

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Кононова Алексея Игоревича на тему «Электронно-возбужденные состояния ДНК и комплексов ДНК с нанокластерами серебра», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния.

Фотостабильность материалов является одним из наиболее важных вопросов при их создании на основе молекул и молекулярных комплексов. Зачастую приходится отказываться от материалов с уникальными функциональными свойствами лишь по той причине, что фотодеградация молекулярных систем, из которых сделан материал, не позволяет применять его даже под действием непрямых солнечных лучей. Молекулы ДНК не являются исключением и при поглощении фотонов солнечного спектра с ними могут происходить различные физические и химические процессы, обусловленные переходами на возбужденные энергетические уровни, не достижимые при тепловом заселении. При этом молекулы ДНК уже давно перестали быть исключительно биологическим объектом и широко применяются в различных областях науки и техники благодаря уникальной способности к самоорганизации в растворах и на межфазных границах. Примером таких активно развивающихся областей является разработка искусственных структур на основе нуклеиновых кислот (известна как ДНК-оригами). Таким образом, исследование причин повышенного поглощения солнечного света молекулами ДНК на сегодня является весьма актуальной задачей и для биологических объектов и для материалов на основе нуклеиновых кислот. В своей диссертации Кононов А.И. глубоко изучил природу низколежащих электронно-возбужденных состояний ДНК и комплексов ДНК с кластерами серебра, рассмотрел основные происходящих в них процессы.

Структура диссертации имеет классический вид: введение, шесть глав, выводы и список цитируемой литературы. Материал изложен последовательно и достаточно полно.

Во введении дано обоснование актуальности выполненных экспериментальных и теоретических исследований, продемонстрирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

Первая глава представляет собой анализ литературы, который демонстрирует современные представления о фотоиницируемых процессах в молекулах ДНК. Особое внимание уделено значению азотистых оснований в процессе экситонного поглощения квантов УФ света. Рассмотрены вопросы экситонного расщепления в димерах тимина. Кроме того, рассматриваются структурные и фотофизические особенности комплексов на основе ДНК и кластеров серебра. Рассмотрены особенности взаимодействия кластеров серебра с молекулами ДНК. Отмечено, что к настоящему времени до сих пор нет ясного представления о структуре комплексов кластеров серебра с ДНК, мало изучено влияние ДНК на спектральные свойства кластеров.

Вторая глава посвящена описанию теоретических и экспериментальных методов и методик, применяющихся в работе. Выбранные экспериментальные методики и научно-исследовательское оборудование позволяют решать поставленные автором задачи и получать результаты с высокой степенью достоверности.

В третьей главе рассматриваются электронно-возбужденные состояния молекул ДНК, включая расчетные и экспериментальные данные. Отмечается, что наиболее эффективными центрами, поглощающими солнечный свет, являются стэкинг-структуры азотистых оснований. Представлен подробный конформационный анализ стэкинг-структур. Отмечена роль неканонических спиральных форм ДНК и РНК в процессах формирования данных структур.

Четвертая глава посвящена изучению излучательных и безизлучательных процессов, наблюдаемых при переводе молекул ДНК в электронно-возбужденные состояния: стационарная люминесценция и

перенос энергии. Методом сверхбыстрой спектроскопии флуоресцентной ап-конверсии показано различие в динамике возбужденных состояний односпиральной формы ДНК и i-мотива. Сделано предположение о переходе экситонного состояния i-мотива в эксиплексное состояние с переносом заряда. Обнаружено наличие двух излучательных переходов для нативной двуспиральной формы тимусной ДНК: в коротковолновой области спектра с временем жизни около 300 фс, и длинноволновое, с временем жизни в наносекундном диапазоне. Показано влияние степени делокализации возбуждения на процесс переноса энергии возбуждения на молекулу красителя.

Пятая глава направлена на решение задач определения структуры комплексов кластеров серебра с ДНК и их фотофизических характеристик. Показано, что спектры кластеров нитевидной формы соответствуют спектрам кластеров, стабилизированных ДНК. Предложена модель кластера, в основе которой хромофорная часть комплекса состоит только из нескольких атомов серебра, а другие положительно заряженные атомы Ag стабилизируют вторичную структуру ДНК. В частности, показано, что протяженная структура кластеров стабилизируется двумя параллельными цепочками ДНК. По результатам моделирования комплексов определено, что хромофорные центры состоят из 3-6 атомов серебра с положительным зарядом кластера. Показано влияние азотистых оснований и количества атомов в кластере на спектр излучения в фиолетовой, зеленой и красной областях.

Результаты исследования динамики электронно-возбужденных состояний в комплексах ДНК с кластерами серебра представлены в главе 6. Для решения этой задачи автор использовал оригинальную методику спектроскопии насыщения флуоресценции, с применением трех различных режимов возбуждения: комбинация пикосекундного импульса, наносекундного импульса и возбуждения непрерывным лазерным излучением. Используя метод флуоресцентной спектроскопии насыщения, автор демонстрирует возможность образования темновых состояний

комплексов Ag-ДНК в наносекундном временном диапазоне. На основе данных измерения динамики спектров флуоресценции показано, что несмотря на большой стоксов сдвиг, релаксация из состояния Франка–Кондона в люминесцентное состояние происходит за время порядка 100 фс. Сделано предположение, что такой большой стоксов сдвиг обусловлен не реорганизацией растворителя или матрицы ДНК, а изменением структуры кластера в возбужденном состоянии.

Полученные экспериментальные и теоретические данные вносят существенный вклад в фундаментальные знания об электронно-возбужденных состояниях молекул ДНК и комплексов на основе кластеров серебра и ДНК. Понимание физики процессов релаксации из этих состояний позволит решить большое число прикладных задач как в биологии и медицине, так и в энергетике, молекулярном конструировании и др.

По тексту диссертации есть несколько вопросов:

1. В работе утверждается, что согласно расчетным данным хромофорное ядро комплексов Ag-ДНК имеет заряд +1 или +2. Возможно ли формирование таких комплексов с кластерами серебра в степени окисления 0?
2. Длительность фемтосекундных импульсов накачки, используемых в работе, составляет 200-350 фс. На основании каких данных сделан вывод о том, что время возбуждения исследуемых молекул и комплексов менее 100 фс?
3. Измерялась ли автором фотостабильность исследуемых молекул ДНК и комплексов ДНК с нанокластерами серебра?

В целом, диссертация производит положительное общее впечатление. Работа систематизирована и логически завершена.

Диссертация Кононова Алексея Игоревича на тему: «Электронно-возбужденные состояния ДНК и комплексов ДНК с нанокластерами серебра»

соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Кононов Алексей Игоревич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета

доктор физико-математических наук,

доцент

 Поволоцкий Алексей Валерьевич

24.08.2020