

## РЕЦЕНЗИЯ

Върху дисертационен труд за получаване на образователна и научна степен “ДОКТОР”

Автор на дисертационния труд: **Цветан Красимиров Захариев**, редовен докторант от Факултета по химия и фармация на СУ, Катедра по Физикохимия.

Тема на дисертационния труд: **Извеждане на термодинамични параметри на нискомолекулни амфифилни вещества**

Рецензент: **Борян Пенков Радоев**, професор, дхн, пенсионер

Представеният ми за рецензия труд, съдържа 141 машинописни страници, 33 фигури и 33 таблици. Дисертацията е построена върху 6 глави, и литература съдържаща 191 на латиница и 7 на кирилица. В този обем са включени основните приноси, списъците на публикациите, на докладите и постерите представени на конференции по дисертацията и забелязаните цитати. Първа (Увод) и трета глави са компактни, докато останалите 4 глави са структурирани в по няколко подраздела, в зависимост от поставените от автора акценти в тях.

По-долу следват коментари по качеството на дисертационния труд, мястото на докторанта в него и преценка на неговото професионално ниво. Обект на преценка в рецензията ми са предимно резултатите от макроскопска гледна точка. Що се отнася до изчислителните методи и процедури – компетентно мнение и коментарите по тях ще чуем преди всичко от специалиста в областта, проф. П. Иванов.

### **1.Обща характеристика на дисертационния труд**

В тази точка се има предвид изследователската област, формулираната проблематика и степента на нейното разрешение. Обект на дисертацията са двуфазни, течни системи алкан-вода, „чисти“ и в присъствие на ПАВ; по-конкретно – *разработване на атомистичен модел* за пресмятане на различни характеристики, свързани с равновесни свойства на фазовата граница на споменатите системи. В увода са формулирани 4 задачи, на всяка от които е посветена по една глава. Степента на разрешение на всяка задача, резюмирано в раздела Приноси ще бъде коментирано в рецензията по-долу. Като цяло изследването има теоретичен характер. Собствени експериментални данни не са включени, но за някои сравнения и оценки са приведени експериментални данни от

други автори. В четвъртата по ред задача, както и на много други места в текста се упоменава термина *пренос* (*свободна енергия при пренос през граница вода-алкан, пренос на амфифили през граница*, раздел 2.7, гл. 6 и пр.). В тази връзка имам една терминологична забележка. Под *пренос* в класическата литература се разбират процеси, чиято отличителна черта е техният дисипативен характер. Като илюстрация могат да се споменат преносни характеристики от рода на дифузионен коефициент, вискозитет, коефициент на топлопренос и пр. Деликатното в случая е, че в дисертацията има изследвания, както върху дифузионни коефициенти (раздел 4.5.3) така и върху термодинамични параметри (раздел 6.2.2-4), наричани еднакво преносни, което именно се критикува. Тъй като цитираните изследвания на термодинамични (равновесни) величини са функция от положението на молекулата ПАВ в преходния слой, по-коректното им окачествяване би било като ПОЗИЦИОННО. Впрочем, на места в текста се срещат и подобни определения.

Дисертацията е разделена традиционно на две части, Обща и Специална, като общата има обзореен характер, а в специалната са изложени оригиналните резултати. Предвид изискванията (образователни и научни) на защитаваната степен, тези две страни на дисертацията трябва да се разглеждат равностойно. Изложението на общата част е на много добро ниво, което се отнася, както до по-качествената фактология (предимно гл.2), така за по-високо теоретичните методи (гл.3). Що се отнася до описанието на собствените изследвания, то е ясно, конкретно, подходящо структурирано.

Важен елемент на една дисертация е илюстрационният материал, преобладаващ дял на който в конкретния случай са таблиците. Често срещаната слабост – недостатъчното им пояснение, тук е избегната, което повишава нивото на тяхното възприемане и информативност. Специално трябва да се отбележи професионалният подбор на съдържанието на таблиците и тяхното оформление.

Наред с отбелязаното вече положително впечатление от цялостния текст на дисертацията, имам и няколко критични бележки, имащи главно терминологичен характер.

Първо една обща констатация. Разглежданите термодинамични характеристики (свободна енергия, химичен потенциал и пр.) практически са стандартни величини. Това уточнение не е отбелязано изрично за всички характеристики (напр. за химичните потенциали) и оттук възникват (макар и само в началото) съответни недоразумения.

В раздел 2.3, стр.7 е въведена величината  $\Gamma_{\infty}$ , наречена *адсорбция на ПАВ при безкрайно разреждане*. В контекста на ур. (2.4) веднага се разбира, че този параметър ( $\Gamma_{\infty}$ ) има

смисъл на реципрочна собствена площ на единична адсорбирана молекула при безкрайно разреждане. В литературата под величината  $\Gamma$  (адсорбция) се разбира реципрочната предоставена площ на една молекула, която при безкрайно разреждане следва да клони към безкрайност. В раздел 5.3.1, стр.93 се употребява термина *пертурбирани* повърхностни слоеве. От обясненията в текста става ясно, че това са слоеве между двете (хомогенни) обемни фази, но традиционно, в литературата тези слоеве се наричат преходни. Окачествяването им като пертурбирани, освен с излизането извън установената терминология е съпроводено с подвеждане, че става въпрос за слаби отклонения ( в случая от обемните състояния). А всъщност, промените в переходния слой са много съществени ( в някои случаи – с порядъци по отношение на обемните характеристики!).

На стр. 94-5 се коментира една величина – *капилярна ширина*, която в таблица 5.3б е конкретизирана като *принос на капилярните вълни* ( $w_c$ ) към ширината на переходната област. Оценката на капилярната ширина е на базата на модели от чужди автори, резюмирана накратко в раздел 2.6, ур. 2.15-16. Коментирането на тези модели, по всичко личи, излиза извън рамките на дисертацията, поради което ще си позволя да задам един въпрос от общ характер. Оценката на повърхностното напрежение би следвало да зависи от капилярната ширина. От друга страна, порядъкът на амплитудата на капилярните вълни в рамките на класическите оценки се дава са изрази  $(kT/\gamma)^{1/2}$ , т.е. самата амплитуда зависи от повърхностното напрежение. Първата част от въпроса е цитираната класическа амплитуда в какво отношение е с т.н. капилярна ширина? И второ, ако двете величини са еднакви (или дори само зависими), отчита ли се горната амплитуда в молекулярния подход за оценка на повърхностното напрежение?

## **2. Компетентност на докторанта**

Преценката ми по тази точка е на базата на самата дисертацията (като съдържание, начин на написване, оформление и пр.), от мястото на докторанта в научната продукция, от фактическото му участие в научните форуми, както и от лични впечатления (на предзащитата, на научни форуми, частни разговори).

Прочитът на дисертацията ме убеждава в задълбоченото отношение на докторанта към материята и неговата безспорно висока научна и тук ще прибавя, обща култура. По останалите критерии имащи отношение към компетентността на кандидата (научната продукция, участието в научни форуми и пр.) ще взема отношение в следващите точки от рецензията.

Накратко, считам че компетентността на Цветан Захариев отговаря напълно на изискванията за претендираната докторска степен.

### **3. Методика на изследването**

Достоинствата на избраните методики се преценяват по тяхната адекватност и ефективност. В случая е използвана една съвременна методика на молекулната динамика (т.н. силово поле AMBER99), като е показана нейната приложимост за описание на течни алкани. Този резултат е отбелязан в приносите като нов в областта, т.е. може да се окачестви и като постижение с пионерен характер.

### **4. Достоверност на материала, върху който се гради дисертационния труд**

Цялостното изложение на дисертацията, прегледът на таблиците и пр. първичен материал, коментарите и най-вече, самите публикации, докладите и постерите представени на тези форуми не оставят никакво съмнение за достоверността на получените експериментални данни и оригиналността на тяхната интерпретация.

### **5. Основни приноси**

Авторът е формулирал общо 6 приноса. Към някои от тях са обособени извадки „*Ново в областта*“, които аз ги разглеждам като основни приноси (общо 3 на брой). Като изключим принос №1, засягащ разработването на методиката, всички останали се отнасят до нейното приложение върху конкретни системи и обекти. Това придава на изследването известен приложен характер, още повече, че някои от получените резултати са сравнени с експериментални (вж. напр. табл. 4.1-3, 6.2).

### **6. Участие на докторанта в постигнатите резултати**

Преценката по тази точка се гради преди всичко от данните за мястото на кандидата в научната продукция към дисертацията, а те са: първо място във всичките представени към дисертацията публикации, както и първо място в изнесените резултати на научни форуми. Моите лични впечатления, както от представянията на предзащитата, така и от лични разговори напълно потвърждават убеждението ми за активното и ангажирано отношение на кандидата не само към проблематиката на дисертацията, но и към науката в много по-широк аспект.

## 7. Публикации по дисертацията

Дисертационният труд е обнародван в 3 статии и е представен на 5 научни форуми. Публикациите са излезли от печат съответно през 2013, 2014 и 2015г. Една от тях е в реномирано международно списание в областта, *J. of Computational Chemistry*, една в материали на международна работна среща, (14<sup>th</sup> Int. workshop on Nanosci., an Nanotechnology, Sofia, NANO 2013) и една в българско списание. Към списъка на публикациите има представено заглавие в състояние подготвено за изпращане. От представените резултати 4 са постери и 1 устен доклад, съответно на 3 международни и 2 български мероприятия. Извън дисертационната тематика г-н Захариев е автор и съавтор на 4 излезли от печат работи и се е представял на други 7 научни форума у нас и в чужбина.

От направения преглед става ясно, че публикационната активност покрива критериите за докторска степен във Факултета по химия и фармация при Софийския университет.

## 8. Приложение на резултати от дисертационния труд

Характерът на изследването – молекулярен поглед към междуфазови повърхности в присъствие на ПАВ предопределя неговото значение и приложение. Предвид част от определяемите в рамките на разработения метод величини, изследването би могло да се разглежда като важна, да не кажем задължителна, контрола към всеки макроскопски модел в съответната област.

## 10. Заключение

Въз основа на гореизложеното убедено препоръчвам на научното жури да присъди на господин Цветан Красимиров Захариев образователната и научна степен “ДОКТОР”.

21 декември 2015 г.

София

С уважение:



