

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на Яна Николаева Цонева  
на тема „*Молекулна организация на течна вода на фазови граници с неполярен флуид*”, представен за присъждане на образователната и научна степен „доктор”

**Рецензент: проф. д-р Цветанка Иванова**

Представеният ми за рецензия дисертационен труд е изработен от Яна Николаева Цонева, редовен докторант в катедра Физикохимия на факултета по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски“. Яна Цонева е завършила ФХФ като бакалавър по Екохимия и учител по Химия и опазване на околната среда през 2011 г., след което завършва магистратура Изчислителна химия в същия факултет. От февруари 2013 е докторант в катедрата по Физикохимия с научни ръководители проф. д-р Аля Таджер и д-р Цонка Минева.

Дисертацията на г-ца Яна Цонева е в едно от модерните направления на теоретичната химия. В дисертацията е направен опит да се изясни водното структуриране с използването на различни методи на изчислителната теоретична химия и да се предложи подходящ теоретичен модел за описание на молекулната организация на водата на границата с неполярна флуидна среда. За целта са направени оценки на различни молекулно-механични водни модели относно способността им да възпроизвеждат характеристики на обемна и гранична вода. За изпълнението на поставените задачи са изследвани следните системи: обемна вода, вода/водни пари, вода/алкани (от пентан до нонан), вода/ПАВ/водни пари и вода/ПАВ/октан и са проведени молекулно-динамични симулации, като за всички изследвани системи са проверявани и структурните и електрични свойства на водната фаза.

Актуалността на проблемите в дисертационния труд в научно отношение е безспорна, като се има предвид, че все още знанията за взаимодействия между

водните молекули, подреждането и организацията им в повърхностния слой на различни фазови граници са било недостатъчни, било дискуссионни.

Дисертацията съдържа основните компоненти на научно изследване. Конкретните задачи на дисертацията са формулирани ясно. Използван е комплекс от методи на изчислителната химия. Считаю, че използваните методи са удачно подбрани за постигане на поставените цели в настоящата дисертация.

Дисертационният труд обхваща 116 стандартни страници, 63 фигури и 24 таблици.

Обзорно-теоретичният дял е представен в първите две глави на дисертацията, озаглавени съответно - „Литературен обзор“ и „Изчислителни методи“. В литературния обзор задълбочено и критично е направен подробен преглед на публикувани материали по поставените въпроси в дисертацията. От цитираните общо 460 източника, 306 са свързани с обзора, който заема 30 страници. Всичко това показва, че дисертантката познава добре идеите и подходите в областта и творчески използва литературния материал.

В главата „Изчислителни методи“ са разгледани обстойно основните похвати използвани в дисертационния труд, а именно класическа молекулна динамика, при която енергията се определя от приноси с класически израз. Използвани са различни силови полета за описание на разглежданите органични молекули, както и поляризуеми и неполяризуеми водни модели. Представени са и квантовохимичните методи, използвани за потвърждаване на използваните молекулно-механични параметри за описание на липидните течнокристални монослое и т.н. Тази част от дисертационния труд е написана изчерпателно и информативно, като сложният математически апарат е представен по възможно разбираем за читателя начин.

Резултатите от изследванията на докторантката са представени в следващата глава със заглавие „Структурни и електрични свойства на течна вода на граница с други фази“, съставена от три части:

1) „Структурни и електрични свойства на обемна и повърхностна вода на границата вода/водни пари с използване на различни водни модели“: В този раздел се дискутират проведени молекулно-динамични симулации на два типа системи (чиста

вода и вода/водни пари) с използване на шест водни модела. Първите три са ригидните неполяризуеми модели SPC, TIP3P и TIP4P, а другите три модела са поляризуемите - SW, SWM4-NDP и COS/G2. Резултатите от проведените анализи показват, че от всички използвани модели TIP4P, SWM4-NDP и COS/G2 се представят най-добре във възпроизвеждането на наличните експериментални данни. Определени са средните стойности на обемните плътности за изследваните системи (обемна вода и вода/пари за всеки модел), както и дебелините на повърхностните слоеве. В таблица 3.1 е направено и сравнение с референтни стойности от други автори, където се вижда, че получените от дисертантката резултати са в добро съгласие с литературните данни.

2) „Структурни и електрични свойства на вода, граничеща с алкани с различна дължина на въглеродната верига“: За анализа на границата вода/алкан е използван същият изчислителен протокол като в първата част, като вакуумните слоеве са запълнени със съответния алкан (пентан, хексан, хептан, октан или нонан). От проведения анализ на изследваните системите вода/алкани може да се каже, че плътността на водата в граничната област е по-голяма в сравнение с тази в обем или на границата вода/пари. От гледна точка на структуриране не се наблюдават значителни промени в никой от разглежданите слоеве. „Съществена разлика има в повърхностното напрежение на водната повърхност, което намалява при наличие на друга течна фаза, като това намаление е по-съществено при по-късоверижните алкани. С удължаване на въглеродната верига повърхностното напрежение монотонно нараства и клони към стойността характерна за границата вода/пари“. Този абзац (стр. 86-87 от дисертацията) се нуждае от прецизиране, както на използваната терминология ( $\sigma$  на граничната повърхност вода/пари вместо на водната повърхност) така и на смисъла на твърденията.

3) „Структурни и електрични свойства на вода на граници обогатени с фосфолипиден монослой“. Едни от интересните резултати за мен са свързани именно с тази част от дисертацията, тъй като наличието на повърхностно активни вещества (ПАВ) силно повлиява характеристиките на повърхностите. Изследванията са направени с помощта на молекулно-динамични симулации, при които на границите вода/водни пари и вода/октан присъстват фосфолипидни монослоеви. Като моделен монослой е избран средноверижният липид дилаурилфосфатидилхолин (DLPC).

Направени са и предварителни изследвания с повърхностно активните вещества хексадецилтриметил амониев катион (СТА<sup>+</sup>), който има глава съвпадаща с крайната (холинова) група от хидрофилната част на фосфатидилхолиновите молекули и отрицателно заредения октанат (ОСТ<sup>-</sup>), чиято глава е опростен аналог на фосфатидиловата част на цвистерйонната глава на DLPC, с цел оптимизиране на изчислителния протокол за провеждане на анализите с избрания моделен фосфолипид. След това са проведени и анализите, касаещи структурирането и ориентацията на различните части на фосфолипидите в монослой и чак тогава са направени оценките свързани със структурирането на водата в повърхностния слой. Анализът на резултатите показва, че като цяло присъствието на монослой от повърхностно активно вещество предизвиква значително реорганизиране на водните молекули и при границата вода/DLPC/водни пари, и при вода/DLPC/октан, което води до обръщане на посоката на поляризация, като по-голям е ефектът върху системата вода/DLPC/водни пари. Намирам, че изследването на монослой на границата вода/пари с използване на различни типове водни модели и на границата вода/алкан е един важен принос в дисертацията.

Имам следните въпроси към докторантката: Защо е избран точно DLPC монослой? Единствен ли е аргументът, че липсва достатъчно теоретична и експериментална информация, още повече че от приложна гледна точка по-интересни са дълговерижните липиди? Очакват ли се съществени различия относно структурирането и ориентацията в случай, че се проведат изследвания с модели за дълговерижни липиди, каквито са природните липиди?

В основата на дисертационния труд са 5 научни публикации (2 от които са вече публикувани, 1 приета за печат, 1 изпратена и 1 в подготовка за изпращане). Материалите по дисертацията са докладвани на 10 международни и национални форума. Публикациите на докторантката са в съавторство с научните ѝ ръководители - проф. д-р Аля Таджер и д-р Цонка Минева, като докторантката е първи автор в четири от публикациите, както впрочем и в работите, представени на научните форуми. Докторантката е съавтор и в още 4 публикации извън темата на дисертацията. Всичко това, както и личните ми впечатления и контакти, ми позволяват да твърдя, че г-ца Яна

Цонева е един способен изследовател и че личният ѝ принос в представения дисертационен труд е безспорен.

Авторефератът е направен съгласно изискванията и правилно отразява основните резултати и приноси на дисертационния труд.

В заключение, представената ми за рецензия дисертация напълно отговаря на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за приложението му и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ „Св. Климент Охридски“. Въз основа на всичко изложено дотук препоръчвам на уважаемото жури да **присъди на г-ца Яна Цонева образователната и научна степен „доктор“**.

София, 27.04.2016 г.

проф. д-р Цветанка Иванова