

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Якшембетовой Луизы Рузиевны

«Сонохимическая активация и тушение люминесценции ионов Tb^{3+} и комплексов $Ru(bpy)_3^{2+}$,
 $Ru(bpy)_3^{3+}$ в водных растворах»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

ВВЕДЕНИЕ

Сонохимия (СХ), сонолюминесценция (СЛ) и другие явления сопровождают кавитацию. Набор процессов при кавитации очень велик. Перспективы исследований кавитации включают химию и физику высоких энергий и малых времён. Ключевым объектом является пузырьрёк, способный концентрировать энергию. Кавитационный пузырьрёк это своеобразная нанолaborатория с набором экзотических свойств, до конца не понятых и не оцененных. Полной теории жидкости вообще и СЛ в частности ещё нет, как даже иногда нет и практических соглашений. Например, при указании, что СЛ яркая, яркость не приводится в абсолютных единицах измерения. Как упомянуто, не понята до конца даже обычная хемилюминесценция люминола, тем более химические и физические процессы при СЛ.

АКТУАЛЬНОСТЬ

Работа является актуальной как для химии высоких энергий, так и для исследования физики свечения в жидкостях. Работа интересна прежде всего как экспериментальная, и понятен акцент в общей характеристике работы на "физико-химические процессы, гетерогенные системы, определение элементов, визуализацию акустических полей, в том числе применяемых в медицинской диагностике, специальные источники света". Хочется уточнить, что она только экспериментальный вклад в упомянутую "теорию физико-химических процессов в гетерогенных системах", (теории ещё нет, обычно говорят только об "основах теории").

Поставлены цель и задачи выяснить основные механизмы активации и тушения СЛ растворов на примере соединений Tb , и сонохемилюминесценции (СХЛ) - на примере Ru . В частности, влияние диметилсульфоксида, радикалов H , OH , ионов NO_3^- , NO_2^- , e_{aq} , в нейтральных, кислых, щелочных средах.

Подробно и доказательно рассмотрен процесс возбуждения Tb в пузырьрьках, его высвечивание из газовой и жидкой фазы, тушение продуктами пиролиза. Показана сонохимическая природа свечения Ru в растворе, при многопузырьковой и однопузырьковой СЛ с применением спектроскопии поглощения и фотолюминесценции, анализом добавления акцепторов радикалов. Рассмотрены сонофотолюминесценция и другие виды свечения. Подробно рассмотрен большой ряд химических реакций, приводящих к СХЛ. Изучено влияние щелочной и кислой среды на СЛ Ru .

ДОСТОВЕРНОСТЬ, ОБОСНОВАННОСТЬ, НОВИЗНА

Достоверность и обоснованность результатов поддерживается современными методами исследований. Работы опубликованы в ведущих мировых журналах по указанной тематике и признаны на мировом уровне. Результаты являются новыми и значимыми для понимания механизмов СХ и СЛ. Научная новизна, как указано, в том что обнаружена яркая СЛ система (комплексы Ru), доказана генерация гидратированного электрона e_{aq} , обнаружено аномальное тушение СЛ продуктами распада веществ, азот-содержащими и некоторыми другими ионами, показана возможность перехода возбуждённых ионов Tb из пузырьков в раствор. Видна значительная проработанность темы, глубокая понимаемость предмета.

ЗНАЧИМОСТЬ

Значимость работы состоит в рассмотрении новых закономерностей активации и тушения СЛ ионов Tb и Ru. Дальнейшее развитие СХ и СЛ в этом направлении требует расширения набора частиц источников СЛ, массива рассматриваемых химических реакций и реагентов, привлечение других физических и химических методов регистрации.

ЗАМЕЧАНИЯ

На стр.3 реферата указаны основные исследуемые источники эмиссии - СЛ и СХЛ. Говорится об участии лантанидов(III) в СЛ, затем отмечено участие хелатного комплекса Tb(III) в СХЛ, в задаче 1 снова указано исследование Tb(III) как источника СЛ. Это кажется путаницей. Тогда как бипиридилные комплексы Ru(II), Ru(III) однозначно связываются с СХЛ.

Рассмотрена однопузырьковая СЛ для случая Ru, тогда как для случая Tb - нет. Сравнение однопузырьковой СЛ и многопузырьковой СЛ, как в случае Ru, могло бы дать новые аргументы. В группе руководителя диссертации есть публикации на эту тему - однопузырьковая СЛ Tb.

Выборка двух элементов Ru и Tb видится недостаточной. Хотелось бы иметь другие элементы представители указанных типов свечения - СЛ и СХЛ, а также других типов СЛ. Учитывая вышеуказанную "эмпиричность" СЛ, хотелось бы видеть гораздо больше данных, полученных именно экспериментальным путём. Расширение диапазона веществ и добавок, частот и мощностей ультразвука, растворителей, температур и регистрации иных данных, например, времён жизни при СЛ, химического анализа продуктов СХ.

Обоснование роли e_{aq} выглядит длинным и запутанным. Сказано о росте концентрации гидратированных электронов в щелочном растворе "в миллионы раз" (стр.16-17 реферата), тогда как яркость СЛ растёт всего "в 5 раз". Кроме этого, гидратированный электрон, как сказано, противоположно влияет на реакции (13) и (15, 22), что сохраняет баланс Ru(I) и Ru(III) в реакции возбуждения $*Ru(II)$ (18), которая заявлена как основа СХЛ. Роль KNO_3 и ацетона может сводиться не только к захвату e_{aq} , роль $NaNO_3$ была продемонстрирована при тушении СЛ Tb. Про e_{aq} , в частности, вначале пишется "возможно", потом -

"доказательство", а в заглавии невошедшей статьи - "свидетельство".

В список реферата и диссертации не включены работы с участием диссертанта: G.L.Sharipov... Ultrasonics Sonochemistry 58 (2019) 104674 "Sonochemiluminescence...", и Г.Л.Шарипов... Известия УНЦ РАН 2018 (№4) с.42-47 "Сонохемилюминесценция...", первая по влиянию кислой среды на СЛ Ru и обоснованию ϵ_{aq} , что актуально, вторая по люминолу, что менее актуально в связи с диссертацией. Это преуменьшает достижения диссертанта.

Список трудов диссертанта в реферате содержит 9 ссылок на совместные работы. Хотелось бы видеть работу, где первым автором стоит диссертант, поскольку это становление самостоятельного учёного.

Почти все работы по Ru почему-то опубликованы в известных англоязычных журналах, все работы по Tb - в менее известных русскоязычных.

Число страниц диссертации 141 избыточно. Это затрудняет, хочется более сжатого изложения, тем более что (стандартная фраза) - "основное содержание диссертации изложено в публикациях".

В диссертации продублированы только три ссылки из реферата - 5, 6, 7.

В некоторых ссылках по два раза указан первый автор - это излишне, перегружает текст и затрудняет работу с литературой!

Языковая и техническая грамотность сопровождает научность работы, но замечены следующие неточности:

Ссылка 2 реферата должна иметь страницу ...-1296 а не ...-1295.

Ссылка 4 реферата должна иметь страницу ...-531 а не ...-530.

Во многих подписях к рисункам форма не единообразна, перемешаны подписи типа "это - 1", и "2 - это", а также "1" и "(1)".

Указана полоса поглощения Ru(II) 464 нм в реферате и диссертации, но 452 нм в статье (невошедшей).

Реф., табл.2 - непонятно акцепторов чего. Из содержания табл.1 понятно, что акцепторы радикалов, но табл.2 это же самостоятельный элемент.

Реф., стр.9 с.16 снизу - "модифицированный" (надо средний род).

Реф., стр.9 с.14 снизу - зависимости ΦL^2 от чего?

Реф., стр.9 с.7 снизу - на что действует температура жидкости?

Дис., стр.24 с.7 сверху - по смыслу следует "не была".

Дис., стр.34 с.7 снизу - расстояние от оси волновода до окна. Может быть от наконечника волновода? Ось на рис.1 не смещена. Окно на оси или сбоку?

Дис., стр.35 с.4 снизу - непонятная единица измерения $св^{-1}$.

Дис., стр.40 с.8 снизу - "континуумом" (надо дательный падеж).

Дис., рис.6 - не подписано где 1 и где 2 (в реферате рис.1 подписано).

Дис., рис.17 - кривые 5 и 6 люминесценции и поглощения перепутаны.

Дис., на рис.3 установки ОПСЛ упомянуто **кварцевое** окно, а на стр.68 и рис.18 - "граница ... 300 нм ... обусловлена ... **стеклянной** стенкой колбы".

Заключение

На основании вышеизложенного, можно заключить, что диссертация Якшембетовой Луизы Рузиловны «Сонохимическая активация и тушение люминесценции ионов Tb^{3+} и комплексов $Ru(bpy)_3^{2+}$, $Ru(bpy)_3^{3+}$ в водных растворах» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой поставлены и решены задачи, имеющие важное значение для развития областей знания сонохимии и сонолюминесценции. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ № 842 24.09.2013 г., с изменениями, утверждёнными Постановлением Правительства РФ № 426 от 20 марта 2021 г., а её автор Якшембетова Луиза Рузиловна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Казачек Михаил Викторович


«_20_»_июля_ 2021 г.

кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), старший научный сотрудник лаборатории физики геосфер (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТОИ ДВО РАН))

E-mail: mihail@poi.dvo.ru

тел.: 8 (423) 231-30-93 (лаборатории)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТОИ ДВО РАН)

690041, Россия, Приморский Край, г. Владивосток, ул. Балтийская, д. 43.

E-mail: pacific@poi.dvo.ru официальный e-mail организации

тел.: 8(423)231-14-00 официальный телефон организации

Сайт организации: <http://www.poi.dvo.ru>.

Подпись к.х.н. Казачка М.В. заверяю,
ученый секретарь ТОИ ДВО РАН



 / Н.И. Савельева
«_20_»_июля_ 2021 г.