

## ОТЗЫВ

### официального оппонента

доктора физико-математических наук, профессора Иванова Анатолия Ивановича на диссертацию Тухбатуллина Адиса Анисовича на тему «**Трибо- и сонотриболюминесценция кристаллических твердых тел в газовых и жидких средах**», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

**Актуальность.** Диссертационная работа Тухбатуллина Адиса Анисовича на тему «Трибо- и сонотриболюминесценция кристаллических твердых тел в газовых и жидких средах» посвящена многостороннему исследованию закономерностей и механизмов физико-химических процессов, ведущих к возникновению трибо- и сонотриболюминесценции, спектрального распределения свечения и состава излучателей во время механического воздействия на кристаллы и суспензии солей лантанидов, металлоорганических соединений, полициклических ароматических углеводородов в атмосфере одноатомных и многоатомных газов. Данное направление исследований представляется актуальным в связи с перспективами применения методов трибо- и сонотриболюминесценция для обнаружения повреждений конструкционных объектов, обусловленной механодеструкцией их элементов. В работе исследуются механизмы преобразования механической энергии в световую и динамика механоактивируемых электронно-возбужденных состояний в гетерогенных системах, что является актуальным направлением фундаментальных исследований.

### Оценка структуры и содержания работы

Диссертационная работа состоит из трех глав, введения, заключения и выводов, и списка цитированной литературы. Во **Введении** представлены акту-

альность выбранной темы, цель, основные задачи работы, научная новизна и значимость полученных результатов.

**В первой главе** дан литературный обзор современного состояния исследований в предметной области. В нем описаны работы, посвященные триболюминесценции органических, металлоорганических и неорганических кристаллов, по исследованию газовой компоненты спектра триболюминесценции твердотельных веществ. Рассмотрены примеры новой разновидности триболюминесценции, возникающей во время ультразвукового воздействия на суспензии и перспективы ее дальнейшего развития.

**Во второй главе** описаны методы экспериментальных исследований. Представлена исчерпывающая информация об исходных реактивах, растворителях и способах их очистки. Описана экспериментальная техника, в том числе: установки для возбуждения фото-, механо-, радио-, соно- и сонотриболюминесценции, а также оборудование для регистрации световых потоков и спектров люминесценции и поглощения. Детально описаны способы обработки спектров, расчета квантового выхода люминесценции и описана методика построения зависимостей интенсивности свечения.

**В третьей главе** представлены основные результаты проведенных исследований. Глава включает четыре раздела.

**3.1 Люминесценция неорганических солей f – элементов при механическом воздействии.** В данном разделе описаны результаты исследования трибо- и сонотриболюминесценция кристаллических твердых тел солей лантанидов (III), металлоорганических соединений и ряда полициклических ароматических углеводородов в газовых и жидких средах. Анализ спектров трибо- и сонотриболюминесценции позволил выделить в их твердотельную, газовую и жидкофазную компоненты. Это привело к установлению механизмов возникновения трибо- и сонотриболюминесценции в изученных веществах. Обнаружен изотопный эффект при триболюминесценции в случае замены молекул  $H_2O$  на молекулы  $D_2O$  в кристаллогидратах сульфатов лантана.

нидов, приводящий к значительному росту интенсивности люминесценции. В спектрах триболюминесценции изученных кристаллогидратов в атмосфере аргона в УФ области зарегистрированы полосы ОН и ОD радикала – продуктов механохимической реакции разложения кристаллизационной воды.

Интересные результаты были получены при изучении тушения газовой и твердотельной компоненты триболюминесценции солей лантанидов газообразными и кристаллическими добавками, даны интерпретация и механизмы тушения. Обнаружена механохимическая реакция разложения молекулярного кислорода с генерацией светоизлучающего продукта атомарного кислорода. Исследовано влияние твердотельных добавок на спектры и интенсивности фотолюминесценции/триболюминесценции сульфатов лантанидов. Показано, что добавление фуллеренов  $C_{60}/C_{70}$  в смеси с кристаллами сульфата тербия приводит к сильному тушению флуоресценции возбужденного иона  $Tb^{3+}$ .

**3.2 Триболюминесценция полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и металлоорганических соединений.** В разделе представлены результаты исследований триболюминесценции соединений (нафталин, трансстильбен, п-терфенил антрацен, фенантрен, тетрацен, трифенилен, пирен и коронен, цирконоцены, комплекс рутения) и их смесей с идентификацией основных эмиттеров. Были зарегистрированы спектры поглощения, возбуждения флуоресценции и фотолюминесценции растворов и твердотельных образцов, определены времена жизни возбужденных состояний эмиттеров. Установлены закономерности спектрально-люминесцентного распределения свечения, возникающего во время механического растирания образцов.

На основе сравнения спектров и интенсивностей сонотриболюминесценции суспензий в ароматических растворителях в присутствии сцинтилляционной добавки (п-терфенил) со спектрами и интенсивностями свечений, регистрируемых при других способах возбуждения (х-лучи,  $\alpha$ -частицы) выявлен механизм возбуждения молекул ароматических углеводородов при сонотрибо-

люминесценции – бомбардировка жидкости заряженными частицами (низкоэнергетическими электронами порядка нескольких десятков эВ), генерируемыми в процессе механовоздействия.

**3.3 Триболоминесценция органических/неорганических соединений в атмосфере различных газов.** В этом разделе изучено влияние различных добавок и примесей на спектральные параметры триболоминесценции при фото- и механовозбуждении неорганических солей лантанидов. Обнаружено усиление интенсивности триболоминесценции исследованных твердотельных материалов благородными газами. Прояснен механизм их влияния благодаря регистрации в спектрах линий возбужденных атомов \*He, \*Ne, \*Ar, \*Kr и \*Xe, а также продукта механохимической реакции ионизации \*Xe+. Исследована дюминесценция продуктов реакций механохимического разложения метана, этана, этилена, ацетилен, пропана и бутана при механовоздействии на кристаллы солей лантанидов в атмосфере углеводородных газов. Представлены результаты расчетов температуры трибоплазмы солей лантанидов в атмосфере углеводородных газов.

**3.4 Сонотриболоминесценция органических и неорганических суспензий.**

В данном разделе представлены результаты систематических исследований триболоминесценции, возникающей при ультразвуковом воздействии на органические и неорганические суспензии твердых веществ в ряде жидкостей. Данные процессы представляют несомненный интерес для разработки новых химико-технологических процессов. Спектроскопия соно- и механовоздействия на суспензии в углеводородах открывает возможность контролировать образования продуктов крекинга в реальном времени. Исследования позволили идентифицировать продукты механохимических реакций разложения углеводородных газов – электронно-возбужденные C<sub>2</sub> и CN радикалы, возникающие во время деструкции кристаллов соединений лантанидов в атмосфере метана, этана, этилена, ацетилен, пропана и бутана. Предложен механизм

разложения углеводородных газов с возбуждением продуктов разложения  $C_2$  и  $CH$  радикала, возникающих при электрических разрядах в газовой атмосфере вследствие электризации поверхностей в кристаллах солей лантанидов во время механовоздействия.

В работе представлены шесть защищаемых научных положений. Все положения обоснованы, экспериментально доказаны и теоретически осмыслены.

Безусловной заслугой автора является стремление к выработке неких рекомендаций по дальнейшему использованию полученных результатов. Это можно отнести и к выводам о разработке реактора для ультразвуковой обработки растворов и суспензий в жидкостях с люминесцентным контролем и макета триболюминесцентного газоанализатора с определением индивидуальных газов в газовой смеси.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

### **Достоверность результатов**

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается несколькими факторами. Первый – это использование нескольких современных высокочувствительных методов спектрофотометрии и спектрофлуориметрии, ЯМР спектроскопии, масс-спектропии, рентгеновского структурного анализа. Второй – корреляция спектров триболюминесценции кристаллов и сонотриболюминесценции суспензий в атмосфере благородных и углеводородных газов со спектрами, полученными в газовом разряде. Третий – непротиворечивость полученных результатов, как внутренняя, так и известным из мировой научной литературы данным. Четвертый – уровень публикаций и апробация результатов диссертации. По результатам диссертации опубликовано 70 научных работ, из них 1 глава в книге, 27 статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science/Scopus (16 статей относится к первому и второму квартилям

WoS/Scopus), тезисы 35 докладов международных и российских конференций и 3 патента РФ.

### **Новизна**

В работе представлены новые важные результаты. Отметим лишь некоторые из них. Впервые обнаружена высокоинтенсивная триболюминесценция ряда неорганических кристаллов. Получены новые сведения о процессах возбуждения триболюминесценции в атмосфере одноатомных и многоатомных газов. Обнаружена люминесценция атомов Ar, He, Ne, Kr, Xe при триболюминесценции солей лантанидов в атмосфере благородных газов, и эффект усиления триболюминесценции добавками этих газов. Обнаружены реакции тушения газовой и твердотельной компоненты триболюминесценции органических и неорганических соединений газообразными и кристаллическими добавками. Выявлен изотопный эффект в фото-, радио-, триболюминесценции при замене  $H_2O/D_2O$  в кристаллогидратах сульфатов лантанидов. Установлено, что действие ультразвука на суспензии усиливает триболюминесценцию органических кристаллов. Выявлены закономерности образования и дезактивации электронно-возбужденных состояний при механической и ультразвуковой активации люминесценции.

В целом в работе представлен огромный объем новых экспериментальных данных. Заслуга соискателя состоит в систематизации, интерпретации и осмыслении этого материала. Сформулированы пути использования полученных фундаментальных результатов для ряда перспективных приложений. Это свидетельствует о том, что Тухбатуллин А. А. способен выполнять крупные научные проекты на высоком научном уровне.

### **Недостатки и замечания**

Представленная к защите диссертационная работа оставляет место для критических замечаний, поскольку совершенство недостижимо.

1. Утверждение «Ранее отмечали, что, эксимерная люминесценция в растворах возникает при концентрациях  $10^{-4}$  моль/л и больше, когда взаимодействие молекул друг с другом становится ощутимым», на стр. 17 автореферата и 123 стр. диссертации является неточным. При таких концентрациях взаимодействие молекул друг с другом не зависит от концентрации. Вероятно, следовало сказать, что при таких концентрациях раствора становится заметной концентрация димеров.
2. На стр. 197 диссертации формулировка: «Эти факты объясняются тем, что в вакууме длина свободного пробега заряженных частиц (электронов), образующихся при механодеструкции, достаточна для их ускорения в электрических полях...» звучит противоречиво, поскольку в вакууме длина свободного пробега бесконечна.
3. Измеренное время жизни фотолюминесцирующего возбужденного состояния  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  при 297 К равно 0.13 мс (Рис. 3.23 диссертации). Это очень большое время жизни. Хотелось бы видеть пояснение, почему отсутствует однозначное утверждение, что это фосфоросценция. Обнаружено увеличение времени жизни на порядок при понижении температуры до 77 К. Как при этом изменяется интенсивность свечения?
4. Вопрос касается схемы уровней энергии и возможных путей дезактивации электронно-возбужденных ионов  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и молекулы  $\text{N}_2$  в присутствии тушителя –  $\text{SO}_2$ , представленной на Рис. 3.38. Из теории безызлучательных переходов (БП) и практики ее применения известно, что константа скорости БП экспоненциально убывает с ростом энергетической щели. БП в  $\text{SO}_2$  между состояниями  $^3\text{A}_1$  и  $^1\text{A}_1$  требует размена почти 8 эВ электронной энергии в колебательную. Очень трудно представить, что этот процесс может давать наблюдаемый вклад в кинетику электронных переходов.
5. В работе определены колебательная и вращательная температуры флуорофоров трибоплазмы. Расчет основан на минимизации достаточно сложного функционала. Известно, что функционалы могут иметь мно-

жество локальных минимумов, а задача состоит в нахождении глобального минимума. Как решалась эта проблема?

6. В первой реакции на Схеме 3.2 (стр. 207 диссертации) не сохраняется заряд. Куда он уходит в данном процессе?

Диссертация и автореферат написаны очень грамотно, хорошим ясным языком. Мне удалось заметить лишь несколько опечаток в тексте объемом 320 страниц. Самая досадная опечатка, конечно, в названии диссертации.

Однако указанные недостатки носят технический характер и не умаляют достоинств представленной диссертации.

### **Соответствие паспорту специальности.**

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.1.4 Физическая химия по направлениям исследований п. 1– «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 4 - «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. 5 – «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».

### **Заключение**

Диссертационная работа «Трибо- и сонотриболюминесценция кристаллических твердых тел в газовых и жидких средах» выполнена на высоком научном уровне, является самостоятельным, законченным и научно-значимым исследованием, в котором разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. Ра-



бота соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а её автор – Тухбатуллин Адис Анисович – заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, профессор

Профессор кафедры теоретической физики и волновых процессов,

Федеральное государственное автономное

образовательное учреждение высшего образования

«Волгоградский государственный университет»

Иванов Анатолий Иванович



Докторская диссертация защищена

по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Даю согласие на обработку персональных данных.

Адрес места основной работы: 400062, г. Волгоград, Проспект университетский, 100

Рабочий телефон: +7 917 649 17 22

Адрес эл. почты: [Anatoly.Ivanov@volsu.ru](mailto:Anatoly.Ivanov@volsu.ru)