

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен “доктор”

Автор на дисертационния труд: Цветан Красимиров Захариев

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

Рецензент: Петко Маринов Иванов, дн, професор в ИОХЦХ-БАН

Цветан Красимиров Захариев (р. 01.06.1988 г.) е възпитаник на НПМГ, профил „Химия и биология“, бакалавър по химия (5.87) и магистър в специалност „Изчислителна химия“ (6.0) на Факултет по химия и фармация на Софийския Университет „Св. Климент Охридски“. Започва редовната си докторантура във ФХФ-СУ през 2012 г. с тема, посочената по-горе и научен ръководител доц. д-р Анела Иванова.

Дисертационният труд е от 141 стр. и съдържа Увод, Литературен обзор, Изчислителни методи, три раздела, в които са представени резултатите, Приноси и Литература с цитирани 198 източника. В дисертацията са включени 33 фигури, 34 таблици и 119 уравнения. Само за един от литературните източници (6) забелязах леко отклонение от приетия от дисертанта формат на представяне. Два от литературните източници са от 2014 г., 3 – от 2013 г., а други 48 са от текущото хилядолетие, т.е. около 28% от цитираната литература е от последните 15 години. Това не е никак странно, тъй като в по-голямата си част това са литературни източници (152), цитирани в общата част и отнасящи се до методи и приложения (изследвания на други автори), разработени през миналия век.

В увода ясно са дефинирани целите на дисертацията и конкретните задачи, за които не са предлагани досега решения. Приетите модели на хетерогенни системи, изградени от две несмесващи се течности с изразени граници, са слоеве от течен нормален алкан и вода, поставени в контакт. Вещества с изявен амфифилен характер (ПАВ) имат различни разпределения в обемните водна и маслена фаза, както и процеси на адсорбция и на пренос през фазовата граница вода-алкан, зависещи от спецификата на молекулите на ПАВ. Недостатъчно изученото поведение на такива вещества в обемна течна маслена фаза и на границата вода-масло са основните мотиви за провеждане на изследванията в дисертацията. Предприето е детайлно моделно изследване на поведението на амфифилни молекули при пренос през фазови граници вода-масло. Конкретни задачи, поставени за решаване в проучването са:

- разработване на атомистичен модел на течна маслена фаза валиден за алкани със средна дължина на веригата в сравнително широк температурен интервал;
- изясняване на влиянието на вида на маслената фаза върху свойствата на течна междуфазова граница вода-алкан;

- получаване и анализ на профили на изменението на свободната енергия при пренос на амфифилен нормален алканол през граница вода-алкан като функция на дължината на алкиловата верига; изясняване на зависимостта в промените на свободната енергия от гледна точка на конкретните фрагменти, изграждащи алканола (метилова, метиленови и хидроксилна групи), както и от разтворителя.

В литературния обзор са разгледани:

- **видовете сърфактанти**
- **поведението на нейногенните ПАВ** в разтвор и на фазовата граница вода-масло
- **адсорбционна изотерма**
- **хидрофобен ефект и влияние на маслената фаза** (обяснява се какви вътрешно- и междумолекулни параметри и взаимодействия имат отношение към изменение на химичния потенциал)
- **симулационни модели на течни алкани** (докато за вода са разработени множество молекулни описания чрез MC и MD симулации, то за алкани няма еднозначно приети атомистични модели). Направен е преглед на резултати от симулации на други автори с различни силови полета, напр. AMBER94, OPLS-AA и модел за вода TIP3P, COMPASS, GAFF, подходи с представяне „обединен атом“ (UA), както и подходи с отчитане поляризуемост на молекулите (CHEQ). В края на този раздел са формулирани проблеми, нуждаещи се от допълнително проучване (оптимален размер на периодичната кутия и брой молекули, осигуряващи приемливо възпроизвеждане на термодинамични, структурни и динамични свойства на моделираните системи; възможност да се възпроизведат зависещи от температурата свойства).
- **симулационни изследвания на течната фазова граница вода-алкан** – Анализирани са резултати от симулации на други автори с различни силови полета, напр. OPLS-AA, GROMOS87, CHARMM (PARM22b4b, C27r, FQ (поляризуем - флукутиращи заряди)), NERD, CHEQ (поляризуемо силово поле) и др., и модел за вода SPC(Single Point Charge)/E. Анализът показва, че не са получени задоволителни резултати от симулации, които да възпроизведат експериментални данни за структурата и електростатичните свойства на фазовите граници между две несмесващи се течности. Като най-подходящ подход за интерпретиране на тези несъответствия дисертантът възприема схващането за рязка фазова граница между двете течности, а измерваните ненулеви стойности за дебелината на фазовите граници се дължат на вълни, породени от термични флукутации. На тази основа са интерпретирани и резултатите в дисертацията. Слабост на предхождащите изследвания на други автори е и разглеждането само на една повърхност и неотчитането удължаването на алкановата верига върху свойствата на междуфазовата граница. Това са и някои от задачите, поставени за решаване в дисертацията.
- **адсорбция и пренос на амфифили през границата вода-алкан** – След анализ на

направеното от други автори е формулирана и задачата за изясняване на връзката между междумолекулните взаимодействия в системата и свободната енергия на адсорбция и пренос през фазовата граница (определяне на параметъра $\Delta\mu_{CH_2}$ и зависимостта му от локалната структура и поведение на разтворителя в различните фази на хетерогенните системи вода-масло).

В глава трета дисертантът ни запознава с теоретичните основи на използваните изчислителни методи: молекулна динамика, молекулна механика, метод на Евалд за оценка на електростатичните взаимодействия на големи разстояния, подходи за контрол на температурата и налягането, статистическа интерпретация на резултатите от симулациите и т.н.

Глава четвърта представя работата извършена от дисертанта по отработване на оптимален подход за моделиране на течна маслена фаза от нискомолекулни алкани. С молекулна динамика са проведени симулации на серия от три хомоложни алкана (моделни масла), n-пентан, n-хексан и n-хептан. Изследвана е зависимостта на различни свойства на течната алканова фаза [термодинамични параметри (масова плътност, енталпия на изпарение, изотермична свиваемост, коефициент на температурно разширение, изобарен топлинен капацитет (специфична топлемност при постоянно налягане)), структуриране на течността, динамични параметри (дифузионен коефициент и вискозитет)] от размера на моделната система (брой молекули в симулационната клетка – 125, 250 и 500), отчитане на корекция за несвързващите атом-атомни взаимодействия за междуатомни разстояния по-големи от зададеното ограничително разстояние (LRC), от вариране на температурата и от вида на използваната комбинация термостат/баростат. Показано е че термодинамичните параметри на маслата не се повлияват съществено от размера на системата. Плътностите и енталпите остават постоянни за трите алкана, а зависещите от термичните флуктуации свойства и радиално-разпределителните функции на разстоянието между центровете на масите на молекулите не се променят с увеличаване на броя на молекулите. Изчислени са занижени стойности за дифузионния коефициент, но с увеличаване на размера на симулационната клетка и продължителността на симулацията, е налице тенденция към подобряване на корелацията с експеримента. Включването на „корекции на далечни разстояния” води до значително подобрени оценки на обемната плътност, добро съответствие между теоретични и експериментални резултати за енталпията на изпарение и много слабо пертурбиране на флуктуационно-зависимите параметри на системата. Възпроизведени са порядъкът на дифузионния коефициент и тенденциите на изменението му при повишаване на температурата и удължаването на въгледородната верига.

Така проучените с молекулна динамика течни маслени фази на алкани (AMBER99 силово поле в комбинация с TIP4P модела за вода) са използвани при изследване с МД (NPT ансамбъл) на структурните и термодинамични характеристики на фазовата граница вода-алкан (2228 молекули вода и между 260 и 300 молекули алкан, в зависимост от

дължината на въглеродородната верига на реперната молекула). Тествани са две комбинации термостат/баростат (В/В и NH/PR; 298K, 1 bar; 50 ns продуктивна симулация; стъпка за интегриране 2 fs; 12 Å cut-off + PME Ewald; LRC; LINCS/C—H & SETTLE/H₂O; GROMACS 4.5.2). Определени са напрежение на фазовата граница вода-алкан (γ) и структурни характеристики като профили на масовата плътност (ρ) в направление нормално на фазовата граница, параметър на порядъка на алканите и разпределение на средния диполен момент на водните молекули. И с двата протокола термостат/баростат са получени стойности за γ в добро съответствие с експериментално измерените. Резултатите не се влияят от удължаване на въглеродородната верига. Двете комбинации термостат/баростат дават идентични резултати за масовата плътност. Определена е дебелина на пертурбираните повърхностни слоеве около 1.5 nm. Нарастването на плътността на двете компоненти в граничните части на пертурбираните слоеве е обяснено с по-плътна „опаковка“ на молекулите в резултат на предпочетена ориентация в близост до фазовата граница. Установено е че по-високомолекулните алкани проявяват по-силно изразена склонност към ориентиране в близост до фазови граници. Анализирани са и разпределението на диполния момент на водните молекули в направление перпендикулярно на фазовата граница - μ_z е нула в обемните слоеве и варира значително в пертурбираните области. Представените в тази глава резултати показват, че структурните, електричните и термохимичните свойства на разгледаните хетерогенни системи се възпроизвеждат добре с използваните модели.

Симулирането на адсорбция и пренос на алканоли през фазова граница вода-алкан е заключителното изследване представено в дисертацията. С „метода на чадъра“ са пресметнати профили на изменението на свободната енергия, които са използвани за получаване на термодинамичните параметри, характеризиращи процеса на преминаване на алканоловата молекула през фазовата граница вода-масло. В съответствие с предходни теоретични изследвания е установено, че маслените фази са предпочитани от алканолите в сравнение с водните разтвори. Направен е изводът, че адсорбцията от масло на фазовата граница не зависи от типа на маслото или алканола, докато адсорбцията от водна среда към повърхността е по-чувствителна към удължаване на въглеродородната верига на алканола. Оценени са свободните енергии на пренос от обемна водна към обемна маслена фаза и свободните енергии на адсорбция на фазовата граница, откъм водата и откъм маслото. Показано е, че преносът от граничната фаза към обемния воден слой се осъществява доста по-трудно отколкото десорбцията към обемната алканова фаза. Използваният изчислителен модел възпроизвежда засилването на хидрофобния характер при по-високомолекулните алканоли.

Направен е и опит да се оцени и изменението на химичния потенциал при пренос от обемна вода до обемно масло (4 прехода), отнесено към една функционална група (CH₃, CH₂, OH). Потвърдено е очакването, че стойностите на $\Delta\mu$ би трябвало да бъдат

специфични за всяка група на всеки от дефинираните етапи. Установено е, че навлизането от обемния в пертурбирания воден слой е изгодно за всички функционални групи, като максимални понижения на химичния потенциал се наблюдават за вътрешните метиленови групи и хидроксилната група в пентанола и за по-външните метиленови групи на хексанола (необяснимо за мен различие в поведението на двата алканола). И в двата случая (пентанол, хексанол) само за хидроксилната група е неизгодно да бъде на фазовата граница при прехода от пертурбирания слой в граничната част (β), докато стойностите за другите групи не представят никаква тенденция в поведението. Попадането в пертурбирания маслен слой е определено като термодинамично изгоден процес ($\Delta\mu_\beta < 0$ за всички алкилови групи). Положителни стойности (неизгоден процес) са определени и за параметрите $\Delta\mu_\delta$ (пертурбиран към обемен маслен слой). Изключение прави метиловата група на хексанола. Запознавайки се с тези интересни резултати, читателят все пак остава с някаква неудовлетвореност поради необяснимата разлика между резултатите получени за тези два много близки алканола. Странно е, че наличието само на една в повече CH_2 група повлиява по този начин резултатите. За времето, определено за изработване на докторска дисертация, не е възможно да се получат отговори на всички въпроси, особено в случай като този с поставени за решение много интересни проблеми. Струва си, все пак, при възможност в бъдеще дисертантът и научния му ръководител да помислят за възможността да се подготвят и други „изчислителни експерименти“ за проверка на някои от получените резултати, напр. ФЕР „алхимична трансформация“ на хидроксилна в метилова група, или поетапно „изключване“ на метиленови групи.

Сумирайки изследваните елементарни стъпки на процесите на адсорбция и пренос, се заключава че преходът от обемна вода до границата между двете течности и в пертурбирания маслен слой се явява изгоден за всички функционални групи. Изключение прави само хидроксилната група на хексанол в пертурбирания маслен слой. Като причина се изтъква загуба на електростатично привличане и водородни връзки (Но защо не е така при пентанол?). Резултатите за метиловата и съседната метиленова група в пентанола за прехода обемен \rightarrow пертурбиран воден слой са обяснени със загуба на дисперсионни взаимодействия, докато при хексанол това като че ли не е от значение. Необясними са различията между двата алканола и в оценките, отнасящи се до преноса между двете обемни фази.

Резултатите от дисертацията са публикувани в *J. Comput. Chem. и Nanoscience & Nanotechnology*, а трета работа е подготвена за печат. И в трите случая, както и в обзор, публикуван в *Българско списание по химия*, дисертантът е първи автор. Фактът, че част от резултатите са публикувани в престижно списание като *JCS* говори за високо качество на проведените изследвания. Г-н Захариев има участие в пет научни проекта, представил е резултати на 13 конференции у нас и в чужбина и е имал възможност да осъществи на ранен етап краткосрочни специализации в Университета на Барселона и в

Калифорнийския университет на Сан Франциско (изследователския център Амес на НАСА). Несъмнена е солидната фундаментална подготовка получена от дисертанта в трите степени на обучение, което ми дава основание да не се съмнявам в бъдещата му успешна реализация в научни изследвания.

Непълен списък на забелязани печатни грешки и неточности в текста са предоставени на дисертанта. Хубаво би било да обърне внимание на това в бъдещата си работа.

Познавам дисертанта от участието му в лекционния курс по Молекулна механика в магистратурата по Теоретична и изчислителна химия. Потвърждават се отличните ми впечатления за студент със задълбочени познания. Работата му по дисертацията го характеризират като перспективен, отлично подготвен млад учен, способен да поеме отговорност да решава самостоятелно сложни научни проблеми.

Въз основа на всичко казано по-горе може да се заключи, че дисертационният труд на г-н Цветан Захариев представлява сериозно и оригинално научно изследване и напълно отговаря на изискванията за получаване на исканата степен. По тази причина убедено препоръчвам на почитаемото Научно жури да му присъди научната и образователна степен «доктор».

София, декември 2015

проф. дн Петко Иванов
ИОХЦФ-БАН