

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен

„Доктор”

Шифър 01.10.02. неорганична химия

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

Автор на дисертационния труд: Деляна Маринова Манасиева

Рецензент проф. дхн Янко Димитриев – ХТМУ-София

Представената ми за рецензиране дисертация се отнася до изучаване на вибрационното поведение на матрично-изолирани тетраедрични йони и водни молекули в неорганични соли - сулфати, селенати, хромати и формиати. По своя замисъл дисертационният труд е едно фундаментално изследване, в което обекти са няколко типа неорганични соли.

Основните методи, които са приложени са вибрационната спектроскопия и по специално т.н. матрична спектроскопия както и рентгенодифракционни методи за структурен анализ. Реализирана е една много детайлно планирана изследователска програма, в която всеки експеримент е изключително прецизно организиран, реализиран и дискутиран. Анализирани са деформацията на изолирани тетраедрични йони в различни кристални матрици на съединения от типа: $MeXO_4$ ($Me=Ca, Sr, Ba, Pb; X=S, Se, Cr$); съединения изградени от тетраедрично-октаедрични вериги каквито са $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($Me=Co, Ni, Zn, Cd$) и твърди разтвори от вида $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ и $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$.

В първата част на дисертацията са разгледани теоретичните основи на матричната спектроскопия. Главният тест чрез който се регистрира степента на деформация, са стойностите на разликата във вълновите числа $\Delta\nu_{ac}$ на най-високочестотния и най-ниско честотния компонент на асиметричните валентни колебания и $\Delta\nu_{max}$, разликата във вълновите числа на най-високо честотния и най-ниско честотния компонент на валентните и деформационни вибрации. Както е

посочено в обзора, този подход е бил успешно приложен за първи път от Vesher, публикуван през 1973 год. Отбелязано е също така, че броят на публикациите в тази област расте през последните години и се утвърждава като един ефективен метод за решаване на структурни задачи. Специално място е отделено в обзора на вибрационното поведение на матрично изолирани водни молекули и информацията за здравината на водородните връзки в соли.

Дисертационният труд представлява едно продължение и развитие на дългогодишните изследвания провеждани в ИОНХ-БАН от Проф. Д. Стоилова и колектив в сътрудничество с Доц. М. Георгиев. В тази връзка трябва да се отбележат също така приоритетните приноси на колектива постигнати под ръководството на Проф. Стоилова в периода 1998-2006 за приложението на двойно-матричната инфрачервена спектроскопия. Методът е развит за оценка на влиянието на метални йони и природата на анионите върху здравината на водородните връзки в кристалохидрати.

Експерименталните изследвания стартират със синтеза на широк набор от съединения, както и тяхното структурно и спектрално характеризирание (Глава 2). Основният метод приложен за получаване е утаяване на формиати, сулфати, селенати, хромати от ацетати, както и израстването на монокристали от формиати в преситени разтвори. Подобна процедура е приложена и за синтеза на съответните соли съдържащи матрично – изолираните йони. Концентрацията на матрично-изолираните йони се контролира по съотношението на интензитетите на инфрачервените ивици съответстващи на вибрациите на йоните домакини и йоните гости. В Глава 3.1 са описани спектралните изследвания на матрично-изолирани сулфатни, селенатни и сулфатни йони в соли от вида $MeXO_4$ ($Me=Ca, Sr, Ba, Pb$). В Глава 3.2 са анализирани ИЧ- спектрални изследвания на двойни соли хромати и са направени заключения за здравината на водородните връзки в тях и за вибрационното поведение на сулфатните йони включени в хроматни матрици $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Инфрачервени спектрални изследвания са описани изключително прецизно и са анализирани адекватно съгласно възприетите модели за интерпретация на матрично–изолирани молекули.

По важните изводи към Глава 3.1 и 3.2, които считам за уместно да отбележа са: Установено е, че заместването на по-малките сулфатни йони в матрицата на дадена сол с по-големи хроматни и селенатни йони води до изместване на средните стойности на асиметрични, валентни и деформационни вибрации на матрично изолираните йони (ν_3 и ν_4) и стойностите на ν_1 и ν_2 , поради по-големия потенциал на отблъскване от сулфатната матрица, която се отличава с по малък обем на елементарната клетка в сравнение с тези на хроматите и селенитите. По-значителна деформация на полиедрите по дължините на връзките Me-O се тълкува с по-голямо изместване на ивиците, отразяващи валентните вибрации. Важен етап в проведените изследвания е дешифриране на кристални структури, които са обобщени в Таблица 8. Тези резултати могат да бъдат разгледани като самостоятелни кристалохимични приноси, които в действителност е възможно да бъдат проведени само в сътрудничество със специалисти в тази област и наличието на съответните софтуерни програми, което не намалява приноса на докторантката. Те са послужили като база за анализът на инфрачервените и Раман спектри на получените за първи път от докторантката хромати. Ивиците са отнесени прецизно в рамките на позиционната симетрия и фактор – групов анализ. Доказано е, че степента на деформация на матрично изолирани сулфатните йони, се определя от степента на ковалентността на връзките Me-O и от електронната конфигурация на Me^{2+} йоните. Установено е, че стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_4$ за матрично-изолираните сулфатни йони са по-големи, когато енергия на стабилизация в кристално поле (ЕСКП) $ЕСКП \neq 0$ каквито са Co^{2+} , Ni^{2+} в сравнение с Mg^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} , за които потенциала $ЕСКП = 0$. Много подробни изследвания са проведени върху изясняване природата на водородните връзки. Приведени са аргументирани доказателства, че те са по-слаби в хромати от колкото в селенати, което се свързва с по-слабия протон-акцепторен капацитет на хроматните йони в сравнение със селенатните.

Следващата Глава 3.3 е посветена на изучаване на катионното разпределение в смесени кристали (твърди разтвори на формиати дихидрати). В първата част на тези експерименти, изследванията са съсредоточени върху

намиране на корелация между кристалните структури и инфрачервените спектри на кристалните формиати и влиянието върху водородните връзки, което дава възможност да се анализират по-прецизно, данните за твърдите разтвори. Металните йони в тях могат да се локализируют в една от двете възможни кристалографски позиции или да се разпределят статистически между тях. Чрез използването на двойна матрична спектроскопия и рентгенова дифракция на монокристали са получени оригинални резултати, които показват, че при образуване на смесени кристали от вида $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ и $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ магнезиевите йони заемат с предпочитание кристалографските позиции Me(2). Причината според докторантката е по-силният афинитет на тези йони към водните молекули в резултат на което се образуват октаедри от вида $[Mg(H_2O)_4(HCOO)_2]$.

В рамките на възприетите критерии за оценка на научните постижения в дисертационни работи, считам, че представеният труд се характеризира с следните особености, които го правят едно завършено фундаментално изследване в областта на неорганичните соли:

- Оригиналеност на изследваните обекти.
- Висок професионализъм в тълкованието на спектралните и дифракционни резултати с което се обогатяват научните знания за структурата и спектралното поведение на един широк клас соли (сулфати, формиати, селенати) и твърди разтвори.
- Реализиране на една изключително голяма по обем изследователска програма.
- Доказано е по един убедителен начин, че инфрачервената спектроскопия може да се приложи успешно за изясняване природата на взаимодействие, структурата и деформацията на матрично изолирани йони включени в различни по вид съединения.

Изследванията са публикувани в десет работи, т.е. те са получили една доста голяма известност в научните среди. Осем от работите са в реномирани международни списания и са намерили широк отзвук от чужди автори. Например, публикацията свързана с вибрационното поведение на хроматните йони в

метални сулфати е цитирана десет пъти. Работата посветена на вибрационното поведение на сулфатни йони в хромати е цитирана дванадесет пъти. Изследванията, отнасящи се до катионното разпределение в твърди разтвори на формиати, доказано с помощта на двойна матрична спектроскопия и рентгенова дифракция е цитирана три пъти. Общия брой на забелязаните цитати е тридесет и един. Тези впечатляващи отзиви безсъмнено потвърждават още един път високата стойност и фундаментална значимост и са принос за утвърждаване на спектралните методи за структурен анализ в областта на неорганичната химия, както и за приложимостта им към широк кръг от неорганични фази.

Във връзка с горе казаното, трябва да се отбележи, че образователната програма е проведена успешно. Очевидно в случая не става дума за подготовката и реализирането на една докторантура в рамките на три годишен период. Аз си позволявам да оценя по-общо професионалното израстване на един млад учен каквато е Деляна Манасиева. Тя е завършила СУ „Св. Кл. Охридски”, специалност Химия и физика през 2002 г. От 2004 г. до сега работи в ИОНХ-БАН и е публикувала освен представените статии към доктората още дванадесет работи (общо 22). Това означава, че в рамките на един кратък период е извършила много голяма по обем изследователска работа, част от която е представената дисертация. Внимателният прочит на тези изследвания и публикациите, показват перфектно познаване на теоретичните основи на спектралните методи. Докторантката е в състояние да провежда самостоятелни задълбочени изследвания, да ги анализира, доказателство за което е строгия научен стил на изложението и задълбочена аргументация на фактите.

Към проведените изследвания, нямам принципни възражения. Моят коментар е свързан с няколко препоръки:

1. Считаю, че представения труд е изключително голям по обем и надхвърля многократно възприетите критерии за присъждане на исканата степен. Същия краен положителен резултат може да се получи например с представяне на първите две публикации отпечатани още през 2005 г. Това би ускорило по-бързото кариерно израстване, което докторантката очевидно заслужава.

2. За количеството на внесените матрично изолирани йони се съди основно по съотношението на интензитета на инфрачервените ивици, съответстващи на нормалните вибрации на йоните-домакини и йоните-гости. Тази процедура се нуждае от уточняване ако е необходимо да се контролира зависимостта на структурата и свойствата от състава.
3. В уводната глава се дефинират понятията „енергетична деформация” и „геометрична деформация”. Твърдението, че енергетичната деформация е определена от вибрационните спектри в известен смисъл е подвеждащо, тъй като тя не е предизвикана от вибрациите, а се регистрира чрез спектралните измервания. В действителност става дума за една и съща деформация на матрично изолирани йони, но регистрирана с два различни метода.
4. На стр. 86 се прави извода, че в някои системи ν_1 симетрично колебание се регистрира при по-високо вълново число от някои от компонентите на ν_3 . Този факт е интересен и се нуждае допълнителен коментар относно причините които го предизвикват.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализирана е една актуална изследователска програма, в която са постигнати поставените цели. Получените приноси в работата са с висока и научна, фундаментална стойност. Оформянето на дисертационния труд е направено много професионално. Усвоени са специализирани знания в една класическа научна област, по спектроскопия и структурен анализ. Получените голям брой отзиви (31) са една допълнителна аргументация за стойността на представения дисертационен труд и публикациите въз основа на което е направен.

С убеденост препоръчвам на членовете на Научното жури да гласуват за присъждане на образователната и научна степен „доктор” по научната специалност ”Неорганична химия”, Шифър 01.05.02 на Деляна Маринова Манасиева.

Рецензент

Проф. дхн Я. Димитриев