

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Иванова Михаила Юрьевича
«Исследование особенностей структурирования ионных жидкостей методом ЭПР»,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества

Представляемая работа посвящена развитию методов стационарной, времяразрешенной и импульсной спектроскопии ЭПР спиновых зондов для экспериментального изучения микрогетерогенности типичных ионных жидкостей и их температурного поведения. Ионные жидкости активно исследуются с 1990-х годов, после получения ставших де-факто стандартом систем на основе солей имидазолия с тетрафторборат-анионом, устойчивых в атмосфере, и считаются исключительно перспективными материалами для химической технологии («зеленой химии»), электрохимии (как электролиты для электрохимических и солнечных батарей), медицинских приложений (от растворителей и систем доставки до фармацевтически активных компонентов), нанотехнологии (получение новых наноразмерных материалов, супрамолекулярных структур, микро- и нанофлюида), химии и технологии полимеров (среды для полимеризации, растворение и модификация целлюлозы) и т.д. Многие важные свойства ионных жидкостей связаны с особенностями их структуры и самоорганизации, поэтому структурные исследования были и остаются критически важной частью их изучения. Наряду с методами дифракции и рассеяния, в этой области плодотворно применяются магниторезонансные методы, в том числе ЭПР. В качестве примера можно привести обширные циклы работ по ЭПР внутримолекулярного спинового обмена в бирадикалах, межмолекулярного спинового обмена спиновых зондов при столкновениях в растворе, вырожденного электронного обмена, изучение трансляционной и вращательной диффузии спиновых зондов в ионных жидкостях. Результатами таких исследований стали, например, выводы о том, что вращательная диффузия в ионных жидкостях эффективно затруднена (имеет существенно большую энергию активации) по сравнению с трансляционной диффузией, и что даже следовые количества воды могут существенно перестроить локальную структуру органической ионной жидкости. Исторически интерес к ионным жидкостям возник именно как к жидкостям, и большая часть структурных исследований с ними проводилась в жидком состоянии. Автор представляющей работы с коллегами, используя свой опыт спектроскопии ЭПР в стеклах, развиваются структурные исследования застеклованных ионных жидкостей, существенно расширяя знания об этих очень важных для современных приложений системах. В связи с этим актуальность и уместность сформулированных задач, адекватность выбранных для их решения экспериментальных и теоретических методов не вызывает никаких сомнений.

В работе проведен значительный объем исследований, результаты которых подробно изложены в автореферате и пересказывать которые нет необходимости. Из полученных автором оригинальных результатов особенно интересным и важным мне представляется обнаруженная аномалия плотности ионной жидкости при температурах ниже точки стеклования. Автореферат дает достаточно полное представление о проведенном исследовании и его выносимых на защиту результатах, которые достаточно убедительны. Тем не менее ввиду ограниченного объема некоторые вопросы остались за рамками представленного обсуждения, и я хотел бы уточнить ряд вопросов:

- Видимо в силу сложившихся в лаборатории традиций в качестве систем для сравнения в работе использованы стандартные органические стекла типа толуола и *o*-терфенила, но было бы интересно сравнить ионные жидкости с другими склонными к микроструктурированию системами типа мицеллярных, растворов электролитов, самосборных пептидных или полисахаридных систем, хотя бы по литературным данным – можно сказать, в чем их сходство и различие с изучаемыми Вами ионными жидкостями?

- Вывод про увеличение жесткости локальной среды спинового зонда с ростом температуры в области ниже температуры стеклования получается при интерпретации экспериментальных данных в терминах модели либраций и ее параметров – именно параметр либрации ведет себя немонотонно. Можно ли привести какие-то аргументы, обосновывающие применимость модели либраций для данных систем в диапазоне температур, включающем область немонотонности, могут ли быть ее альтернативы для систем такой структуры? Возможно, жесткость среды – не единственная ее характеристика, например, может быть, движения становятся более «коллективными», и происходит замена эффективно колеблющейся частицы, например, изменение эффективной массы? Играет ли какую-нибудь роль диэлектрическая релаксация такой среды в окрестности движущейся полярной группы – нитроксильного фрагмента?

- На с. 8 указано, что в работе в качестве зонда использовались ТЕМПО и его перддейтерированный аналог, в каких случаях в Ваших исследованиях оказывается полезно дейтерирование зонда?

Результаты проведенных исследований опубликованы в ведущих научных журналах из списка ВАК и неоднократно докладывались на профильных международных конференциях. Считаю, что диссертационная работа «Исследование особенностей структурирования ионных жидкостей методом ЭПР» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверженного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой решена задача разработки комплексного подхода к изучению гетерогенностей и их температурной динамики в ионных жидкостях современными методами ЭПР спектроскопии с использованием набора спиновых зондов, что может быть использовано для развития приложений ионных жидкостей в современной химической технологии, биомедицине, материаловедении, электрохимии, катализе, а ее автор, Иванов Михаил Юрьевич, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.



Стась Дмитрий Владимирович,
К.ф.-м.н., специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества,
доцент, старший научный сотрудник Лаборатории быстропротекающих процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Институтская ул., 3; <http://www.kinetics.nsc.ru/>
Телефон (раб.): (383) 333 1561, электронная почта: stass@ns.kinetics.nsc.ru
13 марта 2020 г.
Согласен на включение моих персональных данных в документы,
связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.