

Рецензия

на материалите, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент“ по Професионално направление 4.2. „Химически науки“ (*Теоретична химия*), обявен в „Държавен вестник“, бр. 63 от 30.07.2021 г. за нуждите на Факултета по химия и фармация при Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Единствен кандидат в конкурса за „доцент“, обявен в „Държавен вестник“ бр. 63 от 30.07.2021 г., е гл. ас. д-р Юлия Русланова Романова (Julia Romanova; <https://orcid.org/0000-0001-6668-0879>, Author ID (Scopus): 36832298900).

Юлия Романова е родена на 19.03.1983 г. Висшето си образование завършва през 2006 г. в Химическия факултет на Софийски университет „Св. Кл. Охридски“ с професионална квалификация „Магистър по изчислителна химия“. През 2010 г., след успешна защита на дисертационен труд на тема „Влияние на средата върху геометрията, електронната структура и магнитните свойства на полианилин“, под научното ръководство на проф. Аля Таджер (от българска страна), на Юлия Романова е присъдена образователната и научна степен „доктор“. По време на нейното образование и научна кариера тя провежда редица ползотворни специализации в престижни чуждестранни университети и институти (Белгия, Великобритания, Германия).

Обща характеристика на постъпилите материали

Представените от гл. ас. д-р Юлия Романова материали за участие в настоящия конкурс са в пълно 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“ и Препоръчителните критерии за Професионално направление 4.2. „Химически науки“. Справката за изпълнението на минималните национални изисквания по чл. 26 от ЗРАСРБ при заемане на АД „доцент“ показва, че кандидатката изпълнява необходимия минимум по всички групи показатели.

Научни публикации

Общият брой научни трудове на д-р Юлия Романова е 31. От тях, 24 научни публикации са намерили място на страниците на списания с IF и SJR, 4 са глави от книги, 2 са статии в сборник на конференция без IF и SJR и 1 патент. Разпределението на публикациите по квартали на списанията, в които са отпечатани, е както следва: 15 са публикувани в списания от категория Q1, 4 - в списания от категория Q2, 4 - в списания от категория Q3 и 1 е в списание от категория Q4. В 10 от научните трудове кандидатката е първи автор, а в 8 от тях тя е кореспондиращ автор. Научните трудове са публикувани в сравнително кратък период от време (2009-2021 г.), което свидетелства за активна научно-изследователска и публикационна дейност на кандидатката след дипломирането ѝ. Интензивните изследвания на д-р Романова са били съпроводени с многобройни участия в научни проекти (25) и

представяния на резултатите на научни форуми в страната и чужбина (24). Съгласно базата данни SCOPUS, към момента на оформяне на документите за участие в настоящия конкурс, общият брой цитирания на публикациите в периода 2007-2021 г. е 249 (без автоцитиранията на всички автори), а h-индексът на кандидатката е 11.

За участие в настоящия конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент“, д-р Романова е избрала 15 оригинални научни труда, публикувани в периода след защитата на дисертацията ѝ за ОНС „доктор“ (2010-2021 г.). От тях, 14 са научни публикации в списания с IF и SJR, а 1 е глава от книга. 9 от публикациите са отпечатани в списания от категория Q1, 4 – в списания от категория Q2 и 1 - в списание от категория Q4. В 6 от публикациите кандидатката е първи автор, а в 5 - кореспондиращ автор. Избраните за участие в конкурса научни публикации отразяват задълбочени научни изследвания по актуални теми, съдържат много нови данни и приноси в областта на изчислителното материалознание и с тях д-р Романова изпълнява изискванията при заемане на АД „доцент“ по група показатели В (т. 4) и Г (т. 7 и 8).

Хабилитационен труд

В изпълнение на Препоръчителните критерии при заемане на академичната длъжност „доцент“ в СУ „Св. Кл. Охридски“, д-р Романова е представила Хабилитационен труд, за който е избрала интригуващо и обещаващо заглавие: „*Наръчник за лов и дизайн на хромофори за синглетно разцепване*“. В него, на базата на литературен обзор и на собствени изследвания са представени първите стъпки и бъдещите перспективи за развитието на една сравнително нова тематика, определена като търсене, откриване и моделиране на нови хромофори за синглетно разцепване. За изследванията по темата е избрана серия от 14 хромофора на базата на дибор-дотирани антрацени и фенантрени. Проведено е коректно и изчерпателно молекулно моделиране с набор от подходящи изчислителни методи и приближения на различни нива на теорията. Изчислителната процедура е комплексна и като първа стъпка включва оптимизация и доказване на структурите (MP2/aug-cc-pVDZ) и оценка на дирадикаловия характер (PUNF/6-31G**). За разкриване на връзката между топологията, електронната структура и склонността на хромофорите към синглетно разцепване са проведени мултиконфигурационни изчисления при MP2 оптимизираните геометрии в рамките на мултиреферентното приближение RASPT2 (RASPT2/aug-cc-pVDZ). Тези изчисления са довели до коректно описание на молекулите с отворена електронна обвивка, тъй като RASPT2 приближението позволява да се отчитат статичните и динамичните електрон-корелационни ефекти. В резултат, изчислените енергии на възбуждане (SA RASPT2) и дирадикаловия характер (SS RASPT2) са акуратно оценени и надеждно използвани при обсъждане на абсорбционните свойства на изследваните обекти и тяхната склонност към синглетно разцепване. Анализът на резултатите от проведените *state-of-the-art* мултиконфигурационни изчисления (интерпретирани посредством теориите на Hückel, Clar и Kekulé) е довел до установяването на фундаментални зависимости между молекулната топология, разпределението на електронната плътност (характера на

отворената обвивка) и склонността за синглетно разцепване на съединенията. Резултатите са доказали, че бор-дотирането на полициклични ароматни въглеводороди и варирането на молекулната топология са надеждни стратегии за *in silico* дизайн на нови хромофори за синглетно разцепване. На базата на фотофизичните им свойства са предложени бор-дотирани съединения, които представляват потенциални материали за синглетно разцепване с приложение в органични слънчеви клетки.

За оценка на лабораторната стабилност на серия хинон метиди е предложена изчислителна методология, която включва оптимизация и доказване на структурите (B3LYP/6-31G*), изчисления на дирадикаловия характер (PUHF/6-31G**), оценка на глобални и локални индекси на реактивоспособност, хеометричен анализ и теорията на Clar. С изчислените квантовохимични дескриптори е разработен класификационен модел за лабораторната стабилност на хинон метиди. Изследванията убедително доказват, че индексите на реактивоспособност са надеждни и могат да се използват при дизайна на лабораторно стабилни фотоволтаични материали, както и успешно да бъдат имплементирани в хеометрични подходи за откриване на нови хромофори за синглетно разцепване.

Дирадикаловият характер е използван като основен дескриптор при създаването на алгоритъм, базиран на машинно обучение, който бързо прогнозира дали една молекула е потенциален хромофор за синглетно разцепване ($DRC \neq 0$) или е класически хромофор със затворена електронна обвивка. Изчислителната процедура включва оптимизация и доказване на структурите (PM6), оценка на серия квантовохимични дескриптори (E_{HOMO} , E_{LUMO} , диполен момент (μ) и статичните поляризуемост (α), първа (β) и втора (γ) хиперполяризуемост), както и CASSCF(2,2)/CIS+INDO/S изчисления на вертикалните енергии на възбуждане (с минимално активно пространство, HOMO, LUMO и два електрона). С това е осигурена автоматизация без грешен избор на орбитали (σ -тип), бързина и надеждност, както и определяне на теглото на двойновъзбудената конфигурация в основно състояние (W^{ab}) и дирадикаловия характер. Изведени са квантовохимични дескриптори ($E(S_1)$, $E(S_2)$, $E(T_1)$, $E(T_2)$, $f(S_1)$ и W^{ab}), с които са оценени двете условия за синглетно разцепване, ΔE_{ST} и ΔE_{TT} .

Създадена е работна база данни, съдържаща 1545 молекули, от които 1/3 са с дирадикалов характер и 2/3 са с нулев такъв. Обучена е изкуствена невронна мрежа (88% акуратност), която качествено класифицира молекулите по дирадикалов характер. Показано е, че съчетаването на изчисления на DRC и индексите на реактивоспособност с хеометрични методи е изключително полезен подход при интерпретация на лабораторната стабилност на органични молекули с частично отворена електронна обвивка. Предстои усъвършенстване на модела за откриване на молекули-потенциални хромофори за синглетно разцепване, които да се отличават с лабораторна стабилност.

Изследванията на д-р Романова, свързани с търсенето, откриването и моделирането на нови хромофори за синглетно разцепване се характеризират с иновативен изследователски подход, включващ квантовохимично разглеждане в основно и възбудено състояние,

машинно обучение, статистика и наука за данните. Предложените изчислителни процедури са комплексни, обхващат различни нива на теорията, изискват широки фундаментални и специфични познания, находчивост и много изчислителна работа, която д-р Романова е довела до успешен край. *Научните приноси на д-р Романова по темата на Хабилитационния труд се състоят: 1) в избора на молекули-хромофори, чрез които по най-добър начин да се разкрие връзката „топология - електронна структура (характер на отворената обвивка) - потенциал за синглетно разцепване“; 2) в разработването на комплексните изчислителни процедури, 3) в избора на молекулни дескриптори и 4) в анализа на резултатите и направените заключения.*

Научни приноси в публикациите

Темата „синглетно разцепване“ е била обект на изследване в три научни публикации, две от които са публикувани през настоящата 2021 г. и една - в 2020 г. (публ. 1, 2 и 4). Основните приноси по темата бяха споменати при анализа на Хабилитационния труд. Тук ще бъде направено кратко обобщение. • За първи път са установени и обяснени зависимостите между дирадикаловия характер и лабораторната стабилност при органични молекули. • Предложена е изчислителна схема, по която чрез комбиниране на квантовохимични индекси на реактивоспособност и хемометрични подходи може да се предсказва лабораторна стабилност на органични молекули и да се разработват изчислителни модели за откриването на нови стабилни материали за фотоволтаиката. • Доказано е, че молекули с различен от нула дирадикалов характер могат да бъдат и лабораторно стабилни. (1) • Представен е изчерпателен обзор и анализ на стратегиите за молекулен дизайн на хромофори за синглетно разцепване. (2) • Предложени са нови хромофори за синглетно разцепване и са изведени топологични правила за молекуления им дизайн. • За първи път са обяснени стабилността и оптичните свойства на бор-дотирани полициклични хромофори, които са важни в стратегиите за молекулен дизайн. (4)

В други три публикации по темата „Органични молекули с отворена електронна обвивка“ се открояват следните по-важни резултати и приноси. • CASSCF/CASPT2 изчисления на мономерите и димерните интермедиати при полимеризация на поли(р-фенилен винилен) (PPV) по метода на Gilch са показали, че те притежават дирадикалов характер, който може да се свърже с кинетиката и добива на странични продукти. (8) • Нови данни са доказали, че при еднослойни фотоволтаични клетки, съдържащи емералдинова сол като фотоактивен компонент, промените в полярността на разтворителя водят до съществени промени във фото-генерирания *open-circuit voltage* (V_{oc}). (12) • Регистрирано и обяснено е необичайното окислително-редукционно поведение на тънки поръозни филми от полианилин. (13)

Седем публикации, представени за участие в конкурса са обединени под заглавието „Органометални комплекси“ и представят редица нови данни и изводи от изследвания на структурата и свойствата на комплекси на метални йони (Au(I), Ru(II), Pt(II), Pd(II), Cu(II)) с различни органични лиганди, които до голяма степен определят специфичните приложни свойства на комплексите. • DFT изчисления и експериментални резултати са показали, че

съществува зависимост на биологичните свойства (цитотоксичността) на серия комплекси на Au(I) от σ -донорните свойства на изолираните лиганди. (3) • На основата на комбинирани експериментални и DFT/TDDFT изследвания на оптичните свойства на протонирани и депротонирани бипиридилови комплекси на Ru(II) са предложени нови рН-чувствителни луминесцентни материали. Установено е, че техните луминесцентни свойства зависят основно от структурата на лиганда и могат да се контролират чрез вариране на рН. (5) • Предложена е стратегия за молекулен дизайн на луминесцентни материали на базата на нови смесено-лигандни бипиридилови комплекси на Ru(II) с пиридинил или пиразинил производни на диазолови лиганди $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{X}]^+$. Тези комплекси проявяват възможност за излъчване в два енергетични диапазона (видима и ИЧ), поради присъствието на две възбудени състояния ($^3\text{MLCT}(\text{bpy})$ и $^3\text{MLCT}(\text{X})$), разликата в енергиите на които е пропорционална на енергетичната разлика на LUMO нивата на изолираните лиганди. (6) • Установена е зависимост между металофилните взаимодействия и луминесцентните свойства на Pt(II) комплекси, която може да се използва при дизайн на интелигентни луминесцентни материали. За първи път е показано, че във възбудено състояние металофилното взаимодействие се определя от лигандното поле. Зависимостта на луминесцентните свойства на Pt(II) комплекси от концентрацията е обяснена чрез формирането на ексимери с доминиращо металофилно взаимодействие. (7, 9) • Доказано е отсъствие на междумолекулно взаимодействие във възбудено състояние при органометални комплекси на Pd(II) (за разлика от тези на Pt(II)). Разликите са обяснени с релативистични ефекти. • Установено е, че при едно- и дву-електронно окислените форми на Pt(II) комплекси се засилва металофилното взаимодействие в основно състояние. Показани са възможности за редокс-зависима промяна в оптичните и проводящи свойства на комплексите в твърда фаза и концентриран разтвор. (15) • Обяснена е връзката между структурата и магнитните свойства на два ацетилацетонатни комплекси на Cu(II) (мета-Cu(acac)₂(3NOPy)₂ и пара-Cu(acac)₂(4NOPy)₂), които се различават по топология и магнитно поведение. Получените данни за енергията, разпределението на спиновата плътност и MO анализ са помогнали да се предложат правила за молекулен дизайн на спин-хибридни молекулни магнити на база орбитално припокриване между метала и лиганда. (14)

Две публикации с участието на д-р Романова са посветени на вибро-електронното взаимодействие. Чрез описаните в тях изследвания е установена зависимост на вибро-електронното взаимодействие от дължината на π -електронното спрежение при дирадикалоиди. (11) Доказана е зависимостта на силата на вибро-електронното взаимодействие при катион-радикали от параметъра за корекция на обменните взаимодействия на голямо разстояние при TD-DFT методите, както и от типа на възбуденото състояние. (10)

От прегледа на публикациите и разработваните в тях теми се налага впечатлението, че д-р Романова е вникнала дълбоко в теорията на изследваните свойства, процеси и явления, умело е избрала и приложила широк набор от съвременни изчислителни методи, с които по убедителен начин е разкрила връзката между свойствата на молекулите в основно и/или

възбудено състояние и техните практически приложения. В хода на проведените изследвания, тя е натрупала ценен опит за нейните бъдещи изследвания.

Гл. ас. д-р Юлия Романова е представила данни за учебната ѝ заетост (за 3 учебни години, 2018/2019, 2019/2020 и 2020/2021), за ръководство на докторанти и на студенти-изследователи в рамките на научни проекти и за дейността ѝ като научен консултант на една бакалавърска дипломна работа и една докторска дисертация. Била е редактор на Special Issue of Molecules-MDPI "Metal-Organic Complexes: Applications in Chemistry and Materials Science" (IF=4.411).

Заключение

Проведените от д-р Романова научни изследвания се отличават с оригиналност и дълбочина на теоретичното разглеждане. Те имат конкретна крайна цел, довели са до натрупването на голям брой стойностни научни резултати, които са отправна точка в дизайна на нови материали с интересни приложения в практиката. В конкурса за заемане на академичната длъжност „доцент“, гл. ас. д-р Юлия Романова е представила достатъчен брой оригинални научни трудове, публикувани след защитата на ОНС „доктор“. Постигнатите от кандидатката резултати в научно-изследователската дейност, напълно съответстват на ЗРАСРБ и специфичните изисквания на ФХФ - СУ за неговото приложение. Д-р Романова е много успешен и ентузиазизиран млад изследовател, който притежава безспорна научна квалификация и потенциал за научни изследвания в областта на теоретичната химия и изчислителното материалознание. След анализа на представените в конкурса материали, намирам за основателно да дам своята положителна оценка като гласувам убедено с „да“ за избора на д-р Юлия Русланова Романова на академичната длъжност „доцент“ във ФХФ - СУ по Професионално направление 4.2. „Химически науки“, научна специалност „Теоретична химия“.

София, 17.11.2021 г.

Рецензент:

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