

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на доц. д-р Георги Цветанов Цветков, представен за присъждане на научната степен „доктор на науките” по професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия) от проф. дхн Димитър Стефанов Тодоровски

Със Заповед № РД 38-403/26.06.2017 г. на г-н Ректора на Софийския университет „Св. Климент Охридски” съм определен за член на научното жури за защита на дисертационния труд на доц. д-р Георги Цветанов Цветков на тема „Фотоемисионни и рентгено-абсорбционни спектроскопски и микроскопски изследвания на свръхтънки молекулни филми и полимерни микроконтейнери” за присъждане на научната степен „Доктор на науките” по професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия).

### 1. Общо описание на представените материали

За участие в процедурата дисертантът е представил: автобиография; копия от дипломи за висше образование (ОКС „магистър”) и за образователна и научна степен „Доктор” и от свидетелство за получено научно звание „Доцент”; препис-извлечение от Протокол № 4/14.06.2017 г. от разширен Катедрен съвет за предварително обсъждане на дисертационния труд; дисертационен труд; автореферат; копия на 27 научни публикации и на резюмета на 10 доклада на научни форуми.

### 2. Кратки биографични данни за дисертанта

**Образование.** Доц. д-р Георги Цветков е роден през 1974 г. През 1991 г. завършва НПМГ, профил химия, а през 1996 г. - висше образование с ОКС „магистър” по специалност „Химия” със специализация "Чисти и особено чисти вещества и материали на тяхна основа". От 1996 г. е докторант в Катедра Неорганична химия на Факултета по химия и фармация и през 2000 г., след защита на дисертация на тема "Влияние на механохимичните ефекти върху фазовите превръщания в системите  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ " с научен ръководител доц. д-р Наталия Минкова, е получил образователната и научна степен „Доктор по химия”.

**Трудов стаж.** През 2000-2001 г. е научен сътрудник към Лабораторията по електронна спектроскопия при ИОНХ на БАН.

През 2001–2005 г. е на пост-докторска специализация в Института по експериментална физика към Университета „Карл-Франценс” в Грац, като работи по проект "Изучаване на взаимодействието между аминокиселини и лед върху оксидни повърхности в условия на свръхвисок вакуум". През 2005–2006 г. е асистент по физикохимия (II ниво) в Катедрата по физикохимия на Университета „Фридрих-Александър” в Ерланген-Нюрнберг като работи по международен проект за конструиране на сканиращ трансмисионен рентгенов микроскоп и провежда работни посещения в синхротронните лаборатории в Берлин, Гренобъл и Триест. През 2006–2009 г. работи в Института Пол Шерер за изграждане и пускане в експлоатация на споменатия микроскоп.

От юни 2009 г. е доцент по неорганична химия в Катедра Неорганична химия на Факултета по химия и фармация при Софийския университет като от 2012 г. е ръководител на същата Катедра.

Като преподавател във Факултета по химия и фармация е участник или ръководител на 6 проекта, 5 от които финансирани по европейски програми.

**Научна продукция.** Доц. Цветков е автор и съавтор на 55 научни статии и една глава от книга, цитирани (по данни на дисертанта) около 800 пъти и има h-индекс 14.

В заседанието си от 14.06.2017 г. разширен Катедрен съвет на Катедра Неорганична химия предложи разкриване на процедура за защита на дисертационния му труд за присъждане на научната степен „Доктор на науките”.

### 3. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Дисертационният труд е написан на 224 страници, съдържа 125 фигури и 9 таблици, цитирани са 270 литературни източника и е структуриран в две части. Той е в *областта на неорганичната химия и по-конкретно на наноразмерната химия на повърхностите и плътно тангира с новооформящата се биологична наука за повърхностите и с радиационната химия.*

Проведените изследвания са насочени в **три основни направления**: (i) In-situ изследвания на процеси, протичащи на фазовите граници на наноразмерни слоеве аминокиселина (глицин, Gly и фенилглицин, PhenGly)/кондензирана вода и полимерна мембрана (на основата на поли(винилов) алкохол, PVA)/вода; (ii) Разработване и усъвършенстване на микроскопски подходи за изследване на структурата и свойствата на съвременни материали; (iii) Оценка на въздействието на използваното при анализите рентгеново лъчение върху състава и структурата на образците.

Ще отбележа някои от **характерните черти на дисертационния труд**.

**Тематиката на изследването** засяга проблеми от предния фронт на науката и е от първостепенно значение за редица научни области.

- Взаимодействието на биологично активни молекули с неорганична повърхност (предмет на първата част на дисертационната работа) е съществено за изясняване на процесите на фазовата граница органични-неорганични вещества, за модифицирането на неорганични повърхности с органични вещества с оглед на приложението на някои сензори, за установяване на биосъвместимост на потенциални импланти, в катализа, молекулната електроника. От чисто химична гледна точка като обект на изследване Gly и PhenGly са интересни с двете функционални групи, влизащи в състава им. Редом с това взаимодействията в конкретната изследвана адсорбционна система са от пряк интерес за решаване на фундаментални проблеми на космохимията и биоестволюцията на Земята.

- Познаването на процесите, протичащи на фазовата граница полимерна мембрана/вода, е от първостепенна важност за биомедицинското приложение на микромехурчета (МВ) (примерно като контрастни агенти при ултразвуковата диагностика) и на микрокапсули (МС) като микроконтейнери за насочена доставка на фармацевтици в организма. Едно друго приложението на МС - за акумулиране на топлина от слънчева енергия - е вече комерсиализирано.

- Втората част на дисертационния труд е насочена към изключително важния проблем за осигуряване на аналитични методи за определяне на свойствата на МВ и МС и по-конкретно за оценка на възможностите, усъвършенстване и развитие на STXM/микроспектроскопията. Дисертационната работа показва, че този метод, съчетаващ микроскопска и микроспектроскопска техники, дава възможност за определяне на механичните свойства и химичния състав на МС и МВ, определящи, съответно, тяхната стабилност и много важните им повърхностни свойства.

- Радиационното увреждане специално на органичните молекули при прилагане на аналитични техники, използващи йонизиращи лъчения, може да доведе до компрометиране на спектралните данни. Поради това радиационните ефекти при фотонно или електронно облъчване, вкл. при прилагане на синхротронно лъчение, са били проучвани. Но дисертационното изследване навлиза в механизма на процесите и факторите обуславящи тяхната значимост.

**Литературният преглед** на данните, отнасящи се до всички компоненти на наноразмерните адсорбционни системи „биомолекули - кондензирана вода – Al-оксид, епитаксиално израстнат върху монокристал от NiAl(110)“ е задълбочен и всеобхватен.

**Експерименталната установка** за изследванията в системата биомолекули-аморфна твърда вода (ASW), проектирана и конструирана с активното участие на докторанта, е

впечатляваща. Това е за очакване като се има пред вид нейната многофункционалност и това, че изследванията са проведени в свръхвисок вакуум. Вакуумната камера е съоръжена с инструментариум за почистване на повърхността на подложката чрез бомбардиране с  $Ag^+$ -йони, за отлагане върху нея на филм от Al-оксид и на филми от Gly и PhenGly и смесени свръхтънки филми Gly-ASW, апаратура за дифракция с нискоенергетични електрони, мас-спектрометър за провеждане на температурно-програмирана десорбция (TPD), източници на лъчения за провеждане на Оже-електронна спектроскопия, на рентгенова (XPS) и на ултравиолетова (UPS) фотоелектронни спектроскопии, електронен спектрометър, охлаждаема с течен азот екранировка за предотвратяване на детектирането на газове, десорбирани от стените на камерата и държателя на кристали.

STXM - изследванията са проведени на STX-микроскопа PoLux (в чието сглобяване и въвеждане в експлоатация дисертантът е взел участие) в синхротрона SLS към Института Пол Шерер. За температурно-зависимите измервания на MC е конструиран и използван температурно-контролиран Al-държач за мембраните от  $Si_3N_4$ .

В работата са използвани голям брой, адекватни на целите ѝ, **съвременни физични методи за изследване на повърхности**.

**Изследването е систематично**, интерпретацията на резултатите почива на солидна експериментална основа. Така напр., преди основното изследване на процесите на фазовата граница аминокиселина/кондензирана вода е изследвана адсорбцията и десорбцията на отделните компоненти на системата върху повърхности от NiAl(110) и AlOx/NiAl(110). В същото време това изследване е довело до резултати, представляващи самостоятелен принос. Действително взаимодействието между биологичноактивни молекули и метални повърхности е било предмет на редица изследвания, но работата [B2] (следва се номерацията на работите на дисертанта съгласно списъка в Дисертацията) е първото изследване на адсорбционно-десорбционните механизми и химичното състояние на биомолекули върху метална сплав, т.е. при взаимодействието им с повърхности, предоставящи повече от един адсорбционен център.

**Изследването е планирано** много внимателно и още в плана му са заложили оригинални елементи и в детайлите. Така напр., като подложка е избран слой от Al-оксид. Поради значимостта си за много химични процеси адсорбцията на вода върху оксидни повърхности е добре проучена, но, по време на изследването на авторите, изследванията върху кислородно-терминирани оксиди (каквото е Al-оксид) са били ограничени. Интерпретацията на резултатите от основното изследване показва, че тази особеност на Al-оксид е от съществено значение. Нещо повече, приложеният метод за получаване на Al-оксидната подложка позволява провеждане на експериментите върху много добре дефинирана повърхност и прави възможно провеждането на спектроскопските изследвания.

Подборът на PVA като материал за мембраната на MB е сполучлив. PVA вече има редица фармацевтични и биомедицински приложения поради физичните си свойства, нетоксичността и добрата биосъвместимост.

**Изследването е всеобхватно** и отделя внимание на всички взаимодействия в проучваните системи, в т.ч. на един особено съществен ефект – влияние на рентгеновото лъчение, използвано при прилагане на съответните аналитични техники, върху изследваните образци. Някои от получените резултати в това направление ще бъдат споменати по-нататък.

**Интерпретацията на резултатите е много задълбочена и много внимателна**. Един пример в това отношение е заключението по току-що споменатите изследвания на радиационните ефекти. Независимо от доста детайлния им характер се отбелязва, че за цялостно изясняване на механизма на протичащите радиационно-химични процеси е необходимо прилагането на допълнителни аналитични техники. Същото се отнася и до

изясняване на механизма на особено интересния процес на възстановяване на газовото съдържание на лиофилизирани МВ при рехидратацията им.

Много интересни и заслужаващи специално внимание са **научно-приложните аспекти на това фундаментално изследване**. Получените в твърдо състояние лиофилизирани PVA-базирани микромехурчета, способни на рехидратация, са нов материал с потенциално биомедицинско приложение. Новата информация за фазовите превръщания и електронната структура на МС от типа ядро-обвивка ще бъде полезна при развитието и усъвършенстването на топлоакмулиращи материали. Всъщност направената в дисертационния труд фундаментална оценка на възможностите на STXM и неговото развитие имат (както развитието на всеки аналитичен метод) своята научно-приложна стойност като инструмент за провеждане на следващи изследвания.

#### 4. Някои резултати и научни приноси на дисертационния труд

*Дисертационният труд е много богат на експериментални резултати и съдържа много голям обем нова информация.*

- **За първи път са показани адсорбционно-десорбционните механизми и химичното състояние на биомолекули върху метална сплав.**

- **Установени са адсорбционно-десорбционните механизми и химичното състояние на молекулите H<sub>2</sub>O, Gly и PhenGly при моно- и полислойна адсорбция върху повърхности от AlOx/NiAl(110).** TPD, UPS, XPS и измерването на отделителната работа ( $\Delta\phi$ ) показват недисоциативна нискотемпературна адсорбция на H<sub>2</sub>O и на Gly (при 110 K и при стайна температура) и дават нови данни за влиянието на количеството на адсорбата и на дефектите върху морфологията на адсорбционния слой. Установени са (чрез XPS и NEXAFS) химичната форма на адсорбирания Gly (цвитерйони и аниони) и влиянието на условията на получаване на слоя върху химичния му състав. Тези изследвания позволяват **за първи път да се представи модел на адсорбционния процес на Gly и PhenGly** при 110 K и 300 K и на монослоя при 300 K, според който глициновите молекули в анионна форма са ориентирани перпендикулярно спрямо повърхността на подложката.

- **Взаимодействията в наноразмерни филми от Gly и ASW са основен обект в първата част на дисертационния труд.** *Изводите са базирани на богат експериментален материал* - изследвани са два типа системи с различна дебелина на водните адсорбционни слоеве като за всяка от тях са изследвани системите Gly/ASW, ASW/Gly и ко-адсорбционен слой Gly+вода.

Успешното прилагане към системите с по-тънки водни слоеве на чувствителната към слаби междумолекулни взаимодействия в кондензирани слоеве TPD и на ъглово-зависима XPS е позволило **установяване на влиянието на Gly върху структурата, десорбционните характеристики и термичната стабилност на слоевете от ASW и влиянието на последните върху химическата структура на аминокиселинните молекули.**

Установените различия в морфологията на тънките и по-дебелите водни слоеве води до различия в химичната форма на адсорбираните върху тях глицинови молекули вероятно поради възпрепятстване на формирането на H-връзки между тях.

- **Заместването на водорода в молекулата на Gly с фенилова група (опити с PhenGly при тънки ASW-слоеве, TPD и XPS измервания) оказва влияние само на термичното поведение на аминокиселинните слоеве.**

- **Една от основните задачи на дисертацията - оценка на възможностите на STXM за изследване на МВ на основата на PVA – е изпълнена много добре. По същество е въведена нова аналитична техника за in-situ охарактеризиране на тези микрообекти.**

- **Работата [B9] е първото изследване за приложение на метода за изследване на газо-напълнени МВ във воден разтвор.**

- Показано е, че използването на рентгеново лъчение с различна енергия осигурява ясно различаване на микроскопските изображения на въздуха, водата и полимерната мембрана.

- Показани са възможностите на метода за прецизно проучване на стабилността на МВ във водна суспензия, за значително по-точно (в сравнение с друг метод) определяне на дебелината на мембраните във водна среда поради много по-високата разделителна способност на STXM.

- Разработените **модел и математическа процедура за количествен анализ на полимерните мембрани** позволява определянето на радиуса на МВ, дебелината на мембраната и абсорбционните коефициенти на компонентите в системата с точност, значително по висока от достиганата чрез друга аналитична техника. Процедурата е използвана за ултраструктурни изследвания и на други подобни микрообекти.

- Показани са възможностите на STXM/ $\mu$ -спектроскопия за:

✓ **проследяване на процесите при лиофилизация на МВ и следващата им рехидратация**, водеща до възстановяване на размера и (съгласно данните от NEXAFS) химичния им състав. При това **е получен нов материал** с впечатляващи свойства;

✓ **охарактеризиране и проследяване на процесите в търговски-достъпни термочувствителни микрокапсули от типа ядро (парафин)-обвивка** (полиакрилна мембрана); установени са морфологията и размера на частиците, фазовите трансформации и електронната структура на парафина в зависимост от температурата.

• Установен е **химизмът на радиационно-химичните промени**, протичащи при облъчването на изследваните образци.

- Резултатите от XPS (някои от тях потвърдени от TPD-измервания) показват, че още след първия час на облъчване при 110 K с рентгенова тръба с малка мощност **Gly** (от филм с дебелина 150 Å) търпи декарбоксилиране (като отделените молекули  $\text{CO}_2$  остават кондензирани върху повърхността), следвано от дехидратиране, деаминиране и разрушаване на глициновата молекула с формиране на въглеродородни остатъци.

- **Радиационно-индуцирани промени са установени и в структурата на нанослоеве Gly-ASW** при продължително облъчване със синхротронна радиация по време на NEXAFS и XPS измервания. Установява се съществено значение на дебелината на филма. В по-тънките слоеве, където глициновите и водните молекули са хомогенно смесени, последните се влияят силно от лъчението и не могат да предпазят глициновите от разрушаване. Редом с това се регистрира намаляване на дебелината на някои слоеве от този тип поради радиационно предизвиканата загуба на  $\text{H}_2\text{O}$ . Разлагането на Gly под въздействието на рентгеновата радиация намалява с увеличаване на количеството ASW в ко-адсорбираните слоеве.

- **Представен е количествен анализ на процеса на разрушаване на полимерната мембрана на PVA-базирани микромехурчета при рентгеново облъчване във водна среда при енергии на лъчението в близост до въглеродния и кислородния K-ръб на абсорбция.** Намерено е, че радиационно-предизвикани структурни и химични промени настъпват още след първото линейно сканиране на МВ с меки рентгенови лъчи (280-320 eV). При продължителното облъчване почти всички МС търпят значителни промени във формата и контраста, наблюдава се и ясно различимо разрушаване на полимерната обвивка.

Промените в NEXAFS-спектъра дават основание да се формулира **експериментално обоснована хипотеза за механизма на радиационно-химичните процеси**. Късането на връзки при облъчването води до формиране на карбонилни групи. Както може да се очаква при този тип процеси, основна роля играят получаваните при облъчването радикали. Вероятно тяхната рекомбинация води до създаване на  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  връзки. ОН-радикали, получени при радиолизата на  $\text{H}_2\text{O}$ , могат да участват в окислението на карбонилните групи до карбоксилни.

Облъчването с по-високоенергетично лъчение (520 eV) води до свиване на МВ и изтъняване на полимерната мембрана, но тя запазва целостта си и след 20 скана.

- Много интересен е **намереният подход за преодоляване на едно от ограниченията на STXM**, свързано с така нар. абсорбционно насищане (пълна абсорбция на меките рентгенови лъчи от веществото) при дебелина на пробата над стотина нанометра. Радиационно-предизвиканото изтъняване на мембраната позволява на създадените при това тънки участъци да се проведе  $\mu$ -NEXAFS, както на ядрото, така и на външната част на МС. С това се избягва задължителната при други техники процедурата на предварителна обработка на образеца и ползването на ултрамикротом.

**В най-обща форма научните приноси в дисертацията** могат да бъдат обобщени така:

- Пълна физикохимична характеристика на системата от нанослоеви аминокиселина-кондензирана вода/ $\text{AlO}_x/\text{NiAl}$  при условия, възможно симулиращи космическо пространство.

- Въвеждане и успешно приложение на нова аналитична техника за изследване на микрокапсули и микромехурчета във водна среда.

- Установяване на радиационните и радиационно-химични ефекти при облъчване с рентгеново лъчение на глицин и на микромехурчета (базирани на (поли)винилов алкохол).

- Създаване на нов материал с потенциално биомедицинско приложение.

#### **4. Публикации по дисертационния труд**

Основните резултати в дисертационния труд са представени в 27 научни съобщения, публикувани в периода 2002-2014 г., вкл. глава от книга, издадена от Springer Verlag, 21 статии, публикувани в най-авторитетни в областта международни списания с импакт-фактор и 5 съобщения, представени в годишниците на синхротронната лаборатория BESSY и на Center of Excellence in Analytical Chemistry към ETH, Цюрих и са докладвани на 10 авторитетни международни форума.

Личният принос на дисертанта е несъмнен. Това се потвърждава и от факта, че в 22 публикации той е първи, в две – втори, а трети и четвърти автор – в 3 публикации.

По данни на дисертанта в научната литература са забелязани (според SCOPUS) 190 цитата на публикациите. Интересно е едно неформално доказателство за възприемането от научната общественост на резултати от изследването – STXM изображения на МВ във водна среда от публикацията в Soft Matter [B9] е поместена на корицата на списанието.

**5. Автореферат.** Авторефератът отразява пълно и точно основните резултати, представени в дисертационния труд.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Дисертационният труд напълно отговаря на изискванията на чл. 12(3) на Закона за развитие на академичния състав в Република България и на специфичните критерии при придобиване на научни степени в Софийския университет за професионално направление Химически науки. Дисертационната работа е фундаментално експериментално изследване на важни за науката и практиката обекти, с приложение на голям набор от физични методи, получен е много голям обем нова информация, интерпретирана компетентно, задълбочено и всестранно и довела до съществени научни изводи и обобщения. Изследването не само напълно съответства на съвременното научно ниво (каквото е изискването на Закона), но то е едно от изследванията, определящи това ниво, и представлява значителен и оригинален принос в науката.

На основа на гореизложеното, давам много висока положителна оценка на проведеното изследване, постигнатите резултати и научни приноси и **предлагам на научното жури да присъди на доц. д-р Георги Цветанов Цветков научната степен „доктор на науките”** по професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия).

14.08.2017 г.

Рецензент:

проф. дхн Димитър Тодоровски