

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, доктор биологических наук


В.Б. Мартыненко
«27»  20 23 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Диссертация «Трибо- и сонотриболюминесценция кристаллических твердых тел в газовых и жидких средах» выполнена в лаборатории химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН).

В период подготовки диссертации Тухбатуллин Адис Анисович работал в должности младшего и научного сотрудника лаборатории химии высоких энергий и катализа Учреждения Российской академии наук Института нефтехимии и катализа РАН (с 2011 г.). С 01.02.2022 г. по настоящее время работает в должности старшего научного сотрудника лаборатории химии высоких энергий и катализа ИНК УФИЦ РАН.

В 2008 году Тухбатуллин Адис Анисович окончил государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» по специальности «Физика» с присуждением квалификации «Учитель физики». В период с 2008 г. по 2011 г. обучался в очной аспирантуре при Учреждении Российской академии наук Института нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН) по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия. В 2012 г. под руководством д-ра хим. наук, профессора Шарипова Глюса Лябибовича защитил диссертацию на соискание ученой

степени кандидата физико-математических наук на тему: «Механизм триболюминесценции неорганических солей лантанидов» по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия (физико-математические науки) в диссертационном совете Д 212.013.10 при Башкирском государственном университете. Решением Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации от 20.07.2012 г. № 443/нк-4 Тухбатуллину Адису Анисовичу присуждена степень кандидата физико-математических наук (диплом ДКН № 162834).

Научный консультант – Шарипов Глюс Лябибович, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

По итогам обсуждения работы принято следующее заключение:

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертация Тухбатуллина А.А. «Трибо- и сонотриболюминесценция кристаллических твердых тел в газовых и жидких средах» является полностью самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, и отвечает критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к докторским диссертациям. В диссертации отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора и (или) источник заимствования, результаты научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Актуальность работы

В настоящее время, с развитием высокотехнологичных и сложных сооружений возникает необходимость мониторинга за разрушением таких объектов. Одним из перспективных методов контроля разрушения является триболюминесценция (ТЛ, свечение во время деструкции твердотельных веществ) из-за возможности монтирования ТЛ композиций непосредственно в подобные конструкции. В дальнейшем в ходе эксплуатации таких объектов, производится постоянный неразрушающий контроль путем регистрации свечения с участков, подвергаемых разрушению. В спектрах ТЛ многих твердотельных материалов на воздухе регистрируются по отдельности или совместно свечение молекулярного азота в УФ области и люминесценция

самого кристаллофосфора, совпадающая со спектром его фотолюминесценции. Одними из перспективных веществ для разработки сенсоров разрушений являются соединения лантанидов с интенсивной люминесценцией и с характерным спектром свечения для каждого иона лантанида. К тому же, например, неорганические соли лантанидов имеют многоэмиттерную природу, которые можно использовать для выявления деталей механизма возникновения ТЛ.

Недавно была обнаружена новая разновидность триболлюминесценции, вызванная ультразвуковым воздействием, или сонотриболлюминесценция (СТЛ) суспензий кристаллов. В ходе сонолиза в жидкости генерируются ударные волны, под их действием твердотельные частицы разгоняются до больших скоростей с последующими их столкновениями. Это приводит к деструкции мелких частиц с сопутствующей электризацией и разрядами между разноименно заряженными стенками трещин и люминесценцией. Высокая интенсивность свечения различных эмиттеров в спектрах СТЛ открывает перспективы аналитического применения этой разновидности люминесценции. Однако данное направление исследований остается малоизученным. Выявление механизма преобразования механической энергии в световую во время механодеструкции является актуальной задачей, и позволит продвинуться в понимании физико-химических процессов в ходе механического воздействия в многофазной среде. Полученные научные результаты позволят получить сведения о фундаментальных механизмах превращения механической энергии в световую и на их основе разработать новые методы физико-химического анализа и способы получения новых материалов.

Личный вклад автора

Лично автором проведен анализ литературных данных, посвященных механо- и триболлюминесценции органических, металлоорганических и неорганических кристаллов. Приведен подробный обзор основных работ по исследованию газовой компоненты спектра ТЛ твердотельных веществ, в том числе в атмосфере различных газов. Автором совместно с научным консультантом определена тема диссертационной работы, цели и задачи исследования. Лично автором или при его непосредственном участии выполнен ряд экспериментальных работ с описанием, обсуждением и публикацией полученных результатов. Автором развито научное направление в области трибо- и сонотриболлюминесценции кристаллов и их суспензий, установлены закономерности и механизмы данных видов люминесценции, показано, что её спектральный состав обусловлен твердотельной, газовой и жидкофазной компонентами.

Достоверность полученных результатов

Все представленные в диссертации научные положения, выводы и обобщения являются достоверными и обоснованными. Они основаны на глубоком анализе литературы, обеспечиваются большим количеством экспериментальных данных, полученных с помощью современных высокочувствительных спектрофотометров и спектрофлуориметров, других приборов-анализаторов спектров, с использованием сертифицированных реактивов и материалов, публикацией результатов работы в высокорейтинговых рецензируемых изданиях. Выявление механизмов активации и тушения газовой и твердотельной компоненты спектров ТЛ и СТЛ проводилось с использованием результатов исследований люминесценции кристаллов и суспензий при других способах ее возбуждения (термо-, фото-, радиолюминесценции). Разработаны реактор для осуществления ультразвуковой обработки растворов и суспензий в жидкостях со спектрально-люминесцентным контролем, методика определения индивидуальных газов в газовой смеси на основе регистрации спектра свечения, получено три патента РФ.

Научная новизна полученных результатов

Обнаружена триболлюминесценция кристаллов ряда органических, неорганических и металлоорганических соединений. Выявлен рост интенсивности триболлюминесценции солей лантанидов в атмосфере благородных газов, в спектре зарегистрированы линии атомов этих газов. В атмосфере аргона, молекулярного кислорода и углеводородных газов зарегистрированы новые светоизлучающие продукты механохимического разложения кристаллогидратов (радикалы OH и OD), кислорода (атом O) и углеводородных газов (CH и C₂). Установлен изотопный эффект интенсивности для триболлюминесценции кристаллов сульфатов лантанидов при дейтерозамещении в молекулах кристаллизационной воды.

Проведено систематическое исследование сонотриболлюминесценции суспензий в различных органических и неорганических жидкостях. Впервые обнаружена жидкофазная компонента спектра сонотриболлюминесценции суспензий в ароматических углеводородах (свечение молекул бензола, толуола и п-ксилола). Выявлены закономерности образования и дезактивации электронно-возбужденных состояний во время механовоздействия на многофазные системы путем сравнительного изучения свечения кристаллических веществ и суспензий при разных способах возбуждения свечения. Полученные результаты в ходе выполнения диссертации, могут быть использованы для разработки новых технологий

проведения и контроля над сонохимическими и механохимическими процессами в многофазных средах.

Практическая и теоретическая значимость результатов

Определяется тем, что в работе разработаны оригинальные установки и методы возбуждения и регистрации триболюминесценции в атмосфере различных газов и газовых смесей с возможностью качественного и количественного определения ее состава. Разработана установка для проведения сонолиза и сонотриболиза жидкостей и суспензий. С помощью данной установки зарегистрированы спектры соно- и сонотриболюминесценции в водных и неводных жидкостях и суспензий. Разработанные методики и установки защищены патентами РФ. С использованием данных установок, методики возбуждения свечения и путем сравнительных исследований люминесценции, возбуждаемой другими способами (термо-, радио-, фотовозбуждение), установлен детальный механизм возникновения триболюминесценции органических неорганических и металлоорганических соединений и суспензий с формированием газовой, твердотельной и жидкофазных компонент его спектра. Также определены температуры излучающей среды при триболюминесценции солей лантанидов в атмосфере углеводородных газов на основе компьютерного моделирования по экспериментальным спектрам полос C_2 и установлено, что данная среда представляет собой неравновесную плазму, в которой возбуждение происходит результате электронного удара.

Ценность научных работ

Ценность научных работ заключается в развитии нового научного направления физической химии, динамики механоактивируемых электронно-возбужденных состояний в гетерогенных системах, что позволило получить новые сведения о фундаментальных механизмах превращения механической энергии в свет. Исследована триболюминесценция неорганических кристаллов солей лантанидов(III), металлоорганических и полиароматических соединений. Для описания ТЛ этих соединений, по наличию свечения молекулярного азота (или других газов) и самих кристаллов в спектре, введены понятия – газовая и твердотельная компонента ТЛ. Детально описаны новые явления сонотриболиз и сонотриболюминесценция суспензий в различных жидкостях, впервые зарегистрирована жидкофазная компонента в спектре сонотриболюминесценции суспензий в аренах (свечение молекул ароматических углеводородов). Богатый спектральный состав обнаруженной люминесценции, открывают возможности для дальнейшего исследования

механохимических процессов в многофазной системе и позволяет разработать на их основе новые спектрально-люминесцентные методики и технологии проведения, контроля над протеканием механохимических реакций.

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах

По материалам диссертационной работы 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 Q1–Q2 WoS/Scopus), тезисы 35 докладов международных и российских конференций и 3 патента РФ.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

– в главах книг:

1. Sharipov, G.L. Triboluminescence of inorganic lanthanide salts / Sharipov G.L., Tuxhatullin A.A. In D.O. Olawale, O. O. I. Okoli, R. S. Fontenot, W. A. Hollerman (eds.), Triboluminescences: theory, synthesis, and application, pp. 273-303. Springer, Switzerland, 2016.

– в научных изданиях, входящих в Международные базы данных (Scopus, WoS):

2. Шарипов, Г.Л. Сонаотриболюминесценция суспензий кристаллов соединений трехвалентного тербия / Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов, А.А. Тухбатуллин – DOI 10.1134/S1063785009050204 // Письма в Журнал технической физики. – 2009. – Т. 35. – №. 10. – С. 25-33.

3. Шарипов, Г.Л. Триболюминесценция кристаллов и суспензий неорганических солей лантанидов / Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин, А.М. Абдрахманов – DOI 10.1134/S2070205111010175 // Физикохимия поверхности и Защита материалов. – 2011 – Т. 47. – № 1. – С. 16-22.

4. Sharipov, G.L. Detection of OH radical and O atom during triboluminescence of hydrated cerium/terbium sulfates / G.L. Sharipov, A.A. Tuxhatullin, A.M. Abdrakhmanov – DOI 10.1016/j.jlumin.2011.08.010 // Journal of Luminescence. – 2012. – V. 132. – P. 175-177.

5. Шарипов, Г.Л. Тушение трибо- и фотолюминесценции в смеси кристаллов $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ и $NaNO_2$ / Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин, А.М. Абдрахманов, М.Р. Муфтахутдинов – DOI 10.1134/S1063784213100228 // Журнал технической физики. – 2013. Т. 83. – Вып. 10 – С. 128-131.

6. Тухбатуллин, А.А. Механолюминесценция сульфатов тербия и церия в атмосфере благородных газов / А.А. Тухбатуллин, Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов, М.Р. Муфтахутдинов – DOI 10.1134/S0030400X14050270 // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116. – № 5. – С. 747-750.

7. Sharipov, G.L. Luminescence of OD radical as an evidence for destruction of the deuterated terbium sulfate crystal hydrate / G.L. Sharipov, A.A. Tukhbatullin, A.M. Abdrakhmanov, M.R. Muftakhutdinov – DOI 10.1016/j.jlumin.2013.11.086 // Journal of Luminescence. – 2014. – V. 148. – P. 79-81.
8. Шарипов, Г.Л. Триболюминесценция η 5-комплексов циркония / Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин, П.В. Ковязин, Л.В. Парфенова, П.В. Ивченко, И.Э. Нифантьев – DOI 10.1007/s11172-015-1224-8 // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 12. – С. 2776-2779.
9. Tukhbatullin, A.A. Sharipov G.L. Thermoluminescence of uranyl salts under mechano-destructio / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov – DOI 10.1016/j.phpro.2015.10.003 // Physics Procedia. – 2015. – V. 76. – P. 11-15.
10. Tukhbatullin, A.A. The effect of fullerenes C₆₀ and C₇₀ on the photo- and triboluminescence of terbium sulphate crystallohydrate in the solid phase / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov, A.R. Bagautdinova – DOI 10.1039/C5RA28067B // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – P. 26531-26534.
11. Tukhbatullin, A.A. New triboluminescence emitters of inorganic lanthanide salts in CH₄ and C₂H₂ atmosphere / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov, A.R. Bagautdinova – DOI 10.1016/j.jlumin.2016.01.017 // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 173. – P. 127-129
12. Sharipov, G.L. The H₂O/D₂O isotope effect in crystalline lanthanide sulfates at photo-, radio-, and triboluminescence / G.L. Sharipov, A.A. Tukhbatullin, E.S. Mescheryakova – DOI 10.1016/j.optmat.2015.12.010 // Optical Materials. – 2016. – V. 52. – P. 44-48.
13. Sharipov, G.L. Quenching of the electronically excited N₂ molecules and Tb³⁺/Eu³⁺ ions by polyatomic sulfur-containing gases upon triboluminescence of inorganic lanthanide salts / G.L. Sharipov, A.A. Tukhbatullin, A.R. Bagautdinova – DOI 10.1002/bio.3258 // Luminescence. – 2017. – V. 32. – P. 824-828.
14. Tukhbatullin, A.A. Luminescence of reaction products of mechanochemical decomposition for some gaseous hydrocarbons C_xH_y during tribodestruction of cerium and terbium salts / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov, D.N. Gerasimov – DOI 10.1016/j.jlumin.2018.01.038 // Journal of Luminescence. – 2018. – V. 197. – P. 335-338.
15. Tukhbatullin, A.A. Mechanoluminescence of Ce/Tb inorganic salts in methane-acetylene mixtures with inert gases / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov, A.A. Galina – DOI 10.1002/bio.3533 // Luminescence. – 2018. – V. 33. – P. 1180-1184.
16. Sharipov, G. L. Triboluminescence of tris (2, 2'-bipyridyl) ruthenium (II) dichloride hexahydrate / G.L. Sharipov, A.A. Tukhbatullin – DOI

10.1016/j.jlumin.2019.116691 // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 215. – 116691.

17. Tukhbatullin, A.A. Scintillation activation of luminescence of terbium sulfate suspensions in aromatic hydrocarbons under sonication / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov, N. F. Burangulova – DOI 10.1016/j.molliq.2019.110973 // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V. 289. – 110973.

18. Tukhbatullin, A.A. Luminescence of aromatic hydrocarbon molecules in the sonication of terbium sulfate suspensions / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov, N. F. Burangulova, A. G. Mustafin – DOI 10.1016/j.ultsonch.2018.09.026 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2019. – V.50. – P. 251-254.

19. Tukhbatullin, A.A. Triboluminescence of trans-stilbene, p-terphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbons / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov – DOI 10.1016/j.optmat.2020.110402 // Optical Materials. – 2020. – V. 109. – 110402.

20. Tukhbatullin, A.A. Photoluminescence and mechanoluminescence of solid-state zirconocene dichlorides / A.A. Tukhbatullin, P.V. Kovyazin, G.L. Sharipov, L.V. Parfenova, P.V. Ivchenko, I.E. Nifant'ev – DOI 10.1002/bio.4020 // Luminescence. – 2021. V. 36. – P. 943-950.

21. Tukhbatullin, A. A. Luminescence of aromatic compounds during ultrasonic treatment of $Tb_2(SO_4)_3$ suspension in commercial gasoline / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov – DOI 10.1177/00037028221098442 // Applied Spectroscopy. – 2022. – V. 76 – P. 1216-1221.

22. Tukhbatullin, A. A. Sonotriboluminescence of aqueous suspensions of ZnS and $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ crystals / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov – DOI 10.1016/j.jlumin.2022.119389 // Journal of Luminescence.– 2022. – V. 252. – 119389.

23. Tukhbatullin, A.A. Mechanoluminescence of samarium (III) sulfate crystals activated by ultrasound / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov – DOI 10.1016/j.optmat.2023.114253 // Optical Materials. – 2023. – V. 143. – 114253.

– в изданиях в соответствии с требованиями ВАК Минобрнауки РФ:

24. Шарипов, Г.Л. Влияние газов и добавок на триболюминесценцию сульфата тербия / Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин, А.М. Абдрахманов, М.Р. Муфтахутдинов // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т. 16. – № 3. – С. 658-661.

25. Шарипов, Г.Л. Триболюминесцентные сенсоры ударов и разломов / Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2017. – №. 4. – С. 17-20.

26. Тухбатуллин, А.А. Механолюминесценция сульфата церия в атмосфере смеси O_2 с благородными газами / А.А. Тухбатуллин, Г.Л. Шарипов, А.А. Галина, А.Г. Мустафин // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т. 23. – № 4. – С. 1063-1067.

27. Тухбатуллин, А.А. Триболюминесценция трифенилена / Тухбатуллин А.А., Шарипов Г.Л. – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.8 // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26. – № 3. – С. 591-596.

– в других изданиях:

28. Тухбатуллин, А.А. Триболюминесценция сульфатов лантанидов / А.А. Тухбатуллин, Г.Л. Шарипов, М.Р. Муфтахутдинов // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2013. – № 4. – С. 16-22.

29. Тухбатуллин, А.А. Люминесценция во время сонолиза газонасыщенных суспензий сульфатов лантанидов в п-ксилоле при 22 и 44 кГц / А.А. Тухбатуллин, А.М. Абдрахманов, Г.Л. Шарипов – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2019.4.17 // Вестник Башкирского университета. – 2019. – Т. 24. – №. 4. – С. 865-871.

30. Tukhbatullin, A. Triboluminescence of $Tb_2(SO_4)_3$ and $Ce_2(SO_4)_3$ in a three-component mixture of monatomic gases / A. Tukhbatullin, G. Sharipov, A. Abdrakhmanov – DOI 10.24412/3162-2364-2021-82-2-61-63 // Sciences of Europe. – 2021. – № 82. – V. 2. – P. 61-63.

– в патентах РФ:

31. Патент РФ №2460061, МПК G01N 21/70. Способ определения состава газовой смеси / Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин, А.М. Абдрахманов, У.М. Джемилев; заявитель и патентообладатель ИНК РАН №2011121796/04; заявлен. 30.05.2011; опубл. 27.08.2012, Бюл. № 24.

32. Патент РФ № 2639580, МПК G01N 21/62. Способ определения углеводородных газов в газовых смесях / Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин, А.Р. Багаутдинова, У.М. Джемилев; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИНК РАН №2016130530; заявлен. 25.07.2016; опубл. 21.12.2017, Бюл. № 36.

33. Патент РФ №2759428, МПК B01J19/10. Лабораторный реактор для ультразвуковой обработки с регистрацией люминесценции в растворах и суспензиях / Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин, А.М. Абдрахманов, Б.М. Гареев; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИНК РАН № 2020113854; заявлен. 03.04.2020; опубл. 12.11.2021, Бюл. № 32.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа Тухбатуллина А.А. соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия (Физико-математические науки), а именно пунктам 1 – «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров

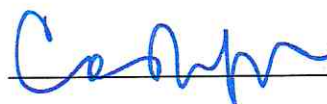
строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик»; 4 - «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования»; 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»

Диссертация «Трибо- и сонотриболюминесценция кристаллических твердых тел в газовых и жидких средах» Тухбатуллина А.А. рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

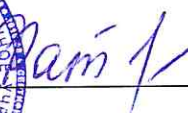
Присутствовало на заседании 58 человек. Результаты голосования: «за» – 58, «против» – нет, «воздержались» - нет, протокол № 11 от 27.12.2023 года.

Председатель заседания
директор Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, главный научный сотрудник лаборатории математической химии ИНК УФИЦ РАН,
д.х.н.

 Сабилов Д. Ш.

Подпись д.х.н. Сабирова Д.Ш. заверено
Главный ученый секретарь УФИЦ РАН,
к.э.н.



 Фаттахова Р. Х.