

СТАНОВИЩЕ

за дисертационния труд: „Конформационни и динамични свойства на линейни полимерни молекули в присъствие на геометрични ограничения и/или под действие на хомогенно външно поле“

представен от: Кати Исак Аврамова

за придобиване на образователната и научна степен “доктор”, професионално направление 4.2 Химически науки, специалност Физикохимия

Член на научното жури: Андрей Иванов Милчев, професор, дхн

Основен предмет на изследванията, проведени от г-жа К. Аврамова в рамките на редовната й докторантура в ИФХ са конформационните свойства, термодинамичните отнасяния и динамиката на линейни полимери, подложени на влиянието на външно поле. Акцентът при тези изследвания е поставен и върху влиянието на околната среда върху наблюдаваните свойства и промяната им, например, при движение на макромолекулите в порьозни среди с различна плътност, или когато полимерните вериги са допълнително подложени на стерични ограничения като нанотръбички. В последния случай се навлиза в интердисциплинарната област на биополимери и жива материя, като се разглеждат системи с еластични, т. е., “меки” стени на цилиндричните микроканални и се изследва влиянието им върху статичните свойства и динамиката на линейните макромолекули.

Целта на тези изследвания се състои в създаването на опростен общ модел на линейна полимерна молекула, при който са пренебрегнати конкретната химична природа на нейните градивните единици или химични връзки, специфичния вид разтворител, ролята на евентуални квантови ефекти и др., но са запазени най-общите и характерни за един полимер свойства като топологичната му свързаност на квази-едномерен обект, еластичността на връзките между съседни сегменти и общия характер на разтвора (атермичен, “лош” или Θ -разтвор). Такъв един “окупнен” модел на линейна макромолекула позволява да бъдат проверени редица основни фундаментални теоретични предсказания, получени въз основа на една много проста теорията, която се прилага успешно за обясняването сложни и комплексни системи, каквито са полимерите. Става дума в случая, разбира се, за теорията на мащабна инвариантност (scaling) на П.-Ж. де Жен и др. в полимерната физика. Наред с лабораторните изследвания, през последните няколко десетилетия като особено удобен, ефикасен и информативен, с други думи, неотменим, метод на теоретична проверка и откриване на нови свойства се наложи компютърният експеримент (компютърно симулиране), при който не се налага да се правят неизбежните за всяка аналитична теория приближения и се избягват също така редица трудности на опитите в реални условия. Това е контекстът, в който бяха проведени изследванията на г-жа К. Аврамова.

К. Аврамова имаше за задача да провери наскоро предложената от Франсоаз Брошар аналитична теория, описваща структурата (конформациите) на полимерна молекула, движеща се в атермичен разтвор под влияние на външна сила (поле), приложена към крайния сегмент на верижката (или обтичана от ламинарен поток неподвижно закрепена за края си полимерна верижка). Използвайки метода на Монте Карло симулация, г-жа Аврамова потвърди блестящо и за първи път основните предсказания на теорията, както по отношение на характерните форми на полимера при различна големина на движещата сила, така и при установяването на очакваното наличие на три области на характерно поведение в зависимост от интензитета на външното поле (статистическо кълбо, “тромпет” и “цветче с дълго стъбло”), които бяха визуално установени в хода на симулациите. Функционална зависимост на критичните стойности на силите, в зависимост от дължината на полимера, бяха измерени и се оказаха в добро съгласие с теоретичните предсказания.

Като следваща стъпка се очерта изследването на динамиката на подобна линейна полимерна молекула с водещ краен сегмент (telehelical polymer) в порьозна среда в зависимост от размера на порите, дължината на полимерната верижка и приложената движеща сила. Проблемът е от значение, както за класическата хроматография, така и от гледна точка на динамиката на биополимери в цитоплазмата на организма и др. Освен получените данни за промяната на конформационните свойства на полимерите в зависимост от интензитета на движещата сила и молекулното тегло, беше забелязан и ефект на задръстване на средата при надкритични външни полета, като се наблюдава систематично намаляване на праговото значение с увеличаване плътността на средата. Получените симулационни данни се оказаха в много добро съгласие с теоретичния резултат получен от Mackie-Mearns за пропускливостта на порьозни среди.

Трета основна част на дисертацията е посветена на изучаване поведението на полимерни вериги в меки еластични пори, като разширение на проблема за поведението на линейна макромолекула в цилиндрична пора. Това беше едно наистина пионерно изследване, което потвърди редица известни резултати, получени за цилиндри с твърди стени, като ги допълни със спецификата на конкретната система – забавена дифузия в рамките на т.н. рептационен механизъм, увеличен диаметър на меката тръба на участък с характерна дължина, която може да се изчисли от молекулното тегло по скейлингова формула и др.

Това кратко описание на основните моменти в дисертацията би трябвало да поскаже и сериозните проблеми и предизвикателства, които се наложи да бъдат преодоляни в хода на изследванията: от една страна изключително бавната динамика и релаксация към равновесие, типична за дълги полимерни вериги, от друга – необходимостта от висока статистическа надеждност на измерванията, налагаща, например, усредняване по многократни реализации на различни порьозни среди. Тази специфика води до значителни трудности и повишени изисквания пред компютърния експеримент. Сериозни трудности бяха свързани и с програмното реализиране на самия Монте Карло алгоритъм в рамките на възприетия модел, например, при реализацията на еластично-гъвкави стени на нанопорите като мрежа от свързани един с друг сегменти, които взаимодействат както помежду си, така и с мономерите на самата макромолекула. Преодоляването на всички тези предизвикателства е действителна заслуга на г-жа Аврамова, която прояви необходимото вникване в дълбочината на проблемите, програмистко майсторство при разработването на използване алгоритми и упорство, необходими за постигането на сериозни резултати в една трудна за моделиране област. В хода на работата по тези изследвания К. Аврамова прояви оригинално мислене, находчивост и настойчивост, които гарантираха успешното им провеждане. В резултат, работите бяха публикувани в авторитетни международни научни списания. Може само да се съжалева, че наложилото и се поради бременност отсъствие попречи тези изследвания да бъдат доразвити и продължени със същата интензивност, което би им осигурило по подобаващ отзвук сред научната общност.

В заключение, смятам, че работите включени в дисертационния труд на г-жа К. Аврамова са красноречиво доказателство и демонстрация на възможностите и като изследовател и предлагам на уважаемия Научен Съвет по Физикохимия да ѝ присъди образователната и научна степен доктор.

9 Октомври 2013,

/ Проф. дхн. Андрей Милчев /