

## ОТЗЫВ

оппонента на диссертационную работу Тухбатуллина Адиса Анисовича «Трибо- и сонотриболюминесценция кристаллических твердых тел в газовых и жидких средах», представленную на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

### *Актуальность темы исследования.*

Исследование механолюминесценции ((триболюминесценции), свечения, возникающего при разрушении кристаллов, актуально как с фундаментальной (проблема превращения механической энергии в световую), так и с практической точек зрения в связи с разработкой оптических сенсоров нового поколения для регистрации дефектов и повреждений в критических объектах. Соединения лантанидов весьма перспективны в качестве триболюминесцентной добавки при изготовлении устройств для мониторинга начала разрушения конструкций и критических объектов (самолеты, дамбы, мосты и т.д.). Массовая разработка подобных устройств сдерживается отсутствием детальных сведений о механизмах возникновения триболюминесценции различных соединений. Важную часть диссертационной работы составляет также исследование новой разновидности триболюминесценции суспензий кристаллов в жидкостях, возникающей в ходе ультразвукового воздействия на дисперсные системы объединённая под общим названием сонотриболюминесценция. Таким образом, поставленная в диссертации Тухбатуллиним А.А. цель и задачи исследования механизма возникновения триболюминесценции и сонотриболюминесценции кристаллов и суспензий является **актуальной**.

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, материал изложен на 320 страницах машинописного текста, включая 3 схемы, 82 иллюстрации и 7 таблиц, список литературы, содержащий 674 наименований, а также 3 приложений. По материалам диссертационной работы опубликовано 70 научных работ, в том числе глава в книге, 27 статей в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауке РФ и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, а также 3 патента РФ на изобретение. Основные результаты, представленные в диссертационной работе, докладывались на международных и российских научно-технических конференциях.

Во **введении** представлена актуальность работы, научная новизна и практическая значимость, определена цель исследования, сформулированы задачи, приведены основные положения, выносимые на защиту, обоснована степень достоверности результатов и выводов, представлены структура и объём работы, сведения о публикациях, апробации работы и личный вклад автора.

*В первой главе* представлен детальный обзор по триболоминесценции. В нем рассматриваются различные органические и неорганические триболоминесцентные материалы, обсуждается газовая и твердотельная составляющая спектров свечения. Также описывается триболоминесценция в атмосфере инертных и углеводородных газов. Затем представлена триболоминесценция возникающая при ультразвуковом воздействии. Проведён обзор и анализ механизмов возникновения свечения при деструкции соединений, обсуждены недостатки и перспективы развития данного направления с возможностью создания современных аналитических технологий с использованием триболоминесценции для практического применения.

*Вторая глава* посвящена экспериментальной части, описываются исходные материалы и объекты исследования, синтез и очистка некоторых веществ. Детально описаны, сконструированные автором, основные установки для возбуждения свечения твердых, жидких и дисперсных систем. Представлено оборудование для регистрации свечения и методика анализа спектральных данных, расчета квантового выхода люминесценции и построения зависимостей интенсивности свечения.

*В третьей главе* обсуждаются полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты и приводится их анализ. В 3.1 исследована триболоминесценция твердотельных материалов. Описаны спектрально люминесцентные характеристики неорганических солей трехвалентных лантанидов при разных методах возбуждения свечения. Представлены результаты исследования влияния твердотельных тушителей на спектры и интенсивность триболоминесценции и фотолюминесценции сульфатов лантанидов(III). 3.2. посвящён изучению люминесцентных свойств полициклических ароматических углеводородов и металлоорганических соединений при механическом воздействии на кристаллы. Представлены результаты исследования влияния структуры на триболоминесценцию, показано что путем усложнения структуры металлоорганических соединений/комплексов можно регулировать интенсивность свечения, а также положение максимума в спектрах триболоминесценции. Установлено, что основным механизмом возникновения триболоминесценции металлоорганических и особенно полициклических ароматических углеводородов, является электролюминесценция, возникающая в результате рекомбинации носителей заряда в электрическом поле наэлектризованного при растирании кристаллического слоя. В 3.3 представлено исследование триболоминесценции органических, металлоорганических и неорганических твердотельных материалов в атмосфере одноатомных и многоатомных газов. Установлено, что атмосфера инертных газов приводит к увеличению интенсивности свечения, большинство многоатомных газов напротив, тушат триболоминесценцию исследованных кристаллов. В спектрах триболоминесценции в

атмосфере этих газов зарегистрированы интенсивные линии атомов инертных газов и продуктов разложения углеводородных газов и молекулярного кислорода. Представлены результаты расчеты по спектрам полос Свана и оценка некоторых характеристик излучающей среды, для разных углеводородных газов. Колебательные температуры превышают вращательные, это свидетельствует о том, что рабочая среда представляет собой неравновесную плазму, в которой возбуждение  $*C_2$  происходит в результате электронного удара. В п. 3.4. обсуждены результаты по сонотриболомлюминесценции, новой разновидности триболомлюминесценции возникающей при ультразвуковом воздействии на дисперсные системы (суспензии). Данное направление является новым в этой области, результаты работы безусловно являются пионерскими: автором рассмотрена сонотриболомлюминесценция суспензий твердотельных веществ в различных органических и неорганических жидкостях. В спектрах сонотриболомлюминесценции зарегистрированы атомные и молекулярные линии, которые обычно не наблюдаются при триболомлюминесценции. Также сообщается о регистрации свечения молекул бензола, толуола и ксилола (жидкофазная компонента) в спектре сонотриболомлюминесценции суспензии в этих углеводородах, состоящая в основном из интенсивных широких полос в УФ-области. При исследовании нефтепродуктов в спектрах сонотриболомлюминесценции зарегистрированы полосы свечения ряда полиароматических углеводородов, входящих в состав этих растворителей. Развитие исследования сонотриболомлюминесценции может способствовать созданию передовых технологий ультразвуковой обработки дисперсных систем. Интенсивная люминесценция и состав эмиттеров спектра сонотриболомлюминесценции суспензий в различных жидкостях в последующем могут сыграть решающую роль для создания новой разновидности люминесцентной спектроскопии.

**В заключении** приводится точка зрения автора на основные результаты работы. Проведенное исследование по трибо- и сонотриболомлюминесценции позволило развить новое научное направление физической химии, и получить основные сведения о фундаментальных механизмах превращения механической энергии в световое излучение. Выводы соответствуют цели и задачам, поставленным в диссертационной работе, из которых следует, что цель достигнута, а задачи решены в полной мере.

**Достоверность** полученных результатов опираются на анализ значительного массива экспериментальных данных, теоретические модели хорошо описывают экспериментальные результаты, полученные данные согласуются с результатами других исследователей в данной области.

**Новизна** полученных результатов не вызывает сомнения, поскольку рассмотренные в работе кристаллы органических, неорганических и металлоорганических соединений ранее не

были известны как триболоминесцентные материалы. Впервые систематически исследована триболоминесценция солей лантанидов в атмосфере различных газов. Впервые обнаружена жидкофазная компонента спектра сонотриболоминесценции суспензий в ароматических углеводородах - свечение молекул аренов.

**Практическая и теоретическая значимость:** в диссертационной работе разработаны оригинальные установки и оборудование позволяющие проводить исследование трибо-, и сонотриболоминесценции, что позволило получить новые результаты в данном направлении. Получены патенты РФ на разработанные методики и установки, с использованием данных установок и методик выявлены основные механизмы возникновения трибо- и сонотриболоминесценции твердотельных материалов и суспензий. Следует отметить также большой объем экспериментальных данных, полученный в диссертации с применением других физико-химических методов анализа, и сравнения их с специально разработанными методами исследования триболоминесценции.

Автореферат правильно отражает основное содержание диссертационной работы.

При изучении диссертации возникли следующие *замечания*:

1. В подразделе 3.1.1. (стр.88) следовало бы уточнить, будет ли УФ свечение иона  $\text{Pr}^{3+}$  обусловлена также  $f-f$  – переходами и регистрируется ли свечение в видимой области спектра?
2. В диссертации не приведены данные рентгенофазового анализа исследуемых порошков, до и после механической обработки.
3. На рисунке 3.72 можно заметить, что относительные интенсивности максимумов при 490 нм и 545 нм для иона тербия(III) в спектрах фотолюминесценции и сонотриболоминесценции суспензий совпадают, но различаются в спектре многопузырьковой сонотриболоминесценции. Какие факторы могут быть причиной такого различия?
4. В каких случаях, с точки зрения практического применения, использование сонотриболоминесценция может быть более эффективным по сравнению с фотолюминесценцией?
5. В тексте часто при использовании ультразвука (с погружным титановым волноводом) указывается мощность, однако следовало бы уточнить про какую мощность идет речь и как ее оценивали?

Сделанные замечания **не принципиальны** и не снижают высокого уровня диссертационной работы.

Таким образом, работа Тухбатуллина Адиса Анисовича имеет законченный характер, прошла необходимую апробацию основных положений и результатов на конференциях различного уровня и опубликованы в печатных изданиях, входящих в перечень ВАК и

международных баз WoS и Scopus. Диссертационная работа полностью соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор – Тухбатуллин Адис Анисович – заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), заведующий лабораторией светотрансформирующих материалов, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Мирочник Анатолий Григорьевич

Адрес: 690022, г. Владивосток, проспект 100-лет-Владивостоку, 159  
тел.8(4232)215338, e-mail: [mirochnik@ich.dvo.ru](mailto:mirochnik@ich.dvo.ru)

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Подпись д.х.н. Мирочника А.Г. заверяю,  
Ведущий специалист по кадрам ИХ ДВО РАН.



Разбейгоршко Т.Г.

« 12 \_\_ » сентября 2024 г.

*Зам. директора  
по научной работе*



*Синяв / Синявров С.А.*