



О Т Г О В О Р

на кандидата доц. Васил Делчев, дхн
относно някои критични бележки в рецензията на проф. дхн Петко Иванов –
член на научното жури
за заемане на академична длъжност "Професор" по физикохимия
в ПУ „П. Хилендарски”, кат. Физикохимия

Според статистиката от практиката ми по рецензиране на материали по процедури за заемане на академични длъжности, стойност на h в интервала 6-9 е добра атестация за участник в конкурс за заемане на академична длъжност „доцент“.

Би ми било особено интересно да науча за някакъв регламент, който съгласно нормативните документи (ЗРАСРБ, ПРАСРБ, ПРАС в ПУ) ранкира заемането на академична длъжност и придобиването на академична степен по стойности на h-индекса!

Тук трябва да се отбележи, също така, че доц. Делчев работи напълно сам в ПУ, не твори в среда с традиции в областта на квантовата химия. Още повече, доколкото ми е известно, той не разполага и със собствена високопроизводителна хардуерна осигуреност, а в значителна част от случаите е използвал външни изчислителни ресурси (включително и на ИОХЦФ-БАН – клъстер МАДАРА).

Категорично не съм съгласен с израза "напълно сам". През последните години мои сътрудници са множество дипломанти и двама докторанти, единият от които е защитил успешно през 2011г. Голяма част от изследванията (особено експерименталните) са проведени в сътрудничество с колеги от ПУ и други академични институции – доц. Р. Бакалска, доц. К. Гавазов, доц. Ив. Щерев (УХТ), проф. У. Джордис (ТУ-Виена), д-р Караминков (ТУ-Мюнхен) и др.

Относно израза "не твори в среда с традиции в областта на квантовата химия" също изразявам своето несъгласие. Научен ръководител на дисертацията ми за образователна и научна степен "Доктор" е проф дхн Г. Николов (дългогодишен преподавател и ръководител на кат. Физикохимия), който постави основите на изчислителната химия в катедрата. Под негово ръководство тук в ПУ са защитили дипломни работи голям брой дипломанти.

С твърдението "той не разполага и със собствена високопроизводителна хардуерна осигуреност" също не съм съгласен. В химическия факултет на ПУ е наличен сървър с умерени възможности, който интензивно използваме за квантовохимичните изчисления. На тази база докторската програма "Теоретична химия" получи най-високата оценка от подадените програми за акредитация в НАОА.

Изграждането на сървъра МАДАРА в ИОХ с ЦФ е по проект на ФНИ МОН с партньорството на ПУ с представител проф. дхн Г. Андреев.

Изобщо не се коментира, в случаите при които се разглеждат системи от тип „супермолекула“, по какъв начин са генерирани изходните геометрии. Това се отнася, както за разглежданията, свързани с проучване на ефекта на протни разтворители върху изследваните процеси (например, включване в разглежданията на различен брой молекули вода), така и за случая на комплекси на включване на молекула ацетилацетон в хидрофобната кухина на β -CD. Какъв е мода на включване на субстратната молекула? Е ли това комплекс на включване или външен комплекс на свързване откъм хидрофилната стена? В състояние ли е молекула ацетилацетон да измести водни молекули от кухината (“frozen water” – молекули вода с ограничени степени на свобода)? Разглеждания на изолиран комплекс, а не в естествения за природните циклодекстрини разтворител вода представят много опростен модел. Има стандартни симулационни техники чрез които могат да се получат по-надеждни изходни геометрии за разглежданията свързани с отчитане на ефекта на молекули на протни разтворители. Доц. Делчев е подходил доста наивно при подготовка на тези изчислителни експерименти.

Изходните водородно свързани комплекси са съставени така, че да обхващат почти всички възможности за водородно свързване между ароматното съединение и протната молекула: всички протоно-донорни и протоно-акцепторни центрове в съединенията. В някои случаи (например при β -дикарбонилните съединения и по-специално при дикарбонилната форма) за генериране на изходните водородно свързани комплекси е използвана молекулна механика. Молекулна динамика не е прилагана. Базира ли сме се също на вече известни модели и начини на свързване между протни молекули и нуклеобазы [например, V.I. Danilov, T. van Mourik, Chem. Phys. Lett. 429 (2006) 255–260].

Относно статия № 64 целта на изследването не е да се сравнят енергиите на свързване на ацетилацетона и водата в кухината на β -циклодекстрина. Тя е ясно дефинирана в статията (последният абзац на въведението)! Следователно изследването не би могло да отговори на въпроса „В състояние ли е ацетилацетонът да измести водата от кухината, на β -циклодекстрина. Освен това предлаганият от рецензента модел „frozen water” понижава степените свобода на водните молекули и определено би довело до спекулативни резултати, които са далече от действителността. Апропо стандартните симулационни техники (ако в това се има в предвид молекулна динамика и молекулна механика, по които аз не съм специалист), за които се споменава са не по-малко спекулативни, освен ако изчисленията не са проведени с мощен изчислителен ресурс (доколкото ми е известно надеждни изчисления в България с молекулна динамика могат да се провеждат само на суперкомпютъра в БАН, Институт по паралелна обработка на информацията).

Ако за един млад изследовател наивността е присъщо качество (може би в някои от ранните ми статии се усеща определена доза наивност), то с течение на времето се трупа опит, който минимизира наивитета. Конструирването на началните геометрии на суперсистемите е добре мотивирано в статиите без наивен привкус, а в много от случаите резултатите са потвърдени и от други изследователи или потвърждават такива. Освен това за всички суперсистеми се минимизира енергетичният градиент!!!

Намирането на двумерен максимум („hilltop“) при анализ на енергетична потенциална повърхнина не е основание за извод, че друг механизъм е предпочетен, а по-скоро за несходящо търсене. Чрез подходящи деформации по направление на собствените вектори, отнасящи се до имагинерните честоти, е възможно да бъдат намерени и едномерни максимуми (седловинни точки), представящи възможни преходни състояния. Подобни анализи не винаги са възможни при използване на стандартни софтуерни пакети и в такива случаи се налага да се разработят и съответните средства за решаване на проблема.

Предполагам, че става дума за статия №6, която не е включена в материалите по конкурса! Въпреки това „двумерният максимум“, за който се споменава не е hilltop максимум. Последният би следвало да има само отрицателни собствени стойности на Хесиана, а намерените от нас преходни състояния не съответстват на такива. Това са преходни състояния с 3N-8 вибрационни степени на свобода и две трансляционни степени на свобода повече от съответните минимума (паралелни трептения).

Нищо не се коментира за ролята на квантов ефект, известен като „тунелен ефект“. Е ли от значение при изследваните процеси (протонен пренос)?

Ако се има предвид масата на частицата, която се пренася (протонът) вероятността за тунелиране би следвало да е значителна. Обаче поради ниските енергетични бариери, най-вече на реакциите на междумолекулен протонен пренос, вероятността за тунелиране е незначителна. За да се оцени вероятността за тунелиране трябва да се знае височината на енергетичната бариера на процеса, нейната ширина, както и стойността на вълновото число на Х-Н трептенето. Освен това, оценката на вероятността за тунелиране е относителна, тъй като зависи от модела на бариерата, който се подбира – правоъгълна, парабола и т.н. Изчисления на вероятностите за тунелиране при вътрешномолекулния протонен пренос (кетоенолна тавтомерия) в ацетилацетона и малоналдехида е правено от нас и докладвано в дисертацията за придобиване на образователна и научна степен „Доктор“ (http://web.uni-plovdiv.bg/vdelchev/physchem/vdelchev/Dissertation_PhD_vdelchev.pdf). Дори и за тези процеси вероятността за тунелиране е много ниска.

Някак си самоцелно са правени в някои работи пресмятания с различни базиси, без да са правени заключения за предпочетен избор на базис за последващи проучвания.

Изборът на базис и метод е мотивиран във всички работи с подходящи цитати на други изследвания (статии). Където е било необходимо сме направили съответните заключения за предпочетен базис.

Отдавна е известно, че за V3LYP функционала, който направи популярен DFT метода сред химичната общност, са констатирани много слабости. Многобройните „успешни“ приложения в миналото се дължат на „щастливо“ компенсиране на грешки: дава занижени реакционни бариери, не е в състояние да моделира взаимодействия на привличане на средни разстояния (дисперсионни и $\pi\cdots\pi$ привличане), и т.н. За водородни връзки е определено непригоден. Препоръчително е г-н Делчев да се запознае по-задълбочено с

възможностите на по-новите разработки в областта и да направи по-удачен избор за бъдещите си изследвания.

B3LYP функционалът си има своите предимства и недостатъци. До неотдавна (когато и част от моите изследвания са проведени) той беше „хита на пазара на изчислителната химия“. Съгласно голям брой теоретични изследвания на спектрални характеристики, процеси на протонен пренос, водородно свързани комплекси, хибридният функционал B3LYP възпроизвежда добре експерименталните величини [P. Hobza et al Chem. Rev., 1999, Vol. 99, No. 11; S J. Phys. Chem. A, 2002. 106: p. 1596]. Също така, функционалът B3LYP дава близки стойности за енергетичните бариери на протонни преноси, подобни на тези от MP2 и CCSD(T) методите [S.Sadhukhan et al., Chem. Phys. Lett., 1999, 360, 83]. В тази връзка, в един вече изминал период от нашата научна работа ние сме използвали основно DFT методите. Освен това почти всички резултати с DFT-изчисления са публикувани в списания с ИФ ~ 2, след като са преминали поне две сериозни рецензии.

Известно ми е, че не са малко привържениците и противниците на DFT изчисленията. Аз заемам средна позиция – в златната среда. В последните години в моята изследователска група се провеждат предимно *ab initio* изчисления на CC2, CASSCF, CASPT2, MP2 нива и само незначителна част от изчисленията са проведени с DFT методи. За точността и надежността на методите съм отделил голям коментар в дисертацията за придобиване на научна степен „доктор на науките“ (<http://web.uni-plovdiv.bg/vdelchev/physchem/vdelchev/Dissertation-DSc-vdelchev-LAST.pdf>).

Най-съществените ми резерви са по отношение на ограничения брой проблеми и обекти, които доц. Делчев е проучвал през едва 20-годишната си научно-изследователска дейност, а най-вече и поради неангажираността с каквито и да е методични разработки в областта на изчислителната химия, чиито методи изключително е използвал в работата си.

Относно най-съществената забележка на рецензента съм длъжен да спомена, че през „едва 20-годишната“ ми научноизследователска работа съм изследвал **следните обекти:**

1. ацетилацетон, 2. малоналдеhid (и над 10 негови производни), 3. цитозин, 4. изоцитозин, 5. урацил, 6. тимин, 7. гуанин, 8. аденин, 9. циклобутанов димер на урацила, 10. оксетанов димер на урацила, 11. уридин, 12. дезоксиуридин, 13. 4-пиримидинон, 14. изогуанин, 15. барбитурова киселина, 16. тиобарбитурова киселина, 17. комплекси на W, V, Fe с органични лиганди, 18. 2-фенилетанол, 19. тройна система ацетилацетон-вода-спирт, 20. серотонин, 21. псевдоефедрин и т.н. (**дотук около 1,5 обекта на година**);

и следните проблеми, свързани с обектите:

1. вътрешномолекулен протонен пренос, 2. междумолекулен протонен пренос, 3. стабилност на водородно свързани комплекси, 4. конформери и конформерни превръщания, 5. енергии на възбуждане на биомолекули, 6. енергии на емисия на биомолекули, 7. локализиране на конични сечения, 8. идентификация на съединения по изчислени вибрационни спектри, 9. локализиране на преходни състояния, 10. идентификация на възбудени състояния, 11. фотодеформации на биомолекули, 12. фотодисоциация на X-H връзки, 13. фотоконформации, 14. релаксационни механизми чрез вътрешна конверсия, 15. хетерогенно равновесие в трикомпонентни системи,

16. идентификация и контрол на молекулни орбитали в активно пространство, **17.** изчисляване на спин-орбитални взаимодействия в конични сечения, **18.** анализ на повърхнини на потенциална енергия, **19.** изчисляване на гريد-точките от ППЕ, **20.** намиране и ортогонализация на векторите GD и DC, и др. (дотук около 1 проблем на година).

Не ми е известно в която и да е академична институция в България и чужбина броят на обектите и проблемите на изследване, които са включени в материалите за заемане на академичната длъжност „Професор“ да е регламентиран!?

Не разбирам какво рецензентът има предвид под „методични разработки“! Доколкото ми е известно в България и съседните страни няма изследователски екипи, в които се разработват нови изчислителни квантови методи.

гр. Пловдив

Васил Делчев