

## **8. Анотация на материалите по чл.65 от ПРАСПУ, включително самооценка на приносите**

на гл.ас. д-р Димитър Николаев Петров

катедра „Физикохимия“ , Химически факултет,  
Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“

Относно: участие в конкурс за АД „доцент“ по Физикохимия – Колоидна химия, обявен в ДВ бр. 33/17.04.2018 г.

Представените научни трудове съдържат резултати от извършената изследователска работа в следните направления:

1. Наноматериали – получаване, характеризиране, свойства.
2. Енергия на кристалната решетка – метод на Борн-Хабер.
3. Полуемпирични методи на твърдото тяло в анализ на състояния на тривалентни лантанидни йони ( $\text{Ln}^{3+}$ ).

Общото звено в изследванията включва параметри на електронната структура на лантанидни йони и енергия на решетката на кристали, съдържащи същите йони. Изследванията са комплексни – в теоретично и в експериментално отношение. Експерименталните техники са съвременни, теоретичните методи са термохимични, квантовохимични и на атомната спектроскопия.

Научните и научно-приложните приноси на изследванията с мое участие ще бъдат разпределени в горните направления. Тъй като тук анотираните публикации са от раздел [II.1.] на представения списък на научните трудове, цитирането им в текста по-долу ще бъде само чрез поредните им номера в същия раздел.

1. Наноматериали – получаване, характеризиране, свойства.  
(4 научни публикации)

Физиката и химията на системи от наноразмерни частици могат да се считат и за актуално развитие на конвенционалната Колоидна химия, доколкото съществува известно припокриване при методите на получаване, техниките за характеризиране, включително за определяне размерите на частиците и в областта на тяхното приложение.

За първи път са синтезирани нанокристали на холмиев алуминиев гранат ( $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , HoAG) по модифициран зол-гел метод с използване на ябълчена киселина [2]. Наночастиците със среден размер 40-60 nm са

характеризирани като еднофазни чрез рентгенова дифракция (XRD), електронна дифракция на избрана област (SAED), електронна микроскопия с високо разрешение (HRTEM), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Магнитната възприемчивост на нанокристалния HoAG е измерена при  $T = 2\text{--}260\text{ K}$ , а определената стойност на ефективния магнитен момент е много по-ниска от известната за йона  $\text{Ho}^{3+}$  в свободно състояние и в кристали съдържащи същия йон. Приносът на изследването е научен и частично научно-приложен, поради някои физико-технически приложения на това съединение. Участието ми в това изследване е чрез наносинтеза, в магнитните измервания на апаратурата PPMS 9 и в обсъждането на резултатите.

Изследванията в публикация [5] са върху оксидна нанокерамика, синтезирана чрез електропредене, при което получените влакна са наноразмерни по диаметър. Образците от  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  са характеризирани чрез SEM, HRTEM, WAXRD и SAED. Изследването има определен научно-приложен принос в областта на наноматериалите. Тук участвам с обработката на опитните данни за хистограмния анализ и в обсъждането на резултатите.

Публикация [16] съдържа резултати за катодолуминесценцията на синтезирани от мен наноразмерни лантанидни моноалуминати:  $\text{EuAlO}_3$  и  $\text{GdAlO}_3$ . Възбуждането е чрез електронен лъч от  $1\text{ keV}$ , а емисията е регистрирана в интервала  $300\text{--}800\text{ nm}$ . Идентифицирани са излъчвателни преходи в  $4f^N$  –конфигурацията на йоните  $\text{Ln}^{3+}$  и излъчване, дължащо се на структурен дефект в ортоалуминатната група. Представена е енергетична диаграма на регистрираните  $4f\text{--}4f$  преходи. Изследването има научен принос.

Участието ми в публикация [18] се състои в синтезиране на образец от нанокристален  $\text{EuAlO}_3$ , използван за сравнение в изследванията на  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , както и при обсъждането на някои резултати за активирания образец. Образци от чист и активиран  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  са характеризирани чрез XRD,  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer спектроскопия, синхротронна рентгенова абсорбционна спектроскопия и лазерно-индуцирана фотолуминесценция при  $\lambda_{\text{exc}}=308\text{ nm}$ . Определени са пет излъчвателни прехода от нивото  $^5\text{D}_0$  на  $\text{Eu}^{3+}$ . Установено е, че O атом, намиращ се в междувъзлията в резултат от заместването на  $\text{Ba}^{2+}$  йони с  $\text{Eu}^{3+}$  йони, предизвиква структурен дефект. Това експериментално доказателство е в основата на научно-приложния принос на изследването, защото тази матрица обуславя продължителност и яркост на излъчването, превъзхождащи тези на други фосфоресцентни материали.

Бих желал да отбележа включването си в международни колективи за изследвания с две научни публикации в това направление [16, 18].

## 2. Енергия на кристалната решетка – метод на Борн-Хабер. (9 научни публикации)

Определено е изменението на енталпията на решетката  $\Delta_L H^\ominus$  на съединения, съдържащи йони  $\text{Ln}^{2+}$  или  $\text{Ln}^{3+}$ , за които тази величина не е известна. Това са:  $\text{LnS}$  [1],  $\text{LnAlO}_3$  [3],  $\text{Ln}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  [6],  $\text{LnVO}_4$  [9],  $\text{LnPO}_4$  [10],  $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [11] и  $\text{LnFeO}_3$  [12]; методът е термохимичен. Към тези публикации са добавени две, които се отнасят до енергия на решетката и силови константи на връзката в бинерни съединения [17] и връзка между енталпии на решетката и мултиплетност в пространствените групи на полиморфи [19].

Цикълът на Борн-Хабер е представен графично или чрез последователни уравнения на етапите. Стойностите на  $\Delta_L H^\ominus$ , определени чрез пресмятане, се третират като опитни, защото участващите в цикъла изменения на стандартни енталпии са опитно получени. Сравняват се  $\Delta_L H^\ominus$  с теоретични стойности от сумиране на електростатичните взаимодействия в кристала или с такива, получени по определено емпирично уравнение.

Обикновено  $\Delta_L H^\ominus$  се представя в зависимост от поредния номер  $Z$  на  $\text{Ln}$  в серията или от ефективния радиус на  $\text{Ln}^{3+}$  в даденото съединение. В тези изследвания, освен определянето на енталпиите на решетката  $\Delta_L H^\ominus$ , са пресметнати поляризуемите обеми и графично представени  $\Delta_L H^\ominus$  като функция от моларния обем или от поляризуемия обем на съединението, което доведе до нов резултат.

Така се установи, че ъгловият коефициент на зависимостта на  $\Delta_L H^\ominus$  от моларния/поляризуемия обем е горна граница на модула на еластичност на кристала. Основанията: (1) отговаря по размерност,  $[\text{J mol}^{-1}]/[\text{m}^3 \text{mol}^{-1}] = [\text{Pa}]$ ; (2) всички опитни стойности на модула са по-ниски от стойността на ъгловия коефициент.

Научните приноси в случая включват наред с определената основна величина и следните два, които считам нови и оригинални:

а) ъгловият коефициент ( $\partial \Delta_L H^\ominus / \partial V_m$ ) като гранична стойност на механичен модул в серии от лантанидни съединения;

б) магнитен клуп – цикъл в лантанидната серия, при лантанидните железни гранати,  $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [11]; зависимостта е на решетъчните магнитни ентропии от ефективния магнитен момент на всеки  $\text{Ln}^{3+}$ . Същият резултат се получава и с теоретичните, и с опитните стойности на величините.

При лантанидните моносулфиди  $\text{LnS}$  [1],  $\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Lu}$ , освен  $\text{Pm}$ , са установени минимума при отношението енергия на Маделунг/енергия на решетката и параметрите на кристалното поле като функция от броя  $N$  на  $4f$  електроните при магнитните полупроводници  $\text{SmS}$ ,  $\text{EuS}$  и  $\text{YbS}$ . Научните приноси на публикацията се състоят в определянето на посочените величини и в установяването на тази особеност в лантанидната серия.

Публикация [17] съдържа линейни отношения между енергии на решетката и силовите константи на връзката при голям брой неорганични бинерни съединения. Направено е сравнение с резултати, получени чрез уравнения на други автори и е предложено емпирично уравнение за връзка между двете величини. В последното е научният принос на изследването. Моето участие включва пресмятане на някои от енергиите на решетката, както и в обсъждането на резултатите.

В публикация [19] е изследвана зависимостта между енталпиите на кристалната решетка и мултиплетностите на точките в общи положения или порядъка на точковите групи на пространствените групи на полиморфи на голям брой неорганични съединения. Установено е, че на полиморфите, стабилни при стандартни условия съответстват по-високи мултиплетности на точките в общи положения в сравнение с по-малко стабилните полиморфи. Резултатът представлява научен принос.

Научен принос на същия подход е и хиперболичната зависимост между произведенията от мултиплетност и порядък и частта от енталпията на решетката за една точка в общо положение. Този резултат е обобщение, което е извън познатото съответствие между мултиплетност и порядък на точки от кристалната решетка, които са в частни положения за дадена пространствена група. Участието ми в изследване [19] е в осигуряване и обработка на базата данни и в обсъждането на резултатите.

В това направление бих отбелязал включването си в международен колектив за изследване, завършило с една научна публикация [17].

**3. Полуемпирични методи на твърдото тяло в анализ на състояния на тривалентни лантанидни йони ( $\text{Ln}^{3+}$ ).**

(6 научни публикации)

Това направление включва изследвания в следните три части:

3.1. Двучентови интегрални на припокриване (ДИП) с участие на вълнови функции на  $\text{Ln}^{3+}$  йони в кристали (3 публикации);

3.2. Радиални средни стойности на 4f електроните на  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  в кристали и нефелоксетичен ефект (2 публикации);

3.3. Анализ на състоянията на свободни лантанидни йони в различни схеми на свързване на ъгловите моменти (1 публикация).

### **3.1.**

В публикация [4] са определени полуемпирично в модела на Anderson непреките магнитни обменни взаимодействия в орторомбичните лантанидни моноалуминати  $\text{LnAlO}_3$ ,  $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Yb}$ . Константите на магнитен обмен са пресметнати чрез ДИП между вълнови функции на най-близките  $\text{Ln}^{3+}$  йони, междуконфигурационната енергетична разлика  $4f^{N-1}5d - 4f^N$  и

йонната поляризация. Получените резултати са сравнени с известни експериментални температури на Néel. Установено е, че непрекият магнитен обмен според този модел представлява съществена част от енергията на антиферромагнитно подреждане в посочената група съединения. Изследването има научен принос.

Публикация [13] съдържа резултатите от изследване на ДИП на вълнови функции във връзките  $\text{Ln}^{3+} - \text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ln}^{3+} - \text{лиганд}$  в 11 кристала на стехиометрични лантанидни съединения, които са познати с генерираното от тях лазерно излъчване. В сравнителния анализ са използвани различни вълнови функции и ДИП с различна осева симетрия. ДИП са корелирани с измерените времена на живот на определени нива в  $\text{Ln}^{3+}$  йоните в тези кристали. Изводът е, че припокриването  $\text{Ln}^{3+} - \text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ln}^{3+} - \text{лиганд}$  следва да се отчита наред с други физични параметри, съществени за излъчвателните и безизлъчвателните преходи между нивата на  $\text{Ln}^{3+}$  йоните в същите съединения. В това е и научният принос на изследването, което е най-пълното досега по дадената тема.

В публикация [15] са представени в явен вид уравнения, съдържащи произведения от непълни гама функции  $A_k$  и  $B_k$ . Коефициентите пред  $A_k B_k$  се въвеждат в матрици при пресмятане на ДИП чрез слейтърови атомни орбитали (АО). Уравненията се отнасят за  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$  АО при връзки със  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  и  $\varphi$  осева симетрия. Дадени са примери на ДИП, включващи АО с главно квантово число от 1 до 5. Показано е, че функциите от  $A_k B_k$  представляват коефициенти, редуциращи степенната зависимост на ДИП от разстоянието между двата центъра. Изследването има научен принос.

### 3.2.

Чрез модела на диелектричното екраниране са определени радиалните средни стойности на  $4f$  електроните на йоните  $\text{Nd}^{3+}$  [8] и  $\text{Tm}^{3+}$  [14] в кристали. Модифицирана е зависимост, свързваща радиалните интегрални на  $4f$  вълновите функции на тези йони с нефелоксетичния ефект, кристалохимични и диелектрични свойства на съответния кристал. За целта са необходими отместванията на параметрите на Слейтър на кристала спрямо тези на свободния йон, йонните радиуси за даденото координационно число на йона в кристала и относителната диелектрична проникваемост на същия. Полуемпиричните резултати са сравнени с такива, получени теоретично и използвани за характеризирание на връзката  $\text{Ln}^{3+} - \text{лиганд}$ . Изследванията имат научен принос.

### 3.3.

В публикация [7] са представени резултатите от сравняването на схемите на свързване на свободните йони  $\text{Pr IV}$  и  $\text{Tm IV}$ . За тази цел са

определени матричните елементи на неприводимите тензорни оператори за конфигурациите  $4f^2$  и  $4f^{12}$  в приближенията на LS- връзка и на междинно свързване. Пресметнати са собствените вектори и собствените стойности на вълновите функции на двата йона в приближение на междинно свързване. Установено е, че двете схеми на свързване на ъгловите моменти водят до близки резултати само за основното ниво и някои близко разположени възбудени нива в тези йони: под  $7000\text{ cm}^{-1}$  за Pr IV и под  $15000\text{ cm}^{-1}$  за Tm IV.

Изследването има научен принос. Работата ми в същото включва диагонализацията на матриците, осигуряване на базата от данни и участие в обсъждането на резултатите.

Във всяка от публикациите в настоящата Анотация, освен в [17] и [18], съм кореспондиращ автор с редакцията на съответното списание.

В заключение, изказвам своята благодарност на колегите от катедра „Физикохимия“ на Химическия факултет при Пловдивския университет „Паисий Хилендарски“ за оказаната помощ и проявеното разбиране при работата ми в катедрата.

Благодаря и на всички колеги от различните изследователски групи за сътрудничеството в преобладаващата част от публикациите, аотирани по-горе.

Конкурс за „доцент“ по Физикохимия – Колоидна химия, обявен в ДВ бр. 33/17.04.2018 г.

16 юли 2018 г.

гл.ас. д-р Димитър Николаев Петров: