

АВТОРСКА СПРАВКА

на научните приноси във всички трудове
на доцент д-р Драгомир Младенов Тачев

Досегашната ми научна дейност е съсредоточена изцяло в ИФХ-БАН, като включва и две специализации в Германия – една едногодишна и една тригодишна, и обхваща научни и научно-приложни изследвания в следните области:

Област 1 – Изследване на образуването на нанометрична фаза или охарактеризиране на нанометрична фаза в различни среди и материали.

Област 2 – Теория на малкоъглово рентгеново разсейване в многофазни системи.

Област 3 – Други статии.

Съавтор съм на общо 49 научни труда касаещи горните тематични области. В 13 от тях съм първи автор, а на два единствен автор. Тези работи са публикувани предимно в чуждестранни списания, като 23 от тях са в списания в група Q1, 9 – в Q2, 3 – в Q3, 4 – в Q4, една публикация е глава от книга, а останалите 9 са публикувани в пълен текст в сборници с доклади на симпозиуми, конгреси и конференции с българско и международно участие. Към днешна дата справка по автор в Scopus дава 472 цитата на мои публикации без отчитане на самоцитиранията на някои от съавторите. Хирш индексът ми по Scopus е 13, отново без самоцитиране от съавторите. Във Web of Science се откриват 439 цитата на работи с мое участие а Хирш индексът е отново 13. Комбинирането на двата източника дава общ брой на цитатите равен на 488. В преобладаващата си част излезлите досега публикации съответстват на основните тематични приоритети на ИФХ-БАН.

Основните приноси съгласно гореизброените области на научен интерес и изследвания могат да бъдат резюмирани по групи както следва:

Област 1, Изследване на образуването на нанометрична фаза или охарактеризиране на нанометрична фаза в различни среди и материали

Преобладаващата част от публикациите ми използва малкоъглово разсейване на рентгенови лъчи и в по-малка част на неутрони. Малкоъгловото разсейване във всички статии, с изключение на една, е извършвано на някои от синхротроните BESSY II в Берлин, DESY в Хамбург

или ESRF в Гренобъл. Експериментите по неутронно разсейване са извършвани на реактора BER II в Берлин и на реактора на ILL в Гренобъл.

1.1. Първична кристализация на никел в подевтктична аморфна никел-фосфорна сплав.

Възникването на нанометрична фаза под формата на зародишообразуване и растеж е традиционна тематика на ИФХ, по която съм работил от началото на научната си кариера. Повечето статии по тази тема са върху моделна система на подевтктична никел-фосфорна сплав [2, 4, 5, 6, 11, 13, 14, 16, 17, 26], а в последствие се преминава върху златни частици в натриево-калциево стъкло [18, 20, 29] и към изследване на кристализационни продукти в стъкла [30, 31, 32, 33, 34, 40]. Централен метод за изследване в тези системи се явява малкоъгловото разсейване главно на рентгенови лъчи (SAXS – Small-angle X-ray Scattering), но също така и на неутрони (SANS). Привлекателността на малкоъгловото разсейване се дължи на способността му да определя разпределения по размер с висока статистическа достоверност в обема на твърди оптично непрозрачни среди. Анализът на данните от малкоъгловото разсейване обаче включва математически некоректна обратна задача, която прави невъзможно едновременното определяне на разпределението по размер и формата на частиците. Това налага използването на трансмисионна електронна микроскопия, чрез която да се определи най-подходящата за описание форма на частиците. Последната се използва за изчисляване, обикновено по аналитичен израз, на форм-фактора на разсейване, който се явява ядро в интегралното уравнение за определяне на разпределението по размер. В изследванията са използвани и други методи, в частност, за изследването на никел-фосфорните сплави е разработен термомагнитен метод – вариант на магнитен фазов анализ, който е сравняван с диференциална сканираща калориметрия (DSC) [2, 4] и дилатометрия [6]. Поради високата чувствителност и моментална реакция, термомагнитния метод се оказва много по-информативен в сравнение с DSC в случаите, когато е приложим.

Изследванията на преципитацията на никел в никел-фосфорна сплав са обхванати основно в рамките на дисертацията за получаване на образователната и научна степен „доктор“ и са включени в пет публикации [5, 8, 9, 11, 13]. Използвани са измервания по аномално малкоъглово разсейване на рентгенови лъчи (ASAXS – Anomalous SAXS) извършени на синхротрона DESY в Хамбург. Основните приноси са следните. Показано е, че „традиционният“ метод на максимална ентропия е напълно достатъчен за решаване на интегралното уравнение, свързано със задачата за определяне на разпределение на сферични частици по размер чрез малкоъглово разсейване. Приложението на метода на максимална ентропия към задачата за определяне на

разпределение на частици по размер чрез малкоъглово разсейване е разширено така, че да могат да се анализират едновременно няколко криви на разсейване чрез няколко разпределения по размер. Посочен е начин за определяне на средния състав на частиците и/или зависимостта на състава на частиците като функция на размера им едновременно с тяхното разпределение по размер и състава на съдържащата ги матрица. За целта е привлечен законът за запазване на броя мономери в двойна система. За процеса на първична кристализация в аморфната сплав $\text{Ni}_{83}\text{P}_{17}$ са определени разпределенията на отделящите се частици по размер, изменението на състава на частиците с размера им, средният състав на аморфната матрица и обемната част на частиците като функция на времето на отгрев. Построена е кривата брой зародиши – време и са оценени скоростта на зародишообразуване, ефективният дифузионен коефициент и параметрите на първичната кристализация на никел-фосфорната сплав при 250°C .

Най-същественият от тези приноси е разработването на метод за едновременно определяне на разпределението на частиците по размер и по състав. Така се оказва, че най-малките отделящи се частици не са от чист никел, както предполага равновесната фазова диаграма, а съдържат значително количество никел (до 14 ат.%), от който се освобождават по време на растежа си. Този резултат се явява в съгласие с неklasическата теория на зародишообразуване на Юрн Шмелцер (Generalized Gibbs approach) и е често цитиран като нейно потвърждение.

Анализът на данните от *in situ* SAXS измерванията е сравнен с резултати от DSC в последваща публикация [26], която завършва цикъла от изследвания на първичната кристализация на никел в аморфна никел фосфорна сплав. Показано е, че кинетиката на отделяне на никел в аморфната матрица определена по данните от SAXS отлично се съгласува с теорията на Колмогоров и Аврами за всеобща кристализация. Зародишообразуването и растежът на нова фаза обикновено протичат едновременно и е невъзможно да бъдат отделени чрез повечето методи на изследване, включително чрез DSC или термомагнитния метод, а би било прекалено трудоемко с микроскопия. SAXS позволява директно определяне на кривата (брой зародиши)-време, от която може да се определи скоростта на зародишообразуване, да се използва в разширения обем на Колмогоров-Аврами теорията, откъдето да се определи и скоростта на растеж. Статията [26] показва още, че началния стадий на кинетиката на кристализация на никела лошо се съгласува с Колмогоров-Аврами теорията в случая, когато се използват данни от DSC измервания. Последното се обяснява с изменението на състава, и съответно на термичния ефект, с нарастването на частиците.

1.2. Метални нано-частици в натриево-калциево стъкло.

Подобни на тези за никел-фосфорната сплав *ex situ* и *in situ* ASAXS и SAXS измервания са извършвани за легирано със злато натриево-калциево стъкло [18, 20, 29]. След охлаждане на стопилката се получава пресищане със злато, което се отделя в сферични частици при ново повишаване на температурата. В този случай изменение на състава с размера на частиците не се наблюдава. Системата отговаря на идолизирания модел на сферични частици с малка обемна част в матрица и е особено благоприятна за изследване с малкоъглово разсейване. Направено е пълно количествено охарактеризиране на отделянето на златни частици в натриево-калциевото стъкло, т.е. в зависимост от времето на отгрев са определени изменението на броя частици, средният размер и обемната им част.

Стъклото е чувствително към облъчване с рентгенови лъчи, което ускорява кинетиката на отделяне на частиците. В образците отгрявани при 550°C и постоянно облъчване с рентгенови лъчи процесът започва около 20 минути по-рано, частиците са с около порядък повече, но с около 2.2 пъти по-малък размер, докато крайната им обемна част е същата като на образците отгрявани без облъчване. Кривата на броя частици в зависимост от времето на отгрев има максимум при отгрев без облъчване, т.е. настъпва момент (между 30-тата и 40-тата минута при 550°C), след който се наблюдава Освалдово зреене – малките частици се разтварят и дават материал, с който големите растат, а общият им брой намалява. Такъв максимум, т.е. Освалдово зреене, не се наблюдава при отгрев под облъчване с рентгенови лъчи [29].

Резултатът има фундаментален и приложен аспект. Такова поведение на забавено или отложено Освалдово зреене е предсказано от Бартелс, Шмелцер, Гуцов и Паскова, но за пръв път е наблюдавано в една и съща система при практически еднакви условия. Обяснението е двойко. От една страна рентгеновото лъчение създава дефектни центрове, т.н. цветни центрове, в стъклото, които предизвикват хетерогенно зародишообразуване, а от друга, редуцират златния йон до значително по-подвижен златен атом. Резултатът е по-голямо количество златни частици с по-малък размер и много тясно разпределение. Тъй като Освалдовото зреене зависи от разликата в размерите на частиците, тясното разпределение по размер предизвиква забавяне. В частност, хипотетична монодисперсна система частици не би претърпяла Освалдово зреене.

В приложен аспект облъчването с премерени дози рентгеново лъчение би позволило манипулиране на броя и размера на златните частици. Това би могло да става дори локално с методи на рентгенова литография. Това прави системата злато-натриево-калциево стъкло особено привлекателна за оптоелектрониката, в която златните частици намират приложение.

Втора изследвана система на метални частици в натриево-калциево стъкло с потенциално приложение в оптоелектрониката е системата на златно-сребърни сплавни или биметални частици от типа ядро обвивка [23]. Те са получавани чрез йонна имплантация на златни и сребърни йони без последваща обработка. Съгласно наблюдения с трансмисионна електронна микроскопия с високо разрешение (HRTEM), получените метални частици са със сферична форма, като по-големите от тях са от типа ядро-обвивка, като ядрото е с по-ниска плътност от обвивката. Посредством аномално малкоъглово разсейване (ASAXS) е направено пълно количествено охарактеризиране на три образеца, като за целта е разработен нов двустадиен метод на анализ на данните. Първият стадий се състои в напасване на кривите на разсейване и определяне на отношенията между контрастите на разсейване на ядрото и обвивката на частиците при различни енергии, спрямо тези при една от енергиите. По тези отношения се изчислява съставът на ядрото и обвивката. При втория стадий с така определените състави се изчисляват стойностите на контрастите на разсейване и с последващо напасване се определя броя на частиците. Интересна се оказва структурата на ядрото. В случая когато се имплантира първо злато, ядрото е изцяло кухо, а когато се имплантира първо сребро, ядрото отново е с понижена плътност, но над тази на стъклото. Последното се интерпретира като „рехавост“, т.е. не една, а множество малки кухини. По този начин се оказва, че ядрото е сток на ваканции възникнали в резултат на йонната на бомбардировка. За това подсказва и еднакъв състав на малките, изцяло плътни частици и обвивката на частиците от типа ядро-обвивка.

1.3. Кристализация на $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ частици в оксидно стъкло

Изследванията на кристализацията на шпинелни наночастици в оксидно стъкло от системата $SiO_2/Na_2O/Fe_2O_3/MnO$ [30, 31, 32, 33, 34] имат по-рутинен характер, доколкото това може да се каже за метода на малкоъглово разсейване. Основната задача в тях е определянето на средния размер, разпределението по размер и средния състав на наночастици в термично третирани образци. Чрез аномално малкоъглово рентгеново разсейване [30, 31, 32, 34] и малкоъглово разсейване на неутрони [33, 34] е установен размерът на частиците, както и нарастването им с времето на отгрев. Използваният форм-фактор на разсейване, който успешно напасва данните е на сферична частица в обвивка. В случая ядрото е по-плътно и обогатено на желязо, а обвивката е обеднена на желязо. Обвивката се интерпретира като дифузионен двор на ядрото. Ядрото е кристал на основата на магнетит, в който има частично заместване на желязото с манган, $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$. Така при отгрев на стъкло със състав $13.6Na_2O-62.9SiO_2-8.5MnO-15.0Fe_2O_3$ (mol%) при $550^\circ C$ делът на мангановите атоми в ядрото, x , се изменя между 0.03 и 0.07 с нарастване на времето на отгрев от 40 на 180 минути. Тези резултати станаха

съществена част от докторската (PhD) дисертация на Викрам Сингх Рагуванши, когото имах възможността на наставлявам при моя престой в Берлин и последващите ми гостувания там.

1.4. Наночастици в затворени пространства

Апоферитинът представлява макромолекула с форма на куха сфера с вътрешен диаметър 8 нм и външен диаметър 12 нм. Получаването на метална или оксидна частица в кухината на апоферитина или феритиноподобни молекули се използва за контрол на размера на частицата. Така са получавани частици от $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (магнетит/магхемит) [21, 24], сребро [28], Pt, CoPt, Pd, CdS, CdSe, ZnSe и редица оксиди. Кристализирането на запълнените с метал или оксид белтъчни молекули образува тримерна кристална решетка, която е особено интересна например за изследването на магнитните взаимодействия между наночастици със силно-магнитни свойства каквито са железно-оксидните.

Охарактеризирането на такива системи с малкоъглово разсейване се отличава от обикновеното определяне на разпределения по размер. Протеиновите молекули са на практика монодисперсни. Тяхното разсейване на малки ъгли се състои от максимуми, разделени от остри минимуми, чиято дълбочина се ограничава от фона на разсейване и/или разрешението на апарата за малкоъглово разсейване. Същевременно частиците, намиращи се в кухината на протеина, не са монодисперсни, но максималният им размер е ограничен от кухината на протеина. Това прави невъзможно както използването на стандартни разпределения, като гаусовото или логнормалното, които имат „опашка“ откъм големите размери, така и на стандартен софтуер като SASFit за напасване на кривите на разсейване.

Задачата е решена като е изведен аналитично форм-фактор на разсейване на сферична частица закачена за стената на куха сфера и е използвано разпределение по размер от типа на Лоренцовото разпределение, като е ограничено отгоре от размера на кухината [28, 28_Supporting_Info]. Получените по този начин разпределение и среден размер са сравнени със същите, измерени чрез аналитично ултрацентрифугиране и се намират в добро съгласие. Средният размер, определен чрез SAXS, е малко по-малък 1.7 ± 0.9 нм срещу 2.1 нм от ултрацентрифугиране, но точността на SAXS експеримента позволява да се заключи, че двата метода са в съгласие.

Задачата се усложнява, когато запълнените с частица белтъчни молекули са кристализирани. Тъй като молекулите са нанометрични, то от същия порядък е и периодът на решетката на белтъчните кристали. Следователно върху кривата на разсейване се появяват дифракционни пикове от кристалната решетка. Задачата е еквивалентна на дифракционната с

тази разлика че вместо атомния форм фактор разсейващата единица е форм факторът на белтъчната молекула с частицата в нея. Малкоъгловото разсейване няма атомно разрешение. В този случай анализът на данните изисква разделяне на така наречените фактор на разсейване и структурен фактор, описващ интерференцията, предизвикваща дифракционните пикове. Това е направено чрез SAXS и SANS за два типа твърди феритинови образци – кристален и условно наричан – „аморфен“ [24] Установено, че разликата в разстоянието между белтъчните молекули (респективно между магнитните кристали в тях) в кристала и в аморфния образец е около 0.6 нм. Тази разлика, както и липсата на подреденост оказват съществено влияние върху магнитните свойства на образците.

Сравнително сложна задача, решена с комбинация от голям брой методи, включително аномално малкоъглово рентгеново разсейване е определянето на положението на мед добавена към силикоалуминофосфат (SAPO-5) [47]. Силикоалуминофосфатите са тип молекулярни сита, които с добавка от малки количества мед, са обещаващ катализатор за различни цели. Медта обаче може да заема различни положения в кристала на SAPO-5 – на повърхността му, вградена в решетката или в някой от каналите му, най големият от които е с диаметър от 1.13 нм. В този случай ASAXS обаче не потвърди наличието на частици в ограниченото пространство на канала. Два от трите изследвани образца не показаха аномален ефект в близост до ръба на поглъщане на медта – това са образците с по-малко мед 2.3 и 2.6 тегл.%. Това показва, че медта е равномерно разпределена по целия образец. Образецът с 9.6 тегл.% мед показва аномален ефект, но на най-малките ъгли, където разсейват структури с размер над 80 нм. Това би могло да означава, че медта се натрупва по повърхността на големи блокове, най-вероятно под формата на CuO. В комбинация с EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) се установява, че при хидротермално синтезиране на SAPO-5 медта се вгражда в решетката, при импрегниране медта попада в каналите на кристалната решетка, т.е. в междувъзлията, а при импрегниране с голяма доза мед се получава CuO по външните повърхности. В различните си положения медта има различни редукиционно-окислителни свойства, което позволява те да бъдат варирани чрез метода на получаване.

1.5. Катализатори на основата на платина

Катализаторите нанесени върху прахов носител, който в много голяма част е някаква форма на въглерод, имат специфична крива на разсейване на малки ъгли. Тя се състои от преобладаващо разсейване от носителя, чийто интензитет спада по показателна функция с отдалечаване от преминалия лъч и „гърбица“ към по-големите ъгли, която се дължи на металните или оксидни частици на катализатора. Отделянето на разсейването на каталитичните

частици от това на носителя е основна задача в случая и аномалното рентгеново разсейване дава значителни предимства, включително за определяне на състава на частиците. Често разпределението по размер на каталитичните частици се оказва бимодално. По обемна част едрите частици или клъстери преобладават, но като брой и каталитична повърхност са пренебрежим процент. Повечето методи, като XRD, XPS или EDS не различават малки от големи частици и дават обобщена картина. ASAXS може да различи частиците по състав и размер, което е значително предимство.

Чрез аномално рентгеново разсейване е установено, че съставът на предполагаеми никелови частици, нанесени върху прахов носител от въглерод и/или TiO_2 е по-близо до този на NiO , Ni(OH)_2 и NiOOH отколкото на чист никел, без да изключва малки количества от последният. Този резултат се потвърждава чрез рентгенова електронна спектрокопия (XPS), която открива следи от същите никелови съединения. След третиране с платинов разтвор за галванично заместване тези никел-оксидни частици се разтварят и отложените платинови частици не съдържат никел [35]. Методът на определяне на състава е усъвършенствана модификация на този използван при сребърно-златните частици в [23]. Отново се използват отношенията на контрастите на разсейване, само че не към контраста при една избрана енергия, а към тяхната средна стойност. Така се понижава зависимостта на резултата от грешката на измерването при избраната една енергия.

Област 2 – Теория на малкоъглово рентгеново разсейване в многофазни системи

Аномалното малкоъглово рентгеново разсейване (ASAXS) използва променлива енергия на рентгеновите лъчи в близост до ръба на поглъщане на някой от химичните елементи в образеца. Така част от интензитета на първичния лъч претърпява нееластично разсейване, което се добавя главно като независещ от ъгъла фон, но се намалява интензитетът на еластично разсеяните лъчи. По този начин малкоъгловото разсейване получава чувствителност към химичните елементи. На практика, ASAXS представлява метод на вариране на контраста на разсейване.

Теорията на малкоъгловото разсейване, така както е развита от Гинье, Дебай, Кратки и Пород през първата половина на миналия век, се отнася за двуфазни системи. Двуфазната система обаче обезсмисля всички експерименти по вариране на контраста, а такива се прилагат успешно вече няколко десетилетия. Теорията изостава от практиката. Опит да се запълни тази

празнина са двете статии, на които съм самостоятелен автор [19, 25]. В тях е развита теория на малкоъглово рентгеново разсейване от многофазни многокомпонентни системи.

За описание на разсейването на многофазни системи са въведени функции на разсейване на единична фаза, които представляват разсейването на тази фаза такова каквото то би било ако тя съществуваше сама във вакуум и междуфазови функции на разсейване отчитащи интерференцията между двойка фази. Функциите на разсейване на единична фаза могат да бъдат третирани с целия апарат на малкоъгловото разсейване за двуфазни системи. Междуфазовите функции на разсейване носят информация за повърхността между двойката фази, за която се отнасят.

Изведен е обобщен израз за инварианта на разсейване на многокомпонентен многофазов образец. Обикновено ASAXS експериментите се свеждат до измервания при 3 или 5 енергии на рентгеновите лъчи в близост до един ръб на поглъщане. Това предполага, че ръбовете на поглъщане на всички останали елементи в образеца са достатъчно далеч, за да не предизвикват аномален ефект. Това не винаги е така. Освен това, многокомпонентна система не може да бъде решена с измерване само на ръба на поглъщане на един елемент. Развитата теория позволява да се определят схеми на измерване с използване на няколко ръба на поглъщане, да се определи техният брой и минималният брой енергии, при които следва да се извършат измерванията. Теорията не се ограничава с ASAXS, а важи за произволни методи на вариране на контраста.

Валидността на концепцията за частични структурни фактори на разсейване в анализа на ASAXS данни и определяне „резонансна“ крива на разсейване, която се явява и функция на разсейване на единична фаза в случай, че резонансният елемент се съдържа само в тази фаза е доказана с изследването на сплав $\text{Al}_{89}\text{Ni}_6\text{La}_5$ [22]. Резонансната крива на разсейване, определена при измерване в близост до ръба на поглъщане на никела, се третира и като функция на разсейване на съдържаща никел фаза. Същевременно, за тази сплав възможните контрасти на разсейване на неутрони са такива, че разсейването от никел-съдържащите фази определя кривата на неутронно малкоъглово разсейване. Установи се, че резонансната крива на разсейване за никела е пропорционална на кривата на неутронно разсейване, но съществено се отличава от резонансната крива определена в близост до ръба на поглъщане на лантана [22]. Това означава, че образецът не е двуфазен (в който случай всички криви на разсейване са пропорционални една на друга), че никел съдържащата фаза е само една, че резонансната крива на разсейване може да бъде надеждно определена и че тя съвпада с функцията на разсейване на никел-съдържащата фаза.

Така развитата теория на рентгеново разсейване от многофазни образци обхваща по непротиворечив начин използваните до момента методи на вариране на контраста, дава ново виждане за тяхната интерпретация и разкрива възможности за конструиране на нови схеми за вариране на контраста на разсейване. Указани са и точните приближения и допускания, при които уравненията за n-компонентна система се свеждат до употребяваните в практиката, включително за двуфазни системи. В литературата вече се забелязват публикации, които активно ползват уравнения от току що описаната теория. Подходът към многофазните системи приложен за рентгеново разсейване, би могъл да се приложи и за разсейване на неутрони, като се отчете тяхната специфика – магнитния контраст и възможността за анализ на поляризацията.

Област 3 – Други статии

В няколко от публикациите ми е използвана рентгенова компютърна томография [37, 40, 41, 43, 45, 48, 49] с наличния в ИФХ-БАН апарат SkyScan 1272. От тях съществен резултат е получен за обработван с лазер и в последствие покриван с химично отложен никел или платина биосъвместим полимер [37, 43] и за алуминиево-йонна батерия [45].

Резултатът от облъчването на полимер с лазер зависи от дължината на вълната и мощността на лазера. Облъчването на диметилсилоксан с лазер имаше за цел селективно „активиране“ на полимера спрямо химично отлагане на метал, в частност платина или никел. Потенциалното приложение на такива системи е създаването на очни импланти за възстановяване на зрението. При преминаване над определена мощност на лазера се наблюдава известният процес на аблация – отнемане и изхвърляне на материала на облъчвания обект. Преди настъпването на аблация обаче при полимерите се среща набъбване, или негативна аблация. В случая на облъчване на диметилсилоксан с KrF ексимерен лазер набъбването не е хомогенен процес. С компютърна томография се наблюдават кухини с конична форма в облъчения обем [37]. Тези кухини са отворени на повърхността на образеца, но са затворени в обема му. Специфичната им форма се свързва с формата на лъча в неговия фокус, но би могла да се дължи и на самофокусиране. С рентгенова компютърна томография е проследена и формата на химично отложен никел върху обработен с лазер диметилсилоксан [43].

Една от съвременните тенденции в изследванията, посветени на електрохимичните източници на ток, е използването на многоелектронни химически реакции. Това означава, че при пренасянето на един йон вътре в батерията във външната верига протичат няколко електрона. Такава е алуминиево-йонната батерия, която използва като носител на заряд

тривалентен алуминиев йон Al^{3+} и е потенциален конкурент на литиево-йонните батерии. Анодът на батерията е алуминий, който при разреждане се окислява до Al^{3+} . Алуминиевият йон встъпва в реакция с йони $AlCl_4^-$, постъпващи в електролита от катода за да образува $Al_2Cl_7^-$. При зареждане на батерията протича обратната реакция: на анода се отделя алуминий, а в катода интеркалират йони $AlCl_4^-$. Интеркалацията на тези йони във високоориентиран пиролитичен графит бе изследвана с малкоъглово разсейване, рентгенова дифракция и рентгенова компютърна томография [45], с цел установяване на причините за загубата на капацитет на алуминиево-йонна батерия по време на първия цикъл на зареждане и разреждане.

По време на зареждането на батерията дифракционният пик (002) се разцепва на два пика, по които може да се определи т.нар. интеркалационна степен, представляваща броя графенови равнини между равнините на интеркалиращи йони. Тъй като разстоянието между тези две равнини е сравнително голямо, в кривата на малкоъглово разсейване се появява дифракционен пик. С напредването на интеркалацията при зареждане този пик се измества към по-големите ъгли, тъй като все повече и по близки междуравнинни пространства се запълват с интеркалиращи йони. Обратно, при разреждане равнините запълнени с йони се освобождават и пикът се измества към по-малките ъгли. Така SAXS дава възможност за директно определяне на степента на интеркалация.

Компютърната томография не установява изменения в морфологията на графитния електрод, но при зареждане на батерията отчита намаляване на порьозността, нарастване на неговата дебелина и увеличаване на способността да поглъща рентгенови лъчи [45]. Намерена бе директна връзка между дебелината на електрода и степента на интеркалация.

Трите използвани метода дадоха съгласуван резултат, включително еднакви степени на интеркалация в рамките на точността. Така бе установено, че след разреждане на батерията графитният катод не се връща в началното си състояние. Загубата на капацитет след първия цикъл се дължи на задържане на йони $AlCl_4^-$ в графита. Деформирането на пика в кривата на малкоъглово разсейване и изменението на порьозността на микрониво предполагат нехомогенно разширяване на електрода и следователно пораждаване на механични напрежения и структурни изменения в електрода, които водят до захващането на йони $AlCl_4^-$. Високата ориентация на базовите равнини на използвания графит и необходимостта за дифузия на $AlCl_4^-$ йон по междузърновите граници перпендикулярно на тези непроницаеми за него равнини оправдават такова обяснение.

Малкоъгловото разсейване се извършва изключително в геометрия на пропускане, т.е. рентгеновия лъч преминава през образеца. Макар и по-рядко практикувано ползването на геометрия създаваща условия за пълно външно отражение е известно под наименованието малкоъглово разсейване под плъзгащ ъгъл (Grazing incidence small-angle x-ray scattering, GISAXS). Методът е изключително сложен като подготовка на образеца, юстиране на установката и анализ на получените данни. GISAXS много рядко се използва за температурни *in situ* експерименти, тъй като термичните разширения и измененията в плътността (плътността променя критичния ъгъл за пълно външно отражение) променят параметрите на геометрията на експеримента и правят кривите на разсейване несравними една с друга. Този проблем бе решен чрез използване на Йонеда пика за определяне на мястото на картината от 2D детектора от което да се снемат хоризонтални отрезки, еквивалентни на крива на разсейване при геометрия на преминаване [27]. По този начинменящите се условия на геометрията на експеримента се елиминират, тъй като Йонеда пикът винаги се явява на ъгъл спрямо равнината на образеца равен на критичния за пълно външно отражение. С тази модификация на анализа на 2D изображенията беше охарактеризирано изменението на получени по зол-гел метод итриево-циркониеви слоеве при нагряване и отгрев до 1000°C. Установено бе, че се извършва разделяне на обогатени и обеднени на итрий области, а разсейващата фаза претърпява освалдово зреене.

В една от статиите е извършено малкоъглово разсейване на лабораторния рентгенов апарат Empirian в ИФХ-БАН за изследване на структурата на уреасиликатен полимер [46]. Установено е изменение на разстоянията между твърди сегменти на молекулата на една от полимерните съставки при изменение на отношението в количествата на изходните съставки за получаване на полимера.

В споменатите до тук публикации или имам по-незначителен дял спрямо съавторите или постигнатият резултат е извън основните ми области на научен интерес. Към последните могат да се отнесат изследванията с малкоъглово неутронно разсейване на скали от Антарктика [36], изследването на млечни зъби с компютърна томография [41] и изследванията на релаксация на механични напрежения в метално стъкло [7].

Немалка част от публикациите ми се обединяват от химично или електрохимично получаване на слоеве или наночастици, към което нямам принос. Участието в тези статии се състои в охарактеризиране с физични методи – главно магнитни измервания [3, 10, 15, 42], анализ на данни [38, 39], термични обработки [39] или приготвяне на полимерни слоеве от диметилсилоксан [44] (както и за описаните вече [37, 43]).