

# РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс за *Доцент по Теоретична химия*, 01.05.01,

4.2. Химически науки, обявен в ДВ бр. 48 от 31.15.2013 г.

за нуждите на Лаборатория ФОИХ, ИОХЦФ, БАН

По конкурс за **ДОЦЕНТ по 4.2. Химически науки, научна специалност 01.05.01:** “Теоретична химия”, обявен в ДВ бр. 48, с. 171, от 31.05.2013 г. за нуждите на лаб. ФОИХ от Института по органична химия с ЦФ – БАН

**Кандидат:** гл. ас. д-р Милена Иванова Спасова, ИОХ с ЦФ, БАН

Рецензент: проф. дхн Хозе Янтов Канети, специалност Теоретична Химия, шифър 01.05.01, ИОХ с ЦФ, БАН

Единствената кандидатка в обявения конкурс д-р Милена Спасова завършва висшето си образование по физика със специалност физика на твърдото тяло през **1992** г. Работи последователно в Института по полимери, БАН, и ИОХ – БАН. От 1995 г. е н. с. (последователно асистент и от октомври **2010** г. главен асистент) в лабораторията по теоретична химия към ИОХ, а от **1996** г. започва подготовка на дисертация под ръководството на без време починалия доц. (тогава ст.н.с.) Иво Кънев. Дипломата ѝ за степента доктор е издадена от съществуващата тогава ВАК на **10.02.2004** година за дисертация по „Аб иницио изследвания на структурата и нелинейните оптични свойства на органични системи“ по специалност **01.05.01**, която отговаря на обявения конкурс за доцент.

За конкурса д-р Спасова представя списък от **21** публикации, от които 18 в издания с импакт-фактор. Съгласно представената справка за приносите, трудовете ѝ могат да бъдат разделени на чисто методологични в областта на изчислителното моделиране на нелинейните молекулни свойства (общо **10** публикации), и три групи приложения на теоретичните модели върху структурните зависимости в органични молекули: конформационни зависимости (**3** публикации), структурни фактори за хироптични и нелинейни оптични свойства (**3** публикации), както и влияния върху други спектроскопски свойства на молекули (**5** публикации).

Една група от 5 методични публикации, представени за конкурса, прилага метода сума по състоянията, произлизащ от зависимата от времето теория на пертурбациите, за бърза оценка на статични поляризуемости, както и на тензорните компоненти на съответните хиперполяризуемости. Използвани са както полуемпирични методи (AM1) с конфигурационно взаимодействие, така и аб иницио пресмятания с отчитане на едноелектронните възбуждания. За малки молекули е показано, че получаваните приближени резултати съответстват добре на тези с пълно

отчитане на електронната корелация. Предимствата на метода се състоят в лесното пресмятане на честотно-зависимите поляризуемости и възможността да се разложат молекулните отговори по различните възбудени електронни състояния. Приложен е и анализ на относителното тегло на отделните състояния чрез оценка на липсата им в рамките на т. нар. метод на липсващото състояние.

Втора група от 5 методични публикации разглежда спрегнати системи със зарядов дефект. Интересът към подобни системи възниква благодарение на наблюдаваното огромно нарастване на проводимостта на полиацетилени, носещи йонни заряди, или при включване на алкални атоми (дотиране). В това отношение представлява интерес сравнението между НЛО свойства на линейните полимерни спрегнати системи, напр. същите полиацетилени, с тези на съответните вериги от ароматни и хетероароматни цикли – полифенилени, полипироли, политиофени, и т.н. Във връзка с показания от редица други автори солитонен механизъм на електричната проводимост на тези системи и зависимостта му от алтернацията на дължините на съответните химични връзки е от интерес доколко пертурбационната теория на отговорите също показва връзки между изчисляваните НЛО характеристики и тези на солитоните в съответните функции на молекулните енергии. В теорията на вълновите функции, или МО, се очакват промени във вторите и по-високи производни на енергията, а в теорията на функционала на плътността, ФП – в първите и по-високи производни на електронната плътност. Показано е, че електрон-солитонното взаимодействие се проявява особено подчертано при високите производни на молекулните енергии, описващи вибрационни хиперполяризуемости и определяните от тях ефекти на вълново смесване, генерации на хармонични честоти и ефект на Кер. Тези величини са значително по-високи при дотираните, отколкото при неутралните родоначални системи. Показано е, че локализацията на предсказваната от теорията зарядова стояща вълна в едномерната спрегната система (солитон, зарядов дефект, биполарон) е най-значителна на Хартри-Фоково ниво,<sup>8,16</sup> по-малка при отчитане на електронна корелация на ниво MP2, и най-малка в ТФП, конкретно с функционала V3LYP. Обратно, при експлицитно въвеждане на противойон, дотиране, локализацията значително нараства, като трите нива на теорията предсказват сходни ширини на зарядовия дефект. Нарастващи концентрации на допант водят и до значително нарастване на изчисляваните статични надлъжни хиперполяризуемости, като ХФ и MP2 пресмятанията в този случай водят до сходни резултати. Във връзка с ефектите на дотиране са изследвани и влиянията на съседни хетероатоми, включвани към линейната полимерна верига посредством спрегнати петатомни пръстени. За такива системи могат да бъдат очаквани сходни физични отнасяния с линейните едномерни полимери доколкото е възможна появата на (p-допанти) или друг тип електронно (напр., n-допанти) взаимодействие през хетероатома. В действителност, полипироли, политиофени и полифурани са широко изучени в качеството на „синтетични метали“ и багрила с важни оптични и нелинейни свойства. В този ред попадат и изследваните от кандидатката полисилоли (свръхспрежение, 2 до 9 мономерни

силациклопентадиенови фрагмента<sup>17</sup>), както и олиготиазолинони (пи-спрежение). За изследваните модифицирани полимери е намерено, че водят до очакваните повишени стойности на отговорите от трети порядък по отношение на електромагнитни пертурбации ( $\gamma$ - втори хиперполяризуемости и  $\alpha_L$  - надлъжни поляризуемости) в сравнение със съответните полиени. Друг ефект, предсказан за силацикло-полипентадиените е силно намалената алтернация на дължините на C-C връзките. Последното се свързва от своя страна с високите стойности на вторите хиперполяризуемости, които все пак остават на 2 – 3 порядъка по-ниски от стойностите за полибутатриени.<sup>17</sup>

Доколкото по-ранни изследвания сочат, че включването на p-донори в спрегнати системи водят до определено усилване на проводимостта и нелинейните свойства на полимери, представляват интерес и изследванията на влиянието на включени азотни и серни атоми в индивидуални хетероцикли.<sup>7</sup> Показано е, че пресмятаните теоретични стойности на поляризуемостите растат при включване на дифузни функции в базисния набор на прилаганото *ab initio* пресмятане, при отчитане на електронната корелация до втори порядък по Мьолер – Плесет, както и при въвеждането на повече серни атоми в хетероциклените молекули. Посочено е също, че използването на дитионови производни на тиазолидин като акцептори в донор – акцепторни „пуш-пул“ спрегнати системи е перспективно с оглед дизайна на молекули с високи поляризуемости и НЛО свойства.<sup>7,9</sup>

Значителен интерес представляват извършените теоретични изследвания на хелицени с оглед специфичните характеристики на тези молекули като хромофори и пространствено ориентирани нелинейни оптични материали. Показани са зависимости между природата на молекулната спирала и такива ефекти от втори порядък като динамичното хипер-Релеево разсейване;<sup>12</sup> теоретично изчисления Котонов ефект, променящ знака на кръговия дихроизъм при удължаване на молекулната спирала;<sup>14</sup> зависимата от спрежението индуцирана от електрично поле генерация на втора хармонична честота, корелираща, макар и значително по-ниска от експериментално определената. Предполага се, че последното количествено несъответствие е резултат на прилагания опростен теоретичен модел на локалното поле.<sup>15</sup> За отбелязване е, че независимо от приближения характер на използваните методи, те позволяват оптимизацията както на нелинейни (оптични), така и на хирални (хирооптични) свойства, които са в еднаква степен присъщи на триизмерната структура без център на симетрия, както на споменатия клас молекули, така и на системи, непритежаващи конкретната триизмерна пространствена структура.

Най-наскоро публикуваните трудове на кандидатката описват приложения на натрупания от нея значителен теоретичен опит в изчислителните изследвания на разнообразни спектроскопски свойства на молекули. В действителност, подобни изследвания са единствените, които имат минимален шанс да бъдат финансирани (в нашата страна) при текущата обстановка на продължаващо десетилетия принизяване

на науката и отнемане на перспективата пред фундаменталните изследвания, които от своя страна изглеждат обречени да загубят и този шанс.

Между изследваните с приложна цел обекти са перилен-дикарбоксимиди със силни донорни заместители. Тези и подобни молекули се характеризират със значителен пренос на заряд в основно състояние, водещ до значителни ефекти на разтворители, солватохромизъм, върху съответните електронни спектри и НЛО ефекти. Прилаганите изчислителни протоколи възпроизвеждат качествено добре експерименталните резултати.<sup>19</sup> Едно друго спектроскопско приложение разглежда протонните и <sup>13</sup>C химични отмествания в ЯМР на алкани и техни полихлорни производни. Работата надхвърля традиционните приближения за пресмятане на <sup>13</sup>C химични отмествания в отчитането на спин-орбиталните отмествания от първи порядък и съответните парамагнитни и диамагнитни корекции, предизвикани от хлорните атоми. Намерено е, че споменатите приноси произлизат основно от Ферми-контактни взаимодействия и не са линейни по отношение броя на хлорните атоми. Този резултат обяснява наблюдаваното експериментално „насищане” на химичните отмествания.<sup>13</sup>

Пряко свързани с договорни разработки конкурси на НФНИ върху тавтомерни преноси на протони са 3 публикации.<sup>18, 20, 21</sup> Използвани са изчислителни модели на тавтомер – димерно равновесие при 2-аминобензимидазол, възникващо благодарение на междумолекулни водородни връзки.<sup>18</sup> Резултатите от пресмятанята са използвани за качествена интерпретация на наблюдаваните електронни абсорбционни спектри като дължащи се на димерни молекулни агрегати на аминок-тавтомери в разтвор. Аналогична интерпретация е предложена и за регистрираните ИЧ спектри в твърдо състояние и полярен разтворител.

Изследвано е поведението на кето-енолни тавтомери на моделна спрегната система в електрично поле, подбрана с очакване за ниски бариери на спрегнат пренос на електрони и протони. Намерено е, че прилагането на външно електрично поле може да стабилизира различни тавтомерни форми на молекулата, което позволява настройката на съответния молекулен отговор във вид на електронни абсорбционни спектри и нелинейни свойства. Разглеждания на подобна молекулна система с потенциални тавтомерни преходи са изследвани и експериментално<sup>21</sup> върху електронно възбудени състояния. Наблюдаваните аномално големи Стоксови отмествания в емисионните спектри на модела свидетелстват за предсказателната способност на избрания теоретичен подход, зависима от времето ТФП, и приложимостта му в дизайна на молекулни електронни устройства.

От представените за конкурса 21 публикации, кандидатката д-р М. Спасова е първи или втори автор на 17. Това е за мен свидетелство за нейната съществена роля в провеждането на публикуваните изследвания, били те чисто теоретични или съчетания на теория с експеримент. Познанията на д-р Спасова в теорията, заложили още по времето на нейната дисертационна работа, са очевидно разширени в последвалите

години, на първо място благодарение на добрите международни контакти, заложи още от нейния първи ръководител д-р Иво Кънев, и реализирани в сътрудничеството с водещи специалисти от ранга на проф. Жан-Мари Андре, проф. Беноа Шампань и проф. Бернард Къртман от Университета в Санта Барбара, Калифорния.

От осемте договора, реализирани в сътрудничество с Университета Нотр дам дьо ла Пе, Намюр, Белгия, д-р Спасова е ръководител на двата последни по време, което допълнително свидетелства за нейната равностойна квалификация със споменатите изтъкнати специалисти и е признание за придобития ѝ опит в теоретично и изчислително отношение. Този извод е подкрепен и от участието на кандидатката в четири проекта, финансирани до момента на местна почва.

Представените над 260 цитата на научните трудове на кандидатката, както и текущият ѝ индекс на Хирш, 11, говорят недвусмислено за нейното високо място в световната наука. За последното свидетелстват и заявените от нея амбициозни проекти за бъдещи теоретични изследвания, между които изпъкват вече споменатите системи на линейни полихетероцикли, широко изследвани експериментално от доста на брой групи като „синтетични метали“. Реализацията на подобни проекти би била от сериозна полза в случай, че бъде сформирана група за тяхното изпълнение, която д-р Спасова несъмнено би могла успешно да ръководи.

## З А К Л Ю Ч Е Н И Е

Представените от д-р Милена Иванова Спасова материали по конкурса за доцент по направление 4.2: химически науки, специалност 01.05.01 – теоретична химия, отговарят напълно на действащия ЗРАСРБ и вътрешния Правилник за неговото приложение в ИОХ с ЦФ, БАН. Изложението по-горе анализ на научните качества и компетентности на кандидатката ми дават възможността с голямо удоволствие и убеденост да препоръчам на почитаемото Научно жури по конкурса да избере д-р Милена Спасова за ДОЦЕНТ по специалността 01.05.01 - теоретична химия.

Рецензент:

(Хозе Канети)

София, 1 октомври 2013 г.