

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе Дробышевой Оксаны Игоревны «Исследование спектрально-флуоресцентных характеристик флуороновых красителей в анионных обратных мицеллах», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 – оптика.

Актуальность работы Дробышевой О.И. не вызывает сомнений. Флуороновые красители являются достаточно перспективными для решения задач с использованием флуоресцентных зондов. Ксантеновые красители сегодня активно используются в медицинской диагностике и фотодинамической терапии. Многочисленные области применения красителей требуют точного знания их спектров люминесценции, которые могут меняться не только в зависимости от микроокружения, но и при помещении молекул красителя в область, ограниченную, например, стенками нанопоры или клеточными стенками. Определению особенностей спектров флуоресценции молекул флуороновых красителей, пространственно-ограниченных стенками обратных мицелл, и посвящена диссертационная работа.

Цель работы состоит в установлении закономерностей фотофизических процессов в системах (молекула флуоронового красителя)–(обратная мицелла), выявление особенностей образования ассоциатов молекул красителей в условиях их пространственного ограничения объёмом мицеллы, и установление влияния галогензамещения и размера мицелл на флуоресцентные характеристики красителей. Представленные в работе экспериментальные результаты не оставляют выбора: приходится признать, что цель работы практически достигнута.

Диссертация содержит все необходимые разделы. Автор обосновывает актуальность работы, формулирует её цель и задачи, выделяет объект и предмет исследования, описывает, в чём состоит научная новизна и практическая значимость работы, перечисляет семь защищаемых положений, приводит аргументы в обоснование достоверности результатов, даёт перечень конференций, на которых докладывались результаты работы, и публикаций, в которых эти результаты изложены, акцентирует внимание на своём личном вкладе в работу и обозначает структуру и объём диссертации.

Основная часть работы представлена тремя главами.

Первая глава изложена на 28-и страницах и даёт представление о современном состоянии исследований по теме диссертации. В этой главе автор опирается на результаты 129-и литературных источников из 153-х, перечисленных в списке литературы. Здесь

достаточно полно описаны применения флуороновых красителей и их спектрально-люминесцентные характеристики, применение и структура наноразмерных реакторов на основе обратных мицелл, особенности молекул красителей, находящихся в обратных мицеллах.

Вторая глава – методическая. Здесь описаны методики получения образцов и методы, использованные в работе для их исследования. Глава изложена всего на 7-и страницах, что вполне обосновано, поскольку автор использовал исключительно коммерчески доступные реагенты, а измерения проводил на стандартном, коммерчески доступном оборудовании. В работе не использовались объектов, синтезированных автором, а также лично созданных или модифицированных им экспериментальных установок.

Результаты работы представлены в третьей главе. В этой главе на 63-х страницах Дробышевская О.И. исследует спектральные, поляризационные и временные характеристики флуоресценции некоторых флуороновых красителей в обратных мицеллах.

Используя методом динамического светорассеяния, автор показывает, что гидродинамический радиус мицелл с молекулами красителя больше, чем без таковых, и объясняет этот результат электростатическим отталкиванием молекул красителя от ПАВ. Возможность увеличения размера мицелл за счёт концентрационного фактора, к сожалению, не рассматривается. Действительно, при внесении в систему гидрофильных молекул красителя, объём гидрофильной фазы при той же степени гидратации должен увеличиться. Если такое увеличение пренебрежимо мало, то хотелось бы видеть соответствующие оценки в тексте работы. Кроме того, автор не рассматривает возможность экранировки заряженных молекул красителя протонами воды (образование водяной «шубы»). Напряжённость поле в окружающем пространстве при этом уменьшается в десятки раз. Если такая ситуация реализуется в рассматриваемых мицеллах, то размер мицеллы будет меняться не за счёт взаимодействия красителя и ПАВ, а за счёт электростатического отталкивания гидрофильных головок ПАВ от гидроксиллов воды.

Опираясь на результаты, показанные на рис. 3.3, автор утверждает, что рост радиуса мицелл для различных молекул красителей различен. Ввиду того, что на графиках не приводятся погрешности измерений и воспроизводимости результатов, а среднеквадратичное отклонение представленных данных от линейной зависимости составляет около 2 нм, оценить достоверность представленного утверждения весьма затруднительно. Аналогично, на рис. 3.4 трудно говорить о различиях между радиусами мицелл с разной концентрацией красителя. Например, для степени гидратации 75,

гидродинамические радиусы мицелл при концентрации красителя 10 и 30 мМ совпадают, но примерно на 4 нм превышают радиус при концентрации 5 мМ. Вопрос об ошибке воспроизводимости результатов тем более уместен, что значения гидродинамического радиуса мицелл с эозином при степени гидратации 70, приведённые на рис. 3.5, несколько меняют зависимости на рис. 3.4.

Во втором параграфе автор приводит результаты измерения спектров поглощения и флуоресценции флуоресцеина. Кроме того, производится попытка использовать экспериментальные результаты для расчёта отношения дипольных моментов красителя в возбуждённом и основном состояниях. Опираясь на работы Липперта, автор рассчитывает параметр полярности растворителя и его g -фактор. К сожалению, в работе не приводятся использованные в расчётах числовые значения показателя преломления и диэлектрической проницаемости растворителя. В заключительной части параграфа измеряется среднее время жизни и анизотропия флуоресценции флуоресцеина, как функция гидродинамического радиуса мицелл, в которых он находится. Исходя из этих данных, рассчитывается время вращательной корреляции молекул внутри мицелл.

Третий параграф посвящён исследованию галогенпроизводных флуоресцеина в обратных мицеллах с разными гидродинамическими радиусами. Получено, что при увеличении гидродинамического радиуса, положение максимума и оптическая плотность красителей изменяются, причём эти изменения различны для разных красителей. Автор связывает смещение спектров поглощения с уменьшением полярности среды или с процессами ассоциации молекул красителей на границе мицелл.

Четвёртый параграф содержит описание фотофизических процессов в молекулах галогенпроизводных флуоресцеина в мицеллах. Результаты измерения степени анизотропии и времени жизни флуоресценции, по мнению автора, указывают на то, что движение молекул красителей в мицелле имеет больше ограничений, чем в воде.

Последний параграф диссертации посвящён вопросам ассоциации молекул красителей в мицеллах. По мнению автора, повышение степени димеризации молекул красителей при увеличении гидродинамического радиуса мицелл связано со спин-орбитальным взаимодействием в молекулах. В работе показано, что реакции димеризации красителей экзотермические и происходят с заметным уменьшением энтальпии.

Таким образом, в диссертации получено большое количество экспериментальных данных. Результаты представлены на конференциях и опубликованы в известных научных

журналах, а потому не вызывают сомнений. Тем не менее, выскажу несколько **основных замечаний**.

1. Пожалуй, что основная задача физика-экспериментатора состоит в публикации достоверных экспериментальных данных. Понятие достоверности неразрывно связано с погрешностью проводимого эксперимента, включающей в себя систематические ошибки, ошибки приборов, ошибки воспроизводимости данных и т.д. К сожалению, ни на одном из 45 рисунков с экспериментальными данными не содержится информации о степени их достоверности, не указаны погрешности измерений.

2. Согласно результатам, показанным на рис. 3.6, поглощение дианионной формы флуоресцеина на длине волны 440 нм близко нулю. Вместе с тем, на стр. 55 текста диссертации автор утверждает, что при возбуждении на этой длине волны в спектре флуоресценции присутствует составляющая флуоресценции дианионной формы. Необходимо объяснить, из-за чего эта составляющая возникает?

3. С помощью линейки нетрудно измерить отношение амплитуд полос 3 и 2 (I_3/I_2) на рис.3.6 и 3.7. Для гидродинамических радиусов 4,9 и 14,4 это отношение оказывается равным, соответственно, 0,49 и 0,49 для спектров поглощения и 1,08 и 1,19 для спектров флуоресценции. Эти значения совершенно не согласуются с результатами автора на рис. 3.8, где эти отношения для спектров поглощения различны, но оба меньше 0,45, а для спектров флуоресценции существенно меньше единицы. В чём причина такого несоответствия?

4. На рис. 3.9 для гидродинамического радиуса ~ 5 нм максимумы поглощения и флуоресценции находятся на длинах волн 490 и 517 нм, что соответствует частотам 20408 и 19342 см^{-1} . Таким образом, стоксов сдвиг между ними составляет 1066 см^{-1} , но не $\sim 1175 \text{ см}^{-1}$, как показано на том же рисунке. Аналогично, для гидродинамического радиуса около 18,5 нм стоксов сдвиг должен составлять примерно $20492 - 19120 = 1372 \text{ см}^{-1}$, но не $\sim 1420 \text{ см}^{-1}$ что следует из того же рисунка. Неверный расчёт значений стоксова сдвига неизбежно приведёт к неверному расчёту отношения дипольных моментов в основном и возбуждённом состояниях молекул красителя. С чем связано такое различие в стоксовых сдвигах?

5. Работа содержит термины, которые автор не определяет, но использует для объяснения наблюдаемых экспериментальных результатов. Например, на стр. 68-69 автор использует понятие полярности среды, которая может увеличиваться или уменьшаться. Хотелось бы понять, какую физическую величину автор называет полярностью среды? На стр. 80 (п. 3.4) Дробышевская О.И. говорит об ограничении движения молекул красителей в мицелле по сравнению с водой. Необходимо прояснить, какие типы ограничений имеются в

виду? Поскольку речь идёт о сравнении ограничений в двух системах, то важно понимать какая физическая величина характеризует ограничение движения.

Перечисленные замечания не умаляют достоинства диссертации, как хорошо выполненной квалификационной работы. Она, безусловно, актуальна, содержит научную новизну и обладает практической ценностью. Диссертация отвечает всем требованиям, предъявляемым Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к кандидатским диссертациям. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.6 Оптика (по физико-математическим наукам), а также критериям, определённым пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертация оформлена согласно приложениям № 5 и 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

На основании изложенного выше, я считаю, что соискатель Дробышевская Оксана Игоревна заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.

Официальный оппонент:

Кандидат физ.-мат. наук, доцент

Брандт Николай Николаевич

10 ноября 2022 г.

119992, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62,
физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
Тел.: +7 (495) 939-1106, e-mail: brandt@physics.msu.ru