

## СТАНОВИЩЕ

ИЗГОТВЕНО ОТ ПРОФ. ДН. Д-Р ЙОВКА ДИМИТРОВА ДРАГИЕВА – ИЕЕС,БАН

ЗА ДИСЕРТАЦИЯ НА ТЕМА „КОМПЮТЪРНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА НАНОЧАСТИЦИ:  
ЕФЕКТИ НА МЕТАЛНИ ЙОНИ, РАЗТВОРИТЕЛ И ЛИМОНЕНА КИСЕЛИНА”

на докторант по направление 4.2 Химически науки ( Теоретична химия)

### МИРОСЛАВА АЛЕКСАНДРОВА НЕДЯЛКОВА

Предоставената за изготвяне на становище дисертация на Мирослава Александрова Недялкова е със заглавие “Computational Study of Nanoparticles: The Effect of Metal Ions, Solvent and Citric Acid” , което на български е „Изчислително изучаване на наночастици : влиянието на метални йони, разтворител и лимонена киселина”.

Веднага трябва да посоча ,че тезата е изготвена за защита на **„образователна и научна степен”** с водещ ръководител Серхио Мадурга Диац от катедрата „Физикохимия” към Университета на Барселона, Испания и съдействието на консултант Стоян Писов , от катедра „ Атомна физика” на Физ.Факултет при СУ „Св. Кл. Охридски” България.

Преди повече от двадесетина години , участвах за първи път в подготовка на дисертация на лице, получило магистърска степен у нас (в България) и работещо дисертация в друга страна ( в УК, а в последствие придобих опит от подобна дейност съвместна с Австралия, САЩ, Франция). Тези случаи ми показаха изключителните трудностите в голяма степен да се задоволят очакванията на ръководителя на тази **образователна степен**. В последствие развитието на така защитилите доктори в областта на научните и приложни изследвания се оказва блестящо като резултат от акумулацията на потенциала на различните образователни школи ( респективно университети) по нетрадиционен и иновативен начин. Така се достига развитие и еволюция в науката , на която са посветени вече защитилите доктори , а не повторение и развитие само по модела или схемата на развитие на водещия ръководител. Преди десетина години след съответната преоценка започна и продължава инициативата за събиране на докторанти или пост-докторанти на международни школи за придобиване познания и избиране най-подходящата приложна методология за максимален синергизъм между знанията на младите учени по съответни близки по тематика проблеми.

Нека се върнем към заглавието , което включва едно принципно противоречие, което се налага за мен като заключение още от самото въведение. Основният ключов интерес към наноматериалите и нанотехнологиите, а в случая към наночастици, са доказаните и масово

вече използвани квантово - размерни ефекти. За същите още през 1999г. Годар III ( и съавтори) в обзор от първия том на Journal of Nanoparticle Research посочи и препоръча като единствено приложими изчислителни методи - тези на квантовата механика (или DFT) и на молекулната динамика и взаимното им пресичане с force field charges. А от друга страна на докторантът се възлага от ръководителя му да провежда изчислителни изследвания на някои интересни и добре известни микро-явления от колоидната химия. Това са по-специално изследванията на стабилността на колоидните системи във водни разтвори. Същите изследвания се изисква да се проведат със съвременните изчислителни методи и ползуване на най-модерни компютърни програмни продукти.

Всъщност като цел настоящата дисертация се явява една пионерска или първична разработка за предварителна подготовка относно развитието на принципно нов стил и подход- изчислителен и неговото ясно разграничаване от създадения и утвърден перфектен стил по утъпкания път на «идеализираните физикохимични моделни системи» с използване на молекулно-кинетични и термодинамични подходи на колоидната химия в сила при равновесни системи. Предлага се с възможностите на най-нови изчислителни програми и подходи да се премине към изследване на колоидно-дисперсни системи от наноразмерен обхват , а в последствие и към реалния биологичен свят, защо не ?

Тук следва да се преодолее едно основно препятствие. Наноразмерно състояние, с типично квантово размерни ефекти, се наблюдава за метални големи клъстери от 150 атома , с диаметър до 2-3 нанометра, до 4-5 обвивки от атоми и до 63% от тях - повърхностни атоми. Следващият интервал на супер-клъстерите обхваща до 20 000 метални атома с диаметър до 10 нанометра и едва тогава се попада в дименсията на дефинираните преди много години колоидни дисперсни системи. Направените по-горе разсъждения и сравнения показват определено **актуалността** на поставената тематика на дисертацията и предизвикателствата или противоречията, които се очакват като резултат.

В началото на въведението на 21 страници , със 7 фигури и 39 литературни източника , при информационна ножица от 1941 (Дерягин) до 2009г. са представени ключовите явления от колоидната химия , които се предлага да бъдат подложени на изчислително изследване. На следващо главно място се поставя изискването от дисертанта да се научи, да се справя и да овладее един нов и значителен инструментариум , използващ се при изчислителното изучаване на атомни и кластерни повърхности. Тези познания покриват напълно изискването за необходимата по-висока **образователна** степен на докторанта и са представени в компримиран вид от стр. 24 като методи на изчисления и до стр. 36, включително и в притурката/приложение от 91-ва до 116-та страници ( в зависимост от форматиранието до 122 стр. ).

Изследване относно морфология , формата ,вида и плътността на наночастици – това е от очевиден интерес за използващите изчислителни средства, за да могат да получат достоверени и по възможност визуализирани резултати при съвременната техника като в следствие да преминат за наблюдение на експериментално получени обекти с методи и оборудване с висока разрешителна способност.

Направените модели декларираят ясно и разбираемо постижението на докторанта. Очевидно докторантът е овладял изчислителното изследване и спокойно го разширява върху различни наночастици – клъстери различни по състав , плътност и разпределение на различните атоми или молекули. Ще спомена един резултат получен за 942 позиции в супер-наночастица , от които 370 са на повърхностни позиции. Тези 39 % каталитично активни места са информация все още за наличие на наноразмерен обект по наше разбиране . Известен е прехода от 63 % към 10 % повърхностни атоми и в резултат преход от от нанокаталитични към микрокаталитични свойства на съответния състав.

Една голяма част от дисертационния труд е посветена на изследване относно проникването на разтвори и изследване на двойния електричен слой, включително с наблюдаване и отчитане на концентрационен градиент, градиент на плътност и заряд за 3D модели. Оказва се ,че е това тематика на ръководителя на дисертанта , който през 2007 година прави интересна публикация за наблюдение на двойния електричен слой при системи с двумерно измерение. В тази част дисертантката прави значително интересно развитие на проблема в тримерното му измерение и публикува основния си принос в престижния Journal of Chemical Phys. 2012 като водещ автор.

Тук си позволявам да отправя и една препоръка – използваните концентрации и изследваните от докторанта 0.1M и 1M разтвори на NaCl са две граници ,които биха могли да дадат хипотетични указания и за явления, случващи се в равновесни системи Една такава равновесна система е човешкия кръвен серум. с концентрация от  $\text{Na}^+ = 0.1458 \text{ mol/l}$  . Или за една друга подобна система в равновесие – морската вода, с концентрация на  $\text{Na}^+ = 0.460 \text{ mol/l}$  , съгласно И.Панайотов „ Увод в биофизикохимията” 2007 г.

Колкото до изчислителните изследвания с  $\text{CaCl}_2$  за тях се предлагат същите концентрации , и дисертантката показва разликата спрямо първите (моновалентни) йони. За прецизност ще посоча голямата разлика в концентрациите и стойностите им за калциевите йони в горните равновесни системи : в човешкия кръвен серум ( $\text{Ca}^{2+} = 0.0025 \text{ mol/l}$ ) и в морската вода (  $\text{Ca}^{2+} = 0.0010 \text{ mol/l}$ ) съгласно същия източник. От друга страна в една следваща статия дисертантката разглежда тривалентен катион на лантана и така прави сравнение между моно, ди- и тривалентен катион сравнявайки ги при равностойни концентрации като обективно

дефинира и наблюдава преимущество на първите за проникване в кластера, на вторите – преразпределение вътре и извън граничната повърхност, а за третите – оставане навън и само върху граничната повърхност. Очевидна е необходимостта от продължаване на работите в тази насока.

В дисертацията е отделено не малко място за изследване на структурните свойства и адсорбция върху златни наночастици. Макар, че това е един привлекателен обект за експериментаторите съдържанието на злато в човешкото тяло е по-малко от 10 милиграма или 0.00001% от масата му. Известно е и тоталното му заместване в денталната медицина, в козметиката, в бижутерията и за много различни други приложения. Разработката на дисертантката по тази тематика е дадена за печат, но без окончателно решение за приемането на публикацията. Изводите, до които се достига за намаляване енергията на свързване с увеличаване броя на атомите и увеличаване средното разстояние от 2.63 на 2.76 до 2.88 Å между тях е вярно.

Ще посоча, че неправилно се изписват Å като A (ампер) и FCC (face centric cubic), а трябва с *fcc* с италиански шрифт. Другият резултат е принципно очакван, защото е добре известна от кристалографията стената с най-висока плътност [111] за всички метални решетки на злато, сребро и т.н. Същото е известно и от зародишообразуването на златни зародиши и работите на Уолтън и Родин от шестдесетте години на миналия век. Очевидно ръководителят на дисертацията има желание да провери възможностите и компетентност за изчислителни изследвания на дисертантката.

Една следваща тема в изследването е изчислителното изучаване на комплексобразователната функция на цитратните йони по отношение на златните йони. Тук се прави преход към изучаване на типични обекти и зависимости известни от координационната и аналитична химия. Има интересни резултати, които трябва да се обсъждат и публикуват за в бъдеще в престижни журнали. Макар, че добра известни са трите степени на депротонизация на лимонената киселина от аналитичната химия и справочниците, има получени интересни стойности за промяна в дължина на водородни връзки с разлика от 0.8 до 1.5 Å, при различни конформери – гош и транс, при тяхна пълна комбинаторика и съответна депротонизация. Изчислените разлики в дължината на водородните връзки като енергия е в границите на стотина килоджаула за мол или от порядъка на 1 до 2 eV, т.е. с показване на възможности при стайна температура и налягане 1 атмосфера да се реализират структурни промени от използване на „меки“ лъчения и „нежна“ енергия и полета.

В дисертацията има много резултати, които би трябвало да подлежат на бъдещо публикуване и огласяване всред международната научната общност.

В заключение, след като се запознах с препоръките на Факултета по химия и фармация за присъждане на научни степени и звания и институционалната необходимост за предприемане в случая на предсрочна защита (година и половина ) преди срока определен със заповед на Ректора и при изпълнение на всички наукометрични параметри за такава дисертация , се позволявам убедено да ПРЕПОРЪЧАМ присъждането на образователната и научна степен „ДОКТОР” на Мирослава Александрова Недялкова.

10.03.2014 г.  
София

С уважение  
/ ...../