

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Пластинина Ивана Владимировича

"Лазерная спектроскопия самоорганизации амфифильных соединений в растворах",
представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.05 – Оптика

Диссертационная работа Пластинина Ивана Владимировича посвящена исследованию процессов самоорганизации амфифильных соединений в растворах. Актуальность темы исследования обусловлена активным применением амфифильных веществ в различных отраслях промышленности, нанотехнологиях, медицине и фармацевтике. Результаты диссертационной работы представляют собой как практический, так и научный интерес.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа представлена на 153 страницах, включает 7 таблиц и 95 рисунков. Отдельно стоит отметить значительный объем библиографии по тематике исследования (300 ссылок).

Во введении диссертации сформулированы цели и задачи работы, обоснована актуальность исследования и представлены защищаемые положения.

Первая глава посвящена обзору литературы по современному состоянию экспериментальных и теоретических исследований, соответствующих тематике диссертационной работы.

Во второй главе приведено подробное описание используемых материалов, аппаратуры и методов. Объектами исследования являлись водные растворы этанола, октаноата натрия и водно-этанольные растворы додецилсульфата натрия, в которых образуются различные ассоциаты амфифилов и прямые мицеллы. В качестве объектов исследования, в которых образуются обратные мицеллы, использовались микроэмульсии типа "вода в масле" вода/АОТ/циклогексан. Описана методика приготовления водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для решения поставленных задач были использованы следующие спектроскопические методы: лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), спектроскопия ИК-поглощения и лазерная корреляционная спектроскопия. Дополнительно были использованы: рН-метрия, измерение проводимости и поверхностного натяжения в качестве независимых методов определения критических концентраций мицеллообразования ПАВ в растворах, что позволило сравнить точность разработанного метода лазерной диагностики растворов ПАВ не только с литературными данными, но и с результатами независимых измерений.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов самоорганизации амфифильных соединений в водных растворах с помощью лазерной спектроскопии КР. Изучено влияние процессов самоорганизации на параметры спектров КР водных растворов

этих веществ. Показано, что самоорганизация молекул этанола в воде приводит к образованию ассоциатов с прочными водородными связями в 20%-м растворе этанола в воде. Это подтверждают рассчитанные значения энергии водородных связей в воде, этаноле и водно-этанольных растворах с содержанием этанола 20 и 70%. Данные спектроскопии КР водных растворов октаноата натрия показали, что характеристики валентных полос СН-, СС- и ОН-групп водных растворов ПАВ чувствительны и к изменению энергии водородных связей между молекулами воды при самоорганизации октаноата натрия, и к изменению конформации углеводородных радикалов ПАВ. Стоит отметить, что полученные экспериментальные данные позволили впервые разработать бесконтактный метод лазерной диагностики водных растворов ПАВ, который обеспечивает определение критических концентраций мицеллообразования (ККМ) и трансформации мицелл из сферических в несферические с точностью, превышающей точность измерения ККМ с помощью других независимых методов. При этом стоит отметить, что точность определения ККМ октаноата натрия в воде по спектрам КР в 1.5–2 раза превышает точность измерения ККМ с помощью других независимых методов.

Четвертая глава диссертационной работы посвящена поиску способов управления процессами мицеллообразования в многокомпонентных растворах ПАВ и контролю основных характеристик самоорганизации амфифильных соединений с помощью лазерной спектроскопии КР. Обнаружено проявление этапов самоорганизации додецилсульфата натрия (ДДСН) в водно-этанольных растворах в колебательных спектрах. В исследуемых диапазонах концентраций этанола и ДДСН основное влияние на связанность молекул воды оказывают молекулы этанола, а не ПАВ. Показана возможность управления концентрацией мицеллообразования ДДСН в воде путём изменения количества этанола. Полученные экспериментальные данные подтверждаются теоретическими расчётами методом молекулярной динамики. Успешно апробирован оригинальный бесконтактный экспрес-метод определения ККМ ПАВ по спектрам КР (Глава 3) на трёхкомпонентной системе ДДСН/вода/этанол с двумя амфифильными веществами (ДДСН и этанол). Показана возможность управления размерами и формой обратных мицелл в микроэмульсиях путём изменения количества воды в них. Впервые предложен метод определения размеров обратных мицелл по спектрам КР микроэмульсии вода/АОТNa/циклогексан. При этом автор отмечает, что разработанный метод может быть использован и для исследования микроэмульсий с другим составом.

Пятая глава работы посвящена исследованию механизмов формирования спектров КР водных растворов амфифильных соединений. В работе исследована роль резонансов Ферми (РФ) и Дарлинга-Деннисона (РДД) в формировании областей валентных и первых обертонов

валентных колебаний ОН-групп водных растворов при самоорганизации в них амфифильных молекул этанола и октаноата натрия. С помощью оптимизационных алгоритмов получены количественные оценки вклада РФ в интенсивность валентных полос ОН-групп воды и водно-этанольных растворов с содержанием этанола 20 и 70 об.% в диапазоне температур от -5 до 92°C . Установлено, что вклад РФ в валентную полосу ОН-групп воды и водно-этанольных растворов достаточно велик, и его следует учитывать при объяснении механизмов формирования спектров КР. Самоорганизация амфифильных молекул этанола приводит к усилению РФ и увеличению его вклада в формирование валентной полосы воды. Анализ спектральной полосы обертонов валентных колебаний ОН-групп воды и водно-этанольных растворов в области $5900\text{--}7450\text{ см}^{-1}$ показал, что резонанс Дарлинг–Деннисона вносит существенный вклад в формирование этой полосы и что вклад увеличивается с усилением водородных связей в растворе при уменьшении температуры раствора и при самоорганизации в нём амфифильных соединений. Особо стоит отметить, что экспериментальному исследованию механизмов формирования полосы обертона валентных колебаний ОН-групп в спектре КР водных растворов посвящены единичные работы, что подчёркивает значимость полученных результатов.

В заключении указаны основные результаты диссертационной работы.

В целом, работа представляет собой законченное многостороннее исследование процессов самоорганизации амфифильных соединений в растворах. Полученные в работе результаты не вызывают сомнений с точки зрения их новизны и научной достоверности. Продемонстрирован высокий уровень владения автором экспериментальными методами и соответствующим математическим аппаратом. В работе прослеживается соблюдение баланса между фундаментальными научными результатами и результатами, которые могут быть использованы в будущем с практической точки зрения. Следует отметить большой объём экспериментальных исследований. Применение автором новых современных математических методов обработки спектральных данных позволило существенно расширить возможности традиционных методов оптической спектроскопии. Полученные результаты представлены на многочисленных научных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых научных журналах.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертационная работа не свободна от недостатков.

(i) При представлении экспериментальных данных автор указывает статистические ошибки, связанные с воспроизводимостью результатов, но не указывает систематические погрешности, определяемые сложными процедурами обработки спектров. Отсутствует

описание критериев, по которым делаются выводы о количестве спектральных компонент, "наилучшим образом" описывающих экспериментальные данные.

(ii) Автор не приводит поляризационных характеристик экспериментальной установки и не указывает литературных данных по степени деполяризации для исследуемых колебаний.

(iii) Отсутствуют комментарии о практической необходимости определения ККМ с точностью, предлагаемой автором работы.

(iv) По мнению оппонента первое защищаемое положение требует уточнений (степень "прочности" водородных связей), а его общая значимость снижается указанием единственного значения концентрации. В четвертом защищаемом положении вряд ли уместно приводить диапазон точностей без дополнительных комментариев.

Указанные недостатки и замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация "Лазерная спектроскопия самоорганизации амфифильных соединений в растворах" соответствует паспорту специальности 01.04.05 – Оптика и всем требованиям к кандидатским диссертациям "Положения о присуждении учёных степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. в редакции от 11.09.2021 № 1539, а также критериям, определённым пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а её автор — Пластинин Иван Владимирович — заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Официальный оппонент

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

А.Ю. Чикишев

" 01 " 04 2022 г.

Адрес места работы: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 62.

Контактные данные: Телефон: +7(495)939-1225, +7(495)939-3113, e-mail: ach@ilc.edu.ru

Подпись А.Ю. Чикишева заверяю

Учёный секретарь Учёного совета

физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
профессор

В.А. Караваев