

Рецензия

във връзка с конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент” в област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. Химически науки (Теоретична химия), обявен в ДВ, бр. 61 от 28.07.2017 г.

Заявление за участие в конкурса за академичната длъжност „доцент“, обявен в ДВ, бр.61 от 28.07.2017 г., е подал един кандидат: гл. ас. д-р Петко Стоев Петков. Д-р Петков е представил всички необходими документи, указани в Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за неговото приложение, Закона за висшето образование, Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ „Св. Кл. Охридски” и Препоръките за критериите при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ за професионално направление „Химически науки”.

Биографични данни, образование и професионален опит. Гл. ас. д-р Петко Петков е роден на 17.09.1980 г. в гр. Търговище. В периода 1998-2004 г. той е студент в Химическия факултет на СУ „Св. Кл. Охридски“, където след успешно положени изпити и защита на дипломна работа последователно придобива образователно-квалификационните степени „бакалавър“ (2002 г.) и „магистър“ (2004 г.) по специалност „Химия“. От 2004 г. до 2009 г. кандидатът е докторант по Теоретична химия в ХФ на СУ. В 2009 г., въз основа на защитена дисертация на тема: „Влияние на неметални атоми върху свойствата и реакционната способност на малки никелови клъстери – изследване с теорията на функционала на плътността“, под научното ръководство на проф. д-рн Георги Вайсилов, ВАК към Министерски съвет на Р. България дава на Петко Стоев Петков образователната и научна степен „доктор“. По време на докторантурата и след това, той реализира специализации в Катедрата по физикохимия и теоретична химия на Техническият Университет в Мюнхен, Германия (2004 и 2006 г.), в Университета Якобс, Бремен, Германия (2009, 2010, 2014-2016 г.) и във Вилхелм-Оствалд Институт към Университета в Лайпциг, Германия (2016-2017 г.), където провежда научни изследвания в областта на теоретичното и експериментално изследване на структурата и свойствата на материали с различна функционалност. Д-р Петков е бил член на организационните комитети на Конфедерацията на европейските зоолитни асоциации, Националната конференция по химия за студенти и докторанти, Международната Хумболтова конференция по изчислителна химия и Международния симпозиум по съвременни микро- и мезопорести материали. В 2004 г. получава Наградата на съюза на химиците в България за най-добра дипломна работа по химия. Кандидатът е представил данни за участие в разработването на 5 (пет) научни проекта в периода 2003-2011 г. Бил е ръководител на една дипломна работа.

Обща характеристика на представените материали. За участието в конкурса за академичната длъжност „доцент“, гл. ас. д-р Петко Петков е представил списък от 23 научни труда и едно заглавие на глава от книга, които описват изследванията на кандидата върху структурата и свойствата на материали със специфични характеристики

и приложения. Общият брой научни трудове на кандидата е 31, от които едно заглавие на глава от книга и една публикация в сборник от конференция. Благодарение на успешни международни и национални сътрудничества, резултатите от изследванията на кандидата са публикувани в едни от най-реномираните списания в областта на химията (с висок импакт фактор) и много от тях са в съавторство с известни чуждестранни съавтори (15бр.) и/или водещи български учени. Изследванията и отразяващите ги научни трудове представени за участие в конкурса са в тясна научна област и са изработени в сравнително кратък период от време (2010-2016г.), което говори съответно за тяхната задълбоченост и безспорна актуалност. Публикационната активност на д-р Петков през тези 6 години е както следва: в 2016 – 4бр., 2015 – 5 бр., 2013 – 2бр., 2012 – 7 бр., 2011 – 4 бр. Списъкът на научните трудове на кандидата след придобиване на научната степен „доктор“ в 2009 г. съдържа 25 научни статии, публикувани в списания с импакт фактор и една глава от книга. Към момента на подаване на документите, върху представените за участие в конкурса публикации са били забелязани 290 цитата, а върху всички публикации – 328 цитата. Научните резултати са били представени от кандидата на 3 (три) национални и 6 (шест) международни форума с 9 (девет) устни доклада. В съответствие с изискванията на ЗРАСРБ и допълнителните препоръчителни критерии в СУ „Св. Кл. Охридски“, д-р Петков е представил Хабилизационен труд на тема: „Моделиране на локалната и тримерната структура на порести материали (зеолити и метал-органични решетки)“. Хабилизационният труд е написан на 29 страници и включва: 55 литературни източника, 13 фигури и 7 таблици. В него се прави преглед и аргументиран избор на теоретични методи, подходящи за моделирането на изследваните от автора обекти. В първата част е описано валидирането на DFTB метода за моделиране на цялостната структура на метал-органични решетки с голям брой атоми в елементарните им клетки. Представени са изследванията на кандидата върху локалната структура в метал-органични решетки съдържащи Cu^{2+} йони и върху прилагането на молекули сонди за определяне на количеството на дефектите в тях. Описано е определянето на относителната стабилност на силикатни, германосиликатни, алумосиликатни, титаносиликатни и цинкосиликатни форми на зеолит с IRR-тип структура. Представените за участие в конкурса научни публикации, хабилизационен труд и други материали, напълно отговарят по брой и качество на условията и темата на конкурса в област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. Химически науки (Теоретична химия), и изпълняват допълнителните препоръчителни критерии за професионално направление „Химически науки“ в СУ. Авторската справка е конкретна и добре очертава научните приноси на кандидата.

Научни приноси. Научните приноси в публикациите на гл. ас. д-р Петков са в областта на теоретичното моделиране на структурата и свойствата на микропорести материали, спектроскопското изследване на аб/адсорбция на атоми и молекули в порите на микропорести материали и на повърхността на метални клъстери и цериев оксид, както и в областта на моделирането на структурата и спектроскопските характеристики на органични молекули и биомолекули. Най-съществените научни приноси са представени по-долу в рамките на обобщените от кандидата научни теми.

Изследване на структурата на метални кълъстери в газова фаза и в порите на зеолити. В рамките на тази тема, д-р Петков е провел системни теоретични изследвания за изучаване на структурата и свойствата на малки кълъстери на преходни метали във връзка с тяхното приложение като активни центрове в катализатори при реакции на хидрогениране и дехидрогениране на въглеводороди, конверсия на метан и СО и др. Изследванията са довели до установяването на интересни зависимости на свойствата на изучаваните системи от различни фактори, като: наличие на примесни атоми (Н, С, О), брой на атомите в кълъстера, тип на металните атоми, заряд на кълъстера. (*публ. № 23*) Проведено е DFT моделиране с цел изучаване на последователната дисоциативна адсорбция на Н₂ от газова фаза върху тетраедрични метални кълъстери на иридий, родий и платина, отложени върху модел на зеолитна подложка (шест членен пръстен от структурата на фуказит). Показано е, че адсорбция на до шест Н₂ молекули води до увеличаване на средното междуатомно разстояние в кълъстерите, което е по-голямо за кълъстерите отложени върху зеолитна подложка. Установена е зависимост на енергията на адсорбция от покритието на металния кълъстер с Н и от вида на металните атоми, а при кълъстерите в газова фаза, М₄Н_n, тя намалява почти линейно с увеличаване на броя адсорбирани Н атоми върху кълъстера. Сходни изследвания са проведени от кандидата върху кълъстери на някои преходни метали, желязо, кобалт, никел и мед. (*публ. № 18*) Установено е влиянието на близки ОН групи върху активните центрове на кълъстери на преходни метали в кухините на зеолити съдържащи алуминий, при което става спонтанен пренос на Н от мостовите ОН групи, и покритието на водород е различно в зависимост от вида на металните атоми и големината на кълъстера.

Чрез провеждането на иновативни изследвания, д-р Петков установява за първи път, че функционализирането на порите на цирконий-базирана метал-органична решетка (UiO-66) с NH₂ групи влияе на образуването на паладиеви кълъстери в порите на решетката като чувствително понижава енергията на формиране на метал-метал връзка. (*публ. № 3*) Намерената зависимост дава възможност чрез вариране на функционалните групи на метал-органичната решетка да се контролира размера и стабилността на формираните метални кълъстери.

Взаимодействие на малки молекули с метални йони в зеолити и метал-органични решетки. С помощта на периодични модели в рамките на теорията на функционала на плътността, д-р Петков изучава възможността зеолити, обменени с различни едновалентни катиони на преходни метали (Co⁺, Ni⁺, Cu⁺, Rh⁺, Ir⁺) да бъдат използвани за дълбоко пречистване на водород от различни примеси (СО, N₂, NH₃, H₂S и H₂O). От моделираните сорбенти най-подходящ за пречистване на Н₂ се оказва Cu⁺-обмененият зеолит, поради ниската му себестойност и предсказаната висока ефективност. (*публ. № 21*). В друго изследване, чрез прилагането на комбиниран подход, включващ теоретично моделиране на различни поликарбонилни комплекси в Ni-MOR и експериментални изследвания с ИЧ спектроскопия на СО молекули сонди, кандидатът доказва, че поради координационната си ненаситеност, Ni⁺ катионите в зеолитни материали са в състояние да формират ди- и три-карбонилни комплекси. (*публ. № 17*) С помощта на теоретични и експериментални изследвания е изучена адсорбцията на СО в мед-базирана метал-органична решетка (HKUST-1). (*публ. № 14*) Чрез задълбочен анализ

на ИЧ спектрите, кандидатът е направил коректно интерпретиране на интензивната СО ивица, дължаща се на дефекти в решетката от Cu^+ йони. С тези изследвания той показва, че ИЧ спектроскопията може да се използва като инструмент за откриване на дефекти в структурата на този тип решетка. С теоретични и експериментални изследвания върху същия вид метал-органична решетка, но обменена с Zn^{2+} йони е установена появата на парамагнитни центрове в структурата (*публ. № 11, 2*) и този резултат е провокирал ЕПР изследвания, които от своя страна са доказали потенциала на ЕПР спектроскопията за изследване на локалната структура в такъв тип порести материали при адсорбция на CO , CO_2 и други молекули.

Моделиране на локалната и тримерната структура на порести материали (зеолити, метал-органични решетки). Чрез иновативни моделни изследвания е валидиран методът на силната връзка (*Tight binding method*) като приближение в теорията на функционала на плътността (DFTB) (*публ. № 19*). DFTB методът включва корекция за самосъгласуваност в промяната на зарядите на атомите (SCC корекция) и корекция за дисперсионни взаимодействия при изследване на структурата и електронните свойства на метал-органични решетки. Методологичните изследвания са показали много добро съответствие както с експеримента, така и с данни за кълъстерни модели от DFT изчисления. Изследваните електронни свойства, получени в рамките на изолирани кълъстерни модели и чрез периодични гранични условия са показали едни и същи характеристики и с този резултат д-р Петков доказва валидността на кълъстерните модели като добри модели за изследване на каталитични и адсорбционни свойства, особено в случаите когато са необходими корекции, невинаги приложими за периодични модели. В резултат на проведеното валидиране е предложен метод за изучаване на различни класове метал-органични решетки, съставени от голям брой атоми ($\sim 10\ 000$ атома), който позволява да се изучават структурни, електронни и други свойства на метал-органични решетки в условия близки до реалните.

С помощта на допълващи се теоретични и експериментални изследвания са изучени магнитните свойства на серия SURMOF-2 метал-органични решетки, в които Cu^{2+} йоните се свързват в квази изолирани едномерни вериги чрез карбоксилатни групи по специфичен начин, който стабилизира нискотемпературна феромагнитна фаза с температура на Кюри от порядъка на 22K (*публ. № 5*). Константите на магнитното свързване, описващи взаимодействието между отделните метални йони са определени експериментално и те са в добро съгласие с резултатите от DFT изчисления. Чрез теоретични и ИЧ експериментални изследвания е изяснена локалната структура около Cu^{2+} йоните. С константите на феромагнитно взаимодействие, получени от теоретичните пресмятания е проведена Монте Карло симулация върху модел на Изинг при различна температура. Резултатите са потвърдили експериментално определената температура на Кюри за този материал от около 22 K.

Изследванията на кандидата върху метал-органични решетки с хромофорни молекули в ролята на лиганди свързващи металните йони от решетката на материала (*публ. № 9*) са показали, че такъв тип метал-органични решетки са подходящи за сензори тъй като в зависимост от типа на молекулите в порите се случва батохромно или хипсохромно отместване в УВ спектъра на хромофора.

Относителната стабилност на силикатни, германосиликатни, алумосиликатни, титаносиликатни и цинкосиликатни форми на зеолит с IRR-тип структура (ITQ-44) също е била обект на теоретично изследване. (публ. № 15) Изчислените относителни енергии на заместване на Ge със Si в различни кристалографски позиции са в много добро съответствие с експериментално установеното разположение на Ge в кристалната решетка на зеолита ITQ-44.

В два научни труда на кандидата е направен обстоен преглед и полезно систематизиране на различни групи теоретични методи и подходи, използвани за моделиране на структурата и взаимодействието на адсорбати с метални йони в зеолити и метал-органични решетки. Предимствата и недостатъците на различните изчислителни подходи са демонстрирани с подходящи примери. (публ. № 13) и глава от книга под номер (1)

Взаимодействие на малки молекули с повърхност на CeO₂. В рамките на тази тема, чрез прилагането на комбинация от съвременни изчислителни методи и ИЧ спектроскопия, д-р Петков изследва различни молекулни форми, образувани при взаимодействие на CO и CO₂ с активирана (стехиометрична), редуцирана и хидроксилирана повърхност на CeO₂. (публ. № 24) Проследено е образуването на различни видове карбонати, формиати и хидрогенкарбонати свързани по различен начин към повърхността на CeO₂. Преразгледано е интерпретирането на характеристичните ИЧ ивици в спектрите на различните типове частици (карбонати, хидрогенкарбонати и формиати). Резултатите от изследванията хвърлят светлина върху реакционната способност на тези видове и върху механизмите на процесите протичащи на повърхността на CeO₂.

В друго изследване, посредством моделни изчисления е изучена адсорбцията на вода и водород върху модел на CeO₂(111) повърхност, съдържаща стъпало. (публ. № 20) Резултатите са показали, че взаимодействието между NO и редуцирана цериева повърхност води до образуване на азиди, N⁻, и дианиони на азотен оксид, NO²⁻, при едновременно окисление на Ce³⁺. (публ. № 7,8) Тези видове се установяват за първи път след адсорбция на NO върху твърди повърхности като техните относителни концентрации силно зависят от морфологията на проба. Резултатите от проведените изследвания допълват известни данни за каталитичното преобразуване на NO и предлагат някои корекции на досега приетите механизми.

Моделиране на структурата и спектралните характеристики на органични молекули и биомолекули. Обединените под това заглавие научни изследвания на д-р Петков демонстрират възможностите на различни теоретични методи и подходи за описание на структурните и термодинамичните свойства на изолирани молекули, димери или по-сложни комплекси/кльстери в газова фаза или разтвор, както и за изследване на механизми на различни процеси. Чрез теоретично моделиране на серия вътрешномолекулни фрустрирани Люисови двойки (FLPs), с обща формулата Me_s2PCHRCH₂B(C₆F₅)₂, е предложен алтернативен междумолекулен механизъм за активиране на H₂, предполагащ формиране на димер от два Люисови киселинно-основни домена с отворена верига. (публ. № 6) С квантово-химични методи са изчислени

реакционните профили, описващи алтернативни механизми. Показано е, че само предложения механизъм може да обясни активността на FLPs, имащи малки заместители в свързващия молекулен участък и инертността на FLPs, съдържащи по-обемисти заместители. Отбелязана е ключовата роля на стеричните фактори при нековалентни взаимодействия за проектирането на системи без метал, които могат ефективно да активират N_2 и да се използват като катализатори при хидрогениране.

Чрез квантово химични симулации и спектроскопски изследвания са изучени солватацията и динамиката на Н-връзките около P=O групите в електронно възбудени фосфоно заместени 7-амино кумарини. (*публ. № 10*) Установено е отслабване на Н-връзките между разтворителя и разтвореното вещество при оптично възбуждане. Квантово-химични изследвания на молекулен клъстер на фосфоно заместен 7-амино кумарин, моделиран в експлицитно и имплицитно (PCM) обкръжение, показват нарушаване на Н-връзката към амино групата при фотовозбуждане, докато Н-връзките към карбонилната и фосфоновите групи са засилени. Тези резултати са в съответствие с известни данни за други теоретично изследвани 7-аминокумарини. Теоретичните изследвания са предсказали частичен пренос на електронна плътност към първата солватираща обвивка на кумарина през неговата фосфонова група, което е потвърдено от спектроскопски изследвания.

С теорията на функционала на плътността са изследвани водородни връзки (*публ. № 22*) между метанол, като модел на алифатна ОН-група в органични или биоорганични молекули и протоноакцепторни групи (Cl, F, NH_2 , OH, и COOH) от други органични молекули. Проведени са тестови изчисления за избор на подходящ функционал за описание на структурните и термодинамичните параметри на комплекси на халиди, амини и алкохоли с метанол. Оценени са приносите на различните водородни връзки за стабилизацията на изследваните структури.

Солватирането на електрон и влиянието му върху процеса на пренос на Н-атом от водна молекула или алкохол е симулирано и изследвано с аб иницио молекулна динамика (*публ. № 4*). Установено е активиране на О-Н връзката в молекулата на разтворителя поради частично заемане на антисвързващите орбитали от солватиран електрон; наличие на близък контакт между активираната молекула и акцептора на Н-атом и влияние на солватиращата обвивка на акцепторната молекула върху процеса на пренос на Н-атом. Същият метод е използван и при изследване на процеса на солватиране на Na и Mg противойони около РНК-фрагмент (*публ. № 12*). Доказано е, че натриевите йони имат по-висока подвижност от тази на магнезиевите и лесно могат да променят позицията си по отношение на фосфатните групи в РНК, от директно свързани до напълно солватирани.

Проведените от д-р Петков широкоспектърни научни изследвания са върху интересни за практиката обекти, проведени са изчерпателно и на високо научно ниво. Те се отличават с иновативен комплексен подход, съчетаващ прилагането на подходящи структурни модели и теоретични методи, от една страна и специфични експериментални техники, от друга. Чрез този комбиниран подход са получени голям обем нови теоретични и експериментални данни, с които са предсказани и/или обяснени

структурни, електронни, каталитични и адсорбционни свойства на изследваните материали, изяснени са механизми на аб/адсорбция на атоми и молекули в порите на микрорестри материали и на повърхността на метални кълъстери и цериев оксид.

Педагогическа дейност. Научно-изследователската дейност на д-р Петков е съпроводена от активна учебно-преподавателска дейност във Факултета по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски”. Той е разработил и водил лекционни курсове и практически занимания по «Органична химия», „Молекулно моделиране на функционални материали“, „Компютърно моделиране на органични съединения“, „Хибридни QM/MM методи“, „Увод в програмирането на Линукс“, „Училищен курс по химия“, „Приложна квантова химия“ за специалност Компютърна химия.

Лични впечатления и заключително становище. С представената научна продукция, гл. ас. д-р Петко Петков доказва по безспорен начин компетентността си да извършва и ръководи иновативни теоретични и експериментални изследвания за охарактеризиране на структурата и свойствата на материали с различна функционалност. Той притежава задълбочени познания в модерна област, както и професионализъм в теоретичното моделиране, изграден по време на проведените научни изследвания в сътрудничество с колеги от различни научни институции, най-вече международни. Впечатленията ми от гл. ас. д-р Петко Петков като изследовател, преподавател и специалист в областта на теоретичното моделиране са отлични. На основата на анализа на представените от гл. ас. д-р Петко Петков документи за участие в конкурса, научни трудове, тяхната значимост, съдържащите се в тях научни и методологични приноси, участието в научни форуми и проекти, убедено предлагам, гл. ас. д-р Петко Петков да заеме академичната длъжност „доцент“ в област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. Химически науки (Теоретична химия) в СУ „Св. Климент Охридски”.

София, 14.11.2017 г.

Рецензент:

Наташа Трендафилова, проф. д-р, ИОНХ-БАН