

СТАНОВИЩЕ

от доц. дн Константин Тодоров Балашев /ФХФ на СУ „Св. Кл. Охридски“/

за дисертационния труд на маг. хим. **Татяна Върбанова Пешкова**

на тема „*Взаимодействие на прости йони във водни разтвори с течни междуфазови граници: адсорбция и електрични свойства*”,

представена за присъждане на образователната и научна степен „доктор”

В общата характеристика на кандидата, Татяна Върбанова Пешкова, може да се отбележи, че тя се е дипломирала като бакалавър по специалността – Компютърна Химия с отличен успех през 2011 г във ФХФ на СУ „Св. Климент Охридски”, а през 2013 г. в магистърската програма „Колоидни системи в съвременната наука и технологии“, на ФХФ, тя успешно е защитила дипломна работа на тема „Адсорбция на йони и електрични свойства на повърхността на концентрирани солеви разтвори“, с което е придобила образователно-квалификационната степен Магистър. Със заповед на ректора на СУ е назначена за докторант, считано от 15.07.2013 г до 15.07.2016 г., като през този период тя успешно е положила всички изпити и изпълнила задачите, заложили в индивидуалния план на докторантурата. В общия списък от публикации тя е представила 6 статии, от които 4 в реферирани и 2 в нереферирани списания.

Дисертационен труд на г-ца Татяна Пешкова съдържащ 130 страници са включени 45 фигури и 7 таблици. Дисертацията е структурирана, като традиционния начин на представяне с Увод, Литературен обзор, Материали и методи...и т.н. е заменен с модел, в който след уводната глава на дисертацията, представяща обзорно-теоретичния дял, следват трите глави, в които тематично са представени личните резултати и използваните експерименталните методики. За улеснение на читателя в началото на дисертацията са представени множеството използвани символи, а в края са дадени 8 приложения. В заключителната глава са обобщени приносите и са направени адекватни заключения. Цитираната литература обхваща 142 източника, в това число по-съществените публикации по темата на дисертацията.

Основните научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд, са свързани с изследване на взаимодействието на прости йони с течни междуфазови граници и могат да се обобщят така както е направила и г-ца Пешкова:

- i. Предложен е трислоен модел на междуфазовата граница на електролитен разтвор с хидрофобна фаза, при който в явен вид са зададени дебелината на хидрофобната пролука и минималното разстояние, на което хидратиран йон може да се приближи до междуфазовата граница.
- ii. За група от малки йони (Li^+ , Na^+ , K^+ ..и т.н.), нитрати в комбинация с Mg^{2+} и Ca^{2+}), всички 1:2 сулфати и карбонати на Na^+ и K^+ е установено, че водещата причина за Хофмайстеровия ефект върху повърхностните свойства са обемните характеристики на разтвора, докато при електролити от еднакъв тип по отношение на

валентността на катиона и аниона, отговорен за Хофмайстеровия ефект върху σ е обемният йон-специфичен среден активитетен коефициент.

- iii. Установено е, че за $i:j$ електролити, принос към Хофмайстеровия ефект има и разликата в хидратация на йоните, като дву- и тривалентните йони са по-силно хидратирани от едновалентните, което води до по-силната им десорбция от междуфазовата граница и съответно по-високо междуфазово напрежение.
- iv. Установено е, че механизмът, по който малките йони взаимодействат с междуфазовата граница, не се променя забележимо, ако въздуха се замени с монослой от алкан или дълговерижен алкохол.
- v. За група от големи йони са анализирани взаимодействието йон-повърхност през отклоненията на експерименталните данни от обобщения модел на Шмуцер, като е направен извода, че ван дер Ваалсовото взаимодействие йон-повърхност е отблъскващо за фазова граница вода/въздух и почти отсъства за вода/масло.
- vi. Разработен е метод за пресмятане на адсорбцията на електролита върху монослой от неразтворимо повърхностно-активно вещество с отчитане на влиянието на електролита върху състоянието на монослоя.
- vii. Измерена е адсорбция на електролити (KCl, NaF, NaCl, NaBr, NaI) върху повърхност с монослой от алкохоли и установено, че тя значително по-положителна от адсорбцията на междуфазови граници вода/въздух и вода/масло.
- viii. Установено е чрез измерване на ΔV потенциала на монослоеве от додеканол с подложка разтвор на NaCl с различни концентрации, че специфично адсорбираният върху монослоя йон е Na^+ .

Актуалността на приносите и резултатите в дисертационния труд в научно и приложно отношение е безспорна, тъй като изучаването на процесите на адсорбция на йони на гранични повърхности и особено в моделни системи, каквато са Лангмюировите монослоеве на границата вода/въздух, е в основата за разбирането на много от транспортните процеси протичащи на клетъчно ниво.

Като цяло, нямам големи критични бележки към дисертационния труд на г-ца Пешкова, а по скоро бих направил две препоръки, които са за улеснение на читателите, за които монослойната тематика и терминология не са толкова близки.

- i. Измерванията на ΔV (Волта) потенциала на границата вода/въздух доста отдавна са обект на дискусии в експериментално отношение, а още повече при тяхната теоретична интерпретация. В помощ на читателя би било, ако вместо изрази от типа „Като се използва ур. 55 от [50]...“ (стр. 89 от дисертацията), някои от тези въпроси бяха отразени в дисертацията и съответно коментирани.
- ii. С въвеждането на терминология, изобилстваща от изрази като „LC домени“, „непрекъснатата LE фаза“ и пр., отново, в помощ на читателя би било представянето на снимки от литературата, например от епифлуоресцентна микроскопия, брьустеров ъгъл, AFM и пр., които ясно онагледяват всички тези понятия.

Имам и следните въпроси към докторанта:

1. В предложения от McConnell ([122] от литературните източници на дисертацията) и широко възприет модел (Rivière, S., S. Hénon, J. Meunier G. Albrecht, M.

M. Boissonnade, A. Baszkin. Phys. Rev. Lett. 75, 1995, 2506–2509; Muller P., F. Gallet. Phys. Rev. Lett., 67, 1991, 1106–1109) за равновесното състояние на хетерогенна LE-LC структура на монослоя, минимума на свободната енергия е сума от електростатичната енергия, зависеща от размера на LC-домени и енергията на линейното напрежение λ по линията на контакт на тези домени с непрекъснатата LE фаза (формула 1 от [122]). Как предложения от докторанта модел или в частност крайния му резултат, формула (108) (стр. 90) кореспондира с тези представи?

2. Защо вместо да се провеждат два типа монослойни експерименти, при които скоростта на бариера на везната е сравнително висока (от 30 до 200 mm/min) (стр. 79), не са измервани т.н. статични изотерми (свиване на монослоя с последващо изчакване)?

Тук отново искам да отбележа, че тези мои забележки и въпроси в никакъв случай не намаляват, а напротив подчертават дълбочината на изследването и получените от докторанта резултати, като също така се надявам с тях да помогна, за намирането в бъдеще на отговор на някои от въпросите, за които е споменато в заключителната пета глава на дисертацията.

Накрая искам да отбележа, че личният принос на Татяна Пешкова в изработване на дисертационния труд е безспорен. За това, основание ми дава впечатлението от изнесените от нея доклади на семинарите в кат. Физикохимия на ФХФ и от компетентните ѝ отговори на всички поставени в дискусиите въпроси. Г-ца Пешкова, също така е първи съавтор в две от 3-те статии включени в дисертацията, които са публикувани в реномирани и високо имактни списания (едната е в Langmuir, а другите две са в Colloid and interface science).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на всичко гореизложено, считам, че дисертационния труд отговаря на всички законови и нормативни изисквания за придобиване на исканата степен и убедено препоръчвам на почитаемото Научно жури **да присъди на Татяна Върбанова Пешкова образователната и научна степен «доктор».**

София, 04.09. 2016г.

доц. дн Константин Балашев
/кат. Физикохимия, ФХФ на СУ“Св.Кл. Охридски“/