

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.228.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР «КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН), ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 20.06.2025 г. № 5
о присуждении Суржиковой Дарье Павловне,
гражданке Российской Федерации,
ученой степени кандидата физико-математических наук

Диссертация «Влияние переноса протона в основном и возбужденном состоянии на люминесцентные свойства ионных форм флуоресцеина» по специальности 1.3.6. Оптика принята к защите 11.04.2025 г. (протокол заседания № 2) диссертационным советом 24.1.228.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), 660036, Красноярск, Академгородок, д. 50, приказ Минобрнауки № 1514/НК от 25.11.2016 г.

Соискатель Суржикова Дарья Павловна, «29» января 1997 года рождения, в 2021 году окончила магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет» (ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет») по направлению 16.04.01 Техническая физика.

Соискатель обучается в аспирантуре ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» по научной специальности 1.3.6. Оптика.

Работает инженером-исследователем базовой кафедры фотоники и лазерных технологий Института инженерной физики и радиоэлектроники ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет».

Диссертация выполнена на базовой кафедре фотоники и лазерных технологий Института инженерной физики и радиоэлектроники ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, доцент, Слюсарева Евгения Алексеевна, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», профессор базовой кафедры фотоники и лазерных технологий Института инженерной физики радиоэлектроники.

Официальные оппоненты:

Кистенев Юрий Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий лабораторией лазерного молекулярного имиджинга и машинного обучения;

Луговцов Андрей Егорович, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», старший научный сотрудник физического факультета – дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет» (МПГУ), г. Москва, в своём положительном отзыве, подписанном Наумовым Андреем Витальевичем, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, профессор РАН, заведующим кафедрой теоретической физики им. Э. В. Шпольского Института физики, технологии и информационных систем, утвержденном исполняющим обязанности Первого проректора Дроновым Виктором Павловичем, академиком РАО, доктором географических наук, профессором, указала, что цели диссертационной работы достигнуты, а поставленные в ней конкретные физические задачи выполнены в полном объеме. Работа представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком научном уровне. Автореферат полностью и адекватно отражает содержание диссертации. Диссертация по своему содержанию и оформлению отвечает паспорту научной специальности 1.3.6. Оптика. Диссертационная работа удовле-

творяет также требованиям п.п. 9, 10, 11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (ред. от 25.01.2024).

Соискатель имеет 35 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 15 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 работ. Наиболее значимые работы: 1) Surzhikova, D. Emission properties of fluorescein in strongly acidic solutions / D. Surzhikova, M. Gerasimova, V. Tretyakova, A. Plotnikov, E. Slyusareva // J. Photochem. Photobiol. A. – 2021. – V. 413 – № 113233. 2) Surzhikova, D.P. Protolytic Equilibrium of Excited States of Fluorescein / D.P. Surzhikova, M.A. Gerasimova, E.A. Slyusareva // Russ. Phys. J. – 2022. – V. 64. – Is. 11. – P. 2102–2109. 3) Surzhikova, D.P. Functioning of a Fluorescein pH-Probe in Aqueous Media: Impact of Temperature and Viscosity / D.P. Surzhikova, L.A. Sukovaty, E.V. Nemtseva, E.N. Esimbekova, E.A. Slyusareva // Micromachines. – 2023. – V. 14. – № 1442. 4) Surzhikova, D.S. Effect of Phosphate Ions on the Dianion–Anion Equilibrium of Fluorescein Excited State / D.S. Surzhikova, M.A. Gerasimova, E.A. Slyusareva // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. – 2022. – V. 86. – Is. 10. – P. 1203–1206. 5) Surzhikova, D.P. Mechanisms of temperature dependence of the ratiometric signal of fluorescein / D.P. Surzhikova, N.Yu. Romanova, E.A. Slyusareva // Proc. of SPIE. – 2023. – V. 12920. – №. 129200Z.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы (все положительные):

Ведущая организация МПГУ. Отзыв положительный. Замечания: 1) В первом защищаемом положении утверждается, что несмотря на одинаковые хромофорные группы, близкое значение волновых чисел 0-0 переходов и квантовых выходов флуоресценции моноанионной и хиноидной форм флуоресцеина, их времена жизни и форма вибронных спектров люминесценции различаются. Непонятно, почему автор ожидает, что наличие близких значений 0-0 переходов и квантовых выходов двух различных форм флуоресцеина должно приводить к одинаковым временам жизни и формам вибронных спектров люминесценции. 2) Автор использует алгоритм нелинейной аппроксимации Левенберга – Марквардта для разложения составного спектра поглощения (рис.29) на компоненты с известным профилем. В результате контур поглощения аппроксимируется двумя функциями, называемыми в тексте М и D. Однако автор не объясняет, что это за функции, по

какому принципу они были выбраны и почему у них такая форма. 3) В п. 4.5 автор описывает распределение поверхностного заряда различных белков. Степень достоверности приводимого описания трудно оценить в условиях непрерывного конформационного движения белков в растворах при комнатной температуре.

Д.ф.-м.н., профессор, Кистенев Юрий Владимирович – официальный оппонент. Отзыв положительный. Замечания: 1) Корректность использования автором термина «флуоресцентное время жизни». Принятым в классической литературе (Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии – М.: Мир, 1986. – 496 с.) является термин «время затухания флуоресценции». 2) Как в моделировании процесса переноса протона к красителю и его ассоциации с ним учитывается концентрация протонов? 3) Какая выборка использована в работе? Каким образом вычислялась ошибка измерений? 4) Какие приближения использованы при формализации задачи с помощью системы представленных кинетических уравнений? Насколько они соответствуют изучаемой ситуации?

К.ф.-м.н., Луговцов Андрей Егорович – официальный оппонент. Отзыв положительный. Замечания: 1) В работе описан закон Бугера – Ламберта – Бера (стр. 13). Также в результативных главах проводится расчет оптической плотности на его основе в растворах флуоресцеина. Однако не обсуждается область применимости этого закона. Известно, что он верен только в приближении однократного рассеяния. В случае растворов красителей и биологических макромолекул рассеянием пренебречь нельзя. 2) В работе отмечается возможность достижения точности измерения (дисперсии) температуры по характеристикам ратиометрического сигнала флуоресцеина с полученных экспериментально 7 К до 2 К. Хотелось бы подробного обсуждения в тексте путей снижения погрешностей измерения температуры локального окружения? 3) На рис. 16 (и других аналогичных) непонятно чем отличаются линии спектров? Ясно, что значением рН, но нет точных значений. Проводились ли измерения рН для этих растворов, либо о кислотности среды можно судить только качественно по концентрации добавленной в раствор серной кислоты? 4) Чем отличается радиационное время жизни и время флуоресценции? Какие физические процессы влияют на уменьшение времени флуоресценции относительно радиационного времени? Из приведенной в работе формулы (1.4) это не очевидно. 5) Не очевидно утверждение на стр. 16: «Повы-

шенное значение анизотропии (флуоресценции) по сравнению со свободным сенсором в растворе сигнализирует об ограничении подвижности». Необходимо прокомментировать его и обосновать. 6) На стр. 23 утверждается, что длины волн могут быть выявлены путем построения разностных спектров и спектры поглощения составляют 488 нм для D и 435 нм для M форм флуоресцеина, однако выше абзацем написано, что это 453 нм для M (моноаниона). Почему такие различия? Хорошо бы также привести разностные спектры. Незначительные замечания по оформлению: 1) В тексте диссертационной работы присутствует некоторое количество орфографических ошибок и стилистических неточностей, незаконченных предложений, которые не влияют на восприятие текста по сути. Например, на стр. 62 в тексте «Главной причиной этого является поглощение одного набора ионных форм, а излучение другого, вследствие переноса протона в возбужденном состоянии» нужно «а» заменить на «и». Стили подписей к рисункам иногда отличаются (например, рис. 20 и 22). В предложении «Вероятность поглощения ионных форм красителя зависит от формы спектра поглощения или сечения поглощения» на стр. 34 необходимо заменить слово «зависят» на «характеризуются». На стр. 48 необходимо исправить «в близи» на «вблизи». На странице 14 не указана размерность времени жизни уровней. 2) В работе используются физические термины (квантовая эффективность возбуждаемого излучения размерностью $1/(с*см^2)$ на стр. 13, оптическая плотность на стр. 13, радиационное время жизни на стр. 14), а их физический смысл не обсуждается, хотя следует отметить, что данные термины специфичны и обсуждение их физического смысла было бы полезно. 3) В главе 3 указываются температуры в Кельвинах. Лучше указать дополнительно соответствующий диапазон температур в шкале Цельсия для большего удобства восприятия, хотя перевод из одной шкалы в другую, безусловно, не представляет трудностей. 4) В подписи к рисунку рис. 5 нет ссылки на источник, где взяты данные, хотя в тексте эта ссылка есть. Принято указывать такую ссылку в подписи к рисунку.

Д.ф.-м.н., доцент, Смирнов Михаил Сергеевич. Отзыв положительный. Замечания: 1. В тексте автореферата и диссертации не описан способ вычисления среднего времени жизни (люминесценции или возбуждённого состояния) и выражения для аппроксимации экспериментальных кривых затухания люминесцен-

ции. 2. Не описаны некоторые параметры в выражении для вычисления радиационного времени жизни (естественного) люминесценции, например, $F(\lambda)$ – контур флуоресценции. Не ясно, $F(\lambda)$ – это энергетическая величина (интенсивность, световой поток) или число квантов к спектральному интервалу? Как учитывалась спектральная кривая чувствительности регистрирующей аппаратуры?

К.ф.-м.н., Миронов Леонид Юрьевич. Отзыв положительный. Замечания: 1) Из текста автореферата не ясно, рассматривались ли возможные процессы дезактивации возбужденных состояний, связанные с взаимодействием между различными формами флуоресцеина, например, с безызлучательным переносом энергии. 2) В третьей главе выделено четыре механизма возможного влияния температуры на ратиометрический сигнал флуоресценции. Стоит отметить, что предложенные механизмы взаимосвязаны, например, любое смещение ионного равновесия автоматически вызовет изменение в форме наблюдаемых спектров. Также не обсуждена возможная зависимость константы скорости безызлучательной дезактивации от температуры.

Д.ф.-м.н., профессор, Вайнштейн Илья Александрович. Отзыв положительный. Замечания: Из автореферата неясно, каким образом осуществлялся учет реабсорбции люминесценции, см. стр. 7. Следует пояснить термин «зеркальные координаты», построения спектров в которых использовались для оценки параметров различных ионных форм флуоресцеина, см. стр. 11. В чем состоит различие флуоресцентного времени жизни и радиационного времени жизни, с использованием которых осуществлялся расчет квантового выхода.

К.ф.-м.н., доцент, Светличный Валерий Анатольевич. Отзыв положительный. Замечаний нет.

К.ф.-м.н., Шендрик Роман Юрьевич. Отзыв положительный. Замечания: 1) В задачах работы указано, что будет разработана и реализована в виде программы ЭВМ модель, описывающую распределение населенностей ионных форм в зависимости от рН и т.д. Однако далее в тексте автореферата описание алгоритма и ссылок на него не приводится. Возможно, следовало бы дать ссылку на репозиторий с исходным кодом или скомпилированной версией? 2) В таблице 2 вероятно ошибка, скорее всего квантовый выход указан в абсолютной величине, а не в процентах? 3) Корректировались ли спектры люминесценции на чувствитель-

ность канала регистрации? 4) На рис. 7 базовые линии спектров поглощения отличаются, чем это вызвано? Корректировалась ли базовая линия и по какому алгоритму?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается соответствием направлений научных исследований, выполняемых оппонентами и реализуемых в ведущей организации, тематике представленной диссертационной работы, наличием публикаций и высоких достижений в соответствующей области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Впервые *определены* формы спектров люминесценции и волновые числа 0-0 переходов для катионной, хиноидной и моноанионной форм флуоресцеина и *найден* условия, при которых наблюдается флуоресценция отдельных ионных форм флуоресцеина.

Показано, что перенос протона в возбужденном состоянии молекулы заключается в фотоотрыве протона от протонированной формы флуоресцеина с образованием депротонированной формы, что приводит к уменьшению величины показателя константы ионного равновесия в возбужденном состоянии по сравнению с основным состоянием на величину от 0,84 до 3,96 для различных степеней диссоциации.

Установлено, что температурный флуоресцентный ратиометрический сигнал флуоресцеина линейно зависит от температуры в диапазоне 283÷353 К, и *установлен* основной механизм влияния на сигнал – смещение дианион-моноанионного равновесия в основном состоянии; *показана* корреляционная связь между удельным зарядом белка и флуоресцентным ратиометрическим сигналом флуоресцентного зонда.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в нем проанализирован вклад переноса протона в основном и возбужденном состояниях, приводящий к изменению флуоресцентных характеристик водных растворов флуоресцеина при изменении pH, температуры объемной фазы и при ковалентном связывании флуоресцеин-5-изотиоцианата (ФИТЦ) с белком. Получены новые данные о флуоресцентных характеристиках ионных форм флуоресцеина, темпера-

турной чувствительности флуоресцентного ратиометрического сигнала и чувствительности абсорбционных и флуоресцентных характеристик ФИТЦ к зарядовым свойствам поверхности белка.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что разработанная программа для ЭВМ для расчета населенности ионных форм красителя в основном и возбужденном состояниях может быть использована для изучения флуоресцентных соединений с выраженными фото-кислотными или фотоосновными свойствами. Температурная чувствительность флуоресцентного ратиометрического сигнала может быть использована в аналитических целях. Корреляции спектральных свойств ФИТЦ, ковалентно связанного с белками, могут быть использованы для оптического зондирования зарядовых состояний широкого круга макромолекул.

Достоверность полученных теоретических результатов обосновывается согласованием результатов моделирования с имеющимися экспериментальными данными, полученными автором и другими исследователями. *Достоверность полученных экспериментальных результатов* обосновывается применением апробированных методик флуоресцентной и абсорбционной спектроскопии, воспроизводимостью результатов и использованием для извлечения количественной информации общепринятых моделей.

Личный вклад автора состоит в проведении пробоподготовки, спектральных и других измерений, разработке и отладке программы для ЭВМ, описывающей распределение населенностей ионных форм, анализе результатов, участии в подготовке публикаций, представлении результатов на конференциях.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

Соискатель Суржикова Дарья Павловна ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и аргументированно ответила на замечания.

На заседании 20.06.2025 г. диссертационный совет сделал вывод о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, содержит решение научной задачи, имеющей значение для развития оптики и спектроскопии конденсированных сред, соответствует критериям, установленным Положением ВАК РФ о порядке присуждения ученых степеней, и принял реше-

ние присудить Суржиковой Д. П. ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.3.6. Оптика, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 18, против присуждения ученой степени – 1, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета 24.1.228.02

д.ф.-м.н., академик РАН



Шабанов Василий

Филиппович

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.228.02

д.ф.-м.н., с.н.с.

Вгюрин Александр

Николаевич

20 июня 2025 года