

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Богдан Рангелов, Институт по физикохимия – БАН

върху

### ДИСЕРТАЦИОНЕН ТРУД

представен за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ по професионално

направление 4.2. Химически науки, докторска програма “Теоретична химия/Изчислителна химия”

Тема: **МОЛЕКУЛНО МОДЕЛИРАНЕ НА ФАЗОВИ ПРЕХОДИ НА ГРАНИЦА ВОДА-АЛКАН: РОЛЯ НА ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИТЕ ВЕЩЕСТВА И КРИВИНАТА**

Автор: **Стоян Илиянов Илиев**, редовен докторант към катедра Физикохимия

Научни ръководители: проф. д-р Анела Иванова и акад. проф. д-р Николай Денков

#### I. Материали по процедурата:

Стоян Илиянов Илиев е зачислен за редовен докторант по професионално направление 4.2. Химически науки, докторска програма “Теоретична химия/Изчислителна химия” към катедра „Физикохимия“ от 10.07.2020 г. със заповед РД 20 – 934 на Ректора на СУ. Отчислен е с право на защита, считано от 10.07.2023 г., със заповед на Ректора на СУ РД 20 -1285. Докторантът е положил всички изпити, съгласно индивидуалния учебен план, а представените материали по процедурата за присъждане на ОНС „доктор“ отговарят на изискванията на ЗРАСРБ и правилника за неговото приложение (приложени са дипломи, автореферат, дисертационен труд, удостоверение за положени изпити, справки и използвани публикации). Справката за изпълнението на минималните национални изисквания по чл. 26 от ЗРАСРБ за научна област 4.2. Химически науки показва, че активите на кандидата значително надхвърлят минималните национални изисквания по групи показатели Г, Д и Ж. Трябва да се отбележи и очевидното допускане на неволна техническа (но все пак досадна) неточност при попълването на справката по показател А, където за Показател 1: Дисертационен труд за присъждане на образователна и научна степен "доктор" за представен за защита дисертационен труд е посочена темата „Порьозни метали получени чрез селективно разтваряне на сплави - подходящи електродни материали в йонни батерии“, която е свързана със защитата през 2023 г. на докторант Евелина Йорданова Василева по докторска програма „Химия на твърдото тяло“. Останалата част от справката е попълнена коректно. На 25 октомври 2024 е получена коригирана (правилна) справка.

#### II. Образование и професионално развитие:

Стоян Илиянов Илиев получава средно образование в Първа езикова гимназия, Варна, бакалавър по химия към Факултет по химия и фармация на СУ, магистър по изчислителна химия към същия факултет на СУ и от 2020 до 2023 е редовен докторант

към катедра Физикохимия. Владее английски и немски. Член е на факултетния студентски съвет от 07/2020 г. до 07/2023 г. Като преподавател е водил упражнения по физикохимия на специалност Фармация в зимен семестър на учебна година 2021/2022 и е водил упражнения по избираем предмет молекулно моделиране на фармакофори в зимен и летен семестър за периода 2020-2024 г. Има участие като съавтор в девет научни публикации за шестгодишния период от 2018 до 2024 г., което е изключително добър показател за млад учен, като всички тези девет публикации се реферират в международните бази данни. Има участия в седем научни форума като представящ автор предимно с устни доклади и участия в единадесет научни форума като съавтор в устни и постерни представяния. Стоян Илиев е участник в научния екип на един национален изследователски проект по програма ВИХРЕН.

### **III. Актуалност на темата:**

Темата на дисертационния труд на докторант Стоян Илиев е посветена на изследване на хексадекан като моделна система на молекулно ниво, като темата е интересна и актуална, особено в областите на материалознанието, нанотехнологиите и молекулната динамика. Хексадеканът като дълговерижен въглеродород, често се използва като модел за разбиране на поведението на алкани и техните взаимодействия с различни повърхности и среди. Изследванията върху хексадекан позволяват по-задълбочено разбиране на молекулните взаимодействия, което е особено важно при създаването на смазочни материали, полимери, и при изучаването на молекулното поведение на течности на фазови граници. В частност, целта на дисертацията е да се получи по-задълбочено разбиране на поведението на хексадекан след замръзване. Считам, че темата е достатъчно актуална и представлява интерес, което се потвърждава и от получените цитирания по включените в дисертацията публикации с квантил Q1. По първата от трите статии са забелязани общо 6 независими цитирания.

### **IV. Наукометрични показатели свързани с дисертацията:**

Резултатите от дисертационния труд са публикувани в три статии в списания (по Web of Science и Scopus) с квантил Q1, като кандидатът е първи автор в две от статиите и втори автор в третата. Списанията са съответно Journal of colloid and interface science, Molecules, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, безспорно престижни международни списания в областта. По тези публикации има посочени 6 цитата, което за статии публикувани през 2023 и 2024 година е показателно за актуалността на темата на дисертацията.

### **V. Структура и съдържание на дисертационния труд:**

Дисертационният труд спазва общоприетите правила за структура и е съставен от разделите (глави): увод, литературен обзор, изчислителни методи, резултати и обсъждане, след които следват заключение, приноси и библиография от 72 заглавия. Дисертацията съдържа 114 страници, 62 фигури, 49 уравнения и 17 таблици.

В увода авторът акцентира върху възможностите за контролиране на свойствата на **алкан-съдържащи системи** и необходимостта от изясняване на термодинамичните и структурните характеристики на техните надмолекулни формулировки и възможните фазови преходи между тях. Дискутирана е особеността при алканите – способността им да формират преходни фази между изотропната течна и кристалната фаза, където молекулите са периодично подредени в тримерното пространство, но имат и ротационна степен на свобода по дължината на въглеродната верига, т.нар. „ротаторни фази“, които могат да бъдат стабилни или сравнително кратко живущи и се реализират при условия зависещи силно от дължината на веригата и четността на въглеводорода. Поставен е въпроса (централен за дисертационния труд) за изследването и разбиране на начина, по който такъв тип преходна фаза се формира и как тя влияе на свойствата на веществото. Избрана е моделна система от **хексадекан** и са формулирани четири задачи: *i)* Разработване на изчислителен протокол за молекулно моделиране на фазов преход от изотропна течност към твърдо състояние в хексадекан-съдържащи системи, който да може да се прилага и за други алкани. *ii)* Изясняване на механизма на наблюдавания преход от течно в твърдо състояние посредством анализ на термодинамични и структурни характеристики на системите. *iii)* Изготвяне на методология за анализ на структурата на получените твърди фази. *iv)* Определяне на вида на твърдите фази (кристална или дадена ротаторна).

Литературният обзор започва с експериментални изследвания на фазови преходи в алкан-съдържащи системи и по-конкретно със структурата и свойствата на n-алкани в течна фаза. Дискутирани са резултати от изследване на дифузионния коефициент и плътността на хексадекан при различни температури и налягания, както и по отношение на взаимната ориентация на въглеводородите в течна фаза преди протичането на фазов преход. Показани са резултати потвърждаващи свойството при нормалните алкани - характерен ефект на преохлаждане, който е по-ясно изразен при нечетните представители от хомоложния ред, т.е. с удължаване на веригата ефектът на преохлаждане отслабва. Важната част от тази глава започва с подглавата „Зародишообразуване и кристален растеж“, в която централна роля играе обзора на Mura & Ding “Nucleation of melt: From fundamentals to dispersed systems”, публикуван в *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021. Класическата теория на зародишообразуването (з.о.) е използвана за описанието на фазови преходи в алкани, както правилно отбелязва авторът, споменава се и „втората“ налична теория, без да се указва (общо)приетото ѝ название „двустъпална“ теория на з.о. За пълнотата на този литературен обзор ми се щеше да видя в дисертацията и малко повече описание на двустъпалната теория на з.о. или поне цитат към някои от основополагащите работи на Петър Векилов със съавтори Димо Кашчиев и Олег Галкин. Обзорът на Mura & Ding, 2021 се използва от кандидата като основа за обзора посветен на хомогенното и хетерогенното зародишообразуване. Не мога да спестя критичните си забележки в тази глава по отношение на използването (или превода) на общоприети термини в областта: използването на думата „пренасищане“ е неправилно, правилния термин е „пресищане (supersaturation)“; считам, че изразът „разпадане“ по отношение на зародиша е по-правилно да бъде заменен с „разграждане“, независимо от близостта

на двете думи; категорично не одобрявам използването на термина „субстрат“ по отношение на т.нар. чужда повърхност за случая на хетерогенно з.о. Обсъдени са в детайли т. нар. ротаторни фази в алканови системи - междинна фаза между изотропната неподредена течност и подредената кристална фаза, която се характеризира с далечен порядък по трите направления в пространството, но за разлика от кристалните фази при ротаторните, молекулите имат ротационна степен на свобода по дължината на веригата. Показани и обсъдени са разликите между всички известни до момента ротаторни фази по отношение на четири структурни параметъра, а именно: параметър на порядък, който определя степента на деформация на хексагоналната решетка; азимутален ъгъл, който показва посоката на отместване на най-близките съседи от дългата полуос на елипсата; ъгъла на наклон на молекулите спрямо нормалата към слоя, в който се намират и ъгълът, който е свързан с посоката на наклона на молекулите. Обсъден е методът за определяне на температурните интервали на съществуване на ротаторните фази при обемна кристализация на алкани с използване на диференциална сканираща калориметрия с адиабатна сканираща техника, описана от Thoen & Seynhaeve (списание *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1985). Обсъдени са изследванията на Sirota и Singer (E. B. Sirota, D. M. Singer, "Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes" *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10873) по отношение на установяването на възможния род на преходите между различните ротаторни фази. Дискутирани и описани са преходите от  $R_{II}$  към  $R_I$ , от  $R_I$  към  $R_V$ , от  $R_{IV}$  към  $R_{III}$  и от  $R_{II}$  към  $R_{IV}$ . Литературният обзор включва и описание на кристалните фази в алканови системи - структури с триклинна, моноклинна, орторомбична или хексагонална симетрия. Поставен е въпросът за изясняване на молекулно ниво на механизъмът на преминаване от течна към ротаторна фаза и също на преходите между отделните ротаторни фази. Представени са и най-важните теоретични изследвания на n-алкани, с фокус върху алкани с дължина на веригата между 14 и 24 въглеродни атома. Описани са в детайли изследванията върху дифузията и топлинния капацитет на системи от нормални алкани и техни смеси с молекулнодинамични (МД) симулации в NPT ансамбъл със силово поле COMPASS с термостат на Andersen и баростат на Berendsen. Показани са резултатите от МД симулации в ансамбъл с поддържане на постоянен брой частици, тензор на напреженията и температура (N-sigma-T) с използване на силово поле Flexible Williams. Представена е детайлна справка на резултати по изследване както на чисти алкани, така и в смес, като са описани процедурите за предсказване на температурата на преход от твърдо към течно състояние от коефициента на самодифузия и топлинния капацитет, а също и от промяната в профила на радиалноразпределителната функция на разстояния между въглеродните атоми в системата. Направено е сравнение на точността на седем различни силови полета за описване на фазовите преходи при нормални алкани, както и способността да предсказват температури на топене, плътност и коефициент на самодифузия.

В следващата Глава 3 са описани основните принципи на метода на класическата молекулна динамика, с който са проведени изследванията в дисертацията, както и някои ключови подходи за проведения впоследствие структурен анализ.

Задоволително са описани както метода на молекулната динамика, така и интегрирането на уравненията за движение. Коректно е въведен и описан е проблемът с молекулно механичните силови полета използвани в МД симулациите, които се различават както по типа и сложността на включените функции, така и по обхвата си на приложимост. Силовото поле избрано за симулациите, представени в тази дисертация, е *CHARMM36*. Това силово поле е предпочетено след направени тестови изчисления с набор от силови полета – резултатите от тези детайлни изчисления са описани в глава 4.8 на дисертацията. Във валидираното силово поле *CHARMM36* връзките, валентните и диедричните ъгли са напаснати по квантовохимични и експериментални данни. Дисперсионните параметри са оптимизирани с цел да могат да пресъздадат голям набор от експериментално измерени величини: плътност, топлина на изпарение на течност, параметри на кристалната решетка, топлина на сублимация и свободна енергия на разтваряне. Частичните заряди на атомите са изведени от *ab initio* енергии на взаимодействие на моделни молекули с вода. Това силово поле успява надеждно да стои подредена алкан-съдържаща система и при последващо охлаждане тя да претърпи преход от течно към твърдо състояние. Описани са и процедурите за ефективно пресмятане на потенциалните взаимодействия, както и алгоритмите за поддържане на постоянни температура и налягане. Част от изследваните системи в дисертацията включват фазова граница между повърхностно активни съединения и водна среда. Водата, симулирана в системите, които са представени в дисертацията, е описана с *TIP4P* модел, тъй като това силово поле възпроизвежда най-точно термодинамичните характеристики на обемна вода. В допълнение, за постигане на ефективност по време на симулациите, авторът прилага холономни ограничения върху част от атомите в системата, т.е. ограничения, които фиксират разстоянието между два атома на определена дължина (това е равновесната дължина на връзката в силовото поле) като по този начин може да се пренебрегне честотата на трептене на този тип връзка. Това от своя страна позволява избор на по-голяма времева стъпка за интегриране на уравненията за движение. Такива холономни ограничения се прилагат най-често върху водород-съдържащите връзки в системата, тъй като те са с най-висока честота на трептене.

В главите от 4.3 до 4.7 за моделните системи са направени и набор от структурни анализи, повечето от които са разработени като част от дисертацията.

Глава 4 „Резултати и обсъждане“ представлява сърцевината на дисертационния труд. Представен е протоколът за изграждане и симулиране на моделите, изложена и валидирана е разработената методика за структурно анализиране и определяне на фазовото състояние на моделните системи. Направени са изводи за първоначалната предпочетена фаза на хексадекан-съдържащите системи след охлаждане до замръзване. Представени са и вероятните фазови преходи за този тип системи от изотропна течност до триклинен кристал.

Изследваните в дисертацията модели са съставени от обемен хексадекан (обозначен в дисертацията като *bulk HEX*) или хексадекан на плоска водна повърхност стабилизирана от два слоя ПАВ (обозначен като *HEX/Surf/water*). Двата типа моделни

системи са изследвани с цел охарактеризиране на фазовите преходи протичащи в тях при охлаждане от течно състояние. Тествани са четири атомистични силови полета: CHARMM36, Lipid17, AMBER99 и OPLS-AA в комбинация с TIP4P модел на вода, като е показано, че единствено силовото поле CHARMM36 изпълнява необходимите изисквания, а именно: (i) след нагряване на системата до 350 K трябва да се наблюдава фазов преход от регулярна решетка към изотропна течност; (ii) след като системите са в състояние на изотропна течност, тяхната обемна плътност трябва да възпроизвежда или да е близка до експерименталната; (iii) трябва да протича процес на замръзване в системите след охлаждането им до различни температури между 273 K и 300 K.

След като моделните системи са охладени до температура, при която протича фазов преход от изотропна течност към подредено състояние (278 K), са изследвани някои ключови термодинамични характеристики (профили на енталпията и плътността) и са проведени голям набор от структурни анализи с цел да се оцени степента на подреденост в системите и да се определи еднозначно типът на получената подредена фаза. Всички симулации са проведени с програмния пакет GROMACS 2020. За визуализация на траекториите е използвана програмата VMD 1.9.4.

В детайли са описани методите за (структурен) анализ на фазовото състояние на поликристалитни структури на моделни фази, съставени от квазилинейни молекули, както и методите за идентифициране и разделяне на различните кристалити в изследваните системи с използване на определянето на равнината на кристалит чрез провеждане на анализ на главните компоненти и последващо определяне на наклона на молекулите спрямо тази равнина. Проведена е процедура по „подготовка“ на кристалитите за 2D Вороной анализ и съответно получаване на стойността на средната площ на молекулите. Проведени са изчисления за определяне на ориентацията на молекулите една спрямо друга с помощта на тензора на инерционния момент за всяка молекула от кристалита. С използвания метод е възможно и идентифицирането на преходи, възникнали по време на симулацията, както от течно към твърдо състояние, така и между различни подредби в твърдо състояние. Проведен е анализ на физикохимичните свойства – температура, енталпия и плътност за фазовия преход от течно към твърдо състояние, като е показано съответствие с очакването прехода да е от първи род - рязка промяна в енталпията и плътността на системата. Желателно е в тази част на дисертационния труд да има по-задълбочен коментар относно наблюдавания „двустъпален“ скок в изменението на енталпията и плътността на изследваната система – виждам фигура 30 на стр. 67 от дисертацията.

Проведеният структурен анализ започва с определяне на момента в който започва замръзването на системата, и съответно формирането на кристалния зародиш. И двете моделни системи (*bulk HEX* и *HEX/Surf/water*) показват поликристалитна структура в края на фазовия преход, като малка част от молекулите както в едната, така и в другата система остават неподредени и са захванати между подредените слоеве за времето на симулациите. Изчислени са радиално разпределителните функции (нормирани спрямо броя на молекулите и обема на кутията), които са сравнени с такива за референтни кристали в триклинна фаза и в орторомбична ротаторна фаза на обемен хексадекан.

Данните за референтните кристали са получени от отделни МД симулации на двете регулярни структури, които са известни за хексадекан - идеален триклинен кристал и ротаторна фаза  $R_1$ , която се характеризира със стенно-центрирана орторомбична решетка. Сравняването на кристалитите в *bulk HEX* и *HEX/Surf/water* с референтните кристали показва, че генерираните от МД кристалити се намират в преход  $R_1 \rightarrow T$ . Структурният анализ продължава с локалното подреждане на алкиловите вериги в кристалитите, където се изследва ъгълът на наклон на молекулите спрямо равнината на кристалиста – това е важен структурен параметър, за да се определи дали кристалит се намира в ротаторна фаза. Показана е еволюцията на ъгъла на наклона, осреднен за всички молекули, по отношение на равнината на всеки кристалит като функция на времето. Степента на подреденост на кристалитите е отразена много чувствително в стандартните отклонения на тази величина, което оправдава използването ѝ като количествена мярка за степента на подреденост в изследваните системи. Структурният анализ продължава с изследване на средното разстояние между първите съседи (Вороной анализ) и анализ на ротационния порядък. Изследван е и ефектът от скоростта на охлаждане върху формирането и вида на получената подредена фаза. Идентифициран е типът на твърдите фази и са предложени възможни последователности на междуфазовите преходи при кристализация на хексадекан. Последната подглава в дисертацията е посветена на изследване на ефекта на кривината върху процеса на замръзване на хексадекан. С цел да бъде изследвано влиянието на кривината върху процеса на замръзване на хексадекан е построена система от хексадекан, ПАВ (цетил етоксилат) и вода. Органичната фаза на системата е организирана в сферична капка с диаметър 15 nm, където ядрото е съставено от хексадекан, а повърхностно активното вещество е разположено по периферията на капката. Отново, за описване на органичната фракция е използвано силово поле CHARMM36, а за водата – TIP4P. Две стартови системи (крайни структури) са получени след нагряване до 350 K и съответно след охлаждане до 300 K. Така получените крайни структури, получени при тези две температури са използвани за начални при охлаждането до 278 K за симулационно време от 500 ns. Основната разлика между двете начални конфигурации (от 350 K и от 300 K) е фазата, в която се намират молекулите на ПАВ. При 350 K цялата система е в течно състояние, докато при 300 K ПАВ (цетил етоксилат) вече е замръзнал. Също така, при 350 K капката остава сферична, докато при 300 K е започнала промяна във формата, което е характерно за образуването на ротаторни фази.

## **VI. Въпроси, препоръки и забележки:**

Забележките могат да се разделят на две: едните касаят единствено формални неща, свързани с форматиране и структуриране на дисертационния труд, където е било необходимо малко по-голямо внимание към детайла по отношение на това как изглежда крайния, завършен научен продукт; вторият тип забележки могат да бъдат отнесени към начина на „разказване / написване“ и стил на дисертационния труд, но това е процес, който докторантът, убеден съм, ще съумее да подобри в бъдещата си работа. Надявам се докторантът да продължи своята научна и педагогическа дейност в катедрата за в бъдеще.

## VII. Оценка на автореферата:

Както е записано в самия автореферат „Номерацията на фигурите и таблиците в автореферата отговаря на тази в дисертацията“. Това е така, но в номерацията на две от (под)главите в автореферата е допусната техническа грешка. Подглава 4.11. „Структурен анализ на твърдите фази“ и подглава 4.12. „Определяне на типа на получените твърди фази при различни скорости на охлаждане“ съдържат под себе си номерации 3.11.1-4 и 3.12.1-6, а би трябвало да бъде 4.11.1-4 и 4.12.1-6. Това разбира се, по никакъв начин не влияе на качеството на автореферата. Авторефератът е изготвен съгласно изискванията и отразява всички съществени резултати от дисертационния труд.

## VIII. Заключение:

Като имам предвид нивото и обема на проведените научни изследвания, качеството на дисертационния труд и приносите на докторанта, убедено давам своята положителна оценка и предлагам на почитаемото Научно жури да присъди образователната и научна степен „**доктор**“ на **Стоян Илианов Илиев** по Професионално направление 4.2 „Химически науки“ (Теоретична химия / Изчислителна химия).

Изготвил рецензията:

проф. д-р Богдан Рангелов,  
Институт по физикохимия, БАН

18/11/2024