

РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс за заемане на академичната длъжност „професор“
по професионално направление 4.4 Науки за Земята (Минералогия и кристалография) за
нуждите на направление „Структурна кристалография и материалознание“ в ИМК-БАН
обявен в „Държавен вестник“, бр. 95 / 14.11.2023 г.

Кандидат: доц. д-р Росица Христова Титоренкова, ИМК-БАН

Рецензент: проф. дфзн Мирослав Вергилов Абрашев, Физически факултет, СУ „Св.
Климент Охридски“

1. Общо описание на представените материали – по конкурса кандидатката е представила 0 монографии, 10 статии (група В.4), 17 статии (група Г.7) и 7 доклади на конференции, 0 учебници, 0 свидетелства и патенти, списък с 23 научноизследователски проекти (от които в 5 е ръководител, повечето с ФНИ-МОН, но също така 2 с БАН-Чешка академия на науките, 1 с БАН-Румънска академия на науките, 1 с DAAD). Всички трудове се приемат за рецензиране. Съгласно таблицата, приложена във файл „14. Справка Таблица Титоренкова минимални изисквания.doc“ от списъка на документи на кандидатката (приложена и тук и проверена по позиции, сравнявайки със съдържанието на файлове от 8 до 13)

Група от показатели	Съдържание	Доктор		Доцент		Професор	
		Минимално изискване	Постигнати	Минимално изискване	Постигнати	Минимално изискване	Постигнати
А	Показател 1	50	50		50		50
Б	Показател 2	-	-	-	-		
В	Показатели 3 или 4	-	-	100	100.1	100	112.74
Г	Сума от показателите от 5 до 10	30	36.7	220	222.61	220	236.54
Д	Сума от точките в показател 11	-	-	50	100	100	500
Е	Сума от показателите от 12 до края	-	-	-	-	150	350
						570	1199.28

мога да направя заключението, че са спазени количествените показатели на изискванията на ИМК-БАН за заемане на академичната длъжност „професор“.

2. Научната, научно-приложната и педагогическата дейност на кандидатката може да се

характеризира така: доц. Титоренкова е изследовател в областта на науките за материалите - природни и синтетични. Групите изследвани материали са следните: Биоминерали и синтетични биоматериали; Синтетични хетерополиедрични, порести материали; Керамики и керамични пигменти; Други синтетични материали; Природни минерали и природни пигменти. Основните използвани методи за изследване са спектрофотометричните методи (вкл. инфрачервена и Раманова спектроскопия). Педагогическата дейност на кандидата е следната:

- Курс „Инфрачервена спектроскопия” към ЦО БАН;
- Участие в курс „Акцесорни минерали-индикатори” към ЦО БАН;
- „Вибрационна спектроскопия в минералогията“ - лекции в СУ “Кл. Охридски“ за специалност „Геохимия” 2014-2016;
- Научен ръководител на 1 докторант в ИМК - Д. Василев с тема "Структурни характеристики на дентален емайл, изследвани с вибрационна (микро-инфрачервена и Раманова) спектроскопия"- отчислен с право на защита;
- Ръководител на един студент по програма „Студентски практики”, Г. Марков – СУ 2016-2017;
- Ръководител на един студент от СУ – участник в проект „Синтез, структурни характеристики и свойства на нови пироксен - базирани керамични пигменти, дотирани с различни d- и f- преходни елементи” към ФНИ (2023-2024);
- Курс Раманова спектроскопия –International summer school, Centre of Applied Spectroscopy, Instrumental analysis, 15-21.07. 2013, Sofia.

Научният и преподавателски капацитет на кандидатката се основава и се доказва и от следните ѝ участия в различни програми и школи:

- 1996-1997 Специализация „Статистически методи в геологията”, научен ръководител: проф. Васил Въчев (математическа геология)
- 08.2004 – 09.2004 Университет Виена, Австрия, Лятно училище на Европейския минераложки съюз 6th EMU School “ Spectroscopic Methods in Mineralogy”, August 30- 8 September, 2004
- 09.2006 Карлсруе, Германия, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, ANKA Institute for Synchrotron Radiation „ATR IR spectroscopy with synchrotron radiation“
- 03.2007 Университет Виена, Workshop: „Vibrational Spectroscopy (Infrared Absorption and Raman): Applications in Geosciences”
- 06.2009 Университет Билбао, Испания, Bilbao Crystallographic Server, Crystallography online: International School on the use and application of the Bilbao Crystallographic Server, Lekeitio, Spain
- 11.2010 – 11.2012 Ямагучи Университет, Япония, Graduate school for science and engineering, Materials science, Следдокторска специализация със стипендия на JSPS (Japan society for promotion of Science)
- 09.2015 – 12.2015 Университет Хамбург, DAAD scholarship (German academic exchange service), „Vibrational spectroscopic (micro-infrared and Raman) studies of enamel“

Работа с Horiba Jobin-Yvon T64000 Раманов спектрометър с CdHe 325nm лазер, Olympus BH41 микроскоп, Symphony LN2 CCD детектор

3. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература:

- наукометрични показатели (общ брой статии - 82, от които статии с JCR-IF импакт-фактор - 31, видими в SCOPUS – 35, брой цитирания според Google Scholar – 491; според SCOPUS – 245, h-index (SCOPUS, Web of Science) – 9).

4. Основни научни и/или научно-приложни приноси:

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

а) Получаване на нови данни за химичен и фазов състав, изоморфни примеси, структурни и кристалохимични характеристики, свойства на биологични, синтетични и природни минерали;

б) Прилагане на локалните методи на вибрационната спектроскопия в минералогията за изучаване на биологични, синтетични и природни минерали и материали;

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

Тук ще коментирам получените резултати, разпределени по научната проблематика и спецификата на изследвания обект (числата в скоби са номера на публикациите в списъка за участие в конкурса):

А) Изследвания на структурните нееднородности на дентален апатит от емайл и определяне на въздействието на обработка с дентален лазер върху структурните характеристики на дентален апатит. Чрез микро-инфрачервена и микро-Раманова спектроскопия са получени нови данни за структурните нееднородности на апатита, изграждащ денталния емайл от повърхността към границата с дентина в дълбочина. Съставена е методика за подготовка на образците и за изследване на локалните структурни изменения (изоморфното включване в структурата на апатита на хидроксилна и карбонатна група в различни структурни позиции), причинени от различни въздействия чрез различни техники на локалната вибрационна спектроскопия (28). Изучени са измененията на дентален апатит, третиран с различни параметри на дентален импулсен лазер. Установено е, че въздействието на денталния лазер е най-силно върху органичните молекули и карбонатните групи при мощност на денталния лазер от 8 W. 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 аминоксидни групи (1); Изследвани са фазовия състав и фазовите трансформации в синтетични Ca – фосфати (3,6,35). Синтезите са осъществени в симулирана среда на тъканни течности с цел наподобяване на биологичната минерализация на твърдите тъкани. Като резултат се получава аморфен калциев фосфат, който се счита за прекурсор на биологичния апатит, изграждащ минерализираните тъкани. Чрез термодинамични изчисления, съставът е

прогнозиран, а съотношенията, фазовите изменения и кинетиката на трансформация са изучени експериментално - изследвани 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_r, SBF_g), които се различават по съдържанието на HCO₃⁻, Cl⁻ йони и аминокиселина (глицин); влиянието на модифициране на електролитната система (SBF) чрез обогатяване с Mg²⁺ и Zn²⁺ и с добавки на аминокиселини - глицин, аланин и валин; установено е, че Mg²⁺ и Zn²⁺ замества Ca²⁺ 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 (6); Разработени са микрогелове от полимери PDMAEMA/Carbomer 940, които оформят сферични частици, около които in-situ се отлагат калциев фосфати (4); Установени са новообразувани калциево-фосфатни фази. Биомиметично във физиологична среда и в присъствие на поликарбосибетайн (PCB) или полисулфобетайн (PSB) са утаени калциев фосфати (5). При експериментите на реминерализиране на деминерализирани дентални повърхности е установено образуване на аморфен калциев фосфат (ACP) в случая на използване на PCB или на смес от октакалциев фосфат (OCP) и дикалциев фосфат дихидрат (DCPD), когато се използва PCB.

Б) Изследвани са хетерополиедрични съединения с кристална структура, изградена от силиций-кислородни тетраедри, свързани с координационни полиедри (октаедри), образувани от други метали (мед, желязо, титан, цирконий и др.). Тяхната скелетна структура, наподобява зеолитите и зеолитоподобните минерали (7,8,9). В (7) са представени резултати от синтеза и характеризирането на нов, железен, микропорест силикат (MS-1 - Na₆.7Ca₁.3FeSi₆O₁₈) с тримерна структура, аналог на минерала имандрит от групата на ловозерита. Минералът е получен чрез хидротермален синтез, а структурата му съдържа [Si₆O₁₈] шест-членни изолирани пръстени от [SiO₄] тетраедри, свързани с единични [FeO₆] октаедри. Минералът 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 той има феромагнитни центрове, разположени в пореста скелетна рамка. Синтезиран и характеризиран е нов, индиев аналог (MS-2) на минерала имандрит (Na₆Ca₁.5FeSi₆O₁₈) от групата на ловозерита, който вместо желязо има скелет, изграден от [InO₆] индиеви октаедри, свързани с 6-членни пръстени от [Si₆O₁₈] тетраедри (8). Новият индиев аналог (Na₆.23Ca₁.62In₀.68Si₆O₁₈) има дефицит на индий в октаедричните позиции и най-високо отношение In/Si, в сравнение с другите синтетични индиеви силикати; В (9) чрез хидротермален синтез са получени и изучени три медни хетерополиедрични силиката: Na₀.17K₀.8[Na₄Cu₂Si₁₂O₂₈(OH)(H₂O)₂.4H₂O (MS-3A), Na₁.08K₁.14Cu₂Si₁₂O₂₉(H₂O)₂.3.5H₂O (MS-3B) и Na₁.43[Na₄Cu₂Si₁₂O₂₉(H₂O)₂.3.9H₂O (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 и термичните им 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 CO₂ е доказан; В (19) са представени резултати от хидротермален синтез на друг, известен хетерополиедричен микропорест материал, титаносиликата Na-GTS (Na₄Ti₄O₄(SiO₄)₃·6H₂O), който е структурен аналог на минерала фармакосидерит. Изследван е йонообменния му капацитет при легиране с кобалт. Получените легирани с кобалт материали са със състав Na₄-4xCo₂xTi₄Si₃O₁₆. 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 легираните с кобалт материали, а температурата на дехидратация намалява поради по-слабото свързване, в сравнение с изходния Na-GTS.

В) В (11,12,13,14,15) е изследвано получаването и характеризиране на керамики и 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 (Co²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, V⁵⁺, REE³⁺) 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 (CaMgSi₂O₆) и авгит (Ca²⁺, Na⁺) (Mg²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺) (Si⁴⁺, Al³⁺)₂O₆ 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. Изследвани са следните системи: CaO – CoO – MgO – 2SiO₂ (10), CaO–Fe₂O₃–MgO–SiO₂ (11), CaO–Cr₂O₃–MgO–SiO₂ (12). В (15) по метода на твърдофазно спичане е синтезирана синя керамика на основата на минерала α-вилемит (Zn₂SiO₄), който е изоструктурен с оливин, чрез добавяне на кобалт в различна концентрация към изходните състави. Получената серия от кобалт-съдържащ вилемит с начален състав xCoO (2-x)ZnOSiO₂, където x = (0.125 - 1.00) 0.125 синтезирани при различни температури. 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-Zn₂SiO₄ се образува дори при 800°C с остатък от нереагирал 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 $0.375\text{CoO}-1.625\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, синтерован при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ има най-яркия син цвят.

Г) В (16) са 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. Микроспектроскопските изследвания показват, че реакцията не е пълна и остават нереагирани зърна от оливин, а в реагиралата част се образува нова обвивка, съдържаща ортофосфатна фаза; В (17) е получено стъкло в нова кватернерна телуритна система $\text{TeO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{Li}_2\text{O}$. Материалът е характеризирани с различни методи. 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. В (18) са изследвани наноразмерни TiO_2 материали с добавено сребро Ag - предполагаеми обещаващи фотокатализатори. Чрез методи на криолиофилизация и ArF 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. В (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 връзката, най-високата точка на топене и оптималната термична устойчивост на 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.

Д) Изследвани са природните минерали флуорвавелит (22) и либетенит (23). Първа находка на флуорвавелит $\text{Al}_{12.90}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot [\text{F}_{0.88}(\text{OH})_{0.12}]_5\text{H}_2\text{O}$ ($+0.1\text{H}^+$) от Балканския полуостров (Северна Македония) е описана в (22). В (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 (24,25,34) са представени резултати от минераложка характеристика на древни мазилки и пигменти от ранно-елинистична гробница Докумаци (4-3 в. пр.н.е.), 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 (36) 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. Е) В (26, 27) се представят резултати от адаптиране на методики за спектрофотометрично определяне на различни компоненти в разтвори с цел определянето на съдържанието на общи полифеноли в екстракти от плодове (26), както и определяне съдържанието на живак в разтвори (27).

В резюме определям приносите на кандидатката според изискваната класификация като:

- Доказване с нови средства на съществени нови страни на вече съществуващи научни области, проблеми, теории, хипотези;
- Създаване на нови класификации, методи, конструкции, технологии, препарати и др.;
- Получаване и доказване на нови факти;
- Получаване на потвърдителни факти;
- Приноси за внедряване: методи, конструкции, технологии, препарати, схеми и др.;
- Приложение на научните постижения в практиката, реализиран икономически и друг ефект.

5. При колективни публикации да се открие приносът на кандидата. Приносът в публикациите оценявам по:

- Мястото на кандидата сред съавторите на дадена публикация: В публикации група В.4 в публикации 2 и 10, както и в група Г.7 в публикация 12, в група Г.8 публикации 28 и 34 Росица Титоренкова е на първо място в списъка на авторите.
- В останалите статии кандидатката по моя преценка е с най-голяма компетентност измежду съавторите в областта на инфрачервената и Раманова спектроскопия, затова определям нейния принос в тези части на публикациите, отнасящи се до получаването и анализа на тези спектри, като водещ.

6. Критични бележки по представените трудове, вкл. и по литературната осведоменост на кандидата нямам.

7. Въз основа на гореизложеното, препоръчвам на научното жури да предложи на компетентния орган по избора на ИМК-БАН да избере Росица Христова Титоренкова, отговаряща напълно на изискванията на Правилника на ИМК-БАН, да заеме академичната длъжност „професор” в професионално направление 4.4. Науки за Земята (Минералогия и кристалография).

Дата: 25.03.2024

Рецензент:

/проф. дфзн Мирослав Абрашев/