

## **Авторска справка за трудовете на гл. ас. д-р Любомир Александров**

Общият брой публикации на кандидата е 62, от които 50 са публикувани в списания, включени в базата данни на Scopus. Общият брой на забелязаните цитати (без автоцитиранията на всички автори) е 292. Кандидатът участва в конкурса с 30 публикации, 10 по хабилитационна справка (група В) по съответната тематика и 20 извън хабилитационната справка (група Г), като всичките 30 от тях са в списания, включени в базата данни на Scopus. Забелязаните цитати върху публикациите, участващи в конкурса са 191, включени в базите данни на Web of Science и Scopus. Индексът на Хирш на кандидата е 10 въз основа на всички публикации. Общият брой точки за заемане на академичната длъжност Доцент, съгласно минималните национални и допълнителни изисквания (на БАН и ИОНХ) за участие в конкурса са 500 т. Кандидатът се явява за участие в конкурса с общо 1483 точки.

### **Справка за научни приноси включени в група „Г“ на гл. ас. д-р Любомир Александров**

#### **1. Стъкла в системите $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MeO}_3$ (Me=Mo или W) (публикации 1-3, 5, 6, 9, 12)**

Първата група статии, които кандидатът представя в група „Г“ са свързани със синтеза и охарактеризирането на стъкла от системата  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MeO}_3$  (Me=Mo или W). Тази тематика е разработена заедно с колегите от лаборатория „Високотемпературни оксидни материали“ към ИОНХ-БАН и партньорите от Guru Nanak Dev University, Punjab, India, където успешно беше реализиран научен проект по двустранно сътрудничество България-Индия към НФНИ. Основната дейност на кандидата бе свързана със синтез, структурното охарактеризиране и определяне на термичните параметри на материалите.

##### **1.1 Система $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$**

Определени са областите на стъклообразуване и течно-фазово разслояване в системата  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ . Стъклата се характеризират с пропускливост в интервала 50-80%, която стойност нараства с увеличаване на внесеното количество  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Установихме, че основните структурни единици изграждащи мрежата на стъклата са  $\text{VO}_4$ ,  $\text{VO}_3$ ,  $\text{MoO}_4$  и

$\text{BiO}_6$ . Доказахме, че присъствието на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  стимулира  $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$  трансформацията. С помощта на ДТА са определени характеристичните температури на избрани състави стъкла. Изучена е кристализационната способност на стъклата, като установените фази са:  $\text{BiVO}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . Изследвана е луминесцентната способност на стъклата и е установено, че са добри „хост“ матрици за вграждане на активни йони на рядкоземните елементи.

### **1.2 Система $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$**

Спектралните изследвания на стъкла в системата  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$  показаха, че в отсъствието на  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  се вгражда в аморфната мрежа в ниски концентрации (до 5 mol%) чрез формиране на Bi-O-W връзки. Натрупването на по-голям количество от тези мостови връзки води до стимулиране на кристализационните процеси, което възпрепятства внедряването на  $\text{WO}_3$  в боробисмутатната мрежа.  $\text{La}_2\text{O}_3$  изиграва важна роля, като свързващ агент чрез формирането на La-O-B и La-O-W връзки, които благоприятстват реализирането на мрежи с по-високо съдържание на  $\text{WO}_3$  (до 40 mol%). При стъкла с високо съдържание на  $\text{WO}_3$ , се формират две аморфни мрежи: едната боробисмутатна изградена от  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{BiO}_6$ , а другата волфраматна изградена основно от  $\text{WO}_6$ , като тези мрежи са свързани помежду си чрез La. Стъклото с най-високо съдържание на  $\text{WO}_3$  (40 mol%) се характеризира с най-висока плътност ( $6.526 \text{ g/cm}^3$ ) и най-висока температура на застъкляване, което може да се обясни с формирането на голямо количество мостови връзки W-O-W както и нарастване степента на полимеризация на  $\text{WO}_6$  групите. Синтезираните стъкла се характеризират и с висока пропускливост във видимата част на електромагнитния спектър.

## **2. Аморфни хибридни материали (публикации 4, 10, 11, 13)**

Като второ направление в което кандидата има активно участие са научни разработки с колеги от ХТМУ-София. Научните работи са свързани със синтез, структурно охарактеризиране и потенциално приложение на аморфни органо-неорганични хибриди в системите  $\text{SiO}_2$ /биополимер и  $\text{SiO}_2$ /полизахариди/Me (Me=Ag, Cu или Zn). Като източник на  $\text{SiO}_2$  беше използван тетраетил ортосиликат (TEOS). Полизахаридите, които бяха използвани за синтеза на хибридите са: ябълков пектин и различни целулозни етери:

карбоксиметил целулоза (СМС) и хидроксипропил целулоза (НРС). Като основен метод на синтез бе използван зол-гел метода.

Основната идея беше да бъде проверена възможността за получаването на хомогенни хибриди. Детайлно да бъде изучена структурата на материалите и да се предложи модел на омрежване между органичните и неорганични компоненти. Да се провери термичната стабилност на хибридните материали и възможността им за използване като матрици за вграждане на метални йони с антибактериално приложение и биосъвместимост. За целта бяха проведени редица изследвания върху синтезираните материали: Инфрочервена (IR) и УВ-видима (UV-Vis) спектроскопии, Рентгенофазов анализ (XRD), Диференциално термичен анализ (DTA), Ядрено магнитен резонанс ( $^{13}\text{C}$ -NMR). За онагледяване на морфологията бяха използвани: Атомно силова (AFM), сканираща електронна (SEM), трансмисионна електронна (TEM) и светлинна микроскопии.

Основната дейност на кандидата бе свързана с провеждането на термичните изследвания и тълкуването на резултатите от TEM, AFM, SEM, DTA, IR, UV-Vis, XRD и  $^{13}\text{C}$ -NMR при разработването на структурните модели. Изследвана е връзката състав-структура-свойство.

## **2.1 Система $\text{SiO}_2$ /пектин. Структурен модел**

Използвайки зол-гелният подход успешно са синтезирани серия от аморфни хибридни материали в системата силициев диоксид/пектин. Въз основа на редица изследвания е разработен и предложен вероятен структурен модел на омрежване между органичната и неорганична компонента.

С цел по-детайлно изясняване вероятния механизъм на взаимодействие между  $\text{SiO}_2$  скелета и пектиновата макромолекула, бе приложен математически модел въз основа на задълбочен анализ на сегменти от ИЧ спектрите на хибридите. Установихме, че свързването се осъществява посредством свободните силанолни групи от силиката и свободните хидроксилни групи от биополимера. В зависимост от количеството на включения полизахарид се установи, че е налице разкъсване на междумолекулни Н-връзки и тези между съседни звена с образуване на нови такива. Увеличаването на количеството пектин води до наличие на частично фазово разслояване.

## **2.2 Системи $\text{SiO}_2$ /СМС/Ag, $\text{SiO}_2$ /НРС/Cu и $\text{SiO}_2$ /НРС/Zn**

Синтезирани са аморфни хибридни материали в системите  $\text{SiO}_2/\text{CMC}$  и  $\text{SiO}_2/\text{HPC}$  чрез зол-гелен метод. Хибридите са дотирани с различна концентрация на сребърни, медни или цинкови йони. Установихме, че термичната стабилност на хибридите, намалява с увеличаване съдържанието на метал в съставите. Въз основа на получените инфрачервени спектри бе предложено, че взаимодействието между целулозния етер и силициевата мрежа се осъществява посредством формиране на водородни връзки по аналогия на системата  $\text{SiO}_2/\text{пектин}$ . С помощта на оптичните спектри се доказва, че среброто съществува в две различни валентни състояния –  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ag}^0$ . Също така бяха наблюдавани плазмонни ефекти, които бяха отнесени към наличие на наноразмерни сребърни частици. Това бе потвърдено и от проведените изследвания с ТЕМ. Подобни резултати бяха установени и за системата  $\text{SiO}_2/\text{HPC}/\text{Zn}$ .

От друга страна за хибридите дотирани с мед се установи наличието само на  $\text{Cu}^{2+}$ . Наблюдавано бе фазово разслояване за хибридите със максимално количество  $\text{Cu}$  (5 wt%), вероятно дължащо се на ограниченото количество свободни (-ОН) групи.

Получените материали бяха тествани като антибактериални агенти спрямо моделни щамове на грам-положителни (*Bacillus subtilis 3562*) и грам-отрицателни (*Escherichia coli K12*) бактерии. С увеличаване съдържанието на металните йони в образците, нарастват и зоните на инхибиране на бактериален растеж. Проведени са анализи, свързани с проучване степента на цитотоксичност на синтезираните хибриди от системата  $\text{SiO}_2/\text{HPC}/\text{Zn}$  и възможността за тяхното биомедицинско приложение. Определени са оптималните състави в зависимост от изследваните свойства.

### **3. Лазерно-индуцирано формиране на тримерни структури от наночастици в боро-силикатни стъкла (публикации 7, 8, 14-20)**

Тази научни изследвания бяха разработени заедно с колегите от Институт по електроника към БАН, където беше успешно реализиран научен проект по тематиката. Разработките са свързани със синтез на различни по състав боро-силикатни стъкла, дотирани с различна концентрация на златни или сребърни йони. Целта на изследванията бяха да се индуцират тримерни структури чрез лазерна обработка на получените стъкла с цел инициране на специфични оптични свойства (плазмони и фотонни елементи, сензори

и др.). Основната дейност на кандидата бе свързана със синтеза на стъклата, определяне на термичните параметри на стъклата и тяхното термично третиране.

Синтезирани са различни по състав многокомпонентни безцветни боро-силикатни стъкла, дотирани с различно количество златни и сребърни йони прилагайки метода на преохладена стопилка. Определени са характеристичните температури на стъклата с помощта на DTA анализ. За стъкла с повишено съдържание на Ag (над 5 wt%) бяха наблюдавани и температури на кристализация, нетипични за конвенционалните боро-силикатни стъкла. Техниката на растеж на благородните метални наночастици се състои основно от две стъпки: лазерно индуциране на дефекти чрез наносекунден или фемтосекунден лазери и последващо термично третиране. Установихме, че след облъчване на стъклата, съдържащи златни йони с наносекунден лазер (Nd:YAG) при дължина на вълната от 266 nm или фемтосекунден лазер с дължина на вълната от 800 nm, стъклата променят цвета си в кафяво в обработените зони образувайки дефекти (кислородни ваканции). След последващо термично третиране при температури около температурата на застъкляване на стъклата, обработените зони променят цвета си в розово-червено. За стъкла съдържащи сребърни йони ефекта на оцветяване е в жълт цвят. На база на проведените оптични измервания и трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ), установихме образуването на наночастици от Au или Ag (5-10 nm) в обработените области на стъклата. Разработен е модел на формиране на кристални наночастици, където дифузионният растеж и редукционните реакции са отговорни за наблюдаваните ефекти.

Установихме, че оптичните спектри на обработените зони се променят в зависимост от приложените параметри на лазера – дължина на вълната, скорост на придвижване, мощност, продължителност и честота на импулса на лазера, както и температурата на нагряване на стъклата. Съществено влияние оказва и концентрацията на благороден метал.

Разработен е теоретичен модел въз основа на Теорията на Мие за разсейване на множество частици при внасяне на топлина в системата, като е отчетено и съответстващата топлопроводимост на аморфната матрица. Въз основа на предложения модел бе установено, че наблюдаваните промени в оптичните свойства на стъклата са свързани с модификацията на наночастиците по размер и форма чрез затапяне, фрагментиране и коалесценция. Получените резултати показват, че при определени

условия наночастиците имат способността да променят своя размер и форма, да агрегират с висока пространствена разделителна способност.

Изучени са и люминесцентните свойства на дотираните стъкла със сребро. Обработените области на стъклата показват отлични емисионни свойства, разграничаващи се силно от основната аморфна матрица.