

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Слюсаревой Евгении Алексеевны «*Фотоника флуороновых красителей в гомогенных и гетерогенных биополимерных средах*», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05-оптика.

Системы, состоящие из красителей и биополимеров, широко применяются в оптической записи информации, в биосенсорике, для локальной фотодеструкции биомолекул, при создании биосовместимых адсорбентов. В диссертационной работе Слюсаревой Евгении Алексеевны рассмотрен круг задач, связанный с выявлением роли физико-химических свойств органических соединений (красителей) в явлениях их адсорбции, иммобилизации и фотохимического обесцвечивания в биополимерных системах с наличием или отсутствием границы раздела фаз (жидкая-твердая). Таким образом, тема диссертационной работы Слюсаревой Евгении Алексеевны является **актуальной**.

Использование для решения задач специально подобранного гомологичного ряда (от трех до пяти) флуороновых красителей с постепенно изменяющимися физико-химическими свойствами обеспечило внутреннее единство работы и дало возможность исследования процессов внутри- и межмолекулярного взаимодействия красителей с биополимерами с применением методов корреляционного анализа.

Диссертационная работа Слюсаревой Е.А. состоит из введения, шести оригинальных глав, каждую из которых предваряет обзор литературы по рассматриваемому кругу вопросов, заключения и списка литературы. Содержание работы изложено на 230 страницах, включая 87 рисунков, 28 таблиц. Список цитированной литературы содержит 245 наименований.

Основные научные результаты, полученные лично соискателем, состоят в выявлении роли внутримолекулярного эффекта тяжелого атома, геометрии и жесткости ядерной системы флуороновых красителей, определяемой замещением атомами брома, йода, хлора в структуре флуоресцеина, в их спектральных свойствах в жидких и твердых биополимерных растворах; в создании кинетической модели лазерного обесцвечивания флуороновых красителей в биополимерах, позволяющей на основе простой функциональной связи эффективной скорости реакции от интенсивности лазерного излучения выявить наиболее реакционноспособные состояния красителей и экспериментальной проверке данной модели; в демонстрации возможности использо-

вания фотохимической записи информации для нахождения степени пространственной когерентности лазерного излучения и изучения безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения; в синтезе электростатически стабильных полиэлектролитных комплексов на основе хитозана, которые по сравнению с хитозаном в истинном растворе обладают повышенной адсорбционной емкостью по отношению к красителям и исследованию наиболее вероятных механизмов адсорбции.

Для обоснования научных положений и выводов автор широко применяет набор информативных, взаимодополняющих экспериментальных оптико-спектральных методов: абсорбционная, флуоресцентная и фосфоресцентная (в том числе поляризационная и разрешенная во времени) спектроскопия, лазерная фотохимия, динамическое светорассеяние, а также ряд теоретических методов: квантово-химические расчеты конфигурации и электронных спектров флуороновых красителей, моделирование кинетики лазеро-индуцированной химической реакции. Представленные в диссертации основные области исследования, а именно: «молекулярная оптика», «рассеяние света, излучение и поглощение света взаимодействующими молекулами», «фотохимические процессы», «формирование и обработка оптических изображений», «самовоздействие света в среде» соответствуют паспорту специальности «оптика».

Достоверность экспериментальных результатов обусловлена наличием необходимой статистической выборки измерений и их высокой воспроизводимостью, сходимостью ряда тестовых измерений с опубликованными результатами, непротиворечивостью результатов, полученных различными методами. Корреляция экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов, экспериментальных зависимостей и зависимостей, полученных в рамках моделирования кинетики фотообесцвечивания красителей, подтверждена абсолютной величиной достоверности.

Новизна работы связана с использованием корреляционных методов анализа связи физико-химических свойств флуороновых красителей с параметрами адсорбционных и фотохимических процессов с участием данных красителей и биополимеров; с выявлением влияния заместителей-галогенов на структуру и жесткость молекул флуороновых красителей на их спектральные свойства; в выявлении влияния химической природы биополимерных пленок (полипептиды, полисахарид, аминопалисахарид) на спектрально-люминесцентные и фотофизические свойства иммобилизован-

ных флуороновых красителей; в выявлении роли триплетных состояний различного уровня возбуждения в фотохимической реакции обесцвечивания флуороновых красителей в биополимерной матрице; с обоснованием и реализацией фотохимического способа исследования быстрого (порядка 10^{-8} с) безызлучательного переноса энергии в донорно-акцепторной паре красителей в полимере путем анализа медленной (порядка 10^3 с) кинетики фотохимической реакции донора от концентрации фотостабильного акцептора; с обоснованием и реализацией фотохимического способа измерения распределения интенсивности и степени пространственной когерентности лазерного излучения, который основан на линейной связи логарифма оптической плотности с экспозицией в пленочных образцах сенсibilизированной эозином К желатины; с выявлением роли гомогенности/гетерогенности адсорбента (коллоидный раствор структурированного в форме ПЭК хитозана, либо истинный раствор хитозана) в эффективности адсорбции флуороновых красителей.

Практическая значимость работы заключается в создании базы данных спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик флуороновых красителей в практически применяемых биополимерах, востребованных при разработках биомаркеров, биопленочных функциональных элементов, оптических сенсibilизаторов; в получении информации о химической активности первых и высших триплетных состояний красителей, открывающей возможность регулирования фотостабильности (фотоактивности) полимерных растворов красителей в задачах создания активных компонентов лазерных сред, повышения чувствительности регистрирующих систем; в нахождении функциональной связи «почернения» сенсibilизированных красителем биополимерных пленок от экспозиции, что позволяет их использовать в качестве светочувствительной среды, не содержащей серебра и исключить этап проявления «скрытого» изображения; в возможности использования синтезированных на основе хитозана/гиалуроната и хитозана/хондроитинсульфата биосовместимых и биodeградебельных полиэлектролитных комплексов, имеющих высокую адсорбционную для инкапсуляции фармацевтических препаратов анионной природы в биомедицине.

Основные результаты опубликованы в научных журналах по профилю специальности представляемой диссертации (13 статей в журналах из списка ВАК, 5 в ре-

цензируемых зарубежных журналах). Имеется 1 патент, общее число публикаций вместе с материалами и тезисами Международных конференций составляет 55.

Следует отметить следующие замечания к работе:

1. Общий обзор литературы отсутствует, но имеются обзоры литературы к каждой главе, скорее похожие на перечисление результатов других авторов, и их суммарный объем составляет 36 стр. На наш взгляд это надо было представить во введении, сделав увязку в отношении единства и целостности работы.

2. В заключении отсутствуют общие выводы по работе, в которых должно быть видно выполнение требований, предъявляемым к докторским диссертациям.

3. Пункт 4 в «Научной новизне» вряд ли можно назвать оригинальным, так как такой подход широко используется в физике и связан с выделением «быстрых» и «медленных» движений.

4. Достоверность полученных результатов не может определяться использованием пакета квантово-химических программ GAMESS, хотя и признанного международным научным обществом.

5. На протяжении всего текста диссертации имеется ряд небрежно оформленных материалов. Связано оно с соединением предлогов и слов или с неправильным написанием слов (например, с. 71, «основа» вместо «остова»; с. 120 «подери» вместо «потери»).

6. В ряде рисунков отсутствует величина ошибок экспериментальных данных.

7. Не понятно зачем концентрации атомов в разделах 3.6 и 3.11 обозначены по разному.

8. На рис. 1.4–1.8 спектры поглощения приведены слева, а не справа, а флуоресценции справа, а не слева.

9. Следует объяснить при защите физический смысл зависимости константы реакции от интенсивности излучения (глава 5) и на основании чего записано выражение 5.3.

10. В ряде каких случаев выражение (5.6) хорошо выполняется на опыте, как утверждает автор.

11. Очень жаль, что в диссертации отсутствует благодарность профессору А.Г. Сизых, как инициатору исследований.

Несмотря на отмеченные недостатки, работа Слюсаревой Евгении Алексеевны удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05-оптика. Считаю, что Слюсарева Евгения Алексеевна заслуживает присвоения искомой степени.

Заведующий отделом вычислительной физики

ИВМ СО РАН, д.ф.-м.н., профессор



Шапарев Н.Я.

Подпись Н.Я. Шапарева заверяю.

Ученый секретарь ИВМ СО РАН, к.ф.-м.н.



Кареева Е.Д.

16.05.2014