

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО 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

Диссертационная работа Тухбатуллина А.А. посвящена исследованию закономерностей и механизмов триболюминесценции ряда неорганических и органических кристаллических веществ. Работа, безусловно, является актуальной, так как в настоящее время нет ясного понимания путей генерации и дезактивации, в том числе с излучением света, электронно-возбужденных состояний частиц при механической деструкции кристаллов. Результаты работы расширяют фундаментальные знания о зависимости спектров и интенсивности свечения от структуры кристаллов, газовой атмосферы, наличия твердых примесей при механическом воздействии на кристаллы. Благодаря данной работе пополнен список веществ, обладающих интенсивной триболюминесценцией. Полученные знания о таких материалах имеют практическое значение и могут быть полезны при разработке триболюминесцентных датчиков разрушения конструкций и механизмов, аварийно-сигнальных источников света, аналитических приложениях контроля над газовой атмосферой и т.д.

Оценка структуры и содержание работы.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов. Общий объем диссертации составляет 320 страниц машинописного текста, включая 82 рисунка, 7 таблиц, 3 схемы и 3 приложения. Список литературы содержит 674 наименований.

Во введении представлена основные положения диссертации, такие, как актуальность работы, научная новизна и практическая значимость, цель и

задачи исследования. Также приведены положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность результатов и выводов, представлены сведения о публикациях, апробации работы и личный вклад автора. По материалам диссертационной работы опубликованы 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. Общее число опубликованных научных работ – 70. Представленные в диссертационной работе результаты, докладывались на международных и российских научно-технических конференциях.

В первой главе представлен добротный литературный обзор по триболюминесценции. Автором рассматриваются данные о триболюминесценции органических и неорганических материалов, комплексов лантанидов, легированных кристаллофосфоров. Обсуждается влияние на интенсивность и спектры свечения способов механического воздействия, в том числе рассмотрена триболюминесценция возникающая при ультразвуковом воздействии на суспензии кристаллов в жидкостях. Описывается триболюминесценция в атмосфере воздуха, инертных, многоатомных и углеводородных газов. Рассматривается связь структуры кристаллов с их триболюминесцентными свойствами. Проведённый обзор и анализ механизмов генерации свечения при разрушении твердотельных веществ приводят к выводу о том, что основной механизм (или механизмы) триболюминесценции остается до конца не выясненным. Обсуждены пути дальнейшего исследования данного интересного явления и возможность создания аналитических технологий с использованием триболюминесценции.

Во второй главе описываются исходные материалы и объекты исследования, использованные методики синтеза и очистки веществ. Также описаны сконструированные автором оригинальные установки для исследования свечения в твердых, жидких и дисперсных средах, возникающего при механическом воздействии. Перечислено стандартное оборудование для регистрации свечения, описаны применяемые автором

методики анализа спектральных данных, расчета квантового выхода люминесценции и построения зависимостей интенсивности свечения.

Описанные методики и оборудование вполне обеспечивают достоверность полученных экспериментальных данных и выводов на их основе.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты по теме диссертации и их обсуждение.

В п. 3.1 описаны результаты исследования триболюминесценции неорганических солей трехвалентных лантанидов и уранила. Применение автором различных методов возбуждения позволило зарегистрировать спектры триболюминесценции солей тербия, церия, диспрозия, европия, самария и уранила. Обнаружено усиление интенсивности триболюминесценции сульфатов ионов Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} при замене кристаллизационной воды на D_2O (изотопный эффект). Произведено сравнение изотопного эффекта для кристаллов этих солей при трибо-, фото- и радиолюминесценции.

Рассмотрены эффекты тушения триболюминесценции и фотолюминесценции сульфатов лантанидов(III) добавками твердотельных тушителей.

В п. 3.2. рассмотрена триболюминесценция ряда кристаллов полициклических ароматических углеводородов и металлоорганических соединений. Рассмотрено влияние структуры углеводородов на спектрально-люминесцентные свойства их триболюминесценции. Обнаружена эксимерная люминесценция в спектрах триболюминесценции пирена и коронена. На примере смеси антрацен/тетрацен показана возможность эффективного переноса энергии между различными молекулами полициклических ароматических углеводородов при триболюминесценции.

Приведены данные о спектрально-люминесцентных свойствах 26-ти комплексов металлов (Ti, Zr, Hf). Интенсивная триболюминесценция обнаружена у десяти из этих комплексов. Интересно, что азотная компонента

в спектрах триболоминесценции эти комплексов не обнаружена. Из сравнения фото- и триболоминесценции исследованных комплексов сделан справедливый вывод об идентичности возбужденных состояний, возникающих в результате переноса заряда с лиганда на металл, независимо от способа возбуждения.

Для триболоминесценции бипиридилного комплекса рутения(II), описанной в этом же параграфе, характерно наличие в спектре излучения как газовой, так и твердотельной компоненты. Рассмотрено влияние различных газов (Ar, Ne, O₂) на триболоминесценцию [Ru(bpy)₃]Cl₂, что позволило исключить механизм переизлучения комплексом поглощенного света газовой компоненты. В атмосфере кислорода газовые линии были сильно потушены, в то время как полоса иона [Ru(bpy)₃]²⁺ практически не изменяется.

На основе полученных данных автором сделан вывод о том, что триболоминесценция некоторых полициклических ароматических углеводородов и металлоорганических соединений это по сути своей электролюминесценция, возникающая в результате рекомбинации носителей заряда наэлектризованного при растирании кристаллического слоя. Триболоминесценция же комплекса рутения(II) возникает в результате бомбардировки поверхности кристаллов заряженными частицами.

В следующем п. 3.3. описано исследование ТЛ органических/неорганических соединений в атмосфере различных одноатомных, многоатомных газов и их смесей, с идентификацией основных эмиттеров, возникающих в атмосфере этих газов, и проведен анализ выявленных при этом особенностей. Установлено, что в случае благородных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe) интенсивность газовой и твердотельной компонент триболоминесценции большинства твердотельных материалов увеличивается.

Многоатомные газы тушат, по крайней мере, одну (газовую) компоненту триболоминесценцию кристаллов, причем при использовании углеводородных газов в спектрах зарегистрированы линии и полосы

люминесценции продуктов разложения этих газов в плазме (полосы Свана), образующейся при разрядах, сопровождающих деструкцию кристаллов. Благодаря наличию полос Свана автор сравнением экспериментальных и расчетных спектров оценил температуру образующейся неравновесной плазмы, предположил, что генерация возбужденных состояний в этих системах происходит при электронном ударе в образующейся неравновесной плазме.

В п. 3.4. приведены результаты и обсуждение сонотриболоминесценции – свечения возникающего при ультразвуковом облучении суспензий обладающих триболоминесценцией кристаллов в различных жидкостях. Обнаружено, что спектры сонотриболоминесценции содержат наряду газовой и твердотельной компонентой могут содержать линии и полосы молекул основы суспензии (жидкости) или продуктов её разложения в разрядной плазме. Например, зарегистрированы полосы свечения молекул бензола, толуола и ксилола при сонотриболизе суспензии кристаллов лантанидов в этих углеводородах. Исследована сонотриболоминесценция суспензии кристаллов сульфатов лантанидов в различных нефтепродуктах, и показана возможность применения данного метода для разработки спектрально-аналитических методик.

Интересным результатом является примененная автором методика выявления возбужденных ароматических молекул при ультразвуковом облучении суспензий. Показано, что значительная доля возбужденных ароматических молекул при сонотриболизе, как и при радиолизе, дезактивируется безызлучательно из-за сильного самотушения. Добавление активатора свечения терфенила многократно увеличивало интенсивность регистрируемого свечения, благодаря безызлучательной передаче энергии от возбужденных электронным ударом в плазме ароматических молекул на молекулы терфенила.

В заключении автор описывает основные результаты работы. Полученные результаты исследования по трибо- и сонотриболоминесценции

вносят заметный вклад в развитие направление физической химии, развивают современные представления о фундаментальных механизмах трансформации механической энергии в энергию электронно-возбужденных состояний с последующим излучением света.

Практическая и теоретическая значимость:

– Разработаны и получены патенты РФ на установки и оборудование позволяющие провести исследование по трибо-, и сонотриболюминесценции, что позволило получить новые результаты в данном направлении.

– Впервые зарегистрированы триболюминесценция и сонотриболюминесценция кристаллических твердых тел ряда солей лантанидов(III), металлоорганических соединений и полициклических ароматических углеводородов в газовых и жидких средах и описаны закономерности этих свечений.

– Обнаружены эффекты повышения интенсивности триболюминесценции ряда изученных кристаллов в атмосфере благородных газов и при замене молекул H_2O на молекулы D_2O в кристаллогидратах сульфатов лантанидов.

– При деструкции кристаллов соединений лантанидов в атмосфере метана, этана, этилена, ацетилен, пропана и бутана идентифицированы продукты механохимических реакций разложения данных газов – электронно-возбужденные C_2 и CH радикал. Предложен механизм разложения углеводородных газов связанный с электрическими разрядами при механовоздействии на кристаллы.

– При исследовании сонотриболюминесценции суспензий кристаллогидратов солей лантанидов в алканах и аренах обнаружено образование электронно-возбужденных продуктов в жидкой и газовой фазе: ионов Ln^{3+} , N_2 , N_2^+ , атомов благородных газов, OH , C_2 и CH , ароматических углеводородов.

Диссертация Тухбатуллина А.А. содержит описание большого объема

проделанных автором работ. Представленные выводы соответствуют поставленным целям и задачам, цели и задачи диссертационной работы полностью решены. Новизна полученных результатов в диссертации не вызывает сомнения.

Автореферат правильно отражает основное содержание диссертационной работы.

Вместе с тем при изучении диссертации возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. Количество выделенных задач, положений, выносимые на защиту, а также выводов представляется избыточным, вполне можно было без ущерба для диссертации ограничиться несколькими пунктами, объединив некоторые из них.

2. Чем обусловлен выбор столь различных тушителей фуллерены и соли натрия? Если заменить фуллерен на порошок графита тушение возможно?

3. Почему различны механизмы ТЛ комплексов металлов (Ti, Zr, Hf) и комплекса Ru(II).

4. В диссертации (п. 3.4.) обсуждается сонотриболюминесценция, как способ определения состава в смеси углеводородов по спектрам свечения молекул ароматических углеводородов. Однако в работе отсутствует информация по определению предельного значения, ошибка измерений, чувствительность, и т.д?

5. Некоторые рисунки слишком перегружены, состоят из нескольких частей и включают много кривых или спектров в составе графиков (например, рисунки 3.14, 3.41, 3.64 и т.д.) что усложняет восприятие, можно было разделить на отдельные рисунки.

Сделанные замечания носят частный характер и не снижают высокого уровня диссертационной работы.

Заключение. Диссертационная работа Тухбатуллина Адиса Анисовича «Трибо- и сонотриболюминесценция кристаллических твердых тел в газовых

и жидких средах» имеет законченный характер, по новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым ВАК РФ к докторским диссертациям, а её автор – Тухбатуллин Адис Анисович – заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

«16» сентября 2024 г.

Официальный оппонент:



Тамеев Алексей Раисович,

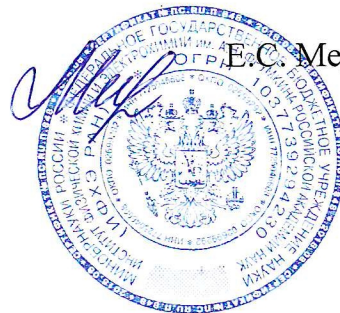
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
электронных и фотонных процессов в
полимерных наноматериалах, ФГБУН
Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Докторская диссертация защищена по специальности 02.00.04 – физическая химия.

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

Адрес: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4. Тел: 8 (495) 955-40-32, E-mail: tameev@elchem.ac.ru

Подпись А.Р. Тамеева удостоверяю.
Начальник отдела кадров ИФХЭ РАН



Е.С. Медведева