

Рецензия

от доц. д-р Веселин Тончев, от ФзФ на СУ „Св. Климент Охридски“ върху
дисертационен труд на тема:

„Молекулно моделиране на фазови преходи на граница вода-алкан:
роля на повърхностно активните вещества и кривината“,

с автор

Стоян Илиянов Илиев

за присъждане на ОНС „Доктор“

Професионално направление:

4.2. Химически науки (Теоретична химия – Изчислителна химия)

I. Общи сведения за дисертанта

Стоян Илиев е млад учен, завършил с отличие магистърска степен по изчислителна химия във ФХФ на СУ през 2020 г. и с ясно изразен интерес към интердисциплинарните аспекти на изчислителната химия и материалознанието. Изследванията му в областта на молекулното моделиране демонстрират зрялост и методологическа компетентност. Ще премина последователно през документите, осигурени по повод на защитата и там ще станат ясни още конкретни сведения за докторанта. Ще правя коментари по документите само там, където има какво да се отбележи.

0. Заявление, с което Стоян Илиев внася документите с номера от 1 до 14.

1. Заповед на Ректора на СУ за зачисляване на Стоян Илиев за редовен докторант от 09.07.2020 г.

2. Заповед за отчисляване на Стоян Илиев с право на защита на Ректора на СУ от 10.07.2023 г. Отговорът на евентуалния въпрос какво е правил Стоян оттогава е, че е бил изследовател ниво R1 към СУ и той се съдържа в следващия документ – автобиографията му (в европейски формат).

3. Автобиография

4. Диплома за бакалавър по химия от ФХФ на СУ от 13.02.2019, от която се вижда, че е бил много добър студент-бакалавър.
5. Диплома за магистър по Компютърна Химия/Изчислителна химия от ФХФ на СУ от 01.02.2021, изпълнена с шестици „от горе до долу“.
6. Дисертация, на която ще се спра по-подробно.
- 7 и 8. Автореферати на български и английски език. Също ще се спра на тях, но с разбирането, че може би този тип труд е позагубил смисъла си. Особено откак един предишен дисертант го беше обединил със статиите си и така се беше получила дисертацията му. (и пак си защити отлично!)
9. Удостоверение за положени изпити по време на докторантурата. Не мога да не отбележа, че на два от специалните изпити докторантът се е представил добре.
10. Под номера а, б и с са представени трите статии зад дисертацията, и трите попадат в Q1, т.е. в първи квантил, един наукометричен показател, който е сравнително нов, и така правят задачата да дам предложение в края на рецензията значително облекчена. Дори, бих казал, за някой свръхпунктуален рецензент тази задача би била съвсем лесна – просто да сравни доколко тези три статии са отразени в дисертацията и ако има в нея материал в повече – да го обозначи подходящо. Примерно, дали „стига“ за още статии. Или поне дали двете страни на една реалност - статии и дисертация, са хармонизирани стилово. Аз няма да бъда толкова пунктуален и ще се спра само за кратко на трите статии след като обсъдя дисертацията, съзнавайки неволята от повторения.
11. Справка за минималните изисквания по чл. 2б от ЗРАСРБ за научна област 4.2. Химически науки, професионално направление Теоретична химия - Изчислителна химия, от която се вижда, че Стоян Илиев или има колкото е нужно или има доста повече в различните групи показатели. Или може би просто трябва да се констатира, че няма дефицити. Само да отбележа още, че Стоян вече има h индекс 5, което е изискване за по-горна академична позиция.
12. Декларация за авторство – попълнена е и е подписана от двамата научни ръководители, също и от докторанта.

13 – просто 13, 13а и 13б. Доклад за плагиатство и двете приложения към него – протокол и становище от научните ръководители. Няма констатирано плагиатство.

14. (Препис извлечение от) Протокол от предзащитата на Стоян Илиев пред разширен катедрен съвет на катедрата по физикохимия на ФХФ – СУ. Коментарът ми е отразен коректно, както и отговорите на него от двамата ръководители.

След това подробно изброяване мога само да заключа, че дори за подготовката на всички тези документи се изискват значителни усилия, подреденост и синхрон, особено като ръководителите са двама. Да видим сега и по съдържанието на дисертацията.

II. Дисертацията

Дисертационният труд на Стоян Илиев представя едно сериозно и богато на резултати колективно усилие, с фундаментални и методологически приноси, свързани с фазовите преходи в системи вода-алкан, с акцент върху влиянието на повърхностно активните вещества (ПАВ) и кривината на интерфейсите, която последна дума може би допълнила заглавието, спиращо до кривината. Така или иначе, заглавието носи и още една несигурност – върху коя от двете страни на интерфейса е фокусът на изследването. Избързвайки, ще кажа, че „водната страна“ е останала не само встрани от вниманието, но някак си и встрани от развитието, както може да се види в дисертацията – за водата е използвано силово поле от 1985 г. Същевременно, „главен действащ“ алкан в дисертацията е хексадеканът и това може да бъде отбелязано в заглавието вместо доста общото „алкан“.

Важно за отбелязване още тук е и друго – това изследване стъпва върху една традиция, изградена с десетилетия в две различни катедри на ФХФ, които не винаги са били в тясно сътрудничество, особено по времето, когато правех своя професионален избор. Освен, че израства върху тази плодородна почва, едно модерно изследване като настоящето може да носи и някои отрицателни белези като например неизбежното „премълчаване“ на някои важни, и основни, елементи от „занаята“, които са били фокус в работата на предишни поколения дори. Тук, за да не съм голословен, ще спомена „съвпадението“ на дължина на хидрофобната опашка на използваното ПАВ – 16 С атома, с дължината на изследвания хексадекан,

което едва ли е случайно. То не е обяснено, т.е. се приема за разбиращо се от само себе си, но този подбор сигурно се основава на внимателни предишни анализи. С напредването през текста, внимателният читател ще констатира, че пред очите му традицията на двете катедри се обогатява - текстът става контекст.

За мен дисертацията е един жив и увлекателен, макар и на места неравен, на други малко по-подробен от нужното, разказ с отворен край върху това как се получава структурирано познание от някакъв фундаментален проблем, проявил се първо в системни експерименти, за който в началото се знае малко, да не кажа нищо – с труд и мисъл. И този разказ е на дисертанта!

Дисертационният труд се състои от 7 части (глави) – Увод, Литературен обзор, Изчислителни методи, Резултати и обсъждане, Заключение, Приноси (колко да са, че да са в отделна глава?!), Литература. Изводи няма, а стрингът „изводи“ се среща веднъж – в глава 4.

Текстът на дисертацията е разположен на 113 (114) стр., което би изглеждало малко, ако не се отчете, че е сбит на единично разстояние. Няма да броя фигурите, защото последната фигура е с номер 62, но рядко една фигура съдържа само един панел (напр. на фиг. 52, 53 и 59, но на фиг.57 има 8 графики, а на последната, 62-ра, има 8 визуализации, 4 по 2, получени от числен експеримент. Т.е. и зад 4-те стоят пресмятания. Не всичките фигури са дело на автора, но за „чуждите“ са указани източниците им.

Последното уравнение е с номер 49, но това не казва достатъчно за броя на уравненията – забелязах, че има по три у-ния с номера 40 и 41 и, съотв., а, б и с след номера. За мен тази констатация говори единствено за това, че Стоян не е ползвал специален софтуер за номериране на у-ния, а ги е номерирал на ръка и после се е наложило да преномерираща, което е направил с добавяне на буквите. У-ние 43, даващо израз за матрицата на ковариация е кратко до невъзможност, то гласи MM^T и, всъщност не е и уравнение, защото го няма знака за равенство. Аз бих го разположил сред текста.

Списъкът с използвани литературни източници съдържа 72 записа, които не следват единен библиографски стандарт – в края по-често е удебелена годината на издаване, но в началото – томът на списанието, като тогава пък годината е в скоби.

Не намерих търпение да проверя дали всички източници са цитирани в тялото на дисертацията, но с тази задача не се справи и популярният бот за ИИ chatgpt – явно не съм го попитал правилно!

Преди да дам препоръка как да се чете дисертацията да отбележа увода, който е разположен на страница и половина, и то с две неща;

- използването, само веднъж в дисертацията, на термина „надмолекулни формулировки“, който изглежда не на място в конкретния текст, защото става дума за „възможните фазови преходи между тях“. За мен терминът формулировка е по-скоро свързан с фармацията, но не знам с какво е свързан за Стоян.
- в този кратък увод са формулирани и 4-те задачи пред дисертацията:
 1. 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.
 2. Изясняване на механизма на наблюдавания преход от течно в твърдо състояние посредством анализ на термодинамични и структурни характеристики на системите.
 3. Изготвяне на методология за анализ на структурата на получените твърди фази.
 4. Определяне на вида на твърдите фази (кристална или дадена ротаторна).

Емпиричният опит показва, че задачите на една дисертация се формулират след идентифицирането на приносите, но за чест на автора следва да констатирам, че това не си личи, не и явно, и познавайки екипа мога да предположа, че задачите са формулирани в началото, а после Стоян се е постарал усърдно да ги изпълни и така се е стигнало до видимо по-богатите приноси.

Сега, ако трябва традиционно да дам препоръка как да се чете дисертацията, бих предложил на непредубедения читател да започне веднага от 4-та глава – Резултати и обсъждане, като при необходимост се обръща и към глава 3 – методите, и после, чак при нужда - и към обзора. Може би, защото именно в обзора неточностите си личат най-много. Там в обзора, термини като „пренастищане“, вместо *пресищане* и „енергетичната бариера“ вместо *енергетичния бариер*, или

твърдения като „Остава да бъде обяснена и движещата сила отговорна за стабилността на тези подредени състояния“ (ако са стабилни \rightarrow д.с. = 0!) не могат да развалят общото отлично впечатление, но все пак могат да подразнят перфекционистите. За мен те по-скоро са знак за самостоятелността на дисертанта.

Така или иначе, на въпроса защо представянето на теорията на Гибс за образуването на нова фаза не е снабдено и с позоваване към източник, читателят няма да успее да си отговори. А междувременно, книгата на покойния Иван Марков „Crystal growth for beginners“ е претърпяла вече 3 издания (и едно на китайски език). Допълнително, читателят може да се зачуди защо в „4.10. Анализ на зародишообразуването“ реално няма нищо от апарата, представен в „2.1.2.1. Класическа теория на зародишообразуване“. Едновременно с това, липсва представяне на изследванията върху двустъпковото зародишообразуване, заради които Проф. Петър Векилов от Университета в Хюстън получи през миналата година наградата на името на сър Франк от Международната Организация по Кристален Растеж. Именно тези представи резонират най-силно с образуването на т.нар. ротаторни фази – междинни, метастабилни фази, представени начално в 2.1.3. и описвани с 4-ри параметъра (на порядък). Общо фазите (преходните състояния) са пет, и това е една от загадките, оставащи за отворения край на разказа. И фази ли са те изобщо, или краткоживущи състояния по кинетичните пътища на прехода между началната и крайната фаза? На базата на по-нататъшния прочит, специално на резултатите, аз бих очаквал в обзора да бъде направен и кратък преглед на концепциите и теориите на Оствалдовото зреене, но то трябва първо да бъде идентифицирано като такова, специално там, където някакви (дребни) кристали се образуват, а после един от тях става голям (, а другите изчезват?).

Все пак, да отбележим още, че в обзора, 2.1.4. Кристални фази в алканови системи, са изградени важни представи за кристалното състояние, което ще бъде изследвано и нататък, а в 2.2. са представени теоретичните изследвания върху алканите. Не става ясно авторството на фигури 12-14, към никакви източници не сочат и таблици 4-11, явно времето се е забързало.

Продължавайки, аз ще се спра съвсем кратко на методологическата част, глава 3, колкото да констатирам, че за едната страна на интерфейса, и за алканите в обема, е избрано силовото поле CHARMM36, като изрично следва да се отбележи, че то не е калибрирано по някаква температура (на топене), а е валидирано за цял температурен интервал (чак в 4.8), което може би е по-убедително, но пък не мога да не отбележа, че силовото поле е подбрано така, че да произвежда желаните фазови преходи и то в интервала 273 – 300K, а после то е използвано за да бъдат те изследвани. Определено по-убедителната част от валидирането е количественото възпроизвеждане на експерименталната плътност, фиг. 28. За другата страна на интерфейса - водата, когато е включена в числения експеримент, е избран TIP4P модел, макар той да е валидиран през 1985 г. и то с Монте Карло метода.

Отделено е внимание и на триковете на занаята (в 3.3) – как се поддържат постоянни T и p , а после е представен и наборът от методи за анализ на резултатите. Ще мина направо на резултатите и там ще обърна внимание на мониторинга на изчисленията, когато е важно, но още сега бих открил, съвсем субективно, определянето на равнината на кристалина (4.5) и Вороной теселацията (4.6).

Вътре в глава 4 прочитът вероятно може да започне от „4.12. Определяне на типа на получените твърди фази при различни скорости на охлаждане“, и по специално от 4.12.2, където бих открил един убедителен резултат, потвърждаващ предишен експериментален – че значителна част от енталпията на прехода се дължи на формирането на ротаторната фаза. И за този резултат „работи“ всичко, изградено дотук. Вярно, докладваното R^2 от продължението на това изследване, между 0.93 и 0.96, може да значително в някои области и съмнително в други, но съвсем видимо измерената енталпия на прехода и крайната плътност са корелирани. Може би все пак на фиг. 51 А по-слабо и там авторът не е дал *guide to the eye line*. Преди да свърша с тази част да отбележа и анализа на радиално-разпределителните функции на моделните и референтните системи (има и такива, макар да бяха въведени ненатрапчиво към края на 72 стр.), 4.12.4, предполагайки, че другият рецензент ще се спре по-подробно на тази част. Така, до края на тази глава дисертантът вдига темпото и трупа резултатите, явно трудът, положен дотук, сега започва да се отплаща. Съвсем в края, 4.13, е построена сферична капка с

хексадекан отвътре, ПАВ ($C_{16}EO_2$, забележете дължина на C-опашката!), и вода отвън (нека отбележим, че точно тази част отговаря по съдържание на заглавието). Описано е как е построена - с Монте Карло за хексадекана и максимално плътна опаковка за ПАВ, плюс водата (TIP4P), общо ок. 2M атома, като на фиг. 62 B и D се вижда ясно остеняването при 278K, стартирано от 350K и от 300K съответно. Би било интересно да се види какво точно кодират цветовете в тези визуализации.

В ускоряващ се темп тази глава завършва, малко неочаквано, но не и нелогично, с технологична препоръка, която изглежда лесно сводима до технолозите, ако има такива, заинтересувани да кристализират алкани/ПАВ! И със сигурност звучи много по-лесно, отколкото тежките индустриални методи за кристализация от типа на „Чохралски“:

„Описаните разлики в двете системи позволяват разработването на технологични стратегии, с които капки от алкан/ПАВ да бъдат насочвани по различни кристализационни пътища, като се варира началната температура преди охлаждане“; стр. 104.

Така стигаме до заключението, гл. 5, в което достатъчно ясно са систематизирани достиженията на този труд, без да има нови спрямо предишната глава. Очакването към тази глава вероятно ще е високо, предвид липсата на изводи.

В края стигаме до приносите, които аз напълно признавам като изчерпателни, но без излишни претенции:

1. Предложен е нов изчислителен протокол за провеждане на класически атомистични молекулно-динамични (МД) симулации на хексадекан-съдържащи системи, при които успешно се възпроизвеждат преходи от регулярна решетка на хексадекан към изотропна течност (стапяне) и от изотропна течност към подредено състояние (замръзване).
2. Чрез предложения протокол е проследен на молекулно ниво механизмът на замръзване на обемен хексадекан, както и на хексадекан в контакт с вода, при междуфазова граница стабилизирана с дълговерижно повърхностно-активно вещество (ПАВ). В процеса на замръзване е наблюдавано образуването на

междинни, поликристалитни ротаторни фази, в съответствие с експериментални данни на други автори.

3. Разработен е набор от специализирани процедури за структурен анализ на поликристалитни моделни фази, съставени от квазилинейни молекули.

4. Чрез разработените процедури е направен структурен анализ на кристалитите от хексадеканови молекули в замръзналите моделни системи. Идентифициран е типът на твърдите фази и са предложени възможни последователности на междуфазовите преходи при кристализация на хексадекан.

Преди да премина към статиите зад дисертацията, ще се спра и на авторефератите. Те са със сходна дължина – този на български език е върху 58 стр., а този на английски език – върху 55. Лесно може да се идентифицира за сметка на какво е станало съкращението на текста – глава 3 от дисертацията изцяло отсъства, т.е. в автореферата се състои от само едно изречение, което сочи към самата дисертация, иначе последната фигура отново е с номер 62 и не изглежда да са намалени многократните панели в някои от фигурите. Предполага се, че английският вариант на автореферата е просто превод на българския вариант, но за точността на превода не бих се захващал. Броят на фигурите е същият.

III. Статиите

Статиите са 3, и трите попадат в Q1, и, логично, са с висок импакт фактор (ИФ), като намерената и с а е най-скорошна и с най-висок ИФ. Те биха били достатъчни за успешна защита почти навсякъде по света. Ако трябва да посоча една статия, която най-пълно представя приносите на дисертанта и дори една фигура от нея, това е Fig. 5. Summary of the analyses done to determine the onset of freezing and the location of the nucleation site, в Iliev et al, *Journal of Colloid and Interface Science* 638 (2023) 743–757.

Към публикуването им, тези три статии са преминали през стриктно рецензиране и аз не бих се наел с пре-рецензиране. Те, обаче, дават един възможен пряк път за прочит на изминатото и получено в дисертацията – все пак трите заедно са 40 стр. макар и набрани с по-дребен шрифт. Не мога да не отбележа и необичайния формат на абстракта на статията в JCIS структуриран в експлицитния шаблон Hypothesis-Simulations-Findings. Ще ми е любопитно да науча кой е иноваторът – след преглед

на други, „съседни“ статии от същото списание можах да установя, че това не е задължителен шаблон на списанието.

С едно изречение може да се каже, че методите в трите статии са описани в дисертацията, но дисертацията съдържа повече резултати.

Би следвало да задам въпроси и аз със сигурност ще имам такива след защитата, а сега ще задам само един въпрос:

На злополучната стр. 10, тази с „пренасищането“, има и следното твърдение: „Във втория се формира метастабилна нова фаза, където зародишите са в равновесие със старата фаза.“ Ако е метастабилна, може да е в равновесие само със себе си, на дъното на локален минимум?

В края на рецензията трябва да дам в явен вид мнение за оригиналността на дисертационния труд и за неговата дисертационност. Убеден съм, че докторантът Илиев е в центъра на изследванията, описани в дисертацията му и има значителен принос за цялостния успех на начертаната от ръководителите му стратегия. Не се съмнявам, че те не са го оставили сам по този път и са били деликатно-налични, винаги, когато са му били нужни. Вече споменах, че три статии в Q1 са предпоставка за докторантски успех практически навсякъде. Мисля същото важи и за конкретната дисертация на Стоян Илиев, тя демонстрира високо ниво на методологическа и теоретична зрялост. Въпреки отбелязаните дребни слабости, научните приноси са значителни и оригинални и, надявайки се, че защитата ще бъде на същото ниво, убедено препоръчвам на уважаемото научно жури да присъди на Стоян Илиев образователната и научна степен „Доктор“, като аз самият ще гласувам „ЗА“ такова едно решение.

София, 4.12.2024



Digitally signed by
Veselin Tonchev
Date: 2024.12.04
20:05:22 +02'00'