

## ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета Тимофеева Николая Александровича на диссертацию **Сыча Томаша Сергеевича** на тему «Люминесцентные кластеры благородных металлов, стабилизированные белковыми матрицами: фотофизические и структурные свойства, практические применения», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа Сыча Томаша Сергеевича посвящена чрезвычайно важным вопросам, которые нельзя отнести только к физике. В значительной степени рассматриваемые проблемы связаны с биологией (микробиологией) и медициной, и эти проблемы соискатель решает с помощью физических подходов и методов исследования. Одной из таких важнейших проблем является функционирование сложных биологических систем на клеточном и внутриклеточном уровнях. До сих пор отсутствует полное понимание того, как именно функционирует клетка и протекают те или иные процессы. Современные методы исследования, прежде всего – микроскопия, и как ее развитие – люминесцентная микроскопия (создание люминесцентных меток), позволяют изучать наноразмерные структуры, в том числе на клеточном уровне. При этом одним из важных вопросов является выбор люминофора, в качестве которого обычно использовались различные красители. Этот подход имеет ряд существенных недостатков в силу токсичности большинства красителей, их быстрого «выгорания», негативного воздействия на исследуемые молекулы.

Решением проблемы могут стать новые классы люминофоров, представляющих собой наноразмерные металлические кластеры. Одним из самых важных и ценных свойств таких кластеров является их способность к люминесценции. Особый интерес вызывают кластеры благородных металлов – золота и серебра, ввиду наличия у них целого ряда существенных особенностей: высокой яркости, фотостабильности, химической устойчивости. Несмотря на их интенсивное изучение в последние годы, до сих пор не существует общепринятой модели структуры таких кластеров, также мало изучено влияние условий синтеза, концентраций реагентов и вклада, который вносит стабилизирующая матрица, на структурные и спектральные свойства синтезируемых кластеров. Востребованность современной биологии и медицины в новых типах люминесцентных меток для различных приложений определяет безусловную **актуальность** представленной диссертации.

Целью диссертационной работы является систематическое исследование кластеров серебра и золота, стабилизированных различными белковыми матрицами, включающее в себя полномасштабное изучение спектральных и структурных свойств рассматриваемых комплексов.

В работе получены следующие **новые важные результаты**.

1. Найдены оптимальные протоколы синтеза кластеров серебра и золота, стабилизированных рядом белков и аминокислот.
2. Синтезированы новые кластеры серебра и золота, стабилизированные как белками, так и аминокислотами; полученные кластеры могут быть использованы для количественного определения концентраций альбуминов и иммуноглобулинов в белковых смесях и в сыворотке крови; определены их спектральные характеристики.

3. Определена структура ряда кластеров.
4. Разработаны методы определения концентрации сывороточного альбумина и иммуноглобулинов в сыворотке крови человека.

В качестве **достоинств** представленной работы хотелось бы отметить следующее.

Диссертация написана ясно и понятно, легко читается, сделанные выводы убедительно обоснованы и не требуют дополнительных пояснений. Особенно хотелось бы отметить большое внимание, которое соискатель уделяет подготовке исследуемых материалов и проведению эксперимента. Впечатляет широкое использование ресурсных центров СПбГУ, что, без сомнений, позволило получить всесторонние экспериментальные данные на основе широкого спектра экспериментальных методик.

Несмотря на отмеченные достоинства диссертационной работы, есть несколько **замечаний и вопросов**.

1. На стр. 115, верхний абзац, по-видимому, сделана опечатка: написано, что «...мгновенная природа поглощения света ... происходит примерно за 10-15 секунд, то есть за время, которое согласно принципу Франка-Кондона, слишком мало для заметного смещения ядер». Электронные переходы в молекулах происходят за времена порядка  $10^{-15}$  секунды.
2. Математическое рассмотрение на стр. 116 можно сделать заметно короче и получить соотношение (5) на стр. 117 непосредственно из определения длины волны: 
$$v = \frac{c}{\lambda} \rightarrow dv = -\left(\frac{c}{\lambda^2}\right) d\lambda.$$
3. На Рис. 88 стр. 149 приведена кривая затухания люминесценции, которая аппроксимируется двумя падающими экспонентами с временами 1.23 нс и 6.24 нс (соотношение (13)). Очевидно, что они связаны с определенными возбужденными состояниями. Было бы интересным выяснить, с какими состояниями связана эта люминесценция. Аналогичное замечание можно сделать и по поводу следующих ниже рисунков (напр. Рис. 93, 95, 99 и др.), для которых также определены характерные времена распада.
4. Заключение диссертации, на мой взгляд, написано довольно размыто. Хотелось бы видеть более строгую формулировку выводов диссертации (1- получено..., 2- найдено..., 3- исследовано ... и т.п.), что делало бы структуру диссертации более классической и подчеркивало главные полученные результаты.
5. В работе используется большое количество сокращений. Было бы не лишним свести их все в таблицу, чтобы облегчить восприятие текста.

Указанные замечания носят частный характер и не снижают высокой оценки представленной работы. Все основные результаты являются новыми, оригинальными и получены автором самостоятельно. Достоверность представляемой работы основана на комплексном подходе, учитывающем широкий набор экспериментальных и теоретических данных. Высокий уровень работы обеспечен применением современных физико-химических методов исследований. Достоверность результатов и выводов работы подтверждается также воспроизводимостью полученных данных и согласованностью экспериментальных данных и теоретических расчетов, полученных методами квантовой химии. Результаты диссертации, безусловно, имеют большое научное и практическое значение.

Диссертация Сыча Томаша Сергеевича «Люминесцентные кластеры благородных металлов, стабилизированные белковыми матрицами: фотофизические и структурные свойства, практические применения» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель **Сыч**

**Томаш Сергеевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния». Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Председатель диссертационного совета  
д.ф.-м.н., профессор,  
заведующий кафедрой оптики СПбГУ

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'N. A. Timofeev', written in a cursive style.

Тимофеев Николай Александрович

23 апреля 2023 г.