валентных колебаний CH_2 групп.

В диссертации теоретически рассчитана зависимость спектров КР молекул полиэтиленгликолей в наиболее вероятной конформации спирали 7_2 от длины молекулы. Методом спектроскопии КР в работе показано, что в жидких и твердых образцах ПЭГ преобладает молекулярная конформация спирали 7_2 . Автором основе теоретического анализа модифицированных молекул бета-каротина и ликопина установлено влияние структуры боковых и концевых групп каротиноидов на спектр КР.

Новиковым В.С. также были определены зависимости спектров КР каротиноидов от химической структуры и изомерного состава их молекул, а

также теоретический анализ спектров КР *транс*-изомеров четырех каротиноидов, имеющих важнейшее значение для жизнедеятельности человека: *альфа*-каротина, *бета*-каротина, *гамма*-каротина и ликопина.

В целом работа выполнена на хорошем экспериментальном уровне, в ней использованы апробированные надежные методы. Полученные в работе экспериментальные спектры подтверждены теоретическими расчетами. Таким образом, основные результаты работы не вызывают сомнений и могут быть признаны достоверными. Они опубликованы в авторитетных научных журналах.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.

Результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в исследованиях, проводимых в МГУ, МПГУ, МФТИ, МИФИ, а также в ФИАН, ИСАН и др.

Вопросы и замечания к диссертационной работе:

- 1) Для физико-математической диссертации описание экспериментальной части выглядит достаточно скудным, приводится описание используемого оборудования: КР-спектрометров, лазеров и т.д., однако ожидаемые схемы экспериментов отсутствуют. Без них описание постановки эксперимента в том или ином случае становится неочевидным. К примеру, непонятно, фокусировалось ли лазерное излучение на образце или нет (в работе упоминается, что использовались длиннофокусные и короткофокусные объективы, без пояснения); возникала ли фотолюминесценция, смешивающаяся с сигналом КР и если была, каким образом она фильтровалась и т.п.
- 2) В тексте неоднократно говорилось о соответствии рассчитанных теоретически и экспериментальных спектров. Расхождение в положении полос одного и того же колебания указано. К сожалению, анализ расхождения величины интенсивности соответствующих полос экспериментального и теоретического спектров в работе отсутствует. А ведь без этого анализа утверждать о совпадении рассчитанного и экспериментального спектров невозможно. Кроме того, на рисунках 11, 12, 13 не указано какой из спектров является экспериментальным, как это сделано в рисунках 14, 15 и 16.

- 3) В работе приводятся следующие термины: предрезонансный, резонансный и нерезонансный (режим возбуждения спектров КР). Хотелось бы иметь более подробное описание техники предрезонансного КР.
- 4) В работе были использованы квантово-химические расчёты структуры и спектров КР использующие различные функционалы (PBE, mPBE, PBE0, OLYP и др.). Описания выбранных функционалов не приводится (только ссылки на литературные источники), чем обусловлен выбор таких функционалов, что их объединяет, и чем они отличаются, без обращения к источникам понять сложно.

Заключение

Указанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку диссертации Новиков Василий Сергеевич. Цели диссертационной работы достигнуты, а поставленные в ней конкретные физические задачи выполнены в полном объеме. Работа представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком уровне. Автореферат полностью и адекватно отражает содержание диссертации.

Диссертация Новикова Василия Сергеевича «Спектроскопия комбинационного рассеяния света каротиноидов и гликолей: экспериментальное исследование и численное моделирование» по своему содержанию и оформлению отвечает паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа удовлетворяет также требованиям п.п. 9,10,11,13,14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, а её автор – Новиков Василий Сергеевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

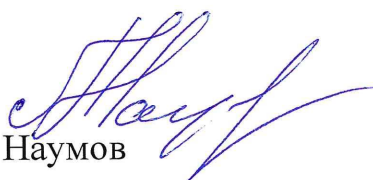
Отзыв подготовлен Наумовым Андреем Витальевичем, доктором физико-математических наук (по специальности 01.04.05 – Оптика), доцентом, членом корреспондентом РАН, заведующим кафедрой теоретической физики им. Э.В. Шпольского, Института физики, технологии и информационных систем, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет» и Васильевой Ириной Александровной доктором физико-математических наук (по специальности

01.04.05 – Оптика), доцентом, профессором кафедры общей и экспериментальной физики Института физики, технологии и информационных систем, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет».

Диссертация и отзыв обсуждены на заседании кафедры теоретической физики им. Э.В. Шпольского, Института физики, технологии и информационных систем, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет» 23 мая 2022 Протокол №5.

Заведующий кафедрой теоретической физики им. Э.В. Шпольского, Института физики технологии и информационных систем, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет».

доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН


Наумов
Андрей Витальевич

Профессор кафедры общей и экспериментальной физики, Института физики технологии и информационных систем, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет».

доктор физико-математических наук, доцент


Васильева
Ирина Александровна



