

11. Авторска справка на доц. д-р Росица Титоренкова

за научните приноси в публикациите, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор” в професионално направление 4.4. Науки за Земята (Минералогия и кристалография)

Общ брой публикации – 82

Брой публикации за участие в конкурса – 36

Общ брой цитати – 442

h-index 12

h-index 9 (Scopus; Web of science)

Списъкът с публикации за участие в конкурса (след придобиване на акад. длъжност „доцент”) включва 36 публикации, от които: 10 публикации в списания с квантил Q1; 5 публикации с квантил Q2; 2 публикации с квантил Q3; 5 публикации с квантил Q4; 1 публикация със SJR; 4 публикации в индексирани списания без SJR; 7 публикации в неиндексирани списания и 2 в книги.

Публикациите са в няколко тематични области, които са групирани въз основа на научната проблематика и спецификата на изследвания обект:

- I.) Биоминерали и синтетични биоматериали;
- II.) Синтетични хетерополиедрични, порести материали;
- III.) Керамики и керамични пигменти;
- IV.) Други синтетични материали;
- V.) Природни минерали и природни пигменти;
- VI.) Спектрофотометрични методи.

Номерацията на статиите е според представения списък на публикациите за участие в конкурса. Разработваните тематичности са базирани на възможностите за аналитични измервания в лаборатория „Спектроскопия” в ИМК – БАН, задачите от научния план на ИМК-БАН и участието във финансирани проекти.

Основните научни приноси в публикациите, представени за участие в конкурса са:

- Получаване на нови данни за химичен и фазов състав, изоморфни примеси, структурни и кристалохимични характеристики, свойства на биологични, синтетични и природни минерали;
- Прилагане на локалните методи на вибрационната спектроскопия в минералогията за изучаване на биологични, синтетични и природни минерали и материали;

- Установяване на зависимости между структурните характеристики, изоморфно заместване, дефекти и свойствата на минералите и материалите.

I.) Изследвания на биологични минерали и синтетични биоматериали – включва 8 публикации с номера 1, 2, 3, 4, 5, 6 от група В. 4 и публикации 28 и 35 от група Г.8 и Г.9, съответно.

I.1. Изследвания на структурните нееднородности на дентален апатит от емайл и определяне на въздействието на обработка с дентален лазер върху структурните характеристики на дентален апатит

Локалните спектроскопски методи на вибрационната спектроскопия са чувствителни към степента на кристалност, изоморфно заместване от карбонатни и хидроксилни групи, съдържанието на вода и органични групи в биологичния апатит, изграждащ твърдите минерализирани тъкани. Използването на микро-инфрачервена и Раманова спектроскопия за изследване на дентални твърди тъкани е направление, разработвано в лабораторията по спектроскопия в ИМК през последните десет години. Личното ми участие в тези изследвания е водещо, както в планиране на експериментите, така и в осъществяването им и в интерпретацията на резултатите. По тази тематика в лабораторията по спектроскопия е обучаван един докторант, отчислен с право на защита (Тема: „Структурни характеристики на биологичен апатит, изследвани с вибрационна (микро-инфрачервена и Раманова) спектроскопия“ с научен ръководител доц. Р. Титоренкова).

Приносите в тази тематика са свързани с получаване на нови данни, чрез микро-инфрачервена и Раманова спектроскопия за структурните нееднородности на апатита, изграждащ денталния емайл от повърхността към границата с дентина в дълбочина. Установени са спектралните характеристики и техните изменения в зависимост от дълбочината на емайла с цел да се определят локалните структурни изменения, породени от изоморфното включване в структурата на апатита на хидроксилна и карбонатна група в различни структурни позиции, количеството органично вещество и размера на кристалитите. Съставена е методика за подготовка на образците и за изследване на локалните структурни изменения, причинени от различни въздействия чрез различни техники на локалната вибрационна спектроскопия (28).

Изучени са измененията на дентален апатит, третирани с различни параметри на дентален импулсен лазер Ег-YAG ($\lambda = 2940 \text{ nm}$), определени чрез микро-инфрачервена спектроскопия в режим на отражение и Раманова спектроскопия с ултравиолетов източник на възбуждащото лъчение (325 nm). Въз основа на статистически анализ на спектралните параметри (позиция, ширина, интегрален интензитет на пиковете, породени от различните атомни групи (PO_4 , CO_3 , OH и аминоксидни групи)) е установено, че въздействието на денталния лазер е най-силно върху органичните молекули и карбонатните групи при мощност на денталния лазер от 8W. Принос в тези изследвания е определянето на безопасните параметри за работа с дентален лазер, при които няма нарушаване на структурното състояние на биологичния апатит,

мобилизация на карбонатни и аминокиселинни групи (1). Тези изследвания са включени в една защитена докторска дисертация в МУ-София.

1.2. Изследвания на синтетични Са-фосфати за приложение в денталната медицина – включва 4 публикации от група В4 (2, 3, 6) и група Г.9 (35).

В денталната медицинска практика стандартно се използват двуфазни керамики, изградени от хидроксилапатит и трикалциев фосфат (β -ТСР) с цел да се осигури по-добра биоразтворимост на материала. Изучено е поведението на такава двуфазна керамика при продължително третиране в топкава мелница във въздушна среда. Чрез използване на инфрачервена спектроскопия в комбинация с термичен анализ е установено, че трикалциевият фосфат се аморфизира бързо, а апатитната фаза претърпява изменения, които включват намаляване на хидроксилната група в каналите на апатитната кристална структура, съпроводено с включване на карбонатна група в структурни (А и В тип) и в нелокализираните позиции чрез реакции на адсорбция на въглероден оксид от атмосферата (2). Приносът е в установяване на начина, по който хидроксилапатитът се трансформира в карбонат-апатит, който наподобява състава и структурата на биологичния апатит.

В публикации 3, 6, 35 са изследвани фазовия състав и фазовите трансформации в синтетични Са – фосфати, синтезирани в ИОНХ-БАН от проф. Д. Рабаджиева. За синтезите е използван биомиметичен подход, т. е. синтезите са осъществени в симулирана среда на тъканни течности (SBF) с цел наподобяване на биологичната минерализация на твърдите тъкани. При тези синтези се получава аморфен калциев фосфат, който се счита за прекурсор на биологичния апатит, изграждащ минерализираните тъкани. В зависимост от състава на системата, рН и отношението на Са/Р, съставът на утаените твърди фази се променя. Чрез термодинамични изчисления, съставът е прогнозиран, а съотношенията, фазовите изменения и кинетиката на трансформация са изучени експериментално:

- Изучени са фазовите трансформации в пет моделни системи, базирани на дикалциев дифосфат дихидрат (DCPD; аналог на минерала брушит) прекурсори, синтезирани в три различни по състав симулирани тъканни течности (SBF_c, SBF_f, SBF_g), които се различават по съдържанието на HCO³⁻, Cl⁻ йони и аминокиселина (глицин), съответно. Резултатите показват, че началните утайки SBF-DCPD след престой в различните по състав тъканни течности се трансформират в октакалциев фосфат (междинна фаза) и в крайна фаза В –тип карбонат-апатит с различна скорост. Образуването на карбонат-апатит за един от съставите (SBF_c) започва на третия ден, а при другите два състава (SBF_f и SBF_g) след 30 дни. Установен е фазовият преход към термодинамично по-стабилен октакалциев фосфат и апатит (3).
- Изучено е влиянието на модифициране на електролитната система (SBF) чрез набогатяване с Mg²⁺ и Zn²⁺ и с добавки на аминокиселини - глицин, аланин и валин. Теоретично и експериментално е установено влиянието на вида и концентрацията на аминокиселината върху степента на включване на магнезий

и цинк в образуваните твърди фази. Образуваните чрез биомиметично утаяване аморфни, двойно легирани с Mg и Zn, калциеви фосфати при калциниране се трансформират в Mg, Zn- β -трикалциев фосфат (β -TCP; аналог на минерала витлокит). Чрез комбинация от методи (и уточняване по метода на Ритвелд) е установено, че Mg^{2+} и Zn^{2+} замества Ca^{2+} само в октаедричните позиции в структурата на трикалциевия фосфат (β -TCP) и полученият Mg, Zn- β -TCP може да служи като резервоар за магнезиеви и цинкови йони, в биоматериали за ремоделиране на твърди тъкани (6).

- Публикация 35 е главата от книга, посветена на биомиметичното утаяване и трансформация на калциеви орто-фосфати. В работата е направен преглед на класификацията на калциевите орто-фосфати, на тяхната кристална структура, степен на разтворимост, преглед на състава, рН на електролитните системи и техните предимства. Представени са резултати от биомиметично утаяване в модифицирани SBF с различен състав, биомиметично утаяване и трансформация на аморфен калциев фосфат и дикалциев фосфат дихидрат, високотемпературна модификация на йонно-модифициран аморфен калциев фосфат в апатит. Представени са резултати от компютърно термодинамично моделиране, базирано на модел на йонна асоциация, в които процесите на утаяване са симулирани и обяснени.

Личното ми участие в тези изследвания включва мониторинг на синтезираните твърди фази и фазовите изменения, в зависимост от съставите на системите основно чрез инфрачервена спектроскопия и отчасти Раманова спектроскопия, като методи почувствителни към фазовите изменения (в сравнение с праховия рентгенофазов анализ).

1.3. Изследвания на потенциала на нови, хибридни материали за реминерализация на дентален апатит – публикации от група В. 4 с номера 4 и 5.

Денталният емайл е най-минерализираната твърда тъкан, която за разлика от костите и дентина не участва в процеса на ремоделиране и не може да се регенерира. Това прави кариеса едно от най-разпространените и социално значими заболявания. През последните години усилено се работи върху разработването на препарати за реминерализация на емайл. Публикации 4 и 5 представят резултати върху тестване на нови материали за реминерализация на дентален апатит, разработени от колективи.

- Разработени са микрогелове от полимери PDMAEMA)/Carbomer 940, които оформят сферични частици, около които in-situ се отлагат калциеви фосфати (4). Проведените експерименти за прилагане на тези материали за реминерализиране на предварително лабораторно деминерализирани емайлови повърхности показват, че се образува тънък повърхностен слой. Новообразуваните калциево-фосфатни фази са установени чрез микро-инфрачервена, Раманова спектроскопия и NMR анализи.
- Биомиметично във физиологична среда и в присъствие на поликарбоксибетаин (PCB) или полисулфобетаин (PSB) са утаени калциеви фосфати (5). При експериментите на реминерализиране на деминерализирани дентални

повърхности е установено образуване на аморфен калциев фосфат (АСР) в случая на използване на РСВ или на смес от октакалциев фосфат (ОСР) и дикалциев фосфат дихидрат (DCPD), когато се използва PSB. Направено е предположение по какъв начин различните функционални групи на полимерите контролират образуването на определени калциево-фосфатни фази и техния потенциал за последваща реминерализация.

Личното ми участие включва мониторинг на спектралните характеристики (микрo-инфрaчервена и Раманова спектроскопия) на денталните образци преди третиране, след деминерализация и след реминерализация с новите хибридни материали (по определена схема).

II. Синтетични хетерополиедрични порести материали – публикации от група В.4 (7, 8, 9) и от група Г.7 (19).

В тази група са включени публикации върху получаване и характеризиране на нови, синтетични хетерополиедрични порести силикати. Хетерополиедричните съединения имат кристална структура, изградена от силиций-кислородни тетраедри, свързани с координационни полиедри (октаедри), образувани от други метали (мед, желязо, титан, циркон и др.). Тяхната скелетна структура, наподобява зеолитите и зеолитоподобните минерали, поради което такива съединения са обект на интензивно изучаване през годините последователно и приемствено в ИПМ, ЦЛМК и ИМК от голяма група колеги, с водеща роля в синтезите на такъв тип материали. В тази дългогодишна и традиционна за института тематика са публикациите 7, 8 и 9 върху материали, получени от Ст. Фердов (Университет Минхо, Португалия) и характеризирани в ИМК-БАН:

- В публикация 7 са представени резултати от синтеза и характеризирането на нов, железен, микропорест силикат (MS-1 - $\text{Na}_{6.7}\text{Ca}_{1.3}\text{FeSi}_6\text{O}_{18}$) с тримерна структура, аналог на минерала имандрит от групата на ловозерита. Минералът е получен чрез хидротермален синтез, а структурата му съдържа $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ шестчленни изолирани пръстени от $[\text{SiO}_4]$ тетраедри, свързани с единични $[\text{FeO}_6]$ октаедри. Този минерал има най-малка плътност на скелета, в сравнение с другите железни силикати, съизмерима с минерали, използвани като молекулни сита с висок капацитет за катионен обмен. Поради нестехиометричния състав има феромагнитни центрове, разположени в пореста скелетна рамка, което го прави перспективен материал за бъдещи приложения.
- Синтезиран и характеризиран е нов, индиев аналог (MS-2) на минерала имандрит ($\text{Na}_6\text{Ca}_{1.5}\text{FeSi}_6\text{O}_{18}$) от групата на ловозерита, който вместо желязо има скелет, изграден от $[\text{InO}_6]$ индиеви октаедри, свързани с 6-членни пръстени от $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ тетраедри (8). Новият индиев аналог ($\text{Na}_{6.23}\text{Ca}_{1.62}\text{In}_{0.68}\text{Si}_6\text{O}_{18}$) има дефицит на индий в октаедричните позиции и най-високо отношение In/Si , в сравнение с другите синтетични индиеви силикати, тъй като досега няма открит природен индиев силикат.
- В публикация 9, чрез хидротермален синтез са получени и изучени три медни хетерополиедрични силиката: $\text{Na}_{0.17}\text{K}_{0.8}[\text{Na}_4\text{Cu}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MS-

3A), $\text{Na}_{1.08}\text{K}_{1.14}\text{Cu}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_{2.3.5}\text{H}_2\text{O}$ (MS-3B) и $\text{Na}_{1.43}[\text{Na}_4\text{Cu}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_{2.3.9}\text{H}_2\text{O}]$ (MS-3C) и обменените форми Cs-MS-3A, Sr-MS-3A. Материалите са изучени с комплекс от методи, като е определена кристалната структура, химичния състав, термичните свойства. Получени са данни от ядрено-магнитна резонансна спектроскопия, оптична, Раманова и инфрачервена спектроскопия. Установено е, че в част от материалите (MS-3A и MS-3C) 12-членните канали в структурата остават незаети от извънскелетни катиони, което определя техния потенциал и сорбционни свойства. Капацитетът на материала за сорбция на CO_2 е доказан (9).

- В публикация 19 са представени резултати от хидротермален синтез на друг, известен хетерополиедричен микропорест материал, титаносиликата Na-GTS ($\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), който е структурен аналог на минерала фармакосидерит. Изследван е йонообменния му капацитет при обменен с кобалт, а експериментите са проведени в университета Ямагучи, Япония. Получените обменени с кобалт материали са със състав $\text{Na}_{4-4x}\text{Co}_{2x}\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16}$, като $0.23 \leq x \leq 0.9$. Данните от праховия рентгено-структурен анализ доказват включването на кобалт в структурата и нарастване на параметрите на елементарната клетка с нарастване на концентрацията на кобалт. Количеството вода, определено от термичния анализ и инфрачервените спектри, нараства в обменените с кобалт материали, а температурата на дехидратация намалява поради по-слабо свързване, в сравнение с изходния Na-GTS.

Личното ми участие в тези публикации е свързано с измерването и интерпретирането на инфрачервени, Раманови и оптични спектри, а приносите са в получаването на нови данни за новите хетерополиедрични, порести силикати с обещаващи свойства.

III. Керамични пигменти – публикации от група В.4 (10) и от група Г.7 (11, 12, 13, 14, 15) група Г.8 (29-33).

Групата от публикации върху получаване и характеризиране на керамики и керамични пигменти са част от нова тематика, (разработвана във връзка с текущ проект към ФНИ, осъществяван съвместно с Университет Русе (Разград), насочена към получаване на керамични пигменти с приложение в санитарната керамика. Целта на тези изследвания е синтезиране на цветни керамики на база пироксенова матрица (основно от редицата твърди разтвори диопсид-хеденбергит, диопсид-енстатит и авгит), чрез включване на преходни елементи-хромофори (Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , V^{5+} , REE^{3+}) в структурата на пироксените. Цветът на материалите се свързва с наличието на преходни метали, включени в кристалната структура, които имат незапълнени d- или f-електронни орбитали, определящи електронния преход под действието на светлината. Синтезите са осъществени по два метода: чрез твърдофазов високотемпературен синтез и чрез зол-гел метод и последващо нагряване при високи температури. Синтезите са на база стехиометричен диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) и авгит (Ca^{2+} , Na^+)(Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+})(Si^{4+} , Al^{3+}) $_2\text{O}_6$) с включване на примеси в различни концентрации. Получените серии образци с различна концентрация на примеси и синтезирани при различни температури (от 800 до 1200°C) са изследвани, за да се

определи първоначално фазовия състав, количествените съотношения на фазите и включването на примесите в кристалната решетка на определени фази, тъй като цветът зависи от конкретното включване на хромофора в собствена фаза или чрез изоморфно заместване в структурата на някои от образуваните минерални фази.

Личното ми участие в тези изследвания включва участие в планирането на синтезите, синтезите по зол-гел метод, аналитичните измервания с прахов рентгено-дифракционен метод, инфрачервена спектроскопия, Раманова, оптична спектроскопия, други свойства, интерпретиране на резултатите, оформяне на публикациите.

Научният принос е свързан с установяването на съставите и параметрите на синтеза, при които се очаква образуване на керамика, основно от пироксен, така че да се установи влиянието на изоморфното заместване върху фазовите, структурни и оптични характеристики и върху цвета на керамиката.

Публикации с номера 10-15 и 29-33 са върху получаването и характеризирането на синтетични керамики на основата на диопсид. Матрицата на калциево-магнезиевите клинопироксени позволява изоморфно включване в трите структурни позиции M2, M1 и T на мястото на калция, магнезия и силиция. Експериментите от тази серия публикации се основават на добавяне на преходни метали (Co, Mn, Fe, Cr, V, REE) към състава, отговарящ на диопсид, с цел да се получи материал с различен цвят, в зависимост от типа на хромофора:

- При експериментите на основа диопсид чрез твърдофазов синтез, най-добри резултати се получават с включване на кобалт (Co^{2+}) в структурата на диопсида представени в публикация 10 от група В.4. Керамичните пигменти в системата $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{MgO} - 2\text{SiO}_2$ са получени чрез твърдофазов синтез при 1000, 1100 и 1200°C. Изходните състави са определени по формулата $\text{CaO}_x\text{CoO}(1-x)\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, където $x = 0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,5, 0,7$ и $0,9$. Изследван е ефекта на температурата на синтероване и първоначалната концентрация на кобалт върху фазовия състав и цвета на керамиката. Установен е фазовия състав, в зависимост от параметрите на синтеза. Освен Co-диопсид ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Co})\text{Si}_2\text{O}_6$), в състава на получената керамика са установени воластонит, Co-акерманит- $\text{Ca}_2(\text{Co}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_7$, Co-оливин - CoMgSiO_4 , Co- монтичелит- $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Co})\text{SiO}_4$ и кристобалит. Определени са количествените съотношения на откритите минерални фази и степента на изоморфно заместване на магнезия от кобалт чрез прилагане на уточнения по метода на Ритвелд. Установена е ролята на включването на кобалт в структурата на диопсида върху деформацията на полиедрите. Керамика с най-високо съдържание на Co-диопсид (99%) и най-ниска степен на структурно изкривяване на полиедрите се образува само при 1200°C и първоначална концентрация на кобалт в диапазона $x = 0,2-0,3$. Тези керамики са розови на цвят и имат най-високата стойност на координатата за червен цвят в системата CIE Lab поради включването на Co^{2+} йони в октаедрична координация в кристалната структура на диопсида.

- Публикация 11 представя резултати от синтез на фери-диопсид, съдържаща керамика. Диопсидът, съгласно класификацията на Моримото, 1988, образува твърд разтвор с крайния, железен член - хеденбергит $\text{CaFe}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. От друга страна, тривалентно желязо също може да бъде включено в структурата, както в позиция M1, измествайки магнезия, така и в тетраедрична позиция $\text{CaFe}^{3+}((\text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6)$. Синтезирани са керамики в системата $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ при $1000-1200^\circ\text{C}$. Диопсид и Fe-диопсид преобладават във фазовия състав на образците, синтеровани при 1200°C . Хематит е установен при състави, с начална концентрация на железен оксид в системата $x=0.5$. При концентрации до $x=0.3$ не се образува друга желязосъдържаща фаза и може да се предположи, че цялото количество желязо се инкорпорира в диопсида. ЕПР и Мьосбауеровите спектри доказват наличие на тривалентно желязо в структурните позиции M1 и T, двувалентно в M1, както и Fe^{3+} в хематит.
- Резултати от опитите да се синтезира керамика, съдържаща хром-диопсид са представени в публикация 12. Получена е серия керамики в системата $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, синтезирани чрез високотемпературно синтерование в твърдо състояние при $1000, 1100$ и 1200°C . Установено е, че при условията на синтез се получават многофазни керамики, които съдържат диопсид, воластонит, магнезиохромит, кристобалит, тридимит и периклаз в различни пропорции. Синтезираната керамика е сива, сиво-зелена и зелена на цвят в зависимост от съдържанието на добавка Cr, температурата на пещта и фазовия състав. Основната фаза, която се образува при добавяне на хром в системата е магнезиохромит (хром-шпинел) и съставът не благоприятства образуване на хром-диопсид. При високи концентрации на хром, в допълнение се образува есколаит.
- Серия от керамики в системата с добавяне на никел: $\text{CaO}-\text{NiO}-\text{MgO}-2\text{SiO}_2$ е получена по метода на твърдофазово спичане при температури $1000, 1100$ и 1200°C в публикация 13. Установено е, че при условията на синтез се получава многофазна керамика, която съдържа диопсид, воластонит, акерманит, кристобалит, никелови, магнезиеви оксиди в различни пропорции. Синтезираните керамични пигменти са бледозелени цвят, в зависимост от съдържанието на никел в началните състави и в зависимост от фазовия състав.
- Цветът на Co-съединения зависи от координацията на кобалтовия йон в кристалната решетка на минерала гостоприемник. Включването на кобалт в структурата на минерала вилемит дава наситен син цвят на синтезирани пигменти от вилемит (Zn_2SiO_4). В публикация 14 е докладван синтез на синя керамика с начален състав $\text{CaO}(0.2\text{CoO}0.8\text{ZnO}).2\text{SiO}_2$, която след синтерование на 1000°C има минерален състав: тридимит, кобалтов вилемит и хардистонит $\text{Ca}_2(\text{Zn}, \text{Co})\text{Si}_2\text{O}_7$.
- В публикация 15 по метода на твърдофазно спичане е синтезирана синя керамика, на основата на минерала α -вилемит (Zn_2SiO_4), който е изоструктурен с оливин, чрез добавяне на кобалт в различна концентрация към изходните състави. Получената серия от кобалт-съдържащ вилемит с начален състав $x\text{CoO}(2-x)\text{ZnOSiO}_2$, където $x = 0.125, 0.250, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875$ и 1 е синтерована при $800, 900, 1000, 1100$ и 1200°C . Получените керамики са

изследвани с различни методи с цел установяване на фазовия състав, изоморфното включване на кобалта в структурата и промяната на цвета. Установено е, че α - Zn_2SiO_4 се образува дори при $800^\circ C$ с остатък от nereагирал ZnO . При по-висока температура не се отчитат други фази и цялото количество цинк и кобалт се включва в структурата (при $x=0.5$). Не се наблюдава съществена разлика в параметрите на елементарната клетка, поради близкия йонен радиус на цинк и кобалт. Установено е, че пигментът със състав $0.375CoO-1.625ZnO-SiO_2$, синтерован при $1000^\circ C$ има най-яркия син цвят.

- Публикации от група Г.8 с номера 29-33 са съобщения (в повечето случаи, представени от студенти) за синтез на диопсид-съдържаща керамика с ванадий (29); с редкоземни елементи (30, 31); с желязо по два метода на синтез (33) и обобщено представяне на методиката за синтез по зол-гел метод (32).

IV. Други синтетични материали – Публикации от група Г.7 (16, 17, 18, 20, 21)

В тази група публикации са включени изследвания върху други синтетични материали с различни потенциални приложения. Приносът в тези изследвания е в характеризирането на материалите и получаване на нова информация за структурните характеристики на материалите.

- Проведени са първоначални експерименти с цел получаване на „геополимер“ чрез активиране в разтвор от фосфорна киселина на отпадъчна шлака от предприятието Аурубис (Пирдоп, България), която съдържа основно оливин-фаялит и магнетит. Участието ми е в характеризиране на полученият материал. Микроспектроскопските изследвания показват, че реакцията не е пълна и остават nereагирани зърна от оливин, а в реагиралата част се образува нова обвивка, съдържаща ортофосфатна фаза (16).
- В публикация 17 е получено стъкло в нова кватернерна телуритна система $TeO_2-Vi_2O_3-GeO_2-Li_2O$. Материалът е характеризиран с различни методи. Смята се, че структурата на чисто телуритно стъкло и TeO_2 полиморфи се състои от споделени TeO_4 единици, а добавянето на модификатори улеснява образуването на нови структурни единици като TeO_{3+1} и TeO_3 полиедри, което води до намаляване на координирането на телура в стъкловидната мрежа. За да се оцени приноса на различните TeO_n структурни единици е използвана Раманова спектроскопия. Спектрите в различна поляризация се различават, което е индикация за наличие на несвързани кислородни атоми.
- Наноразмерни TiO_2 материали с добавено сребро Ag са обещаващи фотокатализатори. В публикация 18 чрез методи на криолиофилзация и AgF лазерна аблация са получени TiO_2 наноразмерни листове и TiO_2 тънки филми, декорирани с Ag наночастици. Тези материали са характеризирани основно с ТЕМ. Фотокаталитичната активност е доказана чрез ефективното разграждане на 4-хлорофенол и пълно отстраняване на органичния въглерод. Участието ми в тази работа включва Раманова спектроскопия на прекурсорите и материалите.
- В публикация 20 са представени резултати от синтез, определяне на кристалната структура, термични и спектрални характеристики на три $Mg(II)$ перренатни

комплекса: $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ReO}_4)_2$ (1) и два нови йонни комплекса с урея ($\text{OC}(\text{NH}_2)_2$, (U)), $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{U})_4](\text{ReO}_4)_2$ (2) и $[\text{Mg}(\text{U})_6](\text{ReO}_4)_2$ (3). Направен е подробен анализ на вибрационните и оптични спектри, а плътността на състоянията е извършена с теоретични, периодични PAW/PBE изчисления. Изчислените свободни енергии показват повишена стабилност на 1, 2 и 3 с по-висок брой молекули урея, което корелира с най-големият ковалентен принос на Mg-O_U връзката, най-високата точка на топене и оптималната термична устойчивост от 3. Включването на урея разширява диапазона на UV абсорбция до 395 nm, в резултат на по-високи енергийни валентни зони и намалена енергия на забранената зона. Над този диапазон кристалите се характеризират с широк прозорец на пропускане и подобрени оптични свойства.

- В публикация 21 са определени кристалните структури на три комплексни съединения, магнезиеви йодиди с урея. Установено е, че изследваните съединения кристализират в една и съща пространствена група P2₁/c и проявяват структура, изотипна на съответните хлориди и бромиди. Комплексите са характеризирани чрез експериментални IR спектроскопски и DTA-TG анализи и DFT/B3LYP теоретични изчисления на свободната енергия и вибрационни състояния на молекулярно ниво. Установено е, че включването на урея (карбамид) в Mg²⁺ комплекси е за предпочитане пред водата (в съответствие с изчислените екзотермични обменни реакции). Сравнителният инфрачервен спектроскопски анализ на урея и трите изследвани комплекса Mg²⁺ разкрива, че изместването на ивицата $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{U}}$ може да бъде индикация за образуване на Mg - O_U връзка и за нейната относителна сила. Термичните анализи и изчислените енергии на реакция на обмен прогнозира по-голяма стабилност на Mg²⁺ комплексите с увеличаване на броя на уреята (съответно намаляване на броя водни молекули в първата координационна обвивка) поради образуването на специфична мрежа от водородни връзки.

V. Природни минерали и природни пигменти– Публикации от група Г. 7 (22, 23) и публикации от група Г7 (24, 25); група Г8 (34); група Г9 (36).

Принос в изследванията на природни минерали са резултатите от описанието и характеризирането на нови находки на минералите флуорвавелит (22) и либетенит (23).

Първа находка на флуорвавелит $\text{Al}_{2.90}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot [\text{F}_{0.88}(\text{OH})_{0.12}]5\text{H}_2\text{O} (+0.1\text{H}^+)$ от Балканския полуостров (Северна Македония) е описана в публикация 22. В публикация 23 са представени данни за първа находка от минерала либетенит $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, от находище Кладенче, Росенско рудно поле, Източно Средногорие. Резултатите включват минераложко описание и данни за морфологията на кристалите, химичен състав, кристална структура и инфрачервени спектри.

В публикации 24, 25 и 34 са представени резултати от минераложка характеристика на древни мазилки и пигменти от ранно-елинистична гробница Докумаци (4-3 BC), намираща се в близост до град Мангалия, Румъния. Чрез оптична микроскопия, електронна микроскопия, прахов ренгенофазов анализ, инфрачервена и Раманова

спектроскопия са установени фазовия състав на мазилките и пигментите, използвани за декорация. В работа 36 в обобщен вид са представени спектрални характеристики от микро-инфрачервена и Раманова спектроскопия на природните минерали, използвани като пигменти за червен, черен, жълт и зелен цвят в някои избрани тракийски гробници на територията на България. Приносите включват спектроскопски данни за уточняване на състава и особеностите на използваните древни, природни пигменти.

VI. Спектрофотометрични методи – публикации от група Г.7 (26, 27)

През последните години, в Лаборатория по спектроскопия в ИМК се цели развиване и прилагане на различни методики за осъществяване на проектите и задачите, разработвани в института. Публикации 26 и 27 представят резултати от адаптиране на методики за спектрофотометрично определяне на различни компоненти в разтвори. Определянето на съдържанието на общи полифеноли в екстракти от плодове (26), както и определяне съдържанието на живак в разтвори (27) е извършено основно от М. Георгиева (сътрудник в лабораторията по спектроскопия в ИМК), с мое участие като ръководител на лабораторията. Приносите в тази област са свързани с поддръжката на техническата изправност на лабораторията и разширяване на възможностите за анализи и експериментална работа чрез въвеждане на нови техники и методики.