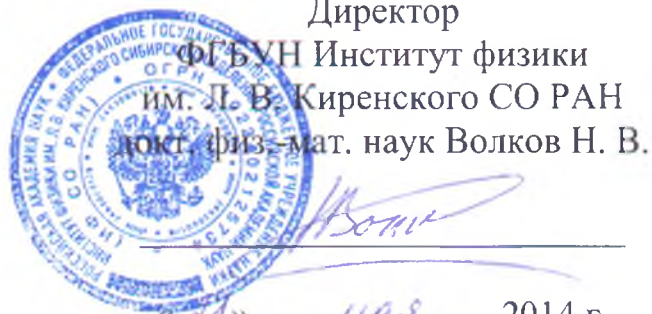


УТВЕРЖДАЮ

Директор



ФГБУН Институт физики

им. Л. В. Киренского СО РАН

докт. физ.-мат. наук Волков Н. В.

« 01 » мая 2014 г.

О Т З Ы В

ведущей организации

о диссертационной работе Слюсаревой Евгении Алексеевны

«Фотоника флуороновых красителей

в гомогенных и гетерогенных биополимерных средах»,

представленной на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05 – «Оптика»

Тема диссертационной работы Е. А. Слюсаревой представляет интерес как для дальнейшего развития фундаментальной классической фотофизики красителей, так и для совершенствования имеющихся и развития новых практических приложений биополимеров, фотосенсибилизированных с помощью иммобилизованных внутри них или адсорбированных на их поверхности молекул органических красителей. Подобные объекты уже используются как регистрирующие среды для оптической записи информации, в качестве оптически активных элементов при создании тонкопленочных нанокompозитных структур, и их применения продолжают расширяться. Таким образом, актуальность этой работы не вызывает сомнений.

Основной целью, поставленной автором в диссертационной работе, являлось выявление связи постепенно изменяющихся физико-химических свойств ряда галоген-замещенных флуороновых красителей, иммобилизованных в гомогенных и гетерогенных биополимерных системах, и их спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик. Для достижения этой цели необходимо было решить ряд задач, среди которых:

1. Установление связи спектрально-люминесцентных свойств исследуемого ряда флуороновых красителей с изменениями их конформации, вызванными галогензамещением в структуре хромофора.

2. Экспериментальное исследование и анализ спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик флуороновых красителей, иммобилизованных в биополимерных пленках желатины, крахмала, хитозана.

3. Оценка реакционной способности первого и высших триплетных состояний флуороновых красителей в лазерно-индуцированной реакции их обесцвечивания в полимере на основе экспериментальных кинетических измерений и анализа результатов в рамках созданной модели лазерного обесцвечивания красителей в водородсодержащей матрице.

4. Исследование эффективности и механизма адсорбции флуороновых красителей на хитозане в истинном растворе и синтезированных частицах полиэлектролитных комплексов на основе хитозана в коллоидном растворе.

Диссертантом выполнены тщательные исследования спектров поглощения и люминесценции растворов исследуемых красителей в воде и метаноле, выполнен анализ результатов с использованием квантово-химических расчетов электронного строения молекул. Корреляции между наблюдаемыми различиями экспериментальных спектров и структурными различиями молекул красителей: изменениями их жесткости, различиями распределения заряда, конформации молекул, различиями длин связей углерод – галоген. Проанализированы возможные причины наблюдаемых количественных расхождений экспериментальных и расчетных спектральных характеристик и отмечено, что основными источниками этих расхождений являются неполный учет безызлучательных (интеркомбинационная, внутренняя конверсия) переходов, колебательной структуры, а также приближенный учет влияния растворителя на электронную структуру молекул красителя.

Выполнены спектральные и спектрокинетические исследования пленочных образцов исследуемых красителей в матрицах биополимеров различной химической природы: желатина (полипептиды), хитозан (аминополисахарид), крахмал (полисахарид). Установлена существенная зависимость спектральных и фотофизических свойств полимерных пленок, активированных флуороновыми красителями, от ионной природы матрицы (основная, нейтральная, кислая); в то же время внутримолекулярный эффект тяжелого атома активно проявляет себя независимо от типа растворителя (жидкий, твердый). Не обнаружено дополнительного специфического тушения флуоресценции красителей компонентами полимера, что позволяет использовать исследованные биополимеры в качестве инертных матриц. Полученные результаты открывают перспективы использования исследованных пленочных материалов для их использования в оптических и фотобиологических приложениях.

Выполнены экспериментальные исследования процессов фотообесцвечивания пленок флуороновых красителей в матрице хитозана с использованием метода лазерного фотолиза и спектральных методов; результаты интерпретированы в рамках развитой автором кинетической модели. Установлено, что кинетика лазерного фотообесцвечивания исследованных пленок при исследованных интенсивностях лазерного излучения имеет квазипервый порядок. При этом константы скорости химической реакции высших триплетных состояний на девять порядков превышают аналогичные величины для первых триплетных состояний. Установлена корреляция энергии триплетных уровней и соответствующих констант скоростей химической реакции. Проанализированы примеры возможного использования выявленных кинетических закономерностей фотохимической реакции флуороновых красителей в пленочных образцах для решения прикладных задач: измерения степени пространственной когерентности лазерного излучения и изучения безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в донорно-акцепторной паре красителей.

С использованием развитых спектральных методик исследованы процессы адсорбции молекул красителей на субмикронных частицах полиэлектролитных комплексов на основе хитозана.

Среди наиболее важных результатов работы, обладающих научной и практической значимостью, следует отметить следующие.

– Исследование связей молекулярного строения и электронной структуры исследованного ряда флуореновых красителей с их спектральными характеристиками (амплитуды и ширины их спектров поглощения и люминесценции, квантового выхода флуоресценции и фосфоресценции, степени поляризации флуоресценции и флуоресцентного времени жизни) как в растворах, так и в пленках биополимеров (желатины, крахмала, хитозана).

– Определение констант скоростей лазерно-индуцированной химической реакции триплетных состояний исследованных красителей, заселяемых в процессе двухступенчатого поглощения, которые на девять порядков превышают аналогичные константы скоростей первых триплетных состояний.

– Обнаруженное замедление скорости фотохимической реакции в биополимерной матрице, содержащей донорно-акцепторную пару красителей, что позволяет измерять константы скорости безызлучательного переноса энергии обесцвечивания донора.

– Предложенный метод использования сенсibilизированных красителем желатиновых пленок в качестве регистрирующей среды для определения распределения интенсивности и степени пространственной когерентности лазерного излучения путем фотометрирования фотоиндуцированной решетки.

– Полученные развитыми спектральными методами результаты по механизмам адсорбции красителей на субмикронных частицах хитозана.

К положительным впечатлениям о диссертации в целом можно отнести большой объем экспериментальных измерений, выполненных на современном оборудовании и охватывающих комплексные физико-химические и электрохимические исследования, исследования спектров поглощения и люминесценции, а также кинетики этих характеристик для семейства флуороновых красителей, чьи полосы поглощения последовательно охватывают большую часть видимого диапазона, детальный количественный анализ полученных результатов с применением современных статистических методов, анализ смежных вопросов физикохимии, включая разработку методик синтеза экспериментальных образцов, квалифицированное использование современных методов квантово-химических расчетов для интерпретации результатов.

Достоверность результатов подтверждается высоким уровнем использованной экспериментальной техники и методик измерений; тщательной паспортизацией исследуемых объектов и методик их синтеза; хорошим согласием результатов измерений, полученных с использованием различных экспериментальных методик; детальным статистическим анализом обнаруженных корреляций; использованием апробированных и паспортизованных пакетов программ квантово-химических расчетов, на основе которых проводится интерпретация результатов; сходимостью полученных в диссертации результатов и имеющихся данных других авторов.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания.

1. Литературный обзор по тематике диссертации далеко не полон; как следствие, отсутствует формулировка решаемой проблемы в отношении физических, химических или биологических аспектов изучаемых биополимерных сред, не обозначен передний край исследований и трудности, для устранения которых перспективно использование именно данного ряда красителей.

2. Формулировки защищаемых положений и научной новизны перегружены второстепенными подробностями. В отдельные пункты защищаемых положений включены даже методики приготовления экспериментальных образцов.

3. Вызывает недоумение, когда автор диссертации игнорирует или весьма поверхностно обсуждает обнаруженные ею экспериментально интересные эффекты. Например, существенный интерес представляют экспериментально установленные большие изменения сечения поглощения молекул флуоресцеина (примерно пятикратное, рис. 1.4) и дибромфлуоресцеина (примерно 25-кратное, рис. 1.5) при переходе от основного к кислому растворителю метанола. Для флуоресцеина (дибромфлуоресцеина) это сопровождается монотонным (немонотонным) коротковолновым смещением максимума полосы поглощения и двукратным ростом ширины полосы флуоресценции (появлением развитой системы новых полос в длинноволновом крыле). Однако это никак не объясняется и не обсуждается, как и менее выраженные спектральные проявления кислотности метанола для эозина и эритрозина. Ссылки на более ранние работы для тех же красителей в тех же растворителях без подробного обсуждения оставляют открытым вопрос о новизне этих результатов.

Столь же интересны обнаруженные зависимости сечений поглощения красителей в водных растворах в зависимости от кислотности (величины pH) (рис. 1.9, с. 35) и зависимости относительной оптической плотности D/D_{\max} растворов красителей от pH (рис. 1.10, с. 36). Однако в первом случае отсутствует разделение сложных спектральных контуров на составляющие для проведения количественных оценок. Констатация того, что «характер изменения спектров флуороновых красителей при вариации pH (рис. 1.9) хорошо согласуется с опубликованными данными» без указания конкретных ссылок снова оставляет открытым вопрос о новизне эффекта. Во втором случае отсутствует анализ S-образной формы зависимости $D/D_{\max} = f(\text{pH})$ и ее смещения по шкале pH для разных красителей.

Проведенный автором анализ функции спада зависящей от времени флуоресценции для флуоресцеина и эозина показал, что эта функция может быть описана только суммой двух экспонент с различными временами жизни, причем соотношение амплитуд этих вкладов зависит от pH среды (с. 39), что отвечает данным рис. 1.11. Однако анализ природы этих вкладов отсутствует – вместо этого автор диссертации далее «использует величину времени жизни, полученную усреднением двух времен с учетом их амплитудного вклада» (с. 39).

4. При определении размеров частиц в суспензии методом динамического рассеяния света (ДРС) размеры измеряемых частиц должны быть того же порядка, что и длина волны рассеиваемого света. В связи с этим возникает вопрос: какова ошибка примененного метода с учетом того, что установленный размер частиц в полтора раза меньше длины волны света (532 нм) и могут ли частицы меньших размеров

вообще остаться незарегистрированными? Почему функцию распределения полиэлектролитных комплексов по размерам нельзя было определить напрямую по РЭМ изображениям с оценкой коэффициента корреляции с данными по ДРС?

5. Вызывает вопросы интерпретация усиления флуоресценции красителя, адсорбированного на пористой поверхности полиэлектролитных комплексов из-за снижения контакта с кислородом молекул, вложенных в поры; этим автор объясняет уменьшение тушения флуоресценции кислородом. Однако с учетом вероятного соотношения размера молекул (порядка нескольких ангстрем) и частиц (около 400 нм), а также значительного размера пор, последние вряд ли могут быть препятствием для диффузионного проникновения молекул кислорода к молекулам красителя.

6. При интерпретации экспериментальных данных автором широко используются методы квантово-химического моделирования. Неучет колебательной подсистемы молекулы и, соответственно, неучет равновесной тепловой заселенности колебательных подуровней основного и возбужденного состояний наряду с неучетом целого ряда внутри- и межмолекулярных процессов релаксации и межмолекулярных взаимодействий, придает таким расчетам спектральных параметров, скорее, характер качественных оценок. В связи с этим становится понятным тот отмеченный в диссертации факт, что «величины постоянных дипольных моментов флуоресцеина в растворе метанола, найденные расчетным путем в настоящей и работе [109], существенно выше полученных экспериментально методами Гугенхейма и Смита (для основного состояния) и спектральных сдвигов (для возбужденного состояния)» (к сожалению, ссылка на экспериментальную работу отсутствует). Такое несоответствие расчета и эксперимента свидетельствует о несоответствии рассчитанных зарядов на атомах и получаемых согласованно с ними изменениях конформационных параметров молекул с основным и возбужденным состояниями даже для флуоресцеина с максимальным значением $|\Delta\alpha|$.

При сравнении экспериментальных и расчетных изменения Стоксова сдвига в пределах ряда изученных красителей утверждается, что «уменьшение Стоксова сдвига при последовательном замещении атомов водорода более тяжелыми галогенами связано с постепенным затуханием конформационных изменений молекул при электронном возбуждении (табл. 1.6)». Но, как следует из табл. 1.1 (с. 34), в ряду флуоресцеин, дибромфлуоресцеин, эозин, эритрозин, бенгальский розовый экспериментально измеренный Стоксов сдвиг монотонно уменьшается, тогда как в табл. 1.6 (с. 46) величины $|\Delta\alpha|$, $|\Delta\beta|$ и $|\Delta\gamma|$ изменяются явно немонотонно: $|\Delta\alpha|$ – с глубоким минимумом для эозина, а $|\Delta\beta|$ ($|\Delta\gamma|$) – с отчетливым максимумом для эозина (эритрозина).

В связи с вышесказанным вызывают подозрения нереально высокие значения коэффициентов корреляции расчетных и экспериментальных данных (см., например, рис. 1.21), что требует пояснения и более детального описания методики оценки этих корреляций.

7. В целом при обсуждении результатов не приводятся сведения об альтернативных механизмах и интерпретациях, их анализе и возможном вкладе в наблюдаемые эффекты. Автор, как правило, ограничивается лишь одной моделью явления.

8. Работа изобилует большим количеством специализированных терминов, применение которых во многих случаях нецелесообразно или некорректно. Например, термином «гомологический ряд» в химии называется ряд химических соединений одного структурного типа, отличающихся друг от друга по составу на определенное число повторяющихся структурных элементов; в работе же исследуются флуороновые красители с одним общим структурным элементом, молекулы которых отличаются лишь заместителями водорода. Разумно было бы заменить термин «контраст скоростей» (стр. 115) на «различие скоростей», «видность интерференционной картины» – на «контраст интерференционной картины», «микрограммы» (рис. 6.2) – на «микрофотографии» или «РЭМ изображения», «притягивание» групп – на «притяжение» и т. д. Текст диссертации содержит большое количество опечаток, слившихся слов и даже предложений; опечатки присутствуют даже в обозначениях осей на рисунках. Отсутствует часть рисунков в верхних рядах на рис. 6.3 и рис. 6.4.

9. Вызывает удивление отсутствие в тексте слов благодарности соавторам диссертанта и, прежде всего, инициатору данного направления исследований – профессору А. Г. Сизых.

Сделанные замечания не умаляют значения полученных экспериментальных результатов, и, скорее, могут рассматриваться как рекомендации для дальнейшего развития этого направления исследований.

В целом, результаты выполненной работы отличаются комплексным подходом к исследованию оптических свойств сложных композитных сред и существенно расширяют возможности их практических приложений. Они, несомненно, найдут широкое применение в организациях, выполняющих исследования оптических и спектральных характеристик подобных систем, для диагностики новых материалов, пленок и структур оптическими и спектральными методами, в частности, в Институте физики СО РАН, Институте лазерной физики СО РАН, Физическом институте РАН, Институте общей физики РАН, Сибирском федеральном университете, Национальном исследовательском Томском государственном университете и других организациях, занятых исследованиями фотофизики органических красителей.

Совокупность полученных в диссертации результатов вносит значительный вклад в фотофизику красителей и композитных сред на их основе, создает предпосылки для создания новых практических применений подобных композитных систем.

Результаты работы достаточно широко опубликованы, неоднократно докладывались на представительных конференциях и хорошо известны специалистам. Содержание автореферата адекватно отражает основные положения диссертации.

Все изложенное выше дает основание считать, что работа соответствует специальности 01.04.05 и удовлетворяет требованиям пунктов 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 года за № 842 ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, а диссертант заслуживает присуждения ей ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05. «Оптика».

Работа обсуждалась на семинаре отдела оптики ИФ СО РАН 23.04.14,
протокол № 3.

Отзыв составили:

Председатель Красноярского
научного центра СО РАН,
зав. отдела оптики ИФ СО РАН,
академик, профессор

В. Ф. Шабанов

Зам. директора ИФ СО РАН,
доктор физ.-мат. наук

А. Н. Втюрин