

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на **Стоян Павлов Граматиков**  
на тема „Квантовохимично изследване на адсорбция и химични трансформации в  
зеолити“

с научен ръководител чл.-кор. проф. дхн Георги Вайсилов,  
представен за придобиване на **ОНС "доктор"**  
в професионално направление 4.2 Химически науки  
докторска програма Теоретична химия

от проф. д-р **Анела Николова Иванова**, СУ „Св. Климент Охридски“, Факултет  
по химия и фармация, член на научно жури назначено със заповед № РД-38-743  
от 09.12.2025 г. на Ректора на СУ „Св. Климент Охридски“

Стоян Павлов Граматиков завършва бакалавърска степен с отличен успех през 2021 г. във Факултет по химия и фармация (ФХФ) на Софийски университет "Св. Климент Охридски" (СУ), специалност Химия, направление Органична химия. През 2022 г. се дипломира с пълен отличен успех с ОКС "магистър" от магистърска програма Изчислителна химия на ФХФ, СУ. Зачислен е на редовна докторантура в докторска програма Теоретична химия от 01. 02. 2023 г. със заповед РД 20-123/19.01.2023 г. Отчислен е предсрочно с право на защита, считано от 01. 12. 2025 г., със заповед РД 20-2345/05.12.2025 г. Изпълнил е всички задължения по индивидуалния план, вкл. с отлично положени изпити по две допълнителни дисциплини. Представил е всички необходими документи по процедурата за защита на дисертационния труд.

Кандидатът е съавтор в общо 7 научни публикации, в 4 от които е първи автор. Докладвал е резултати от научните си изследвания на 2 международни и 4 национални конференции с 2 постера и 4 устни доклада. Взел е участие в едно международно училище и в организацията на 5 национални студентски конференции.

По отношение на изпълнението на минималните национални изисквания за получаване на ОНС "доктор" Стоян Граматиков е представил следните постижения:

- група А - дисертационен труд на тема "Квантовохимично изследване на адсорбция и химични трансформации в зеолити" - 50 точки при изисквани 50 точки;

- група Г - три научни публикации в реферирани и индексирани издания в Q1 - 75 точки при изисквани 30 точки;

- група Д - 3 цитирания (с изключени самоцитирания на всички автори; източник: Scopus) на публикациите по дисертационния труд - 6 точки при изисквани 0 точки;

- група Ж - h-индекс=3 и участие в 4 научноизследователски проекта - 70 точки при изисквани 0 точки.

От горното обобщение е видно, че кандидатът изпълнява или преизпълнява минималните национални изисквания във всички групи показатели. Всички наукометрични данни покриват и дори надхвърлят общите изисквания на ЗРАСРБ и Правилниците за приложението му.

Дисертационният труд е написан на 124 страници, съдържа 47 фигури, 19 таблици и 114 цитирани литературни източника.

Литературният обзор представя класификация и основни характеристики на зеолитите, които са главният обект на изследване в дисертацията. Следва обобщение на възможностите на различни инструментални методи (маспектрометрия, кристалография, твърдотелен ЯМР, инфрачервена спектроскопия, рентгенова дифракция) за определяне на състав и структура на зеолити. Приведени са примери за резултатите от изследвания с различните описани подходи. Следващият раздел представя накратко теоретичните методи, с които може да се моделират структура на надмолекулни комплекси и химични реакции в зеолити - статични и динамични квантовохимични подходи, кинетично Монте Карло и машинно обучение. Приложението им е илюстрирано с по един пример.

Разгледани са някои налични в литературата работи, които се опитват да обяснят типа на получаваните зеолитни структури чрез влиянието на т.нар. структуро-насочващи агенти, оценявайки вида на формираните надмолекулни комплекси и енергията на взаимодействие между частиците в тях. Обърнато е специално внимание на различни енергетични приноси, които могат да служат за оценка на стабилността на зеолитните структури.

В методичната част на дисертацията са изложени основните положения на използваните изчислителни методи - теория на функционала на плътността (DFT), периодични гранични условия, *ab initio* молекулна динамика. В DFT частта обаче сякаш не е обърнато достатъчно внимание на функционалите. Описани са и някои практически аспекти като базисни функции и грешка от припокриване на базиса.

Същинската част на дисертацията съдържа три глави, всяка от тях обобщаваща резултатите от различен моделиран изчислителен проблем:

1) определяне на локалната структура около германиеви центрове в германосиликатен зеолит, а именно наличието и позиционирането на кислороден мост, на разпределението на неподелени електрони и на енергията на вътрешни електрони за сравнение с XPS експериментални спектри;

2) обяснение на влиянието на вода, на повишение в температурата и на динамиката на извънрешетъчни метални йони върху структурните характеристики на зеолит с решетка тип RHO;

3) изясняване на влиянието на органичен структуро-насочващ агент върху геометрията на серия силикатни и боросиликатни зеолитни структури с акцент върху

ролята на зародишите.

За отговор на първия въпрос са моделирани общо 11 структури на елементарната клетка на решетка тип MFI чрез геометрична оптимизация в периодични гранични условия с функционал РВЕ с дисперсионна корекция и базис с плоски вълни. Показано е съществуване на двоен кислороден мост в германосиликатите и е установена засилена електроположителност на Ge центрове в зеолита в сравнение с тези в GeO<sub>2</sub>.

По втората задача е моделирана елементарната клетка на RHO зеолит в присъствие на натриеви и цезиеви извънрешетъчни йони. В някои от моделите са поставени няколко десетки водни молекули в *Ita* кухините на зеолита. Проведени са квантовохимични геометрични оптимизации и *ab initio* молекулна динамика (BOMD). С BOMD е проследено и влиянието на температурата. Установено е, че и увеличаване на количеството на водата в кухините, и повишаване на температурата води до нарастване на обема на елементарната клетка на зеолита. При високи стойности на тези два фактора настъпва и промяна в симетричната група на материала, което изменя формата на кухината към по-сферична и с по-голям обем. Този ефект се отдава отчасти на миграция на Cs<sup>+</sup> йони между кухини в зеолита. Сравнение между пресметнати и експериментално получени структурни параметри позволява отнасяне на опитно наблюдаваните две фази към различна степен на хидратиране на зеолита.

В рамките на третата изследователска задача е проследено взаимодействието на структуро-насочващ агент октилтриметиламониев хлорид (ОТМАС) с различни зеолитни структури - чисти силикатни или боросиликатни. Моделирани са 15 типа кристални решетки. Използван е изчислителен протокол подобен на този в задача 1, като са проведени геометрични оптимизации на периодични кристали. Оценени са енергии на трансформация спрямо  $\alpha$ -кварц и енергии на формиране на боросиликатните решетки. Направен е анализ на взаимодействията на ОТМА<sup>+</sup> със зеолитите и е установено, че при чистите силициеви системи, където решетката е неутрална, преобладава дисперсионното привличане, докато при заредените боросиликатни решетки има и значим електростатичен принос. Зеолитите са подредени по сила на взаимодействие с ОТМА<sup>+</sup>. Оценена е и енергията на деформация на структурите, която се оказва по-малка при боросиликатите. Това се отдава на липса на хлоридни аниони в малки структурни единици, които имат деформиращ ефект в чистите силиций-съдържащи зеолити. Предложен е нов дескриптор, който дава оценка на вероятността да се получи определена решетка при използване на дадения структуро-насочващ агент.

По дисертацията е извършен впечатляващ обем от изчислителна работа. Използваните за изследванията методи и протоколи са стандартни и подходящи за поставените задачи. Проведена е удачна обработка на числените данни. Получени са

полезни резултати с практическа насоченост и е подпомогнато интерпретирането на експериментални наблюдения. Дисертантът показва задълбочено разбиране на материята в областта и професионално прилагане на използваните инструменти за молекулно моделиране.

Резултатите са публикувани в престижни издания в областта - *Journal of the American Chemical Society*, *Small Methods* и *Microporous and Mesoporous Materials*. Първите две изследвания са комплексни, проведени в сътрудничество с международни екипи. Приносът на дисертанта в тях е в изчислителната част. Последната работа е изцяло дело на докторанта и научния му ръководител, като Стоян Граматиков е първи автор в нея. Това илюстрира съществения му принос към проучването.

Авторефератът отразява коректно съдържанието на дисертационния труд.

Към дисертанта имам следните въпроси:

- Защо сте използвали DDEC6 метода за пресмятане на атомни заряди?
- Може ли да обоснове избора на конкретните DFT функционали във всяка част на изследването, както и на избраните за моделиране структурни фрагменти?
- Как обяснявате наличието на прагова стойност в броя на водните молекули, над която се наблюдава качествено различно поведение при зеолит от тип RHO?

Към оформянето на дисертационния труд имам и няколко технически бележки: (i) четенето би се улеснило от обръщение в текста към всички фигури, а не само към някои; (ii) използвани са немалко съкращения, без да бъдат въведени изцяло при първото споменаване; (iii) протоколът за молекулодинамичните (МД) симулации би било добре да се опише по-пълно; (iv) анализираниите средни стойности от МД траекториите би следвало да са придружени от стандартни отклонения; (v) не са формулирани приноси на дисертационния труд. Тези забележки по никой начин не омаловажават факта, че дисертацията е написана ясно и логически последователно, в подходящ научен стил, като е включена необходимата информация.

Бих искала да отбележа, че Стоян Граматиков се откроява като перспективен млад учен със самостоятелно мислене, който може да провежда научни изследвания на високо ниво. Работи успешно както в Лабораторията по изчислителен катализ във ФХФ, СУ, така и в рамките на по-широки изследователски екипи.

В заключение, представените по процедурата за защита материали покриват всички изисквания на ЗРАСРБ и Правилниците за прилагането му за получаване на ОНС „доктор“. Това ме мотивира да дам положителна оценка на дисертационния труд на Стоян Павлов Граматиков и да гласувам „за“ присъждането на образователната и научна степен.

20. 02. 2026 г.

Член на научното жури:

/проф. д-р А. Иванова/