

На правах рукописи



Титова Татьяна Юрьевна

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ЗОНДОВ**

01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», на кафедре оптики и спектроскопии физического факультета и в отделении фотоники молекул Сибирского физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Артюхов Виктор Яковлевич

Официальные оппоненты:

Кудряшева Надежда Степановна, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биофизики Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория фотобиологии, ведущий научный сотрудник

Свешникова Елена Борисовна, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», НИИ нанофотоники и оптоинформатики при ИТМО, главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (г. Красноярск)

Защита состоится 26 декабря 2014 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.267.04, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (Главный корпус ТГУ, аудитория 119).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:
http://www.tsu.ru/content/news/announcement_of_the_dissertations_in_the_tsu.php

Автореферат разослан « ___ » октября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Пойзнер Борис Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Со времени зарождения молекулярной спектроскопии существуют два взаимодополняющих направления изучения спектрально-люминесцентных свойств многоатомных органических соединений. Одно направление характеризуется исследованием мономолекулярных свойств. В этом случае принимаются меры по максимальному уменьшению взаимодействия исследуемого соединения с окружающей средой - разреженные пары в газовой фазе, «инертные» растворители, матрицы Шпольского и т.д. Однако в подавляющем числе случаев научных и прикладных исследований молекула находится в средах с межмолекулярным взаимодействием. В связи с этим обстоятельством сформировалась спектроскопия межмолекулярных взаимодействий.

Одним из фундаментальных исследований органических молекул в области оптики и спектроскопии является установление взаимосвязи их фотофизических свойств с особенностями их электронного и структурного строения, межмолекулярных взаимодействий.

Флуоресцентные зонды – обширный класс органических соединений. Молекулярные зонды очень широко используются в различных научных исследованиях и имеют большое прикладное значение. Метод флуоресцентных зондов широко используется при решении ряда специфических задач, а также при исследовании нефлуоресцирующих или слабо флуоресцирующих веществ.

Флуоресцентные зонды широко используются в биофизических исследованиях, однако до последнего времени еще не нашли массового применения в практической медицине в форме новых диагностических методов. Между тем существенное, принципиальное отличие флуоресцентных зондов состоит в том, что традиционные методы лабораторного анализа, как правило, связаны с измерением количества молекул или клеток того или иного вида, тогда как флуоресцентные зонды способны сообщить информацию о физико-химическом состоянии молекул и клеток [1*].

Многие флуорофоры способны изменять свои флуоресцентные параметры при взаимодействии с биосубстратами. Параметры люминесценции флуоресцентных зондов меняются в зависимости от окружающей их среды, что позволяет судить о физических свойствах непосредственного микроокружения молекулы зонда. Метод флуоресцентной спектроскопии с применением искусственных флуорофоров позволяет оценивать конформационное состояние белков, физическое состояние мембранных липидов непосредственно в ткани, процессы передачи энергии между молекулами, исследовать молекулярные механизмы возникновения и развития патологических процессов, действие на организм биологически активных веществ и лекарственных

препаратов, проводить диагностику и прогноз развития заболеваний, контролировать эффективность лечения заболеваний [2*, 3*].

Для исследования фотофизических свойств молекул необходимо получить как можно более полную информацию о геометрической структуре (пространственном строении), дипольном моменте основного и возбужденного состояний, распределении электронной плотности (электронном строении), природе электронных состояний, спектрах поглощения и люминесценции, центрах взаимодействия с протонодонорным растворителем в основном и возбужденном состояниях, константах скорости фотопроцессов и квантового выхода флуоресценции. Эти характеристики часто существенно зависят от способности молекулы к межмолекулярным взаимодействиям, поэтому необходимо знать как свойства самой молекулы, так и свойства растворителя.

Исследование органических материалов целесообразно проводить с использованием комплексного подхода, содержащего как теоретические, так и экспериментальные подходы. Полученные квантово-химические расчеты часто применяются для установления взаимосвязи спектров поглощения с полученной структурой молекулы (возможными конформациями).

Цель работы и задачи исследования

Цель диссертационной работы: установление зависимости спектрально-люминесцентных свойств флуоресцентных зондов от структуры, электронного строения и межмолекулярных взаимодействий при использовании экспериментальных подходов и теоретических методов исследования.

В работе поставлены следующие задачи:

1. экспериментально исследовать спектры поглощения и флуоресценции рассматриваемых молекул в гомогенных растворителях и бинарных смесях, провести анализ межмолекулярных взаимодействий и учет вклада общих эффектов растворителя и водородной связи;
2. освоить и применить квантово-химические методы расчета ЧПДП и TDDFT (в газовой фазе и в рамках модели поляризованного континуума IEFPCM) для получения волновых функций, энергий молекулярных орбиталей и электронных состояний, распределения электронной плотности, определения протоноакцепторных центров взаимодействия;
3. оценить константы скорости фотопроцессов, квантовые выходы флуоресценции выбранных соединений.

Объекты исследования

Объектами исследования являются флуоресцентные зонды – лаурдан (6–додеканол–2–диметиламинонафталин) и продан (6–пропионил–2–диметиламинонафталин) (рисунок 1).

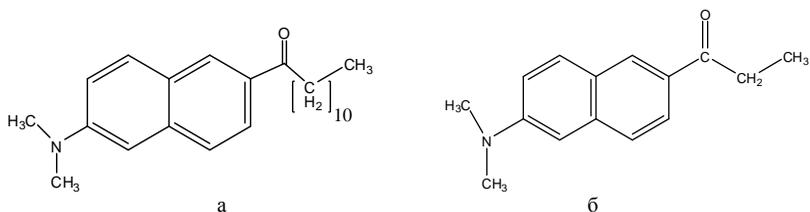


Рисунок 1 – Структурные формулы исследованных соединений лаурдана (а) и продана (б)

Исследованные зонды принадлежат к одному структурному типу. Различие между выбранными соединениями заключается в том, что молекула лаурдана обладает длинной углеводородной цепочкой, с которой связана способность молекулы избирательно располагаться в различных негомогенных структурах, а в некоторых случаях может «закручиваться» и препятствовать взаимодействию с молекулами растворителя. Молекулы обладают протон-донорными и протон-акцепторными свойствами. Данные флуоресцентные зонды широко используются в биохимических и биофизических исследованиях благодаря своей чувствительности к природе растворителя. В роли фрагмента донора молекул выступает метильная группа ($\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$), а акцептором является карбонильная группа (C=O).

Методы исследования

Работа выполнялась с использованием экспериментальных и теоретических (*ab initio* и полуэмпирических) методов исследования. В экспериментальном подходе применялась флуоресцентная и абсорбционная спектроскопия. Электронные спектры поглощения регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000 (производитель Varian, Австралия). Спектры флуоресценции регистрировались на установке для снятия спектров люминесценции СДЛ-2. Теоретическая база состояла из нестационарной теории функционала плотности (TDDFT), модели поляризационного континуума (IEFPCM) (пакет программ GAMESS US) [4*], методов AM1 (Austin Model 1) и молекулярной механики, метода молекулярной динамики, метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием с оригинальной спектроскопической параметризацией (ЧПДП) [5*], метода молекулярного электростатического потенциала (МЭСП).

Пакет программ на основе полуэмпирического метода ЧПДП разработан в СФТИ ТГУ. *Ab initio* расчеты выполнялись на базе вычислительного кластера СКИФ Cyberia в межрегиональном суперкомпьютерном центре Томского государственного университета.

Защищаемые положения:

1. Спектры флуоресценции продана и лаурдана в гексане вследствие «нежесткой» структуры молекул формируются как наложение спектров плоской и неплоской (с поворотом диметиламино-группы) конформаций.

2. В структуре молекулы лаурдан в основном и флуоресцентном состояниях отсутствуют O-TICT и N-TICT конформации.

3. В величину смещения полосы флуоресценции лаурдана и продана в ряду растворителей изопропанол – этанол – метанол 65% вклада вносят общие эффекты растворителя, остальные 35% – водородные связи как специфические эффекты растворителя.

Достоверность защищаемых положений и других результатов

Достоверность первого положения подтверждается:

–соответствием экспериментальных данных с теоретическими результатами расчета исследования в растворителе гексан (отклонение не превышает 5 %);

–согласием с результатами расчетов других авторов [6*, 7*] с максимальным отклонением не более 3 %.

Достоверность второго защищаемого положения основано на том, что квантово-химические программы пакета GAMESS US являются стандартными теоретическими инструментами для оптимизации геометрии и учета влияния растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики многоатомных органических молекул.

Содержание третьего положения подтверждается тем, что полученные энергии водородных связей составляют 22–25 кДж/моль для продана и 14–22 кДж/моль для лаурдана согласуются с результатами работы [8*], в которой энергия образования водородных связей составляет 10–30 кДж/моль.

Для пакета квантово-химических программ на основе полуэмпирического метода достоверность полученных результатов по теоретическому определению квантового выхода флуоресценции продана и лаурдана подтверждается проверенными в ходе многолетних исследований фотоники различных классов органических соединений методиками оценки констант скорости фотофизических процессов [9*, 10*].

Научная новизна защищаемых положений и других результатов работы

Научная новизна первого защищаемого положения заключается в том, что для лаурдана и продана при исследовании спектрально-люминесцентных свойств учтена структурная нежесткость молекул как возможность вращения фрагментов зондов относительно друг друга. Проведена интерпретация электронных переходов, образующих спектр поглощения в области до 40000 см⁻¹. Интерпретирован спектр флуоресценции в неполярном растворителе с учетом поворота диметиламино-группы. Изучено влияние нежесткости структуры на дипольные моменты молекул. Для полученных структур рассчитаны константы скорости фотофизических процессов и теоретически оценен квантовый выход флуоресценции.

Поскольку одним из требований к флуоресцентным зондам является их многоцентровость, в работе дана количественная оценка центров специфической сольватации молекул лаурдана и продана с протонодонорным растворителем в основном и двух нижних возбужденных синглетных состояниях, определен вклад специфической сольватации в смещение полосы флуоресценции.

Научная новизна второго защищаемого положения состоит в том, что для молекулы лаурдана квантово-химическими расчетами на неэмпирическом уровне определены различные геометрические структуры молекулы в основном и возбужденном состояниях, соответствующие глобальному и локальным энергетическим минимумам. Для полученных структур рассмотрены положения энергетических уровней, идентифицированы орбитальная природа, положение эмиссионного состояния каждой из структур молекулы лаурдана в спектрах флуоресценции. Оценены константы скорости фотофизических процессов и квантовые выходы флуоресценции полученных конформаций зонда. Определены значения дипольных моментов в S_0 и S_1 состояниях продана и лаурдана в газовой фазе и в растворителях различной химической природы.

Научная новизна третьего защищаемого положения заключается в том, что оценен вклад водородной связи в смещение полосы флуоресценции лаурдана и продана. Оценены параметры полярности, кислотности и основности растворителя Тритон X-100.

Научная значимость защищаемых положений и других результатов работы

Распространение использованного подхода к исследованию флуоресцентных зондов на другие классы соединений с нежесткой геометрической структурой способствует нахождению структур с отклонениями фрагментов молекулы, вносящих вклад в спектры поглощения и флуоресценции.

Однозначно дан ответ на вопрос о существовании O-TICT и N-TICT конформации продана и лаурдана в основном и флуоресцентном состояниях.

Знание равновесной геометрии и возможных поворотов фрагментов в основном электронном состоянии молекул лаурдана и продана позволяет использовать их, например, как исходные структуры в более сложных квантово-химических расчетах или при изучении физико-химических характеристик структур с их участием (агрегатов, комплексов с растворителем и др.).

Модель с явным учетом растворителя позволяет исследовать вклад общих и специфических эффектов растворителя на спектрально-люминесцентные свойства комплекса молекулы с протонодонорным растворителем.

Полученные знания о спектрально-люминесцентных свойствах флуоресцентных зондов, имеющие как одинаковые (диметиламино-группа, нафталиновое кольцо, карбонильная группа), так и различные (длина углеводород-

ной цепи) фрагменты, являются вкладом в спектроскопию межмолекулярных взаимодействий.

Практическая значимость

Полученные знания о спектрально-люминесцентных свойствах органических соединений в растворах расширяют возможности прогнозирования молекулярных структур с заданными физико-химическими свойствами (например, коррекция положения полосы флуоресценции за счет протонодонорного растворителя).

Примененная в работе модель учета растворителя является полезным инструментом решения широкого круга медико-биологических и физико-химических проблем, связанных с возможностью образования водородной связи.

Проделанная работа позволила:

- количественно определить центры взаимодействия с протонодонорным растворителем;

- получить данные по продану и лаурдану для методологической основы решения широкого круга медико-биологических и химических задач, в виде спектров поглощения и флуоресценции и таблиц, содержащих спектральные характеристики зондов;

- предложить способ определения параметра полярности растворителей с использованием флуоресцентных зондов: продана и лаурдана;

- однозначно дать ответ об отсутствии в молекулах лаурдана и продана O-TICT и N-TICT конформации.

Использованный подход при определении геометрических структур с локальными и глобальным минимумами, а также при определении квантового выхода флуоресценции, будет полезен специалистам, в область научных интересов которых входят исследование спектрально-люминесцентных свойств флуоресцентных зондов.

Возможно использование полученных при исследовании данных для создания теоретической базы, формирующей требования, необходимые при разработке флуоресцентных зондов. Работа представляет интерес в связи с развитием такого направления как нанофотоника супрамолекулярных структур, а также в связи с использованием в медицине флуоресцентных зондов для выявления факторов риска и контроля эффективности лечения некоторых заболеваний.

Внедрение результатов диссертации и рекомендации по их дальнейшему использованию

Результаты работы нашли отражение в лабораторном практикуме молекулярной спектроскопии, а также в учебном процессе Национального исследовательского Томского государственного университета в курсе лекций

«Методы исследования строения атомов и молекул» (имеется акт внедрения).

Результаты исследований могут быть использованы организациями (СФТИ ТГУ, Центр фотохимии РАН), специализирующимися в области молекулярной спектроскопии, квантовой химии, фотофизики молекул, а также в учебном процессе.

Личный вклад

Основные результаты диссертационной работы получены лично автором, либо при непосредственном его участии.

Совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. В.Я. Артюховым была поставлена научная задача, проведено обсуждение полученных результатов.

Регистрация электронных спектров поглощения и флуоресценции выполнена совместно с к.ф.-м.н. Ю.П. Морозовой.

Связь с плановыми работами и возможность внедрения результатов работы

Работа выполнялась в рамках НИР № 2.3759.2011 «Спектроскопия, люминесценция, генерация лазерного излучения и фотопроцессы в молекулярных структурах на основе органических соединений», гранта РФФИ № 12-03-31408 «Определение природы эмиссионного состояния флуоресцентных зондов (продана и лаурдана)», гранта Президента РФ НШ- 512.2012.2 (2012–2013 гг.) и НШ-1305.2014.2 (2014-2015), Фонда некоммерческих программ Дмитрия Зимина «Династия» (2010-2011).

Апробация результатов исследования

Научные результаты и выводы были представлены на конференциях международного и всероссийского уровня: XLVI Международная научная конференция «Студент и научно-технический прогресс» (г. Новосибирск, 2008), XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX Всероссийских научных конференциях студентов-физиков и молодых ученых (г. Уфа, 2008, г. Кемерово, 2009, Волгоград, 2010, г. Екатеринбург, 2011, г. Красноярск, 2012, г. Архангельск, 2013), The 9-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Technologies (г. Томск, 2008), IX, X, XI International conference «Atomic and Molecular pulsed lasers» (г. Томск, 2009, 2011, 2013), XVII Рабочая группа "Аэрозоли Сибири" (г. Томск, 2010), Молодежной школы-конференции с международным участием «Лазеры и лазерные технологии» (г. Томск, 2010), VII Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных с элементами научной школы «Инноватика-2011» (г. Томск, 2011), XXIII, XXIV и XXV симпозиум «Современная химическая физика (г. Туапсе, 2011, 2012, 2013), The 3-rd International Symposium «Molecular photonics» (St.Petersburg, 2012), VIII, X Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Инноватика-2012, 2014» с международным участием (г. Томск, 2012, 2014), Международная молодежная кон-

ференция «Лазерная физика, наноструктуры, квантовая микроскопия» (г. Томск, 2012), XV Международная научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2014).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 28 работах: из них 5 статей в рецензируемых журналах, включенных в список ВАК, 1 – в сборнике научных статей конференции, 14 – в сборниках научных трудов или материалов конференций, 8 – в тезисах докладов конференций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, включающего 196 наименования и приложений. Общий объем работы 130 страниц, в том числе 7 – приложения. Работа содержит 29 таблиц и 36 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обсуждается актуальность работы, выбранные объекты и методы исследования. Сформулирована цель, задачи исследования, защищаемые положения. Приведена достоверность и новизна полученных результатов, научная и практическая значимость работы. Отмечен личный вклад автора, связь с плановыми работами, апробация работы и структура диссертации.

Первая глава носит обзорно-аналитический характер. Обоснован выбор изучаемых соединений и их применение в современных исследованиях. Описаны применяемые в работе квантово-химические пакеты программ: ЧПДП со спектроскопической параметризацией и GAMESS US. Указаны установки для регистрации спектров поглощения и флуоресценции, а также их технические возможности. Сделан обзор о межмолекулярных взаимодействиях, их классификации и влиянии на спектры поглощения и флуоресценции.

Во **второй главе** представлены результаты квантово-химических расчетов на основе методов ЧПДП и TDDFT/B3LYP в рамках модели поляризованного континуума IEFPCM. Приведены экспериментальные результаты (интерпретация спектров поглощения и флуоресценции) лаурдана и продана в гексане.

Оптимизация молекул показала плоскую геометрическую структуру. Для продана полученный результат находится в согласии с рентгеноструктурными исследованиями [11*]. Применение метода молекулярной динамики при комнатной температуре выявило существование структур с поворотом метильных фрагментов диметиламиногруппы на углы от 0° до 55° для продана и от 0° до 60° для лаурдана. Методом ЧПДП были рассчитаны энергии элект-

тронных переходов E_i и значение сил осциллятора f_i в основном и электронно-возбужденном состояниях для полученных структур (таблица 1, 2).

Поворот диметиламино-групп приводит к появлению состояний смешанного типа. Самым интенсивным по силе осциллятора для плоской структуры продана в длинноволновой области ($25000\text{--}35000\text{ см}^{-1}$) является переход $S_0 \rightarrow S_4$, а для структур с поворотом метильных групп - переход $S_0 \rightarrow S_3$. Для лаурдана самым интенсивным в длинноволновом интервале для всех структур является переход $S_0 \rightarrow S_3$.

Таблица 1 – Спектральные характеристики молекулы продан. Расчет методом ЧПДП

S_i	$\alpha=0^\circ$		$\alpha=30^\circ$		$\alpha=55^\circ$	
	E (нм), см^{-1}	f	E (нм), см^{-1}	f	E (нм), см^{-1}	f
S_1	(360) 27810 $\pi\pi^*$	0.001	(361) 27720 $\pi\pi^*$	0.002	(350) 28620 $\pi\pi^*$	0.000
S_2	(340) 29410 $\pi\pi^*$	0.021	(353) 28360 $\pi\pi^*$	0.046	(320) 31270 $\pi\pi^*$	0.003
S_3	(326) 30650 $\pi\sigma^*$	0.008	(336) 29740 $\pi\pi^*$	0.395	(302) 33140 $\pi\pi^*$	0.315
S_4	(310) 32180 $\pi\pi^*$	0.422	(325) 30770 $\pi\pi^*$, $\pi\sigma^*$	0.010	(261) 38370 $\pi\pi^*$, $\pi\sigma^*$	0.151
S_5	(283) 35230 $\pi\sigma^*$	0.000	(286) 34990 $\pi\sigma^*$	0.004	(256) 39030 $\pi\pi^*$, $\pi\sigma^*$	0.017
S_6	(268) 37300 $\pi\pi^*$	0.000	(277) 36030 $\pi\pi^*$	0.109	(246) 40600 $\pi\pi^*$	0.159
S_7	(256) 39070 $\pi\pi^*$	0.405	(270) 37010 $\pi\sigma^*$	0.095	(241) 41440 $\pi\sigma^*$	0.002
S_8	(225) 39140 $\pi\sigma^*$	0.024	(260) 38480 $\pi\sigma^*$	0.192	(238) 42080 $\pi\sigma^*$	0.108
S_9	(250) 40040 $\pi\pi^*$	1.145	(251) 39890 $\pi\sigma^*$	0.831	(236) 42350 $\pi\pi^*$	0.817
S_{10}	(243) 41210 $\pi\sigma^*$	0.227	(243) 41190 $\pi\pi^*$	0.105	(228) 43820 $\pi\sigma^*$	0.002

Таблица 2 – Спектральные характеристики молекулы лаурдан. Расчет методом ЧПДП

S_i	$\alpha=0^\circ$		$\alpha=30^\circ$		$\alpha=60^\circ$	
	E (нм), см^{-1}	f	E (нм), см^{-1}	f	E (нм), см^{-1}	f
S_1	(340) 29280 $\pi\pi^*$	0.000	(342) 29190 $\pi\pi^*$	0.000	(341) 29310 $\pi\pi^*$	0.000
S_2	(327) 30550 $\pi\pi^*$	0.037	(326) 30630 $\pi\pi^*$	0.033	(317) 31490 $\pi\pi^*$	0.006
S_3	(300) 32910 $\pi\pi^*$	0.402	(304) 32830 $\pi\pi^*$	0.383	(298) 33540 $\pi\pi^*$	0.302
S_4	(265) 37690 $\pi\sigma^*$	0.000	(263) 37950 $\pi\sigma^*$	0.000	(259) 38540 $\pi\pi^*$	0.126
S_5	(250) 40090 $\pi\pi^*$	0.673	(251) 39830 $\pi\pi^*$	0.736	(254) 39350 $\pi\sigma^*$	0.006
S_6	(249) 40150 $\pi\sigma^*$	0.005	(247) 40400 $\pi\sigma^*$	0.089	40830 $\pi\pi^*$, $\pi\sigma^*$	0.259
S_7	(243) 41190 $\pi\pi^*$	0.340	(246) 40690 $\pi\pi^*$	0.014	(238) 42060 $\pi\sigma^*$	0.007
S_8	(241) 41490 $\pi\sigma^*$	0.003	(239) 41750 $\pi\sigma^*$	0.013	(231) 43230 $\pi\sigma^*$	0.020
S_9	(233) 42920 $\pi\pi^*$	0.638	(233) 42820 $\pi\pi^*$	0.673	(228) 43780 $\pi\pi^*$	0.720
S_{10}	(232) 43070 $\pi\sigma^*$	0.008	(232) 43070 $\pi\sigma^*$	0.000	(225) 44520 $\pi\sigma^*$	0.001

Интерпретация орбитальной природы в геометрии основного состояния показала, что все первые состояния $\pi\pi^*$ - типа в молекуле продан содержат вклад молекулярной орбитали, связанной с диметиламиногруппой. Включение донорного заместителя приводит к сдвигу спектра в красную область и к увеличению дипольного момента в основном состоянии на 2 D.

Исследуемые молекулы характеризуются значительным дипольным моментом при переходе из основного в возбужденное состояние. Наибольшее

изменение дипольного момента плоской структуры наблюдается при переходе в S_4 - состояние для молекулы продана и в S_3 - состояние для лаурдана и отличается от значения основного состояния на 6 D. Дипольные моменты, полученные в работе при переходе $S_0 \rightarrow S_4$ и $S_0 \rightarrow S_3$ для плоской структуры молекулы продан методом ЧПДП, находятся в соответствии с данными, полученными в [12*, 13*] теоретическими и экспериментальными методами.

Электронные спектры поглощения продана и лаурдана (рисунок 2 и 3) сняты в неполярном растворителе гексане при комнатной температуре, с концентрацией молекулы $1.3 \cdot 10^{-4}$ М (продан) и $2.1 \cdot 10^{-4}$ М (лаурдан).

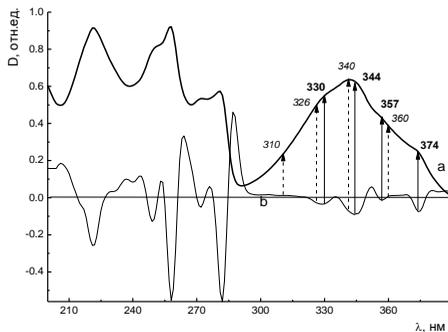


Рисунок 2 – Спектр поглощения продана в гексане (а) и вторая производная спектрофотометрии (b) (штриховая линия - расчетные данные)

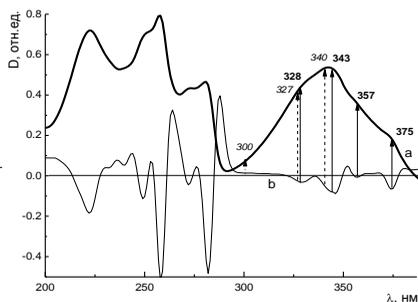


Рисунок 3 – Спектр поглощения лаурдана в гексане (а) и вторая производная спектрофотометрии (b) (штриховая линия - расчетные данные)

Для исследования флуоресцентных свойств продана и лаурдана проведен расчёт молекул в геометрии возбуждённого состояния, который при полуэмпирическом подходе проводился с использованием методики, основанной на знании распределения эффективных зарядов на атомах в молекуле и известной линейной зависимости между длиной и заселенностью связи. Исходная геометрия зондов соответствовала геометрии S_0 состояния.

Для продана и лаурдана в спектрах флуоресценции (рисунки 4 и 5) наблюдаются максимум на 25100 см^{-1} / 398 нм (продан) и 25200 см^{-1} / 396 нм (лаурдан) и одинаковый по положению перегиб на 24270 см^{-1} / 412 нм. В [7*] указано, что для молекулы продана проведено экспериментальное разделение спектров флуоресценции с помощью метода временных измерений. Согласно им, спектр флуоресценции продана в неполярном растворителе сформирован двумя электронными переходами, расстояние между которыми соответствует 1000 см^{-1} [7*], что соответствует величине конформационного барьера. На основании того, что спектры зондов продана и лаурдана подобны, предположено формирование полосы флуоресценции лаурдана и прода-

на два электронными переходами, соответствующие конформациям зонда.

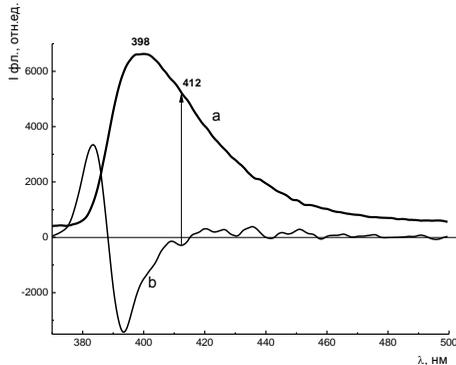


Рисунок 4 – Спектр флуоресценции продана в гексане (а) и вторая производная спектрофотометрии (б)

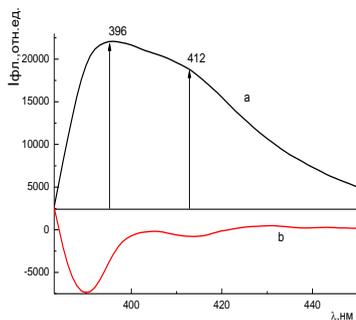


Рисунок 5 – Спектр флуоресценции лаурдана в гексане (а) и результаты методом второй производной (б)

Величина стоксова сдвига для продана составляет 3970 см^{-1} , для лаурдана 4140 см^{-1} . В обоих случаях закон зеркальной симметрии не выполняется, что подтверждает присутствие нескольких излучающих центров, которым соответствуют различные конформации молекулы.

На рисунках 6 и 7 показаны схемы энергетических уровней электронно-возбужденных состояний для структур молекул, рассчитаны константы скорости излучательных и безызлучательных процессов.

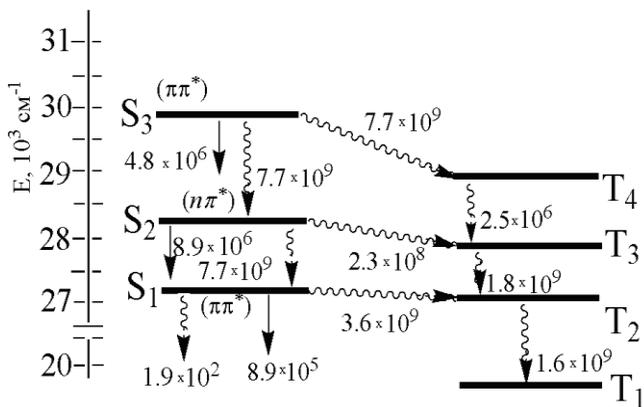
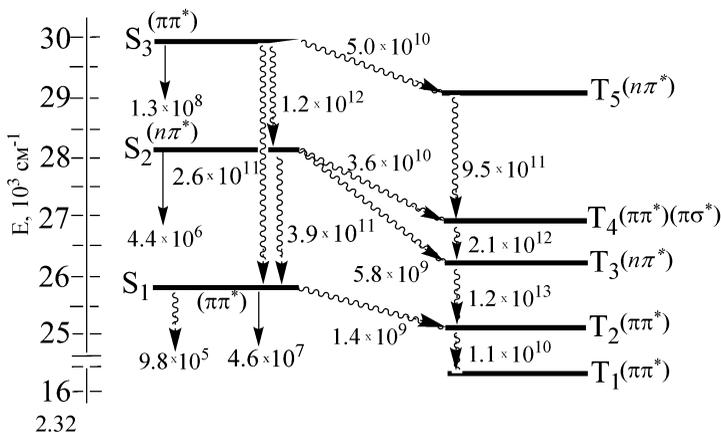
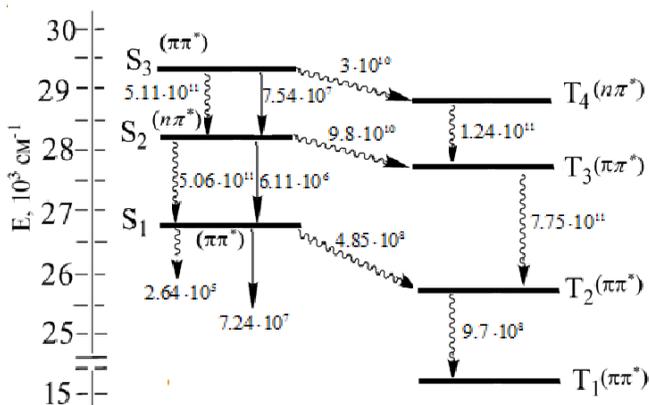


Рисунок 6 – Схема уровней и фотопроцессов в молекуле продан



a



b

Рисунок 7 – Схемы энергетических уровней и фотопроцессов в молекуле лаурдана (геометрия возбужденного состояния), плоская структура (а) и неплоская структура (б)

Рассчитанный спектр флуоресценции лаурдана в гексане описывается двумя конформациями: 26800 см^{-1} для неплоской и 25800 см^{-1} для плоской структур. Нижнее возбужденное состояние для молекул продана и лаурдана является $\pi\pi^*$ - типа. Квантовый выход флуоресценции лаурдана для плоской структуры из состояния S_1 составляет 0.031 и 0.129 для неплоской. Для продана имеет величину $2.4 \cdot 10^{-4}$.

Рассматриваемые молекулы-зонды содержат электронно-донорную и электронно-акцепторную группы, и поэтому электронная плотность распределена между двумя этими группами. Оценка распределения электронной плотности в молекулах проводилось в рамках метода ЧПДП. В основном со-

стоянии продана наибольший отрицательный заряд локализован на атомах кислорода и азота, причем заряд на атоме кислорода (-0.576) в два раза превышает величину заряда на атоме азота (-0.247). В состоянии S_1 для молекулы продан электронная плотность увеличивается на атомах нафтильного фрагмента. Электронное возбуждение в S_2 -состояние за счет перераспределения электронной плотности на атомах в продане приводит к переносу заряда от донорного фрагмента к акцепторному фрагменту: заряд значительно уменьшается на атоме азота (-0.079) и увеличивается на атоме кислорода (-0.611). Аналогичная ситуация наблюдается и для молекулы лаурдана.

Способность к межмолекулярному взаимодействию с протондонорным растворителем исследована с помощью метода МЭСП. Результаты расчета показывают, что основным центром взаимодействия продана с протондонорным растворителем в основном состоянии являются карбонильная и диметиламино группы. В возбужденном $\pi\pi^*$ состоянии таким центром является атом кислорода карбонильной группы.

Для плоской структуры лаурдана в состоянии S_0 наблюдаются 3 минимума: два из которых локализованы вблизи атома кислорода, третий – вблизи атома азота. Для плоской структуры в состоянии $S_2 \pi\pi^*$ - типа внеплоскостное взаимодействие молекулы лаурдана с протондонорным растворителем возможно как по атому азота, так и по атомам углерода ароматического скелета. Взаимодействие по углеводородной цепочке подтверждается использованием лаурдана как флуоресцентного зонда при изучении липидных мембран.

На втором этапе исследования оптимизация геометрии основного состояния молекул выполнена в рамках метода DFT. Получены плоские геометрические структуры. Все вычисленные колебательные частоты действительные. В рамках метода молекулярной динамики проведено исследование динамического поведения молекул, в результате которого выбран ряд возможных внеплоскостных конформаций лаурдана и продана в зависимости от углов поворота диметиламино и додеканоильной групп, и рассчитана для них полная энергия системы. Минимальное значение энергии наблюдается при повороте диметиламино и додеканоильной группы на 60° и 90° соответственно. Из этих геометрических структур (дополнительно исходная структура бралась с поворотом диметиламино группы на угол 90°) проведена оптимизация методом DFT/B3LYP. Оптимизация показала плоские структуры. Таким образом получено, что N-TICT и O-TICT конформации (соответствующие ортогональной структуре диметиламино и додеканоильной групп) в основном состоянии молекул отсутствуют.

Для обнаружения конфигураций лаурдана, связанных с вращениями C-C связей углеводородной цепочки, была рассчитана полная энергия молекулы при различных углах поворота каждой из связей. Минимальные значения полных энергий зонда наблюдались при отклонениях связи C₁₃-C₁₅ на угол -

130°, связей C₁₉-C₂₀ и C₂₁-C₂₂ на угол 110°, а остальных связей на угол -110°. Полная энергия системы для плоской структуры имеет значение -1065.28528 Хартри. Получено 10 внеплоскостных структур с углами отклонения С-С связей углеводородной цепочки от плоскости ароматических колец. При расчете методом ЧПДП и TDDFT/B3LYP (в газовой фазе) получено, что по положению энергетических уровней внеплоскостные структуры лаурдана мало отличаются между собой.

Оптимизация геометрии молекул лаурдана и продана S₁ состояния методом DFT/B3LYP проводилась из структур, соответствующих геометрии S₀ - состояния. Расчеты показали отсутствие N-TICT и O-TICT конформации молекул во флуоресцентном состоянии. В геометрии возбужденного состояния также обнаружены структуры с отклонением С-С связей.

В таблице 3 представлены результаты расчета констант скоростей фотопроцессов и квантовый выход флуоресценции в зависимости от угла поворота С-С-связи углеводородной цепочки. Полученные структуры обладают низким квантовым выходом: 3·10⁻².

Таблица 3 – Результаты расчета положений энергетических уровней, природы состояний, констант скоростей фотопроцессов и квантовых выходов флуоресценции лаурдана в возбужденном состоянии для внеплоскостных структур молекулы, выполненные в рамках метода ЧПДП

E	тип	k _r	Σk _{вк}	Σk _{ст}	φ
Структура с отклонением угла C ₉ -C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₅ на -119.9°					
26380	ππ*	3.5·10 ⁷	2.1·10 ⁵	9.6·10 ⁸	0.035
Структура с отклонением угла C ₁₆ -C ₁₇ -C ₁₈ -C ₁₉ на -74.4°					
26300	ππ*	3.7·10 ⁷	2.3·10 ⁵	9.7·10 ⁸	0.037
Структура с отклонением угла C ₂₁ -C ₂₂ -C ₂₃ -C ₂₄ на -65.3°					
26300	ππ*	3.6·10 ⁷	2.3·10 ⁵	9.1·10 ⁸	0.038

Поскольку смещения полос поглощения и флуоресценции растворенной молекулы являются чувствительным критерием свойств её ближайшего окружения, в главе 3 проведено исследование экспериментальных полос флуоресценции в растворителях различной химической природы и квантово-химические расчеты в рамках поляризационного континуума.

В работе использовались растворители, обладающие как основными свойствами (параметр кислотности SA=0), так и кислотными (параметр SB близок к нулевому значению), либо одновременно кислотными и основными (ненулевые значения параметров SA и SB) [14*].

Данные по электронным спектрам флуоресценции лаурдана приведены в таблице 4. Используемые концентрации молекулы варьировались в пределах 10⁻³-10⁻⁵ М.

Таблица 4 – Спектральные характеристики спектров поглощения и флуоресценции лаурдана в различных растворителях

растворитель	$\lambda_{\text{max}}^{\text{аб}}$ (нм/см ⁻¹)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ф}}$ (нм / см ⁻¹)	ν_{Stoks} , см ⁻¹	сдвиг относительно гексана (фл), см ⁻¹
гексан	343 / 29150	396 / 25200	3950	0
изопропанол	366 / 27320	474 / 21100	6220	4100
ацетон	351 / 28490	447 / 22370	6120	2830
Тритон X-100	354 / 28250	459 / 21740	6510	3460
диоксан	349 / 28650	426 / 23470	5180	1730
метанол	368 / 27170	498 / 20080	7090	5120
этанол	366 / 27320	488 / 20500	6820	4920
этилацетат	348 / 28730	431 / 23200	5530	2000
ацетонитрил	255 / 28090*	453 / 22070*	6020	3130
глицерин	365 / 27400	505 / 19800	7600	5320
тетрагидрофуран	351 / 28490*	432 / 23150*	5340	2050

*Примечание * – Данные по спектрам поглощения и испускания лаурдана в ацетонитриле и тетрагидрофуране заимствованы из [15*]*

По положению полос для лаурдана в глицерине наблюдается полное соответствие с результатами авторов [16*].

Значение параметров кислотности SA, основности SB и полярности E_T^N (отражает суммарный эффект всех осуществляющихся в растворе межмолекулярных взаимодействий) для растворителя Тритон X–100 не были известны. На основании собственных экспериментальных исследований для молекулы лаурдана были построены зависимости максимумов полос флуоресценции от параметра SA (рисунок 8), SB и E_T^N (рисунок 9).

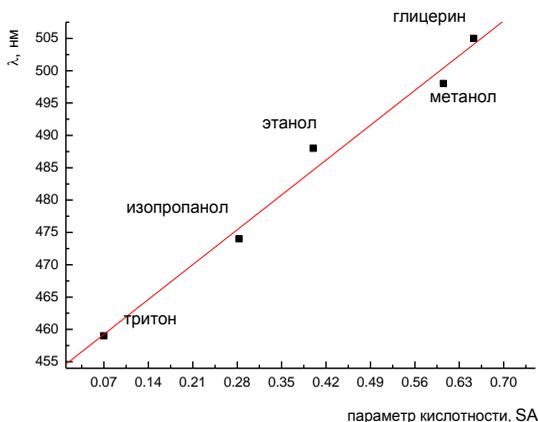


Рисунок 8 – Зависимость максимума флуоресценции лаурдана от параметра кислотности растворителя

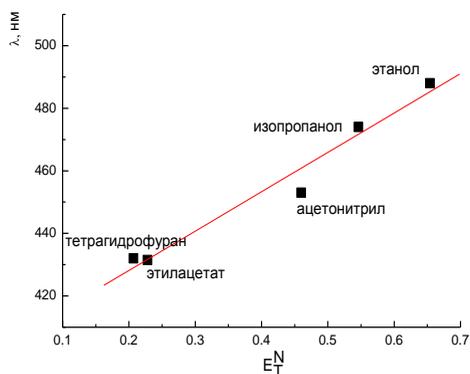


Рисунок 9 – Зависимость положения максимума флуоресценции лаурдана от параметра полярности растворителей

Таким способом, значение параметра SA для Тритона X-100 составляет 0.073 ± 0.019 , а параметр SB попадает в интервал 0.222 ± 0.096 . Величина параметра E_T^N составила 0.434 ± 0.003 . Используя флуоресцентный зонд продан, возможно построение аналогичной зависимости для нахождения параметра полярности протонодонорных и протоноакцепторных растворителей.

Проведен квантово-химический расчет электронного спектра поглощения и флуоресценции с учетом растворителя для плоской структуры в геометрии основного и возбужденного состояний молекулы в рамках поляризованного континуума (в циклогексане, ацетоне, тетрагидрофуране, метаноле и этаноле). Положение энергии S_1 -состояния изменяется незначительно. Сопоставление результатов расчета и эксперимента не показало соответствие, поскольку в программе учитывается значение диэлектрической постоянной и не учитываются параметры растворителя.

На рисунке 10 показана зависимость величины дипольного момента лаурдана от диэлектрической проницаемости растворителя, полученного в расчете методом TDDFT/B3LYP. С помощью метода спектральных сдвигов полученное значение дипольного момента во флуоресцентном состоянии лаурдана в циклогексане соответствует 16 D.

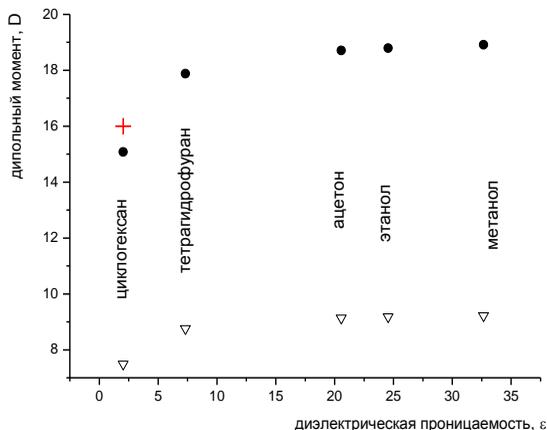


Рисунок 10 – Зависимость дипольного момента лаурдана от диэлектрической проницаемости растворителя. ∇ - геометрия основного состояния; \bullet - геометрия возбужденного состояния; символ «+» соответствует значению дипольного момента лаурдана в циклогексане, определенного по методу спектральных сдвигов

Изменение дипольного момента на величину $2D$ наблюдается при изменении диэлектрической проницаемости в интервале от 2 до 7.32, что соответствует переходу от циклогексана к тетрагидрофурану. Величина $f(\epsilon)$ при этом изменяется в пределах от 0.202 до 0.404.

В главе 3 также рассмотрен вклад водородной связи в смещение полос флуоресценции лаурдана и продана. Смещение полосы флуоресценции лаурдана при переходе от циклогексана к гидроксилсодержащим растворителям имеют величину примерно 5000 см^{-1} (метанол, этанол, изопропанол, глицерин). Для продана эта величина соответствует 5500 см^{-1} . Для апротонных растворителей (ацетон, тетрагидрофуран, ацетонитрил, этилацетат) смещение составляет около 3000 см^{-1} и 3100 см^{-1} для лаурдана и продана соответственно.

На рисунке 11 представлена зависимость максимума полосы флуоресценции лаурдана в используемых растворителях с различными параметрами основности и кислотности от диэлектрической проницаемости. Для молекулы продан наблюдается аналогичная зависимость.

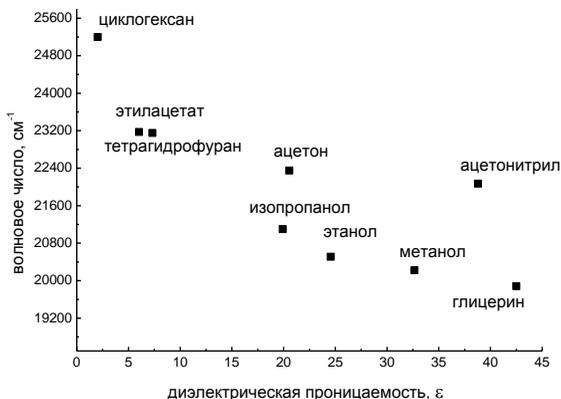


Рисунок 11 – Зависимость максимума спектра флуоресценции лаурдана от диэлектрической проницаемости растворителя

Для проведения анализа вклада водородной связи в смещение полосы флуоресценции нами были рассмотрены пары растворителей, для которых величины диэлектрической проницаемости ϵ и показатели преломления по величине близки, но один из них обладает кислотными свойствами, т.е. растворитель должен образовывать с лаурданом водородную связь. Другой растворитель только основными свойствами, т.е. параметр $SA=0$. Такими являются: изопропанол–ацетон, этанол–ацетон, метанол–ацетонитрил.

Величина сдвига за счет Н–связи определяется параметром кислотности спирта и в ряду изопропанол–этанол–метанол изменяется в пределах $1250\text{--}1850\text{ см}^{-1}$ для лаурдана и $1270\text{--}1990\text{ см}^{-1}$ для продана. Параметр кислотности спиртов меняется в пределах от 0.283 до 0.605. Величина сдвига за счет Н–связи в данном ряду для продана больше по отношению к полученному сдвигу для лаурдана.

Для выяснения вклада Н–связи в смещение полосы флуоресценции в области малых добавок полярных компонентов проведено рассмотрение бинарных смесей: циклогексан + этилацетат, циклогексан + изопропанол, циклогексан + ацетон. Выбранные вторые компоненты обладают различными значениями ϵ . Получено, что при смещении полосы флуоресценции в области малых добавок полярных компонентов на водородную связь приходится $1600\text{--}1860\text{ см}^{-1}$, что соответствует энергии $19.15\text{--}22.26\text{ кДж/моль}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

В работе экспериментально и теоретически исследованы спектрально-люминесцентные свойства флуоресцентных зондов на примере лаурдана и продана. Обобщая полученные данные, можно отметить следующие результаты и выводы работы:

Основные результаты работы:

1. Получены оптимизированные структуры и проведен анализ методом молекулярной динамики исследуемых флуоресцентных зондов. При исследовании спектрально-люминесцентных свойств учтена структурная жесткость молекул.
2. Квантово-химическими методами для молекул рассчитаны энергии и волновые функции электронных состояний, дипольные моменты, силы осцилляторов переходов, распределение электронной плотности, оценены константы скорости фотофизических процессов и квантовый выход флуоресценции.
3. Для выявления роли диметиламино группы в формировании полос и спектральных характеристик исследована молекула прона.
4. Полученные для прона методом ЧПДП результаты сопоставлены с литературными данными, полученными методами DFT/SCI, ZINDO/S, AM1/CISD.
5. Определены возможные структуры молекулы лаурдана в основном и возбужденном состоянии, соответствующие глобальному и локальным энергетическим минимумам. Для полученных структур проведены квантово-химические расчеты методом TDDFT.
6. Для лаурдана и прона проведен расчет спектральных характеристик в газовой и конденсированной фазах в рамках модели поляризационного континуума (IEFPCM).
7. С помощью метода МЭСП определены возможные центры специфической сольватации молекул лаурдана и прона с протонодонорным растворителем в основном и возбужденных состояниях.
8. Для выбранных флуоресцентных зондов экспериментально интерпретированы спектры поглощения и флуоресценции как в инертном растворителе, так и в растворителях различной химической природы. Проведен анализ межмолекулярных взаимодействий. Оценен вклад общих эффектов растворителя в смещение полос флуоресценции исследуемых молекул.
9. Показана возможность использования флуоресцентных зондов для оценки полярности протонодонорных и протоноакцепторных растворителей. Оценены параметры кислотности, основности и полярности для растворителя Тритон X-100.

Основные научные выводы:

1. При исследовании спектрально-люминесцентных свойств прона и лаурдана необходимо учитывать структурную жесткость молекул в виде вращения фрагментов зондов относительно друг друга. Различные структуры вносят вклад в спектр флуоресценции в гексане.
2. Методом ЧПДП показано, что максимальное изменение дипольного момента относительно основного состояния для прона и лаурдана соответствует S_4 и S_3 состояниям, соответственно.
3. Учет данных МЭСП показал возможность взаимодействия с протонодонорным растворителем. Для лаурдана таким центром являются атом кисло-

- рода и азота в основном состоянии и атом кислорода и углерод углеводородной цепочки в нижнем возбужденном состоянии. Протоноакцепторная способность продана в основном состоянии определяется атомом кислорода.
4. Анализ динамического поведения показал отсутствие O-TICT и N-TICT конформации зондов в состояниях S_0 и S_1 .
 5. В основном и возбужденном состояниях лаурдана определено 11 возможных геометрических структур. Конфигурация, соответствующая глобальному минимуму энергии зонда, – «плоская». Остальные 10 структур лаурдана связаны углами отклонения C-C связей углеводородной цепочки от плоскости.
 6. Показано, что каждой структуре зонда с отклонением C-C связей в неполярном растворителе соответствует одно эмиссионное состояние, которое лежит в интервале $25800\text{--}26380\text{ см}^{-1}$ (ЧПДП) и $24780\text{--}26350\text{ см}^{-1}$ (TDDFT/B3LYP/IEFPCM) и соответствует экспериментальному максимуму полосы флуоресценции лаурдана (25470 см^{-1}).
 7. Квантовый выход флуоресценции из состояния S_1 для продана составляет $2.4 \cdot 10^{-4}$. Для плоской и неплоской структуры лаурдана это значение соответствует 0.031 и 0.129 соответственно. Полученные структуры лаурдана с изменением C-C связи обладают низким квантовым выходом $\sim 3 \cdot 10^{-2}$.
 8. Величина сдвига за счет H-связи определяется параметром кислотности спирта и в ряду изопропанол – этанол – метанол изменяется в пределах $1250\text{--}1850\text{ см}^{-1}$ для лаурдана и $1270\text{--}1990\text{ см}^{-1}$ для продана.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1*. Добрецов, Г. Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов / Г. Е. Добрецов. – М. : Мир, 1989. – 500 с.
- 2*. Иванова, С. В. Использование флуоресцентных методов в медицине / С. В. Иванова, Л. Н. Кирпиченко // Медицинские новости. – 2008. – № 12. – С. 56–61.
- 3*. Зубрицкая, Г. П. Изменение активности ферментов антиоксидантной защиты и физического состояния мембранных липидов в эритроцитах новорожденных при патологических состояниях перинатального периода / Г. П. Зубрицкая, А. Г. Кутько // Известия национальной академии наук Беларуси. – 2012. – № 1. – С. 9–13.
- 4*. Schmidt, M. W. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, et al. // Journal of Computational Chemistry. – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
- 5*. Артюхов, В. Я. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП / В. Я. Артюхов, А. И. Галева // Известия вузов СССР. Физика. – 1986. – № 11. – С. 96–100.
- 6*. Brozis, M. The red – edge Effects in Laurdan Solutions / M. Brozis, V. I. Tomin, J. Heldt // Chemical Physics. – 2003. – V. 58a. – P. 109–117.
- 7*. Kawski, A. Thermochromic shifts of absorption and fluorescence spectra and excited state dipole moment of LAURDAN / A. Kawski, B. Kuklinski, P. Wojarski, H. Diehl // Z. Naturforsch. – 2000. – V. 55a. – P. 817–822.
- 8*. Москва, В. В. Водородная связь в органической химии / В. В. Москва // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 2. – С. 58–64.

9*. Майер, Г. В. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений / Г. В. Майер, В. Я. Артюхов, Т. Н. Копылова, Р. Т. Кузнецова, Н. Р. Риб, и др. – Новосибирск : СО РАН, 1997. – 230 с.

10*. Артюхов, В. Я. Комплексный подход к исследованию фотоники молекул / В. Я. Артюхов, Т. Н. Копылова, Л. Г. Самсонова, Н. И. Селиванов, В. Г. Плотников, и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – № 10. – С. 93–107.

11* Parusel, A. B. J. Comparative theoretical study on charge-transfer fluorescence probes: 6-propanonyl-2-(N,N-dimethylamino)naphthalene and derivatives / A. B. J. Parusel, W. Nowak, S. Grimme // The Journal of Physical Chemistry. – 1998. – № 102. – P. 7149–7156.

12*. Catalan, J. Analysis of the solvent effect on the photophysics properties of 6-propionyl-2-(dimethylamino)naphthalene (PRODAN) / J. Catalan, P. Perez, J. Laynez, F. G. Blanco // Journal of Fluorescence. – 1991. – V. 1, № 4. – P. 215–223.

13*. Bunker, C. E. A Photophysical study of solvatochromic probe 6-Propionyl-2-(N,n-Dimethylamino)-naphthalene (Prodan) in solution / C. E. Bunker, T. L. Bowen, Y. P. Sun // Photochemistry and Photobiology. – 1993. – V. 58, № 4. – P. 499–505.

14*. Catalan, J. Toward a Generalized Treatment of the Solvent Effect Based on Four Empirical Scales: Dipolarity (SdP, a New Scale), Polarizability (SP), Acidity (SA), and Basicity (SB) of the Medium / J. Catalan // The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – № 113. – P. 5951–5960.

15*. Jozefowicz, M. Effect of hydrogen bonding on the intramolecular charge transfer fluorescence of 6-dodecanoyl-2-dimethylaminonaphthalene / M. Jozefowicz, K. A. Kozyra, J. R. Heldt, J. Heldt // Chemical Physics. – 2005. – V. 320. – P. 45–53.

16*. Брозис, М. Люминесценция молекул с внутренним переносом заряда при длинноволновом возбуждении / М. Брозис, В. И. Томин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2003. – Т. 70, № 4. – С. 465–468.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций:

1. Морозова, Ю. П. Влияние протондонорного растворителя и жесткости структуры молекул продана и лаурдана на их спектрально-люминесцентные свойства / Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова, **Т. Ю. Балакина (Титова)**, В. Я. Артюхов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 3. – С. 334–341. – 0.73 / 0.18 п.л.

2. Морозова, Ю. П. Конформационные переходы молекулы лаурдана в спектрах поглощения и флуоресценции / Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова, **Т. Ю. Балакина (Титова)**, В. Я. Артюхов, Б. В. Королев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54, № 5. – С. 79–84. – 0.42 / 0.2 п.л.

3. Титова, Т. Ю. Квантово-химическое исследование спектроскопических свойств флуоресцентного зонда / **Т. Ю. Титова**, Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова, В. Я. Артюхов, Б. В. Королев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55, № 4. – С. 25–32. – 0.62 / 0.4 п.л.

4. Жаркова, О. М. Определение природы эмиссионного состояния флуоресцентного зонда – лаурдана / О. М. Жаркова, **Т. Ю. Титова**, Ю. П. Морозова,

В. Я. Артохов, Б. В. Королёв // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 5. – С. 75–85. – 0.81/0.6 п.л.

5. Titova, T.Yu. Spectral-luminescent properties of laurdan molecule / **Т. Ю. Титова**, V. Ya. Artyukhov, O. M. Zharkova, Ju. P. Morozova // Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014. – V. 124. – P. 64–69. – 0.63 п.л.

Публикации в других научных изданиях:

6. Zharkova, O. M. Theoretical and experimental investigation of spectral-luminescent properties of fluorescent probes / O. M. Zharkova, Ju. P. Morozova, **Т. Ю. Титова**, E. M. Filippova, V. Ja. Artjukhov // XVII International Symposium HighRus-2012 : Proceedings [Electronic source]. – Electr. data – Tomsk : Publishing House of IAO SB RAS. – 2012. – Режим доступа: http://symp.iao.ru/files/symp/hrms/17/E06_Zharkova.pdf (Дата обращения: 08.09.14)

7. Балакина (Титова), Т. Ю. Фотофизика флуоресцентных зондов на примере молекулы лаурдана / **Т. Ю. Балакина (Титова)**, Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова // Всероссийская Научная Конференция Студентов-Физиков и молодых ученых (ВНКСФ-14) : материалы конференции. – Уфа, 2008. – С. 339–341. – 0.13 / 0.04 п.л.

8. Балакина (Титова), Т. Ю. Фотопроцессы в возбужденном электронном состоянии молекулы лаурдана / **Т. Ю. Балакина (Титова)** // «Студент и научно-технический прогресс» : сборник материалов. – Новосибирск, 2008. – С. 120. – 0.06 п.л.

9. Balakina (Titova), T. Ju. Photoprocesses in laser dyes with electron-donor and electron-acceptor groups / **Т. Ю. Балакина (Титова)**, A. I Privalova, Ju. Ju. Bizvinnaya, Ju. P. Morozova, O. M. Zharkova // The 9-th Russian-Chinese symposium on laser physics laser technologies : proceedings. – Tomsk, 2008. – P. 120–122. – 0.14 / 0.03 п.л.

10. Balakina (Titova), T. Ju. Laurdan fluorescence in solvents with different polarity and viscosity / **Т. Ю. Балакина (Титова)**, Ju. P. Morozova, O. M. Zharkova // International Conference Atomic and Molecular Pulsed Lasers : abstract. – Tomsk, 2009. – P. 113 – 0.09 / 0.05 п.л.

11. Балакина (Титова), Т. Ю. Конформации лаурдана и их проявление в спектрах флуоресценции / **Т. Ю. Балакина (Титова)**, Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова // Всероссийская Научная Конференция Студентов-Физиков и молодых ученых (ВНКСФ-15) : материалы конференции. – Кемерово – Томск, 2009. – С. 355–356. – 0.11 / 0.06 п.л.

12. Балакина (Титова), Т. Ю. Спектры флуоресценции лаурдана. Зависимость от длины волны возбуждения и полярности растворителя / **Т. Ю. Балакина (Титова)**, Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова // Всероссийская Научная Конференция Студентов-Физиков и молодых ученых (ВНКСФ-16) : материалы конференции. – Волгоград, 2010. – С. 324–325. – 0.12 / 0.7 п.л.

13. Балакина (Титова), Т. Ю. Особенности спектров испускания молекулы лаурдана / **Т. Ю. Балакина (Титова)**, Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова // Молодёжная школа-конференция с международным участием «Лазеры и лазерные технологии» : труды школы-конференции. – Томск, 2010. – С. 136–137. – 0.09 / 0.06 п.л.

14. Balakina (Titova), T. Ju. Quantum-chemical and an experimental research of fluorescent probes / **Т. Ю. Балакина (Титова)**, Ju. P. Morozova, O. M. Zharkova // International Conference Atomic and Molecular Pulsed Lasers : abstract. – Tomsk, 2011. – P.129. – 0.04 / 0.03 п.л.

15. Балакина (Титова), Т. Ю. Интерпретация спектра поглощения лазерного красителя продана (6-пропионил 2-диметилнафталин) – в близкой ультрафиолетовой области / **Т. Ю. Балакина (Титова)**, Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова // VII Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Инноватика-2011»: сборник материалов. – Томск, 2011. – С. 158–162. – 0.18 / 0.09 п.л.

16. Балакина (Титова), Т. Ю. Квантово-химическое и экспериментальное исследование флуоресцентных зондов (лаурдан и продан) с учетом структурной нежесткости молекул / **Т. Ю. Балакина (Титова)**, Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова // XXIII симпозиум «Современная химическая физика»: сборник тезисов, г. Туапсе, 2011. С. 157. – 0.03 / 0.02 п.л.

17. Балакина (Титова), Т. Ю. Роль диметиламиногруппы в формировании полос поглощения и флуоресцентной способности молекул / **Т. Ю. Балакина (Титова)**, Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова // Всероссийская Научная Конференция Студентов-Физиков и молодых ученых (ВНКСФ-17): материалы конференции. – Екатеринбург, 2011. – С. 299–300. – 0.12 / 0.10 п.л.

18. Титова, Т. Ю. Теоретическое и экспериментальное изучение фотоники многоатомных молекул на примере флуоресцентного зонда – лаурдан / **Т. Ю. Титова**, В. Я. Артюхов // Всероссийская Научная Конференция Студентов-Физиков и молодых ученых (ВНКСФ-18): материалы конференции. – Красноярск, 2012. – С. 377–378. – 0.13 / 0.12 п.л.

19. Titova, T. Yu. A combined theoretical and experimental study of an organic molecule - fluorescent probe (laurdan) / **T. Yu. Titova**, V. Y. Artyukhov // The 3-rd International Symposium «Molecular photonics»: Book of abstracts. – St. Petersburg, 2012. – P.135. – 0.08 / 0.07 п.л.

20. Титова, Т. Ю. Структурные особенности органической молекулы - флуоресцентного зонда (лаурдан) / **Т. Ю. Титова**, В. Я. Артюхов, О. М. Жаркова, Ю. П. Морозова // VIII Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Инноватика-2012» с международным участием: сборник материалов. – Томск, 2012. – С. 197–203. – 0.22 / 0.16 п.л.

21. Титова, Т. Ю. Фотохимическое изучение молекулы лаурдана как флуоресцентного зонда / **Т. Ю. Титова**, В. Я. Артюхов // XXIV симпозиум «Современная химическая физика»: сборник тезисов. – Туапсе, 2012. – С. 279. – 0.04 / 0.03.

22. Титова, Т. Ю. Теоретический и экспериментальный подход к исследованию органической молекулы – флуоресцентного зонда / **Т. Ю. Титова** // Лазерная физика, наноструктуры, квантовая микроскопия: материалы международной молодежной конференции. – Томск, 2012. – С. 60–62. – 0.14 п.л.

23. Титова, Т. Ю. Рассмотрение влияния геометрических структур органической молекулы - лаурдан (9-додеканол-1-диметиламино нафталин) на фотофизические параметры / **Т. Ю. Титова**, В. Я. Артюхов, О. М. Жаркова, Ю. П. Морозова // Всероссийская Научная Конференция Студентов-Физиков и молодых ученых (ВНКСФ-19): материалы конференции. – Архангельск, 2013. – С. 269–270. – 0.2 / 0.15 п.л.

24. Titova, T. Yu. The nature of the emission state of the fluorescent probe – the molecule of laurdan / **T. Yu. Titova**, V. Ja. Artjukhov, O. M. Zharkova, Ju. P. Morozova // International Conference Atomic and Molecular Pulsed Lasers: abstract. – Tomsk, 2013. – P.21. – 0.06 / 0.04 п.л.

25. Титова, Т. Ю. Применение квантово-химического подхода к исследованию устойчивых геометрических структур молекулы лаурдана / **Т. Ю. Титова**, В. Я. Артюхов // XXV симпозиум «Современная химическая физика»: сборник тезисов. – Туапсе, 2013. – С. 369. – 0.06 / 0.05 п.л.

26. Титова, Т. Ю. Квантово-химический расчет геометрических параметров молекулы лаурдан в газовой и конденсированной фазах / **Т. Ю. Титова**, В. Я. Артюхов // Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов: материалы конференции. – Казань, 2013. – С. 23–26. – 0.13 / 0.10 п.л.

27. Титова, Т. Ю. Влияние межмолекулярных взаимодействий на спектр флуоресценции лаурдана / **Т. Ю. Титова**, В. Я. Артюхов, Ю. П. Морозова // X Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Инноватика-2014»: сборник материалов – Томск, 2014. – С.217–223. – 0.23 / 0.15 п.л.

28. Титова, Т.Ю. Роль общих эффектов растворителя и водородной связи в спектрах флуоресценции лаурдана / **Т. Ю. Титова** // XV Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке»: материалы конференции. – Томск, 2014. – С.230–231. – 0.09 п.л.

Тираж 100 экз. Заказ № 241341
Отпечатано в ООО «НИП»
634029 г. Томск, ул.Советская, 47

