

Рецензия

на материалите, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор“, в област на висше образование 4. „Природни науки, математика и информатика“, професионално направление 4.2. „Химически науки“ (Теоретична химия), обявен в ДВ, бр. 105 от 11.12.2020 г. за нуждите на Факултета по химия и фармация при Софийски университет „Св. Кл. Охридски“

Единствен кандидат в настоящия конкурс за заемане на академичната длъжност (АД) „професор“ в професионално направление 4.2. „Химически науки“ (Теоретична химия) е доц. д-р Петко Стоев Петков (*SCOPUS Author ID 57209563597; Web of Science ResearcherID:R-4168-2016*). Представените от кандидата документи са в съответствие с изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за неговото приложение, Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ „Св. Кл. Охридски“, както и с Препоръчителните критерии на ФХФ при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности за професионално направление 4.2 „Химически науки“. Справката за изпълнението на минималните национални изисквания по чл. 26 от ЗРАСРБ и тези на ФХФ-СУ за професионално направление 4.2. „Химически науки“, при заемане на АД „професор“ показва, че доц. д-р Петков изпълнява и съществено надвишава необходимия минимум по всички показатели.

Доц. д-р Петков завършва висшето си образование в ХФ на СУ през 2004 г. със среден успех от следването отличен (6.00) и професионална квалификация „Магистър по изчислителна химия“. В 2009 г. получава образователната и научна степен „доктор“ по изчислителна и теоретична химия. В периода 2009-2018 г. кандидатът е „асистент“ и „главен асистент“ във ФХФ на СУ, а в 2018 г. е избран за „доцент“. Доц. д-р Петков многократно е бил гост-изследовател в Института по физична и теоретична химия, ТУ-Мюнхен, Германия (2004, 2006 г.), в Университета Якобс, Бремен (2009, 2010, 2011 г.), пост-докторант в Университета Якобс, Бремен (2014-2016 г.), асистент/пост-докторант във Вилхелм-Оствалд института на Университета в Лайпциг (2016-2017 г.). В 2018 г. е гост-лектор в програмата “Go!Green Inter Applied Chemistry Program” в ТУ, Гданск, Полша. Списъкът на научно-изследователските проекти, в които участва кандидата съдържа общо 18 проектни теми. Той е ръководител на екип в Българско-Френско-Японски консорциум, финансиран по програмата EIG CONCERT-Japan (проект MicroGreen 2019-2022), научен ръководител е на пост-докторант по програмата „Петър Берон и НИЕ“ (2021-2022г.), гост-професор (Mercator Fellow) е в университети в Германия (във втория етап на проект FOR 2433 “Switchable Metal-Organic Frameworks” (MOF-Switches, 2020-2022 г.), ръководител е бил още на работен пакет по проект от оперативна програма „Наука и образование за интелигентен растеж“ на Европейските структурни и инвестиционни фондове на ЕС (2017-2019 г.).

Преподавателската дейност на доц. д-р Петко Петков включва редица лекционни курсове по темата на конкурса: Молекулно моделиране на материали, Хибридни QM/MM методи, Увод в програмирането на „Linux“, Квантово-химично моделиране на органични системи, Органична химия, както и практически занятия (семинари и упражнения) по Приложна квантова химия, Молекулно моделиране на материали, Квантово-химично моделиране на органични системи и Органична химия I и II. Доц. д-р Петко Петков е успешен ръководител на 4 дипломни работи и съ-ръководител на един пост-докторант (2021-2022 г.). Той е бил член на организационните комитети на редица научни форуми: 1-ва до 17-та „Национална научна конференция по химия за студенти и докторанти“, ФХФ на СУ, 1-ва до 4-та „Международна Хумболтова конференция по изчислителна химия“ и 7-ма конференция FEZA (2017г.) София, България.

Научни публикации. Доц. д-р Петко Петков е съавтор на общо 51 научни публикации, от които 49 (96%) са в списания с импакт фактор, 2 са в списания без импакт фактор и една глава от книга. Научните публикации са много добре цитирани, като някои от тях са предизвикали отчетливо голям интерес в световната литература. При подаване на документите за участие в настоящия конкурс, според базата данни *Scopus*, общият брой на цитатите на кандидата е 898. В конкурса за АД „професор“, доц. д-р Петко Петков участва с 20 научни труда, всичките по темата на конкурса. Те са публикувани в авторитетни международни списания с висок импакт фактор като 19 научни статии (95%) са в Q1 списания и една е в Q2 списание. При оформяне на документите за конкурса са забелязани 235 цитата. Според данни на *Scopus*, индексът на Хирш на кандидата е 13. Научните резултати, описани в публикациите на доц. д-р Петков, са представени на повече от 20 национални и международни форума, като устни доклади или постерни съобщения. Кандидатът е представил Хабилитационен труд на тема: „Computational modeling of the framework flexibility and electronic properties of metal-organic frameworks“.

Научни приноси. Авторската справка на доц. д-р Петков е изчерпателна, коректно отразява конкретната мотивация и хода на изследванията, най-важните резултати и изводи, както и собствените приноси. Те се състоят в разработването на теоретични модели за квантово химични изследвания на пространствената и електронната структура на координационни и органични полимери, за изучаване взаимодействието на лекарствени молекули с мезопорести материали и биополимери, за изучаване на спектрални характеристики на молекули или клъстери в различно обкръжение, както и за изследване на подвижност на йони с *ab initio* молекулна динамика. Доц. д-р Петков владее и прилага широк набор от изчислителни методи. Както изискват добрите стандарти на компютърното моделиране на (неорганични) периодични структури, клъстери и молекули, изчисленията са провеждани с комбинация от подходящи и доказали се по отношение на надеждност и точност изчислителни методи, приближения и кодове, винаги в тясна връзка с данни от специфични експерименти, което прави изводите и заключенията коректни и убедителни. Изчисленията на периодичните модели са провеждани с QUICKSTEP модула на CP2K програмен код, с PBE обменно-корелационен функционал, Goedecker–Teter–Hutter (GTH) псевдопотенциали

със скаларно-релятивистични корекции, DZVP базис и Grimme DFT-D3 дисперсна корекция. Молекулно динамични (BOMD) и мета-динамични (WTMetaD) симулации са провеждани за изучаване на динамичните процеси. DFT(GGA+U)/PBE-D2/PAW метод (VASP код) е използван за изучаване на структурата и електронните свойства на 2D MOP ($\text{Fe}_3(\text{THT})_2(\text{NH}_4)_3$ и $\text{K}_3\text{Fe}_2[\text{PcFe}-\text{O}_8]$). Зонна структура и плътност на състоянията са изчислени с PBE0 хибриден функционал, POB-TZVP базис и програмен код CRYSTAL17. Адсорбцията на N_2 газ е симулирана с Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) и програмен код MuSiC. Оптимизацията на клъстерите е проведена с програмен код NWchem 6.3 на DFT ниво с PBE0 функционал и TZVP базис.

Конкретни научни приноси, резултати и изводи.

1. Моделиране на структурата и електронните свойства на координационни и органични полимери.

Изследванията на доц. д-р Петков върху структурата и свойствата на „дишащи“ метал-органични рамки (MOP) с изразена структурна подвижност на кристалната решетка са предизвикали безспорен интерес и положителна оценка в специализираната литература. Тези изследвания са в основата на Хабилитационния труд на кандидата, който обхваща седем научни публикации. Чрез теоретичните изследвания по темата, доц. д-р Петков добавя съществена част данни и изводи за изучаваните системи и явления, които липсват и не могат да бъдат получени от проведените широкоспектърни експерименти. *Приносите на кандидата се състоят в разработването на теоретичните модели, и особено отчетливо, в избора на подходящата методология за изчисленията, проведени с цел изясняване влиянието на нелинейните лиганди и на металните йони върху свойствата на „дишащи“ метал-органични рамки.*

- Чрез DFT моделиране на серия тримерни периодични структури, доц. Петков доказва, че колективната гъвкавост („дишане“) на DUT-8(Ni) се определя от конформацията на лигандите, а междулигандните взаимодействия компенсират енергията на деформация необходима за затваряне на порите. Възможността за въртене на лигандите един спрямо друг е изследвана с метода на мета-динамиката (WTMetaD). Свободната енергия за завъртане на лиганд, оценена на $\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ за елементарна клетка, предполага конформерни трансформации. Както се очаква „гъвкавата“ форма на DUT-8(Ni) е в конформация, при която припокриването между лигандите е енергетично най-изгодно.
- С аб иницио молекулна динамика са изследвани аналози на DUT-8(Ni) с по-дълги лиганди: линеен (4,4'-бифенил дикарбоксилна киселина) и нелинеен (антрацен дикарбоксилна киселина). По-ефективно взаимодействие между лигандите при преминаване на структурата от отворена към затворена форма на порите е установено при нелинейните лиганди. Направените изводи са от значение при структурното проектиране на MOP с голяма подвижност на кристалната решетка.

- Динамиката на кристалната решетка на DUT-8(Ni) в „твърда“ и „гъвкава“ форма е изследвана с молекулно динамични симулации и Раманова спектроскопия. Резултатите са показали, че отворената и затворената фаза на порите могат да бъдат еднозначно идентифицирани по ивиците на „дишащите“ вибрационни моди в рамановите спектри при 23 cm^{-1} и 60 cm^{-1} .
- Установено е влиянието на металния йон (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) върху (локалната) структура и свойствата на „дишащите“ метал-органични решетки. Моделирането на тримерната структура на DUT-8(Co) е проведено коректно в приближението на Хабърд със смесен базис от плоски вълни и Гаусови функции и с оптимизиран от кандидата в хода на изчисленията параметър $(U-J) = 2.2\text{ eV}$. Установена е зависимост на деформацията на тримерната структура от спиновото състояние на Co-йони. Доказана е по-висока стабилност на структурата със затворени пори на DUT-8(Co) в сравнение с тази на DUT-8(Ni), което е в съгласие с налични експериментални данни. Чрез периодични квантово-химични изчисления е оценена възможността за контролиране на „дишащата“ способност на MOP, съдържаща едновременно Ni^{2+} и Co^{2+} йони. *Ab initio* MD симулации на DUT-8(Zn) структура, в съответствие с експериментални данни, предсказват по-дълги Zn-Zn и някои Zn-O разстояния в затворената фаза, както и много по-ниска енергия на деформация в сравнение с тази при DUT-8(Ni) и DUT-8(Co). Тези данни са обяснили защо решетката на DUT-8(Zn) остава затворена при много по-високи налягания при абсорбция на различни газове и разтворители.
- Проведени са DFT изчисления (GGA+U приближение) за доказване на структурата и начина на стековане на двумерни слоеви MOP, за определяне на промяната в електронната структура и магнитното състояние при различни начини на стековане и за определяне на ефективната маса на зарядовите носители.
- Потвърдена е най-стабилната тримерна структура на $\text{Fe}_3(\text{THT})_2(\text{NH}_4)_3$ и наклонения AA начин на стековане на двумерните слоеве (THT = 2,3,6,7,10,11-трифенилен хексатиол). Изчислената зонна структура и плътност на състоянията свидетелстват за полупроводников характер с ширина на забранената зона от $\sim 350\text{ meV}$ ($\sim 250\text{ meV}$ от IR). Установен е още и начинът на стековане на двумерните слоеве от $\text{K}_3\text{Fe}_2[(\text{фталочианин})\text{Fe}-\text{O}_8]$, който показва полупроводниково поведение от p-тип с висока мобилност на зарядовите носители и суперпарамагнитна природа до 350 K.
- Успешно са комбинирани данни от DFT молекулно моделиране и структурни експерименти (ACHRTEM, GIWAXS), с които е определена молекулната структура на квази-двумерен филм от полианилин. Конструирани са модели на квази-двумерен полианилин, проведена е геометрична оптимизация и чрез сравнение с експеримента е доказана молекулната структура.

2. *Моделирание на взаимодействието на лекарствени молекули с мезопорести материали и биополимери.*

- Чрез изчисления на структурни модели на адсорбирани към различни носители *кварцетин, куркумин, верапамил* (DFT/M06-2X/6-311++G**/PCM), *милтефозин* (DFT/PBE и PAW потенциали с базис от плоски вълни, VASP) и *доксорубицин* (класически MD симулации), са определени вида, стабилността и локалната структура на съответните адсорбционни комплекси. Специфичните взаимодействия между лекарствените молекули и функционализираните носители са оценени чрез изчисления на адсорбционната енергия.

3. *Квантово-химично моделиране на спектрални характеристики на молекули или клъстери в различно обкръжение.*

- DFT изчисления в съчетание с фемтосекундна IR спектроскопия са приложени за изследване вибрационната динамика на O-H връзките в $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. За два тримера, разположени в две съседни успоредни равнини, изчисленията са показали, че двойки водни молекули, поставени от противоположните страни на бариерен катион, вибрират или във фаза, или в противофаза, което дава индикация за силно взаимодействие между съседни тримери в кристалната решетка.

- Чрез DFT (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)/PCM) и TDDFT изчисления и фемтосекундна транзитна абсорбционна спектроскопия е изследвано влиянието на 6-Cl и 6-Br заместители в 3-диетилфосфономарин върху фотофизичните молекулни свойства. Резултатите от комбинираното изследване са показали, че при възбуждане се осъществява вътрешно-молекулен пренос на заряд и значителна промяна в молекулния диполен момент на тези съединения. Данните за динамиката на възбудените синглетни и триплетни състояния, заедно с „ефекта на тежкия атом“ имат значение за контрола на живота на синглетното състояние и синглет-триплет квантовия добив в тези съединения.

- MD симулации и криогенна йонна вибрационна спектроскопия (IRPD) са използвани за изследване на структурата и вътрешната подвижност на V_{13}^+ клъстер с равнинна двойно пръстенна структура. MD симулациите са показали, че V_{13}^+ проявява вътрешно квази-въртене между двата пръстена още при 100 K. Вибрационните спектри, получени от тези симулации позволяват да се извлекат доказателства за изключителната подвижност на V_{13}^+ пръстените от спектри на фотодисоциация в инфрачервената област.

- Посредством комбинирани теоретични (периодични DFT) и експериментални (IR) изследвания на нитрати, образувани по време на ко-адсорбцията на $\text{NO} + \text{O}_2$ върху повърхност на цериев диоксид, е предложена разширена класификация на повърхностните нитрати, която дава възможност за отнасяне на типа нитрат към определен набор ивици в IR спектъра. Тя включва трите основни типа нитрати (моно-би- и три-дентатни), но взема предвид и броя на металните катиони, към които е свързан всеки нитратен кислороден атом.

4. Изследване на подвижност на йони с *ab-initio* молекулна динамика.

- В обзорна статия по темата е направен изчерпателен преглед върху позицията и начина на свързване на алкални и алкалоземни метални йони, компенсирани заряда на йонизирани групи в РНК. Представени и анализирани са кристалографски и спектроскопски (вибрационни) изследвания, както и симулации с *ab initio* молекулна динамика в приближението на Борн-Опенхаймер. Приносите на кандидата са проведените MD симулации, от които са получени нови данни относно координационното поведение на Na^+ и Mg^{2+} йони към фосфатни групи в РНК.
- *Ab initio* изчисления, съчетани с метода на метадинамика са показали, че през междуплоскостното пространство на Ван дер Ваалсови кристали на хексагонален борен нитрид (h-BN) и молибденов дисулфид (MoS_2) се транспортират атоми на протий (H), а не протони (H^+). Тези резултати са от значение за коректната интерпретация на експерименталните резултати относно транспорта на водородни изотопи през Ван дер Ваалсовото пространство и могат да помогнат за проектирането на други материали за разделяне на изотопите на водорода.
- В рамките на друго изследване е направена оценка на екологичния характер на 18 хетерогенни каталитични системи, съдържащи преходни метали (Pd, Pt, V, Co, Ni, Mo, Ru, Mn, Au, Cu, Cd, Zr, Fe, Rh, Ir, Sn, Zn, Ag), които са класирани според различни критерии, между които токсичност на чистите метали и техните соли спрямо риби, растения, плъхове, канцерогенност и др. Установено е, че рутений, желязо и молибден са едни от най-благоприятните компоненти за разлика от никела, кобалта и родия.

Заклучение. В конкурса за заемане на АД „професор“, доц. д-р Петко Петков е представил достатъчен брой научни трудове, публикувани след защитата на ОНС „доктор“ и заемането на АД „доцент“. Те са отпечатани в авторитетни международни списания с висок импакт фактор и квантил, и са цитирани много добре, което е доказателство за тяхното високо качество и международно признание. В изследванията на кандидата има оригинални научни приноси и стойностни резултати. В резултат на много интензивна научно-изследователска работа, за сравнително кратък период време след хабилитацията, доц. д-р Петков е натрупал много нови данни, богат опит и специфична квалификация в областта на теоретичното моделиране на пространствената и електронната структура и свойствата на различни координационни и органични полимери, (био)молекули, комплекси и кълстери, обяснени са спектрални характеристики. На основата на всички негови научни постижения и мои лични впечатления, убедено гласувам с „да“ за това, доц. д-р Петко Петков да заеме академичната длъжност „професор“ по професионално направление 4.2. „Химически науки“ (Теоретична химия) във ФХФ на СУ.

Рецензент:

София, 04.04.2021 г.

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