

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за получаване на научната степен “Доктор на науките” по професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия)

Автор на дисертацията: Георги Цветанов Цветков, доцент по Неорганична химия, Катедра “Неорганична химия”, Факултет по химия и фармация, Софийски университет “Св. Климент Охридски”

Тема: “Фотоемисионни и рентгено-абсорбционни спектроскопски и микроскопски изследвания на свръхтънки молекулни филми и полимерни микроконтейнери”

Рецензент: доц. д-р Димитър Александров Панайотов, Лаборатория “Повърхности на дисперсни материали”, Институт по обща и неорганична химия, Българска академия на науките

Дисертационният труд на Георги Цветков представя фундаментални *in situ* изследвания на “процеси, протичащи на фазовите граници аминокиселина/кондензирана вода и полимерна мембрана/вода” резултатите от които имат важен принос в задълбочаване познанията за природата и механизмите на междуфазовите взаимодействия на молекулно ниво и са от “значение за различни области на природните науки, вариращи от астрохимията до сферата на нанотехнологиите.” Още тук трябва да отбележим, че изборът на физически фундаментално различни моделните системи - твърдо тяло/кондензирани слоеве и органична мембрана/вода – представлява сериозно научно предизвикателство, което изисква широки и задълбочени научни познания и завидна изследователска практика за постигане на сериозни научни приноси. Освен от фундаментална гледна точка, изследванията на избраните моделни системи са интересни и със значението им за приложения в астрохимията и катализата, при създаване на фазо-променливи материали, за контролирана доставка на лекарства, в козметиката и в производството на храни и други. Целите на настоящия дисертационен труд са ясно формулирани и научно обосновани.

В изследването на първата моделна система - *аминокиселина/кондензирана вода* - се прилагат подходи от науката за повърхността (surface science) даващи възможност за работа с добре дефинирани планарни твърди повърхности в условията на свръхвисок вакуум и ниски температури, и контролирана дебелина на молекулните слоеве. Обект на изследванията са наноразмерни слоеве (10-100 монослоя) от твърда вода и аминокиселините глицин (Gly) и фенилглицин (PheGly) отложени върху свръхтънки филми от Al_2O_3 , епитаксиално изградени върху монокристал от NiAl(110). Приложен е широк спектър от взаимно допълващи се повърхностно-чувствителни

техники за анализ на тези обекти като рутинните температурно-програмирана десорбция (TPD) и измерване на отделителната работа (ϕ), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), ултравиолетова фотоелектронна спектроскопия (UPS) и Оже електронна спектроскопия (AES), както и модерният аналитичен метод, рентгенова спектроскопия на фината структура в близост до абсорбционния праг (NEXAFS). Умелото съчетание на тези аналитични техники е дало на автора възможност за получаване на важна фундаментална информация за природата и механизмите на междуфазовите взаимодействия на молекулярно ниво.

В изследването на втората моделна система - *полимерна мембрана/вода* – е използвана сканиращата трансмисионна рентгенова микроскопия (STXM) за детайлното изучаване на физико-химичните свойства на микромехурчета (MB) и микрокапсули (MC) на основата на поливинилов алкохол (PVA) във водна среда както и на температурно зависимите физикохимични промени на термочувствителни полиакрилни микрокапсули от типа ядро-обвивка.

В изложението, логично, резултатите от изследванията на двете моделни системи *аминокиселина/кондензирана вода* и *полимерна мембрана/вода* са обособени в две отделни части. Стилът на представяне и тълкуване на резултатите е ясен и научно издържан. Дисертацията е написана на добър английски език, а авторефератът на литературен български език. Материалът в дисертацията е разпределен в две части съдържащи единадесет глави и е отразен на 224 страници, включително 125 фигури и 9 таблици. Цитирани са 270 литературни източника. В самото начало на изложението е представен списък на използваните съкращения и символи.

Тъй като една от основните цели на този труд е приложението на различни повърхностно-чувствителни техники за анализ, уводната глава на дисертацията представя кратка категоризация и кратък исторически преглед на развитието на тези аналитични техники и разкрива дълбочината на познанията, която те постигат. Подчертава се необходимостта от комбиниране на тези техники за изясняване на физичните и химични свойства на нано- и микроразмерни мултифазни послойни системи, с постигане на висока пространствена разделителна способност. Става ясно, че публикуваните до момента изследвания на подобни системи страдат от непълнота или липса на систематичност. Това обуславя необходимостта от провеждане на систематични изследвания с приложение на различни аналитични техники за получаване на фундаментална информация за физикохимията на кондензирани слоеве аминокиселина/вода, предмет на настоящия труд.

В уводната глава на първата част (I.1), посветена на системата аминокиселина/кондензирана вода, е представена фундаментална информация за свойствата на молекулата вода, фазовите състояния и структурните форми, поведението и енергетиката на молекулни слоеве от вода върху различни повърхности, включително аморфна твърда вода (ASW) върху чисти кристални повърхности и прахообразни частици. Дискусията в тази глава обхваща 129 литературни източника, в два от които Г. Цветков е съавтор. Разглежда се влиянието на взаимодействията вода-вода и вода-повърхност за енергетиката и динамиката на формиране на кълстери и послойни структури от вода, включително и дисоциацията на молекула вода. Разглежда се и взаимодействието на аминокиселини като глицин (Gly) и аланин (Ala) с кондензирани слоеве от вода, образуването на молекула и цвитерйонна форма на аминокиселините. Подчертава се важността на тези взаимодействия за космофизиката и космохимията, атмосферната химия и биологията. В тази глава е представена също и информация за физикохимията на планарни повърхности от NiAl(110) и AlO_x/NiAl(110), върху каквито по-нататък се получават и изследват кондензирани слоеве от аминокиселина и вода. Кратко и ясно е описана и експерименталната екипировка, аналитичните инструменти и методиките използвани в тези изследвания.

Значителна част от оригиналните резултати на дисертацията (глави I.2 – I.7, представени на 103 от общо 172 страници) се отнася до взаимодействията в наноразмерни филми от аминокиселини и аморфна твърда вода. Както предполага систематичния подход в научните изследвания, първо са разгледани резултатите третиращи самостоятелната адсорбция на H₂O и Gly (NH₂-CH₂-COOH) върху чиста повърхност на AlO_x/NiAl(110). Представена е също и адсорбцията на Gly върху NiAl(110) повърхност. Следвайки изложението на представените научни резултати ще проследя онези от тях, които според мен, имат съществен принос за изграждането на цялостна физическа картина на взаимодействията в системата аминокиселина/аморфна твърда вода.

Адсорбцията на вода върху AlO_x/NiAl(110) повърхност (Глава I.2) при 100 K и при много ниски покрития, води до образуването на мономерни частици от молекула вода. Кислородният атом от H₂O молекула е ориентиран със свободната си електронна двойка към повърхността на AlO_x филм и взаимодейства електростатично с Al³⁺ йони от втория слой през празнините на най-външния кислороден слой. При нарастване на покритието, но все още под един монослой, се наблюдава формиране на водни агрегати върху оксидната повърхност. При тези покрития, коефициентът на прилепване към AlO_x/NiAl(110) остава постоянен, а енергията на десорбция (42 kJ/mol) на вода е съизмерима с енергията на

сублимация от мултислоеве ASW, което говори за слаба връзка на H_2O с повърхността. При по-нататъшно нарастване на покритието се образуват 3D-структури от ASW слоеве, благодарение на водородните връзки между водните молекули. Всяка молекула H_2O проявява едновременно акцепторни и донорни свойства. Тук искам да отбележа една несъгласуваност между Дисертацията и Автореферата, която обаче е в полза на Автореферата и идва да покаже критичния подход на автора към своя труд. В Дисертацията, Фиг. 25 представя схематично взаимодействието на водните молекули с повърхността на AlO_x филм върху $\text{NiAl}(110)$, както описахме по-горе. Фигура 4 от Автореферата съдържа тази схема, но е разширена със схеми на постепенното нарастване на водното покритие от изолирани H_2O молекули, през агрегати до израстване на 3D мултислоеве от ASW. В Автореферата, процесът на формиране на ASW върху $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ е резюмиран в отделен параграф в съгласие със схемите на Фиг. 4, което е едно необходимо допълнение към целия труд. В Дисертацията това обобщение липсва.

Адсорбцията на Gly върху повърхността на сплав $\text{NiAl}(110)$ е представена в Глава I.3. При ниска температура (120 K) и при много ниски покрития, Gly се адсорбира предимно дисоциативно. При нарастване на покритието до монослой и по-нататък до мултислойно покритие, Gly се адсорбира предимно в цвистерйонна форма ($\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$). При 310 K, при насищане на покритието обаче, адсорбцията на Gly е преобладаващо в анионна форма ($\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$). Както отбелязва авторът, това е първото публикувано изследване на адсорбцията на Gly върху повърхността на сплав. Нека отбележим, че изясняването на физикохимията на аминокиселини и пептиди върху сложни повърхности, които експонират два и повече адсорбционни центъра, е с определена фундаментална и практическа значимост.

Адсорбцията на Gly върху $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ повърхност се разглежда в Глава I.4. При ниска температура (110 K), аналогично на адсорбцията на вода, адсорбцията на Gly върху $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ е недисоциативна. Отлагането на първия монослой протича с образуване на агрегати от молекули на Gly, вероятно поради наличието на точкови и линейни дефекти на AlO_x повърхност. Определената енергия на десорбция (77 kJ/mol) от 3D агрегати и мултислоеве е много близка до топлината на сублимация на Gly в твърдо състояние. При температура 300 K, за разлика от адсорбцията върху сплав $\text{NiAl}(110)$, адсорбцията върху оксидна повърхност (AlO_x) е недисоциативна, което е логично предвид известната инертност на тази кислород-терминирана AlO_x повърхност. Въз основа на XPS и NEXAFS измерванията се заключава, че C и N атоми не участват директно в свързването на молекулите Gly към оксидната повърхност. При по-ниски покрития, глицинови молекули съществуват върху AlO_x повърхност както в цвистерйонна, така и в неутрална

или анионна форма. При по-големи покрития, мултислоеве, цвистерйонната форма е преобладаваща в съгласие със състоянието на молекулата в твърдо състояние. NEXAFS спектрите с промяна в поляризацията на рентгеновото лъчение свидетелстват, че липсва подреденост на Gly цвистерйони в 3D филмите. Намерено е спектрално доказателство че глициновите молекули адсорбирани в анионна форма са с перпендикулярната ориентация на карбоксилната група на аминокиселината спрямо равнината на монокристалната подложка.

Тази глава разглежда още и специално проведените изследвания предвид наблюдавания нежелан ефект на промяна в химическата структура на наноразмерните слоеве от глицинови молекули при продължително облъчване с рентгенова радиация по време на стандартни XPS измервания. Установено е протичането на процеси на декарбоксилиране и дехидратиране, а също така и на дехидриране и деаминиране на Gly. Предполага се, че тези процеси са фотолитично активирани и водят до серия от свободно-радикалови реакции, които способстват по-нататъшни термично-активирани реакции на фрагменти от молекулите Gly, останали на повърхността.

Специален интерес представляват изследванията на взаимодействията между наноразмерни филми от аморфна твърда вода (ASW) и аминокиселина, Gly и PGly, върху $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ повърхност, разгледани в Глави I.6 и I.7 съответно. За филми с дебелина до 50 монослоя са изследвани случаите Gly@ASW, ASW@Gly и ко-адсорбирани слоеве Gly+ASW. При ниски покрития на Gly върху 10 монослоя ASW, молекулите Gly проникват в обема на ASW филма и се смесват с молекулите H_2O . Предполага се, че дифузията на молекули Gly става посредством свързване с H-връзки на Gly цвистерйони и H_2O молекули и се определя от морфологията на ASW филма. Омокрянето на ASW от Gly се обуславя от високата повърхностна енергия на водните слоеве, дължаща се на голямия брой OH групи на повърхността на ASW филма. Адсорбцията на H_2O върху Gly филм не води до формиране на непрекъснат филм от ASW тъй като водата не омокря повърхността на хидрофобните Gly слоеве. Хидрофобното поведение на Gly е причина за фазово разделяне между Gly и ASW в ко-адсорбирани слоеве (система Gly+ASW). При по-големи дози Gly, Gly-Gly взаимодействието става преобладаващо и води до образуване на глицинови агрегати разположени в близост до повърхността на ко-адсорбираните филми за да се формира по-нискоенергетична повърхност.

За филми с дебелина над 100 монослоя са изследвани случаите ASW@Gly (Структура 1), Gly@ASW@Gly (Структура 2) и Gly@ASW (Структура 3). Както при

по-тънки филми, отново ефектът на хидрофобна/хидрофилна повърхност на субстрата се оказва решаващ за морфологията на слоевете.

Изследванията с втората моделна система - *полимерна мембрана/вода* –(Глави II.1 – II.3) използват синхротронно-базираната сканиращата трансмисионна рентгенова микроскопия (STXM), една сравнително нова аналитична техника за изследване на кондензираната материя, която позволява детайлното изучаване на физико-химичните свойства на микромехурчета (МВ) и микрокапсули (МС) на основата на поливинилов алкохол (PVA) във водна среда. STXM методът съчетава възможностите на NEXAFS спектроскопията и двудименсионална (2D) микроскопия с пространствена разделителна способност от ~ 40 nm. PVA-базираните МВ и МС са подходящи кандидати за използване като мултифункционални устройства за медицински анализи и терапевтични цели. Чрез омреждане на функционализиран с алдехидни групи PVA на фазовата граница вода/въздух се получават стабилни въздушно-изпълнени МВ. Алифатните групи на границата въздух-полимерна обвивка-вода са разположени от страна на въздушното ядро, докато хидроксилните групи сочат към водната фаза.

In situ измерванията на МВ и МС са проведени при енергии на падащия рентгенов лъч между абсорбционните прагове за C1s и O1s, т.е. в диапазона 284 eV – 530 eV, в който водната среда е силно пропусклива за рентгеновото лъчение в сравнение с полимерните мембрани на изследваните микрообекти. Трябва да се отбележи, че абсорбцията на рентгенови лъчи от капсулирания в МВ въздух е почти незначителна. С приложението на STXM метода е оценена възможността за получаването на качествена и количествена информация за състоянието на полимерните мембрани във водна среда. За количествен анализ на полимерните мембрани е разработена математическа процедура посредством апроксимация на експериментално получените рентгено-трансмисионни радиални профили на МВ с кубична радиална абсорбционна функция.

Приложението на тези подходи е позволило да се анализира процеса на разрушаване на полимерната мембрана на PVA-базираните микромехурчета при облъчване с мека рентгенова радиация във водна среда, при енергии на лъчението в близост до абсорбционните прагове за C1s и O1s. Проследени са също така промените в електронната структура и фазовите трансформации на активната зона в термочувствителни микрокапсули от типа ядро-обвивка. Въз основа на тези изследвания е получен нов материал - лиофилизирани PVA микромехурчета в твърдо състояние, способни на рехидратация и възстановяване на първоначалната структура които имат потенциал за биомедицински приложения.

Всичко гореизложено обуславя по безспорен начин актуалността и значимостта на изследванията представени в този дисертационен труд. Получените резултати имат подчертано оригинален характер, освен поради удачния избор на обектите и комбинирането на модерни методики на изследване, но и поради факта, че изследваните обекти са сравнително оскъдно или несистематично изследвани в литературата. Стилът на представяне на големия обем експериментални резултати е стегнат, прецизен, научно обоснован и постига изграждането на една задълбочена физическа картина на изследваните обекти и процеси, тяхното фундаментално разбиране на молекулярно ниво. Езикът на повествованието е ясен и увлекателен. Изводите правилно отразяват основните резултати и научните приноси на дисертационния труд. Авторефератът е направен съгласно изискванията.

Тук искам да задам един реторичен въпрос, който по-скоро е свързан с конкурса отколкото със самия Дисертационен труд. Какви са плановете на кандидата за продължаване и развитие на нови изследвания, сходни с предмета на този дисертационен труд. Имам предвид като набор от аналитични техники и методологии, изследвания на гранични явления в наноструктурни обекти, а също така и създаване на колектив от млади изследователи за осъществяване на нови научни проекти в тази област под ръководството на кандидата. Намирам, че потенциалът на неговата задълбочена научна ерудиция и завидна изследователска практика ще позволят постигането на високи цели.

Ще си позволя да направя две свързани стилови забележки към оформянето на дисертационния труд. (1) Както отбелязах по-горе, в хода на изложението в първата част, детайлното тълкуване на многобройните и методично-различни експерименталните резултати в отделни случаи се откъсва от изгражданата физическа картина за обекта или процеса и читателят се намира изгубен от физическата същност на дискусиата. (2) В тази връзка, би било добре разделите да започват с кратко описание на физическата важност на изследванията, а в края да се обобщат и допълнят специфичната информация за физическата същност на получените нови знания. Тези пропуски са поправени в Автореферата, което заслужава адмирации. Искам да отбележа още, че номерацията на разделите и в някои случаи заглавията им отразени в Автореферата се отличават от тези представени в Дисертацията.

Списъкът на публикациите, включени в дисертационния труд съдържа 23 заглавия, в това число една глава от книга и 22 статии публикувани в реномирани международни списания с импакт фактор и реферирани в ISI Web of Knowledge и SCOPUS. В 16 от тези 23 труда Г. Цветков е първи автор. В Годишници на научни

институции са публикувани 5 статии в пълен текст, 10 труда са представени в сборници на конференции, от които 6 бр. са резюмета. В 10 от тези 15 труда Г. Цветков е първи автор. Справка в SCOPUS показва, че статиите на Г. Цветков включени в настоящия Дисертационен труд са цитирани над 190 пъти в литературата.

Заклучение:

Като цяло, Дисертационния труд е осъществен на високо професионално ниво и представлява съществен научен принос в областта на приложение на фотоемисионни и рентгено-абсорбционни спектроскопски и микроскопски методи за изучаване на гранични явления в наноструктурни обекти. Получените резултати в този дисертационен труд имат подчертано оригинален характер както изясних по-горе.

Обемът и качеството на изследванията отговарят напълно 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” и конкретно за получаване на научната степен ”Доктор на науките”. Представените трудове съдържат оригинални и значими научни резултати, които са намерили добър отклик в международната научна литература. Тази дисертация характеризира Георги Цветков като зрял, високо образован и ерудиран самостоятелен изследовател със завидна квалификация.

Всичко гореизложено ми дава основание да предложа с убеденост на уважаемото Научно жури и на ФС на ФХФ на СУ да присъди на Георги Цветанов Цветков научната степен “Доктор на науките”.

21.08.2017 г.

Рецензент:

/доц. д-р Димитър А. Панайотов/