

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский  
государственный университет»



С. В. Микушев

2026 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертацию Гурьевой Светланы Анатольевны «ИК-Фурье спектроскопия метастабильных состояний при фазовых переходах в длинноцепочечных молекулярных кристаллах», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния**

Диссертация посвящена выяснению природы фазовых переходов и исследованию кинетики их развития в высокомолекулярных (полимерных) материалах. Особое внимание в работе уделяется установлению особенностей кинетики полиморфных превращений в кристаллах монодисперсных длинноцепочечных n-алканов при нагревании. Длинноцепочечные n-алканы являются классическими модельными объектами при исследовании как различных длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК), так и алифатических полимеров. Выявление закономерностей фазовых переходов в n-алканах открывает возможность количественно охарактеризовать взаимосвязь между их структурой и свойствами. Кроме того, исследование температурного полиморфизма ДМК, в частности гомологов n-алканов, позволит повысить эффективность использования этих соединений в качестве материалов с изменяемым фазовым состоянием. Таким образом, тематику исследования можно считать **актуальной**, а появляющиеся перспективы использования полученных диссертанткой **новых результатов** при разработке полимерных материалов делает её **практически значимой**.

**Структура и содержание работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Полный объём диссертации составляет 170 страниц, включая 50 рисунков и 7 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 138 наименований. По материалам работы опубликовано 12 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в Единый государственный перечень научных изданий, а также представлены доклады на российских и международных конференциях.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, обозначены научная новизна и практическая значимость работы, представлена методология исследования. Перечислены основные положения, выносимые на защиту, отражена степень достоверности полученных результатов, приведена апробация работы, и описан личный вклад автора.

В **первой главе** представлен обзор научной литературы, посвящённый объектам диссертационного исследования – длинноцепочечным молекулярным кристаллам (ДМК). Особое внимание уделено структурным особенностям *n*-алканов как представителям обширного класса ДМК. Подробно описано влияние молекулярной симметрии (цис- или транс-) гомологов разной чётности на строение кристаллов, а также на их физико-химические свойства. Проанализированы исследования полиморфных превращений в длинноцепочечных *n*-алканах, а также рассмотрено появление ротационных *R* фаз. Представлено сравнение структур кристаллических и *R* фаз, выявленных в гомологах *n*-алканов различных длин цепей. Автор демонстрирует широкий охват научной литературы по тематике работы и глубокое понимание рассмотренных в ней вопросов.

Во **второй главе** рассмотрены физические основы применяемых методов и подходов, в особенности метода инфракрасной спектроскопии (ИКС). Описана физическая природа экспериментально наблюдаемого контура спектральной полосы ИК поглощения для веществ в различных агрегатных состояниях. Важно отметить, что автору удалось определить оптимальную аппроксимирующую функцию для выделения индивидуальных полос поглощения, что позволило в дальнейшем провести детальный анализ ИК спектров. Рассмотрены типы фундаментальных молекулярных колебаний *n*-алканов, наблюдаемые в средней ИК области спектра. Проанализировано возникновение в ИК спектрах длинноцепочечных *n*-алканов регулярно расположенных полос поглощения – прогрессий ряда мод колебаний  $\text{CH}_2$  групп и валентных  $\text{C} - \text{C}$  связей скелета молекул, описываемых системой взаимосвязанных осцилляторов. Проведён анализ влияния типа симметрии кристаллических суб-ячеек на частоты характеристических колебаний. Показана чувствительность метода ИК спектроскопии к конформационным изменениям в молекуле, вызванным поворотами вокруг одиночных валентных связей в алифатических углеводородах. Охарактеризованы типы нерегулярных конформационных дефектов, возникающие в твёрдых фазах *n*-алканов, – концевые гош-дефекты, изломы полимерного остова (кинки) и двойные гош-дефекты. Обоснована необходимость установления взаимосвязи между появлением конформационных дефектов в линейных цепях *n*-алканов при повышении температуры и полиморфными превращениями.

В **третьей главе** представлена методология проведения спектроскопических исследований полиморфных превращений гомологов монодисперсных *n*-алканов разной чётности при нагревании. Для проведения исследования в работе выбраны трикозан *n*- $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$  (цис-симметрия молекул) и тетракозан *n*- $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$  (транс-симметрия молекул). Детальный анализ изменений ИК спектров длинноцепочечных гомологов *n*-алканов в диапазоне температур от комнатной до температуры плавления позволил обнаружить смещения частот и изменения интенсивностей полос поглощения, соответствующих различным колебаниям групп в составе исследуемых полимеров. Автору удалось изучить развитие твердофазных переходов в *n*-алканах в двух квазинеzáвисимых структурных составляющих – в

кристаллических сердцевинах ламелей, содержащих  $\text{CH}_2$  транс-последовательности, и в межламеллярных прослойках, образованных ван-дер-ваальсовыми контактами концевых  $\text{CH}_3$  групп молекул в соседних ламелях.

На основании анализа температурных трансформаций полос в спектре ИК поглощения в работе обсуждается кинетика полиморфных превращений в исследованных *n*-алканах. Предлагается модель структурных перестроений, происходящих под воздействием температуры, как внутри кристаллических наноламелей, так и в межламеллярном пространстве.

В **четвёртой главе** проведён анализ термической активации конформационных дефектов в молекулах *n*-алканов при нагревании в области фазовых переходов. Изучены температурные изменения ИК спектров выбранных гомологов *n*-алканов в областях прогрессий деформационных колебаний  $\text{CH}_2$  групп, а также валентных (скелетных) колебаний  $\text{C} - \text{C}$  связей. Показано, что прогрессии полос поглощения могут служить уникальным спектроскопическим маркером конформационной упорядоченности молекул, а также могут быть чувствительны к структурным перестроениям в кристалле. Впервые на основе проведённого анализа температурных трансформаций прогрессий полос при нагревании *n*-алканов делается попытка проследить за постепенным изменением регулярной транс-конформации молекул при различных фазовых переходах. Показано, что большинство молекул сохраняют регулярную транс-конформацию без каких-либо конформационных дефектов даже в высокотемпературной гексагональной фазе. Сделан вывод, что даже незначительное увеличение концентрации конформационных дефектов различного типа при нагревании исследуемых *n*-алканов способствует структурным перестроениям при последовательных полиморфных превращениях. Детальный анализ деформационных колебаний концевых метильных  $\text{CH}_3$  групп позволил описать структурные перестроения межламеллярного пространства, вызванные полиморфными превращениями.

На основании анализа результатов проведённых исследований предположен механизм структурных перестроений *n*-алканов при нагревании, связывающий локальные структурные трансформации, происходящие на молекулярном уровне, и полиморфные превращения, происходящие на надмолекулярных уровнях организации.

В **заключении** автором сформулированы основные результаты проведенных исследований. Все поставленные в диссертации задачи решены.

**Обоснованность и достоверность** полученных результатов подтверждается применением современных экспериментальных методов, согласием получаемых данных с результатами теоретических расчётов, а также с экспериментальными результатами других авторов, опубликованными в научной литературе.

**Отметим некоторые замечания и комментарии к данной работе:**

1. Несмотря на то, что анализируемые в работе ИК спектры не были получены автором лично, в тексте следовало бы более подробно описать методику регистрации спектров, характеристики оборудования (в т.ч., тип используемого детектора), а также методику оценки погрешностей анализируемых спектральных параметров (в т.ч. соотношение сигнал/шум в спектрах).
2. В тексте недостаточно подробно описаны некоторые методологические аспекты анализа полученных данных, в частности методикам разложения спектральных полос и вычисления их интегральных интенсивностей; также за рамками обсуждения в работе остался вопрос о корректности интерпретации смещения

спектральных полос на величины  $0.1 - 1.0 \text{ см}^{-1}$  при спектральном разрешении в  $2 \text{ см}^{-1}$ , использованном при проведении эксперимента.

3. Вызывает сожаление отсутствие у автора работ опубликованных в журналах с высоким уровнем рецензирования, индексируемых в WoS/Scopus, а также то обстоятельство, что список цитируемой литературы содержит слишком мало работ, выполненных в последние годы. Этот факт снижает впечатление о степени актуальности выполненного диссертационного исследования. Рекомендуем автору в дальнейшем внимательней относиться к выбору литературных источников.
4. В тексте работы встречаются также огрехи в оформлении, в частности, опечатки (стр. 67, 68, 71, 109); отсутствие ссылок на источники заимствования на рис. 2.1 и 2.2 (стр. 42, 43); некоторые использованные автором термины не соответствуют общепринятым в русскоязычной литературе (например, в работе использован термин «приписывание спектральных полос», вместо «отнесение»; «асимметричные колебания», вместо «антисимметричные»); шкалу волновых чисел на ИК спектрах принято отображать в обратном направлении; оси на спектрах поглощения, полученных в работе, следовало бы обозначить по-русски, однако, даже при использовании английской терминологии следует употреблять термин «Absorbance» вместо «Absorption».

**Результаты, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы для ознакомления и использования** в научных и учебных организациях, в которых ведутся исследования по схожей тематике: ФГБОУ ВО «СПбГУ» (г. Санкт-Петербург), ФГАОУ ВО «СПбПУ» (г. Санкт-Петербург), ФГБОУ ВО «МГУ им. М.В. Ломоносова» (г. Москва), ФГБУ НИЦ "Курчатовский институт" (г. Москва), ФГБУН «ИФТТ РАН» (г. Черноголовка), ФГБУН «ИНХС РАН» (г. Москва), ФГБУН «ИПМаш РАН» (г. Санкт-Петербург), ФГБУН «ФИЦ ХФ РАН» (г. Москва), а также других научно-исследовательских институтах и высших учебных заведениях.

### **Заключение**

Несмотря на сделанные замечания, диссертация представляет собой самостоятельное и законченное исследование, содержащее новые результаты в области физики фазовых переходов, в частности, полиморфных превращений длинноцепочечных молекулярных кристаллов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, защищаемые положения и выводы. Диссертация «ИК-Фурье спектроскопия метастабильных состояний при фазовых переходах в длинноцепочечных молекулярных кристаллах» удовлетворяет всем требованиям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Гурьева Светлана Анатольевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Гурьевой Светланы Анатольевны «ИК-Фурье спектроскопия метастабильных состояний при фазовых переходах в длинноцепочечных молекулярных кристаллах» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор Гурьева Светлана Анатольевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук.

Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук, профессором кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Кононовым Алексеем Игоревичем.

Доклад по диссертации заслушан, отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» «01» июня 2026 г. протокол № 44/12/4-02-4.

Заведующий кафедрой молекулярной биофизики  
и физики полимеров Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»,

профессор, член-корреспондент РАН

Н.В. Цветков

Профессор кафедры молекулярной биофизики  
и физики полимеров Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»,

доктор физико-математических наук

А.И. Кононов

Подписи заверяю: *Н.В. Цветков, А.И. Кононов*

И.о. начальника  
отдела кадров № 3  
И.И. Константинова



Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9.

Телефон (812) 328-97-01, e-mail: spbu@spbu.ru