

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, доктор химических наук, профессор

И.Н. Курочкин

«11» сентября 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук на диссертационную работу Тухбатуллина Адиса Анисовича «Трибо- и сонотриболюминесценция кристаллических твердых тел в газовых и жидких средах», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

Актуальность выбранной темы исследования. Диссертационная работа Тухбатуллина А.А. посвящена интересному и простому, на первый взгляд, явлению триболюминесценции (свечению, возникающему при механическом воздействии на твердые тела). Необходимо отметить, что работы в данной научной области являются довольно трудоемкими и энергозатратными в плане разработки установок, оборудования и методики спектрально-люминесцентных исследований. В результате триболюминесценция изучалась не столь широко в отличие от других видов люминесценции. Однако в последние годы интерес к триболюминесценции возрос в связи с возможностью ее использования в автономных сенсорах разрушения, тактильных датчиках и т.д. Поэтому цикл работ, выполненных Тухбатуллиным А.А. в данной области знания и описанных в диссертации, является весьма *актуальным* и перспективным с точки зрения дальнейшего развития этого направления науки и практических применений. Выбор объектов исследований полностью обоснован, так как полициклические ароматические углеводороды и, особенно, соединения лантанидов являются

хорошими люминофорами с характеристическими спектрами свечения. Подобные материалы позволяют детально изучить люминесцентные процессы при разных способах возбуждения свечения, с последующим выявлением основных механизмов возникновения триболоминесценции и ускорить ее практическое применение. Наряду с этим, развитие исследований по триболоминесценции суспензий солей лантанидов в различных жидкостях, возбуждаемой ультразвуковым воздействием, может также стать одним из видов люминесцентной спектроскопии.

Научная новизна полученных результатов диссертационной работы не вызывает сомнения. В работе обнаружена и детально исследована триболоминесценция большого числа органических, неорганических и металлоорганических твердотельных веществ. Показано, что в атмосфере инертных газов наблюдается рост интенсивности триболоминесценции некоторых кристаллов, кроме этого в спектрах регистрируются линии атомов инертных газов. При механическом растирании кристаллов солей лантанидов в атмосфере молекулярного кислорода и углеводородных газов в спектрах триболоминесценции зарегистрированы продукты механохимического разложения этих газов, молекулярного кислорода (атом O) и углеводородных газов (CH и C₂). Изучена сонотриболоминесценция суспензий в органических и неорганических жидкостях, в спектрах впервые зарегистрирована люминесценция растворителей (свечение молекул ароматических соединений). Путем сравнительного исследования люминесценции твердотельных веществ и суспензий при разных способах возбуждения свечения, выявлены закономерности образования и дезактивации электронно-возбужденных состояний во время триболоминесценции кристаллов и сонотриболоминесценции суспензий.

Теоретическая и практическая значимость результатов. Разработанные в диссертационной работе методика и оригинальные установки позволяют регистрировать свечения газов и газовых смесей с возможностью качественного и количественного определения ее компонентов. Установка для проведения сонолиза и сонотриболиза жидкостей и суспензий позволяет регистрировать спектры соно- и сонотриболоминесценции в водных и неводных жидкостях и суспензиях. С использованием данных установок, методики возбуждения свечения и путем сравнительных исследований люминесценции, возбуждаемой другими способами, установлен механизм возникновения триболоминесценции твердотельных материалов и суспензий в органических и неорганических

жидкостях. При этом в работе выбрана методика и способ возбуждения триболоминесценции, использующие недорогие и доступные комплектующие установок, позволяющие воспроизвести результаты в других лабораториях, оснащенных оборудованием для оптической спектроскопии.

Достоверность полученных результатов, выводов и положений обеспечивается большим количеством экспериментальных данных, использованием в работе современных физико-химических методов исследования на сертифицированном оборудовании. Выводы, сделанные в диссертационной работе, логично вытекают из полученных результатов.

Диссертационная работа написана в классическом стиле, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы (674 ссылки) и приложений. Работа изложена на 320 страницах, содержит 82 рисунка, 7 таблиц и 3 схемы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, описаны теоретическая и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту и личный вклад автора.

В обзоре литературы (глава 1) подробно представлены хронология и современное состояние выбранного направления науки, выполнен критический анализ предшествующих работ с разбором их недостатков.

В экспериментальной части (глава 2) описаны используемые в работе реактивы и материалы, методика их приготовления и очистки, установки и оборудование для исследования люминесцентных характеристик, а также физико-химические методы анализа веществ.

Основное содержание диссертации представлено в третьей главе («Обсуждение результатов»), состоящей из нескольких взаимосвязанных подразделов и полностью обосновывающей выводы диссертационной работы.

Первый подраздел посвящен исследованию триболоминесценции неорганических солей f-элементов. Автором детально обсуждается триболоминесценция солей лантанидов их спектральный состав. Здесь следует, прежде всего, отметить обнаруженный изотопный эффект при триболоминесценции путем замены кристаллизационной воды на дейтерированную воду, а также детали механизмов дезактивации свечения во время механического воздействия на соли лантанидов в присутствии различных твердотельных добавок.

Во втором подразделе рассмотрена триболоминесценция полиароматических углеводородов и металлоорганических соединений. Сообщается о регистрации триболоминесценции незамещенных полиароматических углеводородов с конденсированными и сопряженными кольцами. Ранее триболоминесценция при ударном воздействии на эти соединения не наблюдалась. Автору удалось отработать методику возбуждения свечения с использованием метода растирания кристаллов с помощью мешалки, что позволило зарегистрировать спектры триболоминесценции полиароматических углеводородов, а также металлоорганических соединений. Выявлены закономерности спектрально-люминесцентного распределения свечения кристаллов, возникающего во время механического растирания, идентифицированы излучатели спектра триболоминесценции, в основном совпадающие с фотолуминесценцией этих веществ.

В третьем подразделе представлены результаты исследования триболоминесценции твердых веществ в атмосфере газов. Отмечается, что в спектре триболоминесценции некоторых кристаллов на воздухе, наряду с люминесценцией самих кристаллов регистрируется свечение молекулярного азота. Также в работе установлено, что напуск различных газов (инертные, углеводородные, молекулярный кислород и т.д.) приводит к усилению или тушению триболоминесценции кристаллов, в спектре зарегистрированы линии инертных газов и полосы продуктов разложения углеводородных газов и молекулярного кислорода. Путем моделирования по экспериментальным спектрам полос $*C_2$ рассчитаны и оценены характеристики излучающей среды при триболоминесценции солей лантанидов в атмосфере углеводородных газов. Показано, что рабочая среда представляет собой неравновесную плазму, возбуждение свечения происходит преимущественно за счет электронного удара. Получены интересные, с точки зрения практического применения, результаты по триболоминесценции в смеси газов, которые можно использовать для аналитических целей. В спектрах триболоминесценции солей лантанидов во время напуска смеси углеводородных газов с инертными газами зарегистрировано совместное свечение молекулярного азота, атомов инертных газов, а также продуктов механохимического разложения углеводородных газов, обнаружена зависимость интенсивностей полос $*CN$ и $*C_2$ от содержания углеводородного газа в инертном газе.

В четвертом подразделе приводятся результаты исследования по сонотрибололюминесценции органических и неорганических суспензий. Свечение возникает во время сонолиза вследствие деструкции микрокристаллов суспензий в результате их столкновений в реакторе за счет кавитационных ударных волн. В спектрах зарегистрированы новые излучатели, которые обычно не наблюдаются при трибололюминесценции кристаллов, а также обнаружена люминесценция ароматических углеводов во время сонотриболиза суспензий кристаллов солей лантанидов в бензоле, толуоле и ксилоле. Развитие данного направления исследований может способствовать созданию новых технологий ультразвуковой обработки дисперсных сред с люминесцентным контролем.

Заключение и выводы, сделанные в диссертационной работе, четко сформулированы и полностью соответствуют цели и задачам работы. Основное содержание диссертации в полной мере отражено в автореферате. По материалам диссертационного исследования опубликовано 70 работ, из которых 27 статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных, 1 глава в книге и 3 патента РФ. Научные публикации, представленные в автореферате, полностью отражают содержание диссертационной работы.

К работе имеется **ряд замечаний, вопросов и пожеланий**, которые носят уточняющий характер:

1. В тексте диссертации в некоторых предложениях говорится о механическом воздействии на кристаллы, в других случаях - о воздействии на порошки. В каких состояниях были использованные вещества - кристаллические, порошок или аморфные?

2. В подразделе 3.1.3. обсуждается изотопный эффект при замене кристаллизационной H_2O на D_2O . Из текста неясно, какой тип твердотельного материала получается после дейтерирования - поликристаллы или монокристаллы? Также для лучшего сравнения влияния кристаллизационной воды можно было провести исследования трибололюминесценции безводных образцов.

3. В работе приводятся результаты по влиянию температуры на спектры и интенсивность трибололюминесценции, например, цирконоценов уранила. Однако отдельно не обсуждается, вероятно ли повышение температуры во время стандартного механического растирания твердотельных веществ?

4. В работе не обсуждается, почему в спектрах фотолюминесценции и сонотриболюминесценции суспензий не наблюдается светорассеяние, характерное для подобных сред.

5. Не до конца ясно, почему высокое давление насыщенных паров приводит к излучению молекулярного азота.

6. На стр. 219 диссертации при обсуждении сонотриболюминесценции суспензий в воде не полностью объясняется, почему отсутствует линии молекулярного азота в спектре ацетилацетона тербия.

7. В ходе ультразвукового воздействия на суспензию облучатель располагается максимально близко к кварцевому окошку, в связи с этим возникает вопрос, наблюдается ли разрушение (эрозия) кварцевого окна при ультразвуковой обработке?

8. В диссертационной работе имеются также стилистические и орфографические ошибки, в том числе, сложные и длинные предложения, трудные для понимания.

Приведенные замечания не влияют на общую положительную оценку и не снижают значимость полученных результатов диссертационной работы.

Заключение. Диссертация Тухбатуллина А.А. «Трибо- и сонотриболюминесценция кристаллических твердых тел в газовых и жидких средах» соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (п. 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования; п. 2. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях), а по новизне, качеству выполненных исследований, актуальности сформулированных и решенных задач, полученных результатов и выводов полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Тухбатуллин Адис Анисович, заслуживает

присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертация Тубатуллина А.А. и отзыв на нее рассмотрены и одобрены на заседании научного семинара лаборатории фото- и хемиллюминесцентных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук. Присутствовало на заседании 14 человек, протокол № 07 от 09.09.2024 года.

Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), заместитель директора по науке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН), заведующий лабораторией фото- и хемиллюминесцентных процессов ИБХФ РАН



Трофимов Алексей Владиславович

Даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.479.04 и их дальнейшую обработку.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119334, г. Москва, ул. Косыгина, дом 4
Тел. организации: +7 (499) 137-64-20
E-mail организации: ibcp@sky.chph.ras.ru

Подпись Трофимова А.В. заверяю,
Ученый секретарь ИБХФ РАН
к.б.н.



Скалацкая С.И.