

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен “доктор”
в професионално направление 4.2 „Химически науки” (Физикохимия)

Автор: Иглика Максимова Димитрова,
Катедра „Физикохимия”, Факултет по химия и фармация,
Софийски университет „Св. Кл.Охридски”

Тема: “Кавитационен модел на квадруполни течности и електрични свойства на
повърхности с диполен момент”

Рецензент: проф. дхн Елена Димитрова Милева, Институт по физикохимия, БАН

Развитието на подходящи теоретични модели за описание на електричните свойства на непрекъснати среди е от важно значение за разбиране на структурата, свойствата и приложенията на течни системи. Един недостатъчно изследван, но съществен подход, е последователното включване на мултиполни взаимодействия в основните уравнения на електростатиката на непрекъснати среди, както и възможността за отчитане на тяхното влияние в близост до и върху макроскопски (флуидни) фазови граници. Главната цел на представения дисертационен труд е да се постигне непротиворечива формулировка на основната гранична задача в случая на линейни системи, с последователен извод на диференциалните уравнения и подбор на подходящи гранични условия. Водещата идея е, че въз основа на класическия кавитационен модел на Онсагер (L.Onsager, JACS, 58 (1936) 1486), може да се предложи обобщение на макроскопската електростатика на непрекъснати среди с отчитане наличието на квадруполи в течната система.

Дисертационният труд се състои от пет секции и четири приложения. В уводната секция 1 са представени накратко основните уравнения, които се използват в класическата електродинамика на непрекъснати среди и е обсъдена идеята за значението на квадруполните взаимодействия. Дадена е мотивацията за проведените изследвания и са формулирани главните задачи на работата. Ядрото на дисертацията обхваща секции 2, 3 и 4, където е изложена приносната част в работата на Иглика Димитрова. В секция 2 се въвеждат основните понятия и уравнения във връзка с мултиполните развития, анализират се граничните условия и физическия им смисъл и значение. Тези разглеждания представляват по същество опит за критичен анализ на съществуващите теоретични изследвания. Представено е уравнението на състоянието за линейна хомогенна среда (идеален газ), което свързва поляризацията, квадруполяризацията и потенциала на Бете; формулирани са граничните условия за плоска гранична повърхност; получен е тензорът на Максвел за квадруполна среда. Във секции 3 и 4 са описани главните моменти от теорията на квадруполните течности; подробно са обсъдени и изследвани електричните свойства на междуфазовата граница между две квадруполни течности. В секция 5 са формулирани основните резултати и приноси, дадени са и пълните наукометричните данни на докторантката. В приложенията са представени основни методички и свойства на сингулярните разпределения, потенциал

на Бете за Н-атом и справочни данни за математически операции в криволинейни координатни системи. Иглика Димитрова демонстрира много добро познаване на научната литература в областта; цитирани са 144 литературни източника, които се споменават и анализират последователно в процеса на изложението.

Най-съществените моменти от изследванията в дисертационния труд, според мен, са следните:

1. Разработен е последователен подход към електростатиката на квадруполните среди, като е реформулирано уравнението на Кулон по нов начин; изяснена ролята на потенциала на Бете в уравнението на състоянието на поляризацията и е показано, че този потенциал оказва влияние само когато в средата има градиенти в концентрацията на моделните частици. Установено е, че в макроскопските уравнения на електростатиката на непрекъснати среди влиза потенциал, който е разликата между пълния електростатичен потенциал и потенциала на Бете ($\phi = \phi_{\text{tot}} - \phi_{\text{Bethe}}$), като именно този потенциал (ϕ) е експериментално достъпната величина. Формулиран е пълният набор от гранични условия, необходими за решаване на обобщеното уравнение на Поасон за квадруполни среди. В дисертацията за първи път е показано, че за нехомогенно поляризираны повърхности повърхностното диелектрично отместване D^S съдържа скока на обемната квадруполаризация в двете съседни фази.

2. Изведен е израз за тензора на електричните напрежения, който действа в диполно-квадруполаризуема среда. Резултатът е приложен за пресмятане на механичното междуфазово напрежение в среди, в които действат както електрични, така и механични сили.

3. Последователно е разработено обобщение на кавитационния модел на Онзагер за случая на квадруполни течности. Моделът отчита диполния момент, p_0 , поляризуемостта, α_{p0} , квадруполния момент, q_0 , и квадруполаризуемостта, α_{q0} на моделните частици, които изграждат непрекъснатата среда. Изведени са изрази за реакционно и кавитационно поле (E_{react} и E_{cav}), както и за реакционен и кавитационен градиент на полето ($(\nabla E)_{\text{react}}$ и $(\nabla E)_{\text{cav}}$). Тези изрази са в основата на теорията за разтворимост в квадруполни разтворители и на теорията за взаимодействие на полярни частици с квадруполна среда. Разработен е метод за определяне на макроскопските характеристики на квадруполни среди: квадруполна дължина (L_Q) и радиус на кухината (R_{cav}) като функции на частичковата плътност. Методът е приложен към някои течности изградени от неполярни молекули, но които могат да се поляризират и квадруполаризират (Ar, Kr, Xe, CH₄), молекули с нулев диполен, но ненулев квадруполен момент (N₂, CO₂, CS₂, C₆H₆), молекули с диполен и квадруполен момент (H₂O, CH₃OH).

4. Развита е макроскопска теория на междуфазовата граница между квадруполни диелектрици. Показано е, че в рамките на квадруполната електростатика електричното поле на повърхност с нормален (вертикален) диполен момент е крайно върху самата повърхност. Това позволява да се пресметне енергията на повърхността, както и енергията на частици върху междуфазовата повърхност. Предложена е интересната идея за образуване на двоен диполен слой от повърхностно адсорбирани диполи като е показано, че е налице дифузно разпределение на диполи в двете обемни фази. За този случай е установено, че не се постига пълно компенсиране на повърхностния диполен

момент. Изведени са връзки между собствения диполен момент, пълния диполен момент, повърхностния потенциал, повърхностното поле, скока на потенциала по границата. Изяснен е смисълът на повърхностната диелектрична проницаемост (ϵ_S) във формулата на Хелмхолц и е показано, че ϵ_S е обемна характеристика, свързана с проницаемостите и квадруполните дължини на двете обемни фази. При отчитане на квадруполите в непрекъсната среда е установено, че електричното поле, създадено от безкрайно тънък кондензатор от диполни молекули се разпространява и извън плочите на кондензатора. Това поле може да се свърже със сила, която, в зависимост от ориентацията на повърхностните диполи, да изтегли даден положителен/отрицателен йон към повърхността.

Трябва да се отбележи, че разработената в дисертацията теория би могла да се приложи към различни електростатични задачи в областта на колоидната химия: напр. квадруполни среди в присъствието на електролит, различни проблеми при изследване на адсорбция по течни фазови граници, моделиране на биологични мембрани и др. Теоретичният модел вече е приложен за анализ на трифазния контакт между три изолатора и за определяне на контактния потенциал в тази система (статия, предадена за печат в списанието *Colloid Journal*).

Научните приноси на дисертацията са със значителна степен на новост и представляват една систематично проведено теоретично изследване на електричните свойства на непрекъснати флуидни среди и фазови граници с разпределение на повърхностни (адсорбирани) диполи. Представеното в дисертацията теоретично изследване в такава пълнота се прави за пръв път от дисертантката. Получените резултати представляват развитие и обобщение на макроскопската електростатика на непрекъснати среди с последователно отчитане наличието на квадруполни и квадрупололизация на средата. Те водят до по-добро разбиране на свойствата и структурата на тези системи и позволяват количествената интерпретация и качествено предсказване на степента на влияние на електрични им свойства.

Като цяло текстът на дисертацията е много добре организиран, със стегнато представяне на научния проблем и описание на използваните теоретични подходи. Резултатите са отлично представени и подробно анализирани във всяка секция с приносен характер (2-4). Приносите са ясно формулирани в четири точки. Приемам тези приноси и считам, че те могат да се определят като доказване с нови средства на съществени нови страни в съществуващи научни проблеми.

Ще отбележа някои езикови неточности, като напр.: „едно сериозно допускане в уравнението...” (стр.5); „включването на следващия член в мултиполното разложение....е желателно и ...необходимо“ (стр.7); „строгата пертурбационна теория“ (стр.8); „да развием в ред дробта“ (стр.11); „следата на квадруполния момент....може да се изпусне“ (стр.12); „смислени физични резултати“ (стр.72); „някакво съществено влияние“(стр. 94). Има и някои неясни формулировки като напр. „дългодействие на взаимодействието“ (Табл.1, стр.8); „стерични взаимодействия, които... са резултат от електронните облаци около ядрата“ (стр. 14) и пр.

Имам и един въпрос: защо са използвани две различни дефиниции за концентрация: плътност ρ (kg/m^3) и моларност C (M) (напр. на стр. 60,62,63,65,67)? Теоретичната концепция според мен, предполага, че става дума за частичкова концентрация на

съответните моделни частици (вж. напр. ур.(39) и (44)), която не се определя (пряко) от масата на атома/молекулата, а от електрични и геометрични характеристики, свързани със свойствата на непрекъснатата среда, която е обект на изследване.

Получените в дисертацията резултати са публикувани в четири научни статии (2014, 2015, 2016). Три от тях са излезли от печат (две в специализираното международно списание с импакт фактор *Journal of Chemical Physics* (IF = 2.894) и една в *Българско списание за химия*). В една от тях докторантката е пръв автор, в останалите е втори автор. По публикацията, излязла през 2015 г. вече са забелязани два цитата. Иглика Димитрова е съавтор и на една статия, предадена за печат в международно списание с импакт фактор (*Colloid Journal*, IF = 0.770). Резултатите са представяни на девет международни и български научни форуми като осем устни доклада и една постерна презентация. Допълнително докторантката е съавтор на още две статии (2013, 2015) и на една глава от монографична книга (2013, Springer-Verlag). Не познавам лично г-жа Димитрова, но от предоставените материали и от нейното представяне на предзащитата може обосновано да се твърди, че приносите в дисертационния труд са в много голяма степен нейно лично дело.

Авторефератът е направен съгласно изискванията и отразява правилно основните положения и научните приноси на дисертацията.

Въз основа на гореизложеното считам, че предложеният дисертационен труд напълно удовлетворява и надхвърля по количество и качество всички изискванията на ЗРАСРБ и на Препоръчителните критерии при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ за професионално направление „Химически науки“. Убедено препоръчвам на Почитаемото Научното жури да присъди на докторант Иглика Максимова Димитрова образователната и научна степен “доктор” в професионално направление 4.2. „Химически науки” (Физикохимия).

Рецензент:

24 април, 2017 г., София

(проф. дхн Елена Милева)