

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд за присъждане на образователната и научна степен
“доктор” по професионалното направление 4.2 “Химически науки” (неорганична
химия)

на

асистент Деляна Маринова Манасиева
докторант н\а самостоятелна подготовка
към ИОНХ-БАН

Тема: “Вибрационно поведение на матрично-изолирани тетраедрични йони и
HDO молекули в неорганични соли - сулфати, селенати, хромати и формиати”

Научни ръководители: проф. дхн Донка Стоилова и доц. д-р Митко Георгиев

Рецензент проф. дхн Михаил Арнаудов, Химически факултет при СУ “Св.
Климент Охридски”

Оформеното на 113 машинописни страници изложение към дисертацията съдържа описващо принципите на матрично-изолационната ИЧ-спектроскопия въведение, експериментална част, обсъждане на резултатите и състоящо се от общи изводи и приноси заключение. Литературната справка обхваща 138 литературни източника, броят на фигурите е 58, на таблиците - 28.

Дисертационният труд на г-жа Деляна Манасиева е едно изключение на фона на многобройните, продиктувани предимно от практически съображения изследвания по обекти. Налице е чисто методична разработка, която развива възможностите на твърдотелния ИЧ-спектрален анализ и по конкретно на матрично-изолационната ИЧ-спектроскопия./

Матрично-изолационната ИЧ-спектроскопия се основава на включването на малки, 5-10 %-ни количества от външни молекули или йони в структурата на определено съединение. В получените предимно чрез изоморфно заместване твърди разтвори е налице матричен ефект на молекулите (йоните) домакин, който нивелира зависещите от концентрацията вторични взаимодействия (например Давидов”ско разцепване) между гост-йоните. Броят и формата на ивиците в техния ИЧ-спектър се определят от позиционната им симетрия и от локалния електростатичен потенциал на матрицата в съответната кристалографска позиция.

За конкретния, използван в дисертацията случай на обмен между тетраедрични аниони, позиционната симетрия на йоните-гост съвпада с тази на йоните-домакин, което определя и еднакъв брой на активните в техните ИЧ-спектри честоти. Същото се отнася и

до броя на абсорбционните максимуми, получени при разцепване на ивиците, вследствие на снемане на израждането на съответните валентни и деформационни трептения. Показано е, че разликата $\Delta\nu$ между най-високочестотния и най-нискочестотния компонент на тези ивици в ИЧ-спектъра на йона-гост може да се разглежда като критерий за степента на деформация на матрично-изолираните йони под въздействието на локалния потенциал на матрицата.

Техниката на изотопното разреждане предоставя друга възможност за реализиране на матрично-изолационен ефект. По следните съображения тя е ефективна при обмен на водорода с деутерий:

(i) при наличието на връзки с подвижен водороден атом, деутерирането се постига включително и чрез елементарно обработване на пробата с тежка вода;

(ii) двойно по-голямата маса на деутерия предизвиква рязко изместване на O-D-ивиците към ниските честоти, за конкретния случай на O-D-валентните трептения те попадат в интервала $2600-2200\text{ cm}^{-1}$, където почти не се наблюдава абсорбция за други връзки или групи.

Деутерообменът е много плодотворна техника за изследване на водородни връзки и по-общо за начина на включване на вода при кристалохидрати. Слаб обмен (до 10% деутериране) предоставя възможност за анализ на характеристичните O-D-ивици от матрично-изолирани HOD-единици, а при почти пълно (над 90% заместване), матрично-изолирани са остатъчните H_2O -молекули. Броят, положението и разцепването на съответните ивици зависи от вида и здравината на образуваните водородни връзки, както и от протоно-донорните и акцепторните взаимодействия на водните молекули с други йони в структурата на изследваната сол.

В дисертационния труд описаните закономерности са приложени за охарактеризиране на енергетичната деформация на матрично-изолирани тетраедрични аниони сулфати, селенати и хромати, имплантирани също в сулфати, селенати и хромати на Ca, Sr, Ba и Pb. Установени са общи, а за матрично-изолираните SO_4^{2-} йони специфични закономерности, които са конкретизирани и при изследването на включени SO_4^{2-} единици в структурата на соли с крьонкитов тип безкрайни тетраедрично-октаедрични вериги $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)2.2\text{H}_2\text{O}$ (Me = Mg, Co, ZnNi, Cd). Показано е също така, че енергетичната деформация на CrO_4^{2-} йоните зависи от здравината на връзката $\text{Me}^{2+}-\text{OCrO}_3$, а чрез изотопно

разреждане е направена оценка на факторите, които определят наличието на средни по здравина водородни връзки. Чрез прахова рентгенова дифракция и рентгеноструктурен анализ на монокристални образци е идентифицирана кристалната структура на четири от двойните соли с кръонкитов тип вериги $K_2Me(CrO_4) \cdot 2H_2O$, като за $K_2Zn(CrO_4) \cdot 2H_2O$ е установено, че изкрystalизира в нов, не описан в литературата структурен тип.

Системно и прецизно е разработено третото направление на дисертационното изследване. В случая е приложен оригинален вариант на двойно-матричната ИЧ-спектроскопия за охарактеризиране на катионното разпределение на смесени кристали от типа $MgMe_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ ($Me = Zn, Mn$).

Кристалната структура на металните формиати дихидрати от вида $Me(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ е изградена от два типа координационни полиедри - $Me(HCOO)_6$ и $Me(HCOO)_2(H_2O)_4$. В структурите съществуват съответно и два вида водни молекули $H_2O(1)$ и $H_2O(2)$, които образуват водородни връзки с октаедрите $[Me(HCOO)_6]$, стабилизирани чрез взаимодействие и с двата типа полиедри.

Изотопното разреждане на получени чрез съкрystalизация на Mg-формиат дихидрат с формиати-дихидрати на Zn и Mn показва, че поради по-силния афинитет на Mg^{2+} -йони към водните молекули, получените смесени кристали с локализиращи на кристалографската позиция $[H_2O(2)]$, формират $Me(HCOO)_2(H_2O)_4$ октаедри. Ефектът е по-силно изразен при смесените кристали с участието на Zn, вероятно поради разликата в йонните радиуси на взаимодействащите Mg^{2+}/Zn^{2+} и Mg^{2+}/Mn^{2+} - двойки от йони.

Получените чрез двойно-матричната ИЧ-спектроскопия резултати са независимо потвърдени чрез рентгено-структурен анализ на монокристали от двете изоструктурни серии.

Резултатите от дисертацията са отразени в 10 научни съобщения, 8 от които са публикувани в реномираните *J. Molecular Structure* и *Vibrational Spectroscopy*. Представени са 18 доклада на научни форуми, вкл. 6 устни съобщения на докторантката. Забелязани са 30 цитата на осем от работите в дисертационния труд.

Съавтори на дисертантката в публикуваните работи освен научните й ръководители са чуждестранни партньори, участвали в някои специализирани физични изследвания. Личният принос на докторантката е реален и напълно достатъчен.

Заклучение

Дисертационната работа съдържа богат експериментален материал, чиято интерпретация е довела до значими методични приноси към молекулната спектроскопия. Резултатите от ИЧ-спектралните и рентгено-структурните изследвания са довели до по-добро разбиране на структурата на специфични неорганични съединения. Резултатите са отразени в голям брой научни съобщения (далеч надхвърлящ изискванията на ИОНХ при БАН), публикувани в най-авторитетни международни списания. Те са обект на множество цитирания, потвърждаващи актуалността на тематиката и значимостта на резултатите.

Изцяло са изпълнени и образователните цели на дисертацията. В хода на дисертационното изследване докторантката се е запознала, успешно прилага и развива методи за охарактеризиране на неорганични съединения и интерпретира внимателно резултатите от тях. Очевидно са изпълнени всички изисквания за получаването на исканата степен, поради което предлагам на. ас. **Деляна Маринова Манасиева** да бъде присъдена образователната и научна степен “**доктор**”.

12.9.2011 г.

Рецензент:

Проф. дхн М. Арnaudов