

СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.04, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 26 декабря 2014 года публичной защиты диссертации Титовой Татьяны Юрьевны «Экспериментальное и теоретическое исследование свойств флуоресцентных зондов» по специальности 01.04.05 – Оптика на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук.

Время начала заседания: 14-30.

Время окончания заседания: 16-30.

На заседании присутствуют 21 из 24 членов диссертационного совета, из них 7 докторов наук по специальности 01.04.05 – Оптика:

1. доктор физико-математических наук Майер Георгий Владимирович – председатель диссертационного совета (01.04.05)
2. доктор физико-математических наук Войцеховский Александр Васильевич – заместитель председателя диссертационного совета (01.04.05)
3. кандидат физико-математических наук Пойзнер Борис Николаевич – ученый секретарь (01.04.03)
4. доктор физико-математических наук Артюхов Виктор Яковлевич (01.04.21)
5. доктор физико-математических наук Беличенко Виктор Петрович (01.04.03)
6. доктор физико-математических наук Дмитренко Анатолий Григорьевич (01.04.03)
7. доктор физико-математических наук Донченко Валерий Алексеевич (01.04.21)
8. доктор технических наук Дунаевский Григорий Ефимович (01.04.03)
9. доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН Кабанов Михаил Всеволодович (01.04.05)

10. доктор физико-математических наук Лосев Валерий Федорович (01.04.21)
11. доктор физико-математических наук Самохвалов Игнатий Викторович (01.04.05)
12. доктор физико-математических наук Соколова Ирина Владимировна (01.04.21)
13. доктор физико-математических наук Солдатов Анатолий Николаевич (01.04.21)
14. доктор физико-математических наук Соснин Эдуард Анатольевич (01.04.05)
15. доктор физико-математических наук Тарасенко Виктор Федорович (01.04.21)
16. доктор физико-математических наук Улеников Олег Николаевич (01.04.05)
17. доктор физико-математических наук Фисанов Василий Васильевич (01.04.03)
18. доктор физико-математических наук Черепанов Виктор Николаевич (01.04.05)
19. доктор физико-математических наук Шандаров Станислав Михайлович (01.04.03)
20. доктор технических наук Юдин Николай Александрович (01.04.21)
21. доктор физико-математических наук Якубов Владимир Петрович (01.04.03)

Заседание провёл председатель диссертационного совета, доктор физико-математических наук, профессор Майер Георгий Владимирович.

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение учёной степени – 16, против – 5, недействительных бюллетеней – нет) диссертационный совет принял решение присудить Т.Ю. Титовой учёную степень кандидата физико-математических наук.

Заключение диссертационного совета Д 212.267.04

**на базе федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования**

«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Министерства образования и науки Российской Федерации

по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 26 декабря 2014 г. № 105

О присуждении **Титовой Татьяне Юрьевне** гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «**Экспериментальное и теоретическое исследование свойств флуоресцентных зондов**» по специальности **01.04.05** – Оптика принята к защите 23 октября 2014 г., протокол № 98, диссертационным советом Д 212.267.04 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 937-671 от 23.05.2008 г.).

Соискатель **Титова Татьяна Юрьевна**, 1988 года рождения.

В 2011 году соискатель окончила государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет».

В 2014 году соискатель очно окончила аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Работает в должности ассистента кафедры оптики и спектроскопии (в период подготовки диссертации – в должности инженера лаборатории теоретической фотоники молекул Сибирского физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова, по совместительству – в должности ассистента кафедры оптики и спектроскопии) в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский

государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре оптики и спектроскопии физического факультета и в отделении фотоники молекул Сибирского физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, **Артюхов Виктор Яковлевич**, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», лаборатория фотофизики и фотохимии молекул, заведующий лабораторией.

Официальные оппоненты:

Кудряшева Надежда Степановна, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биофизики Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория фотобиологии, ведущий научный сотрудник.

Свешникова Елена Борисовна, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», НИИ нанофотоники и оптоинформатики при ИТМО, главный научный сотрудник

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук**, г. Красноярск, в своем положительном заключении, подписанном **Овчинниковым Сергеем Геннадьевичем** (доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по научной работе; лаборатория физики магнитных явлений, заведующий лабораторией) и **Томилиным Феликсом Николаевичем** (кандидат химических наук, лаборатория физики магнитных явлений, старший научный сотрудник), указала, что решение

задачи установления взаимосвязи спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств органических соединений с особенностями их электронного и структурного строения является одной из фундаментальных проблем оптики и спектроскопии органических соединений. Изучение спектрально-люминесцентных свойств флуоресцентных зондов (в работе выбраны молекулы продан и лаурдан) проведено квантово-химическим и экспериментальным подходом. Результаты и выводы, представленные в диссертации, являются новыми, имеют научную ценность в части изучения физико-химических характеристик структур (агрегатов, комплексов с растворителями и др.) и сложных квантово-химических расчетов со знанием равновесной геометрии и возможных поворотов фрагментов в основном электронном состоянии молекул лаурдана и продана в качестве исходных структур и практическую значимость для расширения возможности прогнозирования молекулярных структур с заданными физико-химическими свойствами.

Соискатель имеет 31 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации – 28 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 5 (из них 1 статья в зарубежном журнале, включенном в Web of Science, и 4 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых включены в Web of Science и Scopus), в сборниках материалов всероссийских и международных конференций и симпозиумов – 23. Общий объем публикаций – 6,02 п.л., авторский вклад – 4,17 п.л.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Морозова, Ю.П. Влияние протондонорного растворителя и жесткости структуры молекул продана и лаурдана на их спектрально-люминесцентные свойства / Ю.П. Морозова, О.М. Жаркова, **Т.Ю. Балакина (Титова)**, В.Я. Артюхов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 3. – С. 334–341. – 0.73 / 0.18 п.л.

2. Морозова, Ю. П. Конформационные переходы молекулы лаурдана в спектрах поглощения и флуоресценции / Ю.П. Морозова, О.М. Жаркова, **Т.Ю. Балакина (Титова)**, В.Я. Артюхов, Б.В. Королев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54, № 5. – С. 79–84. – 0.42 / 0.2 п.л.

3. Титова, Т. Ю. Квантово-химическое исследование спектроскопических свойств флуоресцентного зонда / **Т.Ю. Титова**, Ю.П. Морозова, О.М. Жаркова,

В.Я. Артюхов, Б.В. Королев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55, № 4. – С. 25–32. – 0.62 / 0.4 п.л.

4. Жаркова, О.М. Определение природы эмиссионного состояния флуоресцентного зонда – лаурдана / О.М. Жаркова, **Т.Ю. Титова**, Ю.П. Морозова, В.Я. Артюхов, Б.В. Королев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 5. – С. 75–85. – 0.81 / 0.6 п.л.

5. Titova, T.Yu. Spectral-luminescent properties of laurdan molecule / **T.Yu. Titova**, V.Ya. Artyukhov, O.M. Zharkova, Ju.P. Morozova // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014. – V. 124. – P. 64–69. – 0.63 / 0.3 п.л. – DOI: 10.1016/j.saa.2013.12.097

На автореферат поступило 4 положительных отзыва. Отзывы представили: 1. **Г.В. Одегова**, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник лаборатории спектральных методов Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г.Новосибирск, *без замечаний*. 2. **О.М. Лаврова**, канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии Казанского национального исследовательского технологического университета, *с замечанием* о выборе молекул продана и лаурдана в качестве объектов исследования флуоресцентных зондов. 3. **С.Б. Бричкин**, д-р хим. наук, заведующий отделом нанофотоники Института проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, *с замечаниями* об отсутствии экспериментально полученных квантовых выходов флуоресценции изученных молекул для проведения сравнения с теоретическими значениями, полученными в работе; о преимуществе и недостатках выбранных соединений в зависимости от длины углеводородной цепочки, являющейся различной в структурах выбранных молекул. 4. **А.В. Морев**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физики Тюменского государственного архитектурно-строительного университета, *с замечанием* о необходимости проведения исследования смещения полосы флуоресценции исследуемых веществ в воде и водно-спиртовых растворах для оценки параметра полярности растворителя.

В отзывах отмечается, что диссертационная работа Т.Ю. Титовой относится к числу фундаментальных исследований в области молекулярной спектроскопии; знание зависимости спектрально-люминесцентных свойств флуоресцентных зондов от структуры, электронного строения и межмолекулярных взаимодействий необходимо при создании теоретической базы для систематики зондов по их

спектрально-люминесцентным свойствам с учетом структурной нежесткости и способности к межмолекулярным взаимодействиям. Все полученные результаты являются новыми, имеют значение для развития фотоники органических соединений и могут быть использованы в медико-биологических, физико-химических областях и при решении задач мониторинга окружающей среды.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что Е.Б. Свешникова является одним из мировых ведущих специалистов в области фотоники органических соединений; Н.С. Кудряшева является известным специалистом в области применения спектральных методов к исследованию биомедицинских объектов; Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН является одним из ведущих научно-исследовательских центров России, в котором работает большое число специалистов в области оптики, молекулярной спектроскопии и лазерной физики.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

реализован комплексный подход при исследовании спектрально-люминесцентных свойств флуоресцентных зондов;

предложен подход к использованию флуоресцентных зондов (на основе продана и лаурдана) для определения параметров кислотности, основности и полярности растворителей;

доказано отсутствие O-TICT и N-TICT конформаций молекулы лаурдан в основном и возбужденном состояниях;

доказана нежесткость структур (вращения фрагментов зондов относительно друг друга) лаурдана и продана.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано существование возможных поворотов фрагментов в основном электронном состоянии молекул лаурдана и продана, что позволяет использовать их, например, как исходные структуры в более сложных квантово-химических расчетах или при изучении физико-химических характеристик структур с их участием (агрегатов, комплексов с растворителем и др.). Предложена модель с явным учетом растворителя позволяет исследовать вклад общих и специфических эффектов растворителя на спектрально-люминесцентные свойства комплекса

молекулы с протонодонорным растворителем. Результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств флуоресцентных зондов, имеющих как одинаковые (диметиламино-группа, нафталиновое кольцо, карбонильная группа), так и различные (длина углеводородной цепи) фрагменты, являются вкладом в спектроскопию межмолекулярных взаимодействий.

Применительно к проблематике диссертации эффективно *использован* комплексный подход, включающий теоретическое (полуэмпирический метод ЧПДП, нестационарная теория функционала плотности, *ab-initio* метод в приближении однократно-возбужденных конфигураций) и экспериментальное исследование (электронные спектры поглощения и испускания в растворителях разной полярности);

изложены аргументы, показывающие целесообразность проведенного в работе моделирования нежесткости структур молекул;

раскрыты причины смещения полосы флуоресценции лаурдана и продана в различных растворителях по отношению к максимуму полосы флуоресценции молекул в гексане;

изучено влияние нежесткости структур исследуемых молекул на их спектрально-люминесцентные свойства.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

теоретически определены центры специфической электрофильной сольватации флуоресцентных зондов в основном и S_1 состояниях, проведена оценка скорости фотофизических процессов и квантовых выходов флуоресценции полученных конформаций зонда; определены значения дипольных моментов в S_0 и S_i состояниях продана и лаурдана в газовой фазе и в растворителях различной химической природы;

определены перспективы использования флуоресцентных зондов – продана и лаурдана для изучения структуры биообъектов через межмолекулярные взаимодействия;

методика определения параметра полярности растворителя с использованием флуоресцентного зонда – продана *внедрена* в Национальном исследовательском Томском государственном университете для проведения лабораторного

практикума по молекулярной спектроскопии в разделе «Сольватация молекул и её спектральное проявление»;

работа *представляет* интерес в связи с развитием такого направления, как нанофотоника супрамолекулярных структур, а также в связи с использованием в медицине флуоресцентных зондов для выявления факторов риска и контроля эффективности лечения некоторых заболеваний;

знания о спектрально-люминесцентных свойствах органических соединений в растворах расширяют возможности прогнозирования молекулярных структур с заданными физико-химическими свойствами (например, коррекция положения полосы флуоресценции за счет протонодонорного растворителя);

работа выполнялась в рамках НИР № 2.3759.2011 «Спектроскопия, люминесценция, генерация лазерного излучения и фотопроцессы в молекулярных структурах на основе органических соединений», гранта РФФИ № 12-03-31408 «Определение природы эмиссионного состояния флуоресцентных зондов (продана и лаурдана)», гранта Президента РФ НШ- 512.2012.2 (2012–2013 гг.) и НШ-1305.2014.2 (2014-2015), Фонда некоммерческих программ Дмитрия Зимина «Династия» (2010-2011).

Рекомендации об использовании результатов исследования. Полученные результаты могут быть использованы в организациях и учреждениях, занимающихся исследованиями и разработками в области молекулярной спектроскопии, квантово-химических расчетов, фотофизики и фотохимии органических соединений: в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН (г. Красноярск), Институте биофизики СО РАН (г. Красноярск), Сибирском физико-техническом институте имени академика В.Д. Кузнецова Национального исследовательского Томского государственного университета, Центре фотохимии РАН (г. Москва), Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново), а также в учебном процессе на физическом и химическом факультетах Национального исследовательского Томского государственного университета.

Использованный подход при определении геометрических структур с локальными и глобальным минимумами, а также при определении квантового выхода флуоресценции, будет полезен специалистам, в область научных интересов которых входят исследование спектрально-люминесцентных свойств флуоресцентных зондов.

Полученные при исследовании данные возможно использовать при создании теоретической базы, формирующей требования, необходимые при разработке флуоресцентных зондов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании, при этом использованы сравнения представленных соискателем экспериментальных результатов с полученными теоретическими данными;

установлено согласие авторских результатов с результатами, представленными в других источниках по рассматриваемой тематике.

использован пакет квантово-химических программ на основе полуэмпирического метода ЧПДП, достоверность полученных результатов которого подтверждается:

а) воспроизведением экспериментальных данных по положению электронных состояний различной молекулярно-орбитальной природы и мультиплетности молекул с отклонением в $5 \div 10$ %;

б) согласием рассчитанных и экспериментальных данных по силам осцилляторов и поляризации электронных переходов, физико-химическим свойствам органических молекул.

в) тем, что теоретическое определение квантового выхода флуоресценции продана и лаурдана подтверждается проверенными в ходе многолетних исследований фотоники различных классов органических соединений методиками оценки констант скорости фотофизических процессов;

использован современный квантово-химический пакет программ GAMESS US, являющийся стандартным теоретическим инструментом для оптимизации геометрии и учета влияния растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики многоатомных органических молекул.

Научная новизна результатов исследования заключается в:

осуществлении в рамках комплексного подхода (квантово-химическими и экспериментальными методами) исследования спектрально-люминесцентных свойств выбранных соединений с учетом структурной нежесткости молекул, проявляющаяся в возможных вращениях фрагментов зондов относительно друг друга;

проведении количественной оценки центров специфической сольватации молекул лаурдана и продана с протонодонорным растворителем и определения вклада специфической сольватации в смещение полосы флуоресценции;

осуществлении расчета констант скорости фотофизических процессов между электронными состояниями и теоретической оценке квантового выхода флуоресценции полученных структур;

показанной возможности использования флуоресцентных зондов (продан, лаурдан) при определении параметра полярности растворителей.

Личный вклад соискателя состоит в участии на всех этапах выполнения диссертационной работы: в получении теоретических и экспериментальных результатов, в последующей обработке и интерпретации полученных данных, в обосновании полученных в диссертации результатов, участии в апробации результатов исследования, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Диссертация соответствует пункту 9 Положения о присуждении ученых степеней, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи взаимосвязи спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств органических соединений с особенностями их электронного и геометрического строения, а также межмолекулярных взаимодействий, имеющей значение для развития фотофизики флуоресцентных зондов.

На заседании 26 декабря 2014 г. диссертационный совет принял решение присудить **Титовой Т. Ю.** ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 7 докторов наук по специальности 01.04.05 – Оптика, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 16, против – 5, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета
Ученый секретарь
диссертационного совета



26 декабря 2014 г.

Handwritten signatures in blue ink, including a large signature and a smaller one below it.

Майер
Георгий Владимирович
Пойзнер
Борис Николаевич