

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Титовой Татьяны Юрьевны «**Экспериментальное и теоретическое исследование свойств флуоресцентных зондов**», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика

Анализ работ по люминесценции свидетельствует о непрерывно растущем количестве исследований, посвященных люминесцирующим биомаркерам и их спектральным свойствам. На 17-ой международной конференции по люминесценции 2014 года была отдельная секция по биомаркерам. Для повышения чувствительности люминесцентного иммуноанализа активно ведется поиск ярко люминесцирующих наночастиц различного состава. Но не менее важным направлением является поиск и исследование биомаркеров, спектрально-люминесцентные свойства которых чувствительны к ближайшему окружению, что позволяет использовать их для получения информации о физико-химическом состоянии молекул и клеток непосредственно в ткани, а также о механизмах возникновения и развития патологических процессов и о действии на организм биологически активных веществ и лекарственных препаратов. Диссертация Титовой Т.Ю. посвящена всестороннему исследованию влияния на спектральные и люминесцентные параметры двух органических молекул (продана и лаурдана) их электронного и структурного строения, а также влияния на эти параметры взаимодействия этих молекул с молекулами растворителей разной природы. Выбор продана и лаурдана в качестве объектов исследования обусловлен их использованием в биологии из-за большой чувствительности их спектров флуоресценции к окружению.

Диссертация Т.Ю. Титовой посвящена фундаментальной проблеме оптики и спектроскопии органических соединений - установлению взаимосвязи спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств органических соединений с особенностями их электронного и структурного строения, природой электронно-возбужденных состояний.

Таким образом, актуальность работы не вызывает сомнений.

Большим достоинством работы, подтверждающим надежность проводимых расчетов, является сопоставление данных расчетов автора с имеющимися экспериментальными данными.

Диссертация состоит из введения и трех глав. Первая глава представляет собой подробный критический обзор современных квантово-химических методов и приближений, используемых при расчете электронной структуры и спектральных параметров сложных органических молекул. Обсуждаются типы межмолекулярных взаимодействий молекул - зондов и растворителя и обосновывается выбор подхода к исследованию этих взаимодействий.

Основными главами диссертации являются вторая и третья, в которых изложены оригинальные результаты исследования автора.

Во второй главе проведен всесторонний квантово-химический расчет конфигурации молекул, распределения электронной плотности, дипольных моментов, энергий уровней и констант скоростей переходов между этими уровнями в молекулах продана и лаурдана в гексане. Проведено сравнение расчетов с имеющимися и полученными авторами экспериментальными данными.

Установлено, что расчет геометрии структуры продана в основном состоянии хорошо согласуется с рентгеновскими данными о его плоской структуре. Полученное согласие результатов делает убедительным вывод Т.Ю. Титовой о структуре продана и лаурдана в возбужденном состоянии. В этой же главе проведено сравнение расчета энергий синглетных уровней и сил осцилляторов используемым автором методом ЧПДП и рядом других методов. Интересно, что согласно расчетам в газовой фазе положение энергетических уровней для плоской и внеплоскостной конфигурации лаурдана различаются мало. В то же время в гексане экспериментально наблюдаемый спектр флуоресценции состоит из двух полос. Появление этих полос объяснено в диссертации существованием двух конфигураций с барьером перехода 1000 см^{-1} .

Получен важный вывод о том, что в основном состоянии продана и лаурдана в образовании водородной связи с растворителем участвуют карбонильная и диметиламинная группа, а в возбужденном только карбонильная.

В подавляющем количестве работ экспериментально наблюдающаяся сильная зависимость спектров и квантовых выходов флуоресценции молекул от полярности растворителя и наличия Н-связи интерпретируются как факты, свидетельствующие о ПСТ –природе наблюдаемого перехода, несмотря на то, что имеются экспериментальные данные, противоречащие такой интерпретации этих переходов. Поэтому очень существенным и убедительным является вывод Т.Ю.Титовой, что для исследуемых ею молекул, спектрально-люминесцентные свойства которых сильно зависят от выбора растворителя, ПСТ конфигурация в основном и возбужденном состояниях отсутствует.

В третьей главе собраны полученные Т.Ю.Титовой и имеющиеся в литературе экспериментальные данные о влиянии растворителя на смещение спектров флуоресценции молекул лаурдана. Эти данные сопоставлены с параметрами полярности, кислотности и основности растворителя. Причем, помимо растворителей, для которых эти параметры известны, спектры лаурдана были измерены в Тритоне X – 100. Обнаруженная диссертанткой линейная зависимость максимума спектра флуоресценции лаурдана от параметров кислотности спиртов, от параметров основности растворителей с почти нулевой кислотностью и от полярности растворителя позволила автору определить эти параметры для Тритона X – 100 и предложить новый метод определения этих параметров для неизвестных растворителей.

В диссертации Т.Ю.Титовой использован изящный метод разделения вклада неспецифических и специфических взаимодействий в смещение полосы флуоресценции исследуемых соединений. Метод состоит в построении зависимости положения максимума полосы флуоресценции лаурдана и продана от диэлектрической проницаемости (ϵ) растворителя для

пар растворителей с близкими величинами ϵ , один из которых образует Н – связь с карбонильной группой молекул, а другой не образует. Такое сравнение позволило автору разделить вклад водородной связи и общих эффектов растворителя в смещение полосы флуоресценции молекул-зондов.

В этой же главе приведены результаты экспериментального исследования влияния пересольватации лаурдана в смешанных растворителях на спектр и квантовый выход его флуоресценции. Эксперимент еще раз подтвердил, что образование Н–связи с атомом кислорода влияет на спектр и интенсивность флуоресценции лаурдана.

Из сказанного выше видно, что в диссертации получено большое количество новых сведений о структуре, распределении электронной плотности в молекулах и связи этих данных с положением уровней молекул и вероятностями излучательных и безызлучательных переходов в них. Все квантово-химические расчеты выполнены на высоком уровне, выбор методов и приближений хорошо обоснован, что убеждает в достоверности полученных результатов. При чтении диссертации чувствуется, что работа выполнена в коллективе общепризнанных специалистов по квантово-химическим расчетам спектрально-люминесцентных параметров молекул.

Вопросы и замечания

1) Неясно, насколько корректным является сопоставление максимумов и перегибов в спектрах флуоресценции исследуемых молекул с энергиями рассчитанных уровней этих молекул. Для исследуемых молекул наблюдаются большие стоксовские смещения уровней, и, следовательно, имеет место развитая вибронная структура переходов в спектрах флуоресценции, и значительный сдвиг максимума флуоресценции от чисто электронных переходов.

2) В работе квантово-химическими расчетами обоснована наблюдаемая зависимость спектра флуоресценции исследуемых молекул от параметров растворителя. Такая же зависимость от растворителя известна для спектров флуоресценции нильского красного, также имеющего

карбонильную и диметилнафтильную группы. Однако для последней молекулы понижение синглетного возбужденного уровня ведет к падению выхода флуоресценции, по-видимому, за счет роста синглет-синглетной конверсии. Возбужденные уровни лаурдана и продана расположены выше, чем в нильском красном, и обнаруженная автором низкая вероятность синглет-синглетной конверсии понятна. Но после прочтения диссертации не появляется понимание того, вызван ли рост квантового выхода флуоресценции изучаемых молекул в полярных растворителях уменьшением вероятности интеркомбинационной конверсии из-за сдвига их S_1 -уровня ниже T_2 -уровня или имеет место изменение набора конфигураций молекул и скоростей их перехода из одной формы в другую. Интуитивно, кажется, что первое объяснение более правдоподобно, но хотелось бы понять, что дает расчет.

Диссертация написана грамотно, хорошим языком и почти не содержит опечаток. Можно лишь отметить, что, обсуждая данные о спектрах флуоресценции продана, автор несколько раз ссылается на работу A.Kawski et al [20] из названия которой следует, что она о лаурдане.

Сделанные замечания не снижают высокой оценки работы. Материалы, представленные в диссертации, опубликованы в 28 работах: из них 5 статей в рецензируемых журналах, включенных в список ВАК, 1 – в сборнике научных статей конференции, 14 – в сборниках научных трудов или материалов конференций, 8 – в тезисах докладов конференций. Научные результаты и выводы были представлены на конференциях международного и всероссийского уровня

Автореферат правильно отражает содержание текста работы. Тема диссертации и её содержание соответствуют специальности 01.04.05 – Оптика.

Считаю, что диссертационная работа Т.Ю. Титовой «Экспериментальное и теоретическое исследование свойств флуоресцентных зондов», представленная на соискание учёной степени кандидата физико-

математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика и автореферат соответствуют требованиям действующего положения о порядке присуждения учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации, а соискатель заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Диссертация Т.Ю.Титовой удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика, а ее автор Т.Ю.Титова, несомненно, заслуживает присуждения ей искомой ученой степени.

Главный научный сотрудник
НИИ нанофотоники и оптоинформатики при ИТМО
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
доктор физико-математических наук,
профессор,

Е.Б. Свешникова

(Свешникова Елена Борисовна)

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский национальный
исследовательский университет информационных технологий, механики и
оптики»

197101, Россия, г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49.,
тел. +7 (812)232-97-04,
e-mail: sveshnikovaa@mail.ru

Подпись Свешниковой Е.Б. удостоверяю.
Начальник отдела кадров
Университета ИТМО

28.10.2014 г.



О.В. Котусева