

РЕЦЕНЗИЯ

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

Автор на дисертацията: д-р Георги Цветанов Цветков, доцент от Катедра „Неорганична химия“ на ФХФ на СУ „Св. Климент Охридски”

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

Рецензент: проф. дн Константин Тодоров Балашев от Катедра „Физикохимия“ на ФХФ на СУ „Св. Климент Охридски”

В дисертационния труд на д-р Георги Цветков са заложили цели, свързани с изследване на *In-situ* процесите, протичащи на фазовите граници аминокиселина/кондензирана вода и полимерна мембрана/вода, с помощта на нови спектроскопски и микроскопски подходи. Получената оригинална информация е съществена за физикохимичното описание на тези процеси и за намиране на зависимости между структурата и свойствата на съвременните функционални материали, а също така дава възможност да се направи оценка на въздействието на използваното рентгеново лъчение върху състава и структурата на материалите. За обект на изследването в дисертационния труд са използвани наноразмерни филми от аминокиселини и кондензирана вода, и микромехурчета на основата на поливинилов алкохол във водна среда, изследвани с помощта на най-съвременни спектроскопски (XPS, UPS, NEXAFS и др.) и микроскопски (STXM) методи. Комбинирането на тези най-съвременни експериментални методики за изследване на молекулни структури обезпечава изцяло успешното експериментално изпълнение на поставените цели и задачи в дисертацията. В структурно отношение материалът е разделен на две части. В първата се изследват взаимодействията между аминокиселините глицин (Gly) и фенилглицин (PheGly) с наноразмерни слоеве от твърда вода (10-100 монослоя), адсорбирани върху свръхтънки филми от Al_2O_3 , епитаксиално изградени върху монокристал от NiAl(110). Втората част на дисертационния труд съдържа микроскопски (STXM) изследвания върху микромехурчета (МВ) и микрокапсули (МС) на основата на поливинилов алкохол (PVA) във водна среда, както и на температурно зависимите физикохимични промени на термочувствителни полиакрилни микрокапсули от типа ядро-обвивка.

Д-р Георги Цветков е проучил голям брой литературни източници, 270 по литературния опис в края на дисертацията, което показва, че много добре познава актуалното състояние на тази научна област. Цитираната литература е широко използвана навсякъде в дисертацията за формулиране целите на експериментите и при обсъждане на резултатите.

Резултатите в първата част от дисертацията озаглавена „Взаимодействия в наноразмерни филми от аминокиселини и аморфна твърда вода“ (в оригиналния текст на дисертацията „Interactions between amino acids and amorphous solid water nanoscale films“) са получени чрез обширни експериментални изследвания, като са използвани най-съвременните спектроскопски методи. Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (XPS), Ултравioletовата фотоелектронна спектроскопия (UPS) и Рентгеновата спектроскопия на фината структура в близост до абсорбционния ръб (NEXAFS), в

комбинация с повърхностно чувствителни техники за анализ, като Температурно-програмирана десорбция (TPD), са едни от най- прецизните съвременни физикохимични методи, прилагани за изясняване на физичните и химичните свойства на кондензираната материя и на моделни наноструктурирани системи.

Втората част от дисертацията „STXM микроскопия и μ -спектроскопия на полимерни микроконтейнери“ (в оригиналния текст „*In-situ* synchrotron radiation X-ray microspectroscopy of polymer microcontainers“) е посветена на микроскопски (STXM) и физикохимични изследвания на колоидни системи от микромехурчета (MB) и микрокапсули (MC) на основата на поливинилов алкохол (PVA), а също така и на полиакрилни микрокапсули от типа ядро-обвивка.

В началната глава на всяка от двете части на дисертацията са дадени основните детайли от експерименталните процедури и подходи при всеки от изследваните обекти. По мое мнение, за улеснение на читателите от една по-широка научна аудитория, по-удачно би било, ако тези части бяха представени по-подробно, в отделни апендикси в края на дисертацията. Предполагам обаче, че огромният експериментален материал, прецизно изложен в дисертацията, е възпрепятствал автора от подобен подход. Така представени в дисертацията, получените резултати заедно с обработка им и използваните методи и апаратура не позволяват да възникнат съмнения относно тяхната автентичност и достоверност. Те могат да се характеризират като формулиране и доказване на нови хипотези и модели, получаване и доказване на нови факти и на потвърдителни факти, които изясняват съществени нови страни на разработваните проблеми.

Дисертацията е отлично оформена и много богато илюстрирана със 125 фигури в допълнение с 9 таблици. От всички фигури, 24 (Фиг.1-18 и Фиг. 82-88) са представени с цел да се обяснят конструкцията и действието на експерименталните прибори или за да илюстрират обектите на изследване с тях. Всички останали 101 фигури представят получените резултати и тяхната интерпретация. Всъщност броят на единичните илюстрации е значително по-голям, тъй като повечето фигури са съставени от две или повече фотографии, графики или схеми. Това е една много положителна черта на дисертацията, защото позволява детайлно представяне на големия брой първични експериментални резултати и на тяхната интерпретация.

В дисертацията се съдържат редица съществени научни резултати и приноси, които могат да бъдат резюмирани както следва.

В първата част от дисертационния труд:

- За адсорбцията на H_2O върху повърхности от свръхтънки AlO_x филми са получени нови данни за взаимодействието на водните молекули с кислородно-терминирани оксидни повърхности и са оценени повърхностните свойства на $AlO_x/NiAl(110)$ филм, като подложка за изучаване на взаимодействията между аминокиселини и кондензирана вода.
- Изследвана е адсорбцията на глицин (Gly) върху повърхности от $NiAl(110)$ за изясняване на физикохимичното отнасяне на аминокиселини и пептиди върху повърхности, предоставящи два и повече адсорбционни центъра. Това изследване по същество е първото, касаещо адсорбцията и десорбцията на аминокиселини върху комплексни повърхности.
- Установени са механизмите на адсорбция и десорбция на Gly и фенилглицин (PheGly) върху повърхности от свръхтънък филм от AlO_x , епитаксиално израснат върху монокристал от $NiAl(110)$, и е предложен молекулен модел, по който са структурирани адсорбираните моно- и мултислоеве.

- Установено е влиянието на Gly върху термичната стабилност на слоевете от аморфна твърда вода (ASW) при наноразмерни филми от Gly, както и влиянието на ASW върху структурирането на аминокиселинните молекули във филмите и е получена картина за морфологията на слоевете.
- Установени са механизмите на разлагане при облъчване с мека рентгенова радиация на молекулите на Gly в свръхтънки филми и в присъствието на слоеве от аморфна твърда вода.

Като цяло тези резултати и приноси са базирани на едно завидно количество от експериментални данни. Всъщност тази част от дисертацията като обем надхвърля втората повече от 2 пъти, като за нея са отделени около 130 срещу 60 страници за втората част. Единият от въпросите, които някак си натрапчиво ме преследваха, опитвайки се да вникна в същината на множеството спектри от различните методики, е дали има възможност и правени ли са опити всички тези данни да бъдат използвани и интерпретирани чрез някои от класическите физикохимични модели, описващи адсорбционно/десорбционното равновесие, като например класическите модели на Лангмюир, БЕТ и пр. Този въпрос всъщност провокира и следващия, свързан с молекулния модел за адсорбция на H₂O върху AlO_x/NiAl(110) при 100 K, представен на Фиг. 4 от автореферата (и само частично на Фиг. 25 от дисертацията?), както и обяснението на „изненадващото нарастване“ на отделителната работа (Δφ) при покрития от H₂O >1 L (Фиг. 22 от дисертацията и Фиг. 3с от автореферата). Ако правилно разбирам, от представената молекулната картина на Фиг. 4 (автореферат) се допуска, че преди да се запълнят възможния брой адсорбционни центрове на повърхността AlO_x/NiAl(110), се образуват агрегати (кълъстери) от водни молекули и това всъщност обяснява нарастването на отделителната работа? Има ли данни, експериментални или изчислителни (симулационни), които да дават информация за енергията (респ. работата), необходима за формиране на такива кълъстери, и ако да, как стойностите ѝ биха кореспондирали с тези на адсорбционната енергия на единични водни молекули върху твърда повърхност?

Като цяло тези и подобни въпроси, касаещи структурата на водата в повърхностния слой са изключително интересни и от години са обект на широк дебат в научната литература, като някои автори като Gilbert Ling, Gerald Pollack и др. дори смело лансират идеи за структурата на повърхностната вода, с които отправят сериозни предизвикателства и въпроси към някои от широко възприетите в научното общество физикохимични представи и разбирания. Казвам това само за да подчертая важността на резултатите на д-р Цветков по този въпрос, а също така да посоча перспективите и възможностите, които се откриват за едни бъдещи изследвания, особено тези с биологични повърхности, каквито са например взаимодействията на макромолекули с повърхностната вода и които имат пряко отношение към редица съществени проблеми в биомедицината, имплантологията, доставката на лекарствени форми и пр. По този повод дори се изкушавам да цитирам Нобеловия лауреат Albert Szent-Györgyi, който казва „Животът е вода, танцуваща под звуците на макромолекулите“ („Life is water dancing to the tune of macromolecules“).

Приносите във втората част от дисертацията са свързани с приложения на метода на синхротронно-базираната сканираща трансмисионна рентгенова микроскопия (STXM) и могат да се резюмират по следния начин:

- С метода на STXM *In-situ* са изследвани съставът и микроструктурата на микрохурчета (МВ), базирани на поливинилов алкохол (PVA), и са оценени

възможностите за развитие на метода при получаването на качествена и количествена информация за състоянието на полимерните мембрани във водна среда.

- Разработена е математическа процедура за количествен анализ на мембраните на PVA-базирани МВ посредством напасване на експериментално получените рентгено-трансмисионни радиални профили. Така получените физични параметри се отличават с висока точност, за каквато в сравнение с други аналитични техники в литературата няма данни до този момент.
- Получена е детайлна информация за структурните и химичните промени на МВ при облъчване с мека рентгенова радиация във водна среда при енергии на лъчението в близост до въглеродния и кислородния К-ръб на абсорбция. След стандартен количествен STXM анализ са установени и изследвани измененията на PVA-базирани мембрани на МВ като функция от времето на облъчване.
- Предложена е процедура за лиофилизация на полимерните микрочастици до прахова форма, като посредством STXM и μ -спектроскопия са проследени промените в микроструктурата и химичния състав на новополучените МВ в твърдо състояние и след последваща рехидратация за възстановяване на функционалността им.
- Чрез *In-situ* STXM и μ -спектроскопия са изследвани промените в микроструктурата и химичния състав на микрокапсули *Micronal*® при различни температури, като от микроскопските и спектроскопските данни са установени промените в електронната структура и фазовите трансформации на активната зона, демонстриращи приложимостта на метода при изучаване на микрокапсули от типа ядро-обвивка.

След прочита на тази част от дисертацията заедно с убеждението ми в изключителните експериментални и изследователски перспективи, които STXM като микроскопска методика предлага, най-вече с възможността да се изследват образци в течна среда, което е от витално значение за биологичните обекти, в мен възникнаха следните два взаимоследствени въпроса. Каква е темпоралната разделителна способност на методиката (времето, необходимо за получаване на две последователни изображения)? Доколко тази разделителна способност би позволила да се наблюдават динамичните промени в различни микро- и наносистеми, протичането на химични, биохимични реакции и пр. процеси, свързани с промени в повърхностните свойства на изследваните образци?

Като цяло научните приноси на дисертацията безспорно имат много голямо значение за разширяването на познанията ни в областта на съвременните аналитични методи, приложими във физикохимия на повърхностите, материалознанието и нанотехнологиите. В този смисъл те са с фундаментален характер, но очевидно, както е посочено и в дисертацията, тези резултати могат да бъдат използвани и при приложни разработки в областите на наномедицината и фармацевцията.

По отношение на оформлението на дисертацията нямам забележки. Това, че тя е написана на английски език, който е *lingua franca* на съвременната научна общност, считам за ценно предимство при популяризирането ѝ, особено с възможностите, които предлагат отворените научни портали в интернет пространството.

Представеният докторски труд е изграден върху 27 научни работи, които са директно свързани с темата на дисертацията. От тях имаме: 1 глава от книга, 22 научни статии в международни специализирани списания с IF и 5 разширени резюмета,

публикувани в годишни сборници на научни институции. Резултати от дисертацията са били докладвани 10 пъти на международни конференции. Международните списания, в които са публикувани, са много престижни и централни за физикохимия на повърхностите, колоидната химия, материалознанието, нанотехнологиите и пр., като напр. *Langmuir*, *ChemPhysChem*, *Micron*, *Chemical Physics Letters*, *Surface science* и др. Актуалната справка в базата данни SCOPUS показва, че работите по дисертацията са цитирани в научната литература 190 пъти. С това се демонстрира едно много високо ниво на публикуване и отзвук на резултатите от дисертацията в международната научна общност, при което наукометричните данни надхвърлят изискванията към дисертациите за „Доктор на науките“.

Съгласно изискванията, авторефератът е представен на български, съответства по съдържание на дисертацията и отразява най-важните резултати от нея.

Заклучение:

Като цяло, дисертационният труд на д-р Цветков е осъществен на високо професионално ниво и представлява съществен принос в областта на приложения на съвременните спектроскопски и микроскопски методи при изследване на кондензираната материя на микро- и нанометрично ниво, както и на физикохимични процеси, протичащи на гранични повърхности. Получените резултати имат подчертано оригинален характер и са следствие на една много голяма по обем, изискваща задълбочена теоретична и експериментална подготовка, работа. Тези резултати са намерили едно добро отражение в международната научна литература.

Обемът и качеството на изследванията отговарят напълно, а по някои показатели надхвърлят препоръчителните изисквания на ФХФ на СУ за научната степен „Доктор на науките“. Тази дисертация характеризира д-р Георги Цветков като отлично подготвен, висококвалифициран и самостоятелен изследовател.

Поради всичко гореизложено предлагам с убеденост на уважаемото Научно жури да присъди на Георги Цветанов Цветков степента „Доктор на науките“.

15.08.2017 г.

Рецензент:
/Проф. дн Константин Балашев/