

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на Лидия Тодорова Попова за присъждане на образователната и научна степен “Доктор” на тема **„Развитие на флексоелектрооптична виско-еластична спектроскопия за изследване на нематични течнокристални слоеве и капки”**

Рецензент: Вера Маринова Господинова, проф., дфн.

Институт по Оптически Материали и Технологии ИОМТ-БАН, София

Представената ми за рецензиране дисертация на магистър по физика и докторант на самостоятелна подготовка Лидия Тодорова Попова се състои от 144 страници, 70 фигури, 5 таблици и 98 цитирани източника.

Матералът е разделен на 5 части. Първата част е уводна, като в нея е направена класификация на течните кристали и подробно са разгледани термотропни течни кристали, нематични течни кристали и полимерно-диспергирани течни кристали (PDLC). Специално внимание е отделено на ефекта на Фредерикс и флексоелектричния ефект, като основни ориентационни електрооптични (магнитооптични) ефекти, дължащи се на преориентация на течнокристалните молекули под въздействие на управляемо електрично (магнитно) поле. Подробно е описан методът на флексоелектричната спектроскопия като основен разработен метод в дисертацията. Много точно е описано и дискутирано съвременното състояние на поставения за изследване научен проблем. В следващата част са поставени целите и задачите на дисертационния труд. В останалите 3 части детайлно са описани използваните материали и методи, представени и анализирани са получените резултати от проведените изследвания, направени са съответните изводи и са отбелязани научните приноси. Дисертацията завършва със списък на използваната литература, списък на статиите на докторантката, участия в конференции, както и списък на изобретения, включени в дисертационния труд.

1. Актуалност, цел и задачи на дисертационния труд

Течните кристали представляват уникално междинно състояние между течностите и кристалните твърди вещества. Със структура подобна на желе, те съчетават най-атрактивното свойство на твърдите тела-анизотропията (способността на молекулите да се подредят по определен начин, като свойствата им силно зависят от посоката на подредба), така и

свойства, присъщи на изотропните течности (вискозност, възможност да образуват капки, да текат).

Днес, обръщайки се 130 години назад след откриването на това ново, агрегатно състояние на материята от Фридрих Райнитцер (1888 г.) и почти 80г. от теорията на Фредерикс, описваща поведението на течните кристали в електрично и магнитно поле и ефекта на преориентиране на течнокристалния директор (ефект на Фредерикс), зелегнавши по-късно в основния принцип на действие на течнокристалните дисплеи, можем да признаем, че течните кристали напълно са революционизирали обществото, поради изключително успешните и широко разпространени приложения в ежедневието.

Сравнително ниските електрически напрежения, необходими за ориентиране на молекулите на течния кристал, са ключово предимство пред останалите технологии, определящи големия търговски успех. Същевременно, течните кристали демонстрират и множество привлекателни свойства, откриващи огромен потенциал не само за фундаменталната наука, но и за нови, иновативни приложения отвъд сферата на дисплеите, което прави представеният дисертационен труд актуален и перспективен.

Целта на дисертационния труд е развитие на нов метод за изследване на динамиката на течните кристали и приложението му към течнокристални слоеве и капки.

За изпълнение на целите на дисертационния труд са поставени **следните задачи:**

- Изследване на повърхностната дисипация на енергията и определяне на коефициента на повърхностен вискозитет за някои нематични течни кристали, ориентирани посредством тънки органични слоеве
- Изследване на ефекта на повърхностна десорбция на ориентирания слой като функция на температурата.
- Изследване на флексоелектрооптичните спектри на полимерно-диспергирани нематични течни кристали в зависимост от размера на течнокристалните капки и температурата на пробата.
- Оптични и електрооптични изследвания на слоеве от наноструктуриран нематичен течен кристал.

2. Характеристика на естеството на представения материал.

В този дисертационен труд са представени експериментални резултати от систематично и насочено проведени научни изследвания на

повърхностната дисипация на енергията и определяне на коефициентите на повърхостен вискозитет на нематични течни кристали, ориентирани с тънки органични слоеве. Представени са и резултати от изследвания, свързани с повърхностната десорбция на ориентиращия слой в зависимост от температурата. Научен и приложен интерес представляват представените резултати, получени при изследвания на флексоелектрооптичните спектри на полимерно-диспергирани течни кристали в зависимост от размера на течнокристалните капки и температурата. Предложени са иновативни подходи за създаване и изследване на оптичните и електрооптични свойства на слоеве от наноструктурирани нематични течни кристали.

3. Избрана методика на изследване

За изпълнение на целта и задачите в настоящия труд са проведени изследвания на тънки нематични слоеве, полимерно-диспергирани нематични течни кристали и наноструктурирани нематични течни кристали, получени по различни методи:

- самоасемблиране чрез потапяне (*Dip coating*),
- ротационно нанасяне (*Spin coating*)
- термично натриване,
- SIPS метод – индуцирано от разтворител фазово разделяне,
- PIPS метод -полимеризационно-индуцирано фазово разделяне.

За провеждане на експерименталните изследвания са използвани методите на флексоелектрична спектроскопия, термополяризационна микроскопия, тъмнополева микроскопия и сканираща електронна микроскопия.

Изследвани са хомеотропно ориентирани нематични течнокристални слоеве от MBVA (*4-метоксибензилиден-4'-бутиланилин*) и ВМАОВ (*4-бутил-4'-метоксиазоксибензол*, смес от изомери), ориентирани с 2 повърхностно активни вещества.

Проведени са експерименти за ориентирание на слоеве от НТК и с помощта на други повърхостно активни вещества (ПАВ) в разработена за целта апаратура, която дава възможност да се получат образци с добра повтораемост.

За изпълнение на поставените задачи са изследвани също и клетки от полимерно-диспергирани течни кристали, получени чрез Solvent Induced Phase Separation (SIPS) и Polymerization-Induced Phase Separation (PIPS). В експериментите са използвани комбинации от нематичен течен

кристал ЖК-807 и PMMA или нематичен течен кристал E7 и фотополимер Norland Optical Adhesive (NOA-65).

Използван е и нематичен течен кристал 7CB с добавен 3wt.% AEROSILR 300, който представлява хидрофилни наносфери от SiO₂ с размер 7 nm и специфична площ 300 m²/g.

Развит е метод за изследване на динамиката на течните кристали, представляващ комбинация от два метода:

- метод на флексоелектричната спектроскопия и

- метод на термополяризационната микроскопия. Тези 2 метода са съчетани в компактна установка, в която през изследваният течнокристален образец се пропуска сноп светлина от лазерен източник, като едновременно се подават постоянно (DC) поле (с цел да се отмени течнокристалната система от равновесното ѝ състояние, предизвиквайки флексодеформация на огъване) и променливо синусоидално напрежение (AC) с определена амплитуда и честота (с цел да се генерират осцилации). В резултат на възникналите осцилации в течния кристал, преминалият през образца лазерен сноп се модулира и преобразува в електрически сигнал, съдържащ първа, втора и по-високи хармоници по отношение на честотата на приложеното електрично поле. По този начин се съди за наличието на първа и втора хармонична в електрооптичния сигнал, за диелектричните осцилации на директора на нематичния кристал, както може да бъде получен информация за повърхностния ротационен вискозитет и дебелината на десорбирания слой повърхностно активно вещество в обема на НТК, базирайки се разработен в групата и утвърден сред научната общност теоретичен модел на флексоелектричните осцилации [Лит. #73 от дисертацията].

4. Характеристика на естеството на изследванията

Разработването на материали с добре дефинирани молекулярни и лесно управляеми електро-оптични свойства стават все по-важно за развитието на съвременните технологии. Възможността да се синтезират нови течнокристални материали със свойства и функции, далеч отвъд сегашния им обхват, могат да доведат до наномасщабни електронни и механични устройства, които далеч надминават настоящите технологични възможности.

Разработената в дисертацията флексоелектрооптична виско-еластична спектроскопия за измервания на хомеотропно ориентирани нематични течнокристални слоеве, полимерно-диспергирани течни кристали, наноструктурирани нематични течни кристали, както и проведените честотни и температурни анализи са от изключителна важност и имат своя

съществен принос за развитието на съвременните дисплей устройства, разработването на оптични превключватели, модулатори на светлина, “smart windows”, както и за много други области на практически приложения, откликващи на нуждите на съвременното общество.

В този дисертационен труд са представени експериментални резултати от систематично и насочено проведени изследвания на тънки нематични слоеве, полимерно-диспергирани нематични течни кристали и наноструктурирани нематични течни кристали и са анализирани основни характеристики като: наличието на първа и втора хармонична в електрооптичния сигнал, диелектричните осцилации на директора на нематичния кристал, влиянието на енергията на UV-лъчение върху големината на капките при PDLC, както и наличието на характерен минимум в първата хармонична на електрооптичния отговор на PDLC-образците, който се отмества към по-високите честоти с увеличаване на размера на капките, както и с увеличаване на температурата. При добавяне на 0.5 wt. % яйчен лецитин, регистрираният минимум също има отместване към високите честоти, но се наблюдава в по-ниско честотната област в сравнение с честите PDLC образци.

Много съществено и полезно е и детайлното описание при подготовката на всеки от изследваните образци, което със сигурност ще служи за наръчник при обучението на следващи студенти и докторани в лаборатория “Биомолекулни слоеве” към ИФТТ-БАН, както и в други изследователски институции.

5. Научни приноси

Основните научни приноси в дисертационния труд на докторант Лидия Тодорова Попова могат да бъдат систематизирани по следния начин:

- За първи път по метода на флексоелектрооптичната виско-еластична спектроскопия са изследвани тънки слоеве от хомеотропно ориентирани НТК, като за ориентация са използвани самоасемблирани слоеве от повърхностно активни вещества с различна степен на десорбция.
- Получени са и са анализирани виско-еластичните спектри, от които е определен повърхностният вискозитет на изследваните НТК.
- За първи път са изследвани температурните зависимости на дебелината на десорбирания приповърхностен слой сърфактант.
- Оптимизирана е необходимата UV доза на облъчване за получаване на монодисперсни течнокристални капки.

- За пръв път експериментално е доказано наличието на линеен електрооптичен отговор в слоеве от PDLC, по този начин е установено наличието на флексоелектрична връзка между приложеното електрично поле и ориентацията на директора на нематичните капки.
- За първи път е наблюдавано разсейване на светлината в изотропна фаза при направени микроскопски наблюдения на образци от наноструктурирани течни кристали в режим на поляризирана светлина и в режим на тъмно поле.
- За първи път е наблюдавано разсейване на светлината в изотропна фаза в нано структурирани течни кристали
- За първи път са проведени изследвания на наноструктурирани слоеве от течни кристали с методите на флексоелектрооптичната спектроскопия и е доказано наличието на първа хармонична в електрооптичният отговор на системата.

6. Личен принос на дисертанта

Анализа на дисертационния труд и публикациите на гл.ас. Лидия Тодорова Попова, върху които е написана дисертацията, дават основание да се приеме, че тя има *основна и водеща роля в тези изследвания*.

Подробното описание на получените обекти за изследване, проведените експерименти по различните измервания на основните свойства и зависимости, представената задълбочена дискусия на регистрираните виско-еластични спектри, подкрепени с подробен анализ на научните резултати- всичко това показва, че те са личен принос на докторантката.

Личен принос са също и *направените изводи* и интерпретацията на експерименталните резултати от проведените изследвания с методите на флексоелектрична спектроскопия, термополяризационна микроскопия, тъмнополева флексоелектрична спектроскопия.

7. Публикации по дисертационния труд

Дисертационния труд е написан на основата на **7 публикувани работи в специализирани списания**, от които 3 в специализирани списания по течни кристали с Импакт фактор: Liquid Crystals, J. Material Science, Molecular crystals, една в J. Optoelectronics and Advanced Materials - списание с Импакт Фактор, 3 в Bulgarian J of Physics и участие в 4-та Европейска конференция по течни кристали- Хале 2004г.

Прави отлично впечатление и подаената заявка за патент:

Лидия Годорова Попова, Йордан Георгиев Маринов, Александър Георгиев Петров, Вх. рег. № 112 325 / 23.06.2016 г., “Метод за характеризиране на наноструктурирани нематични течни кристали“.

Забелязани са 8 цитата на работите на докторантката.

Автореферата е направен съгласно изискванията на ЗРАС и правилника за изпълнението му. В автореферата са отразени научните приноси и основните резултати, представени в дисертационния труд.

8. Въпроси и коментари

1. Част 4.3 на дисертацията - На какво се дължи лекия спад в интензитетите на пропускане за образец ЖК-807 + PMMA при облъчване с червена светлина след 140 V (представен на фиг. 44), както и за образец “а” от серията E7 + фотополимер Norland Optical Adhesive (NOA-65) след 30 V (представен на фиг. 47)?

2. На фиг. 60 е представено изследване на интензитета на преминалата светлина за чист 7СВ течен кристал като функция на приложеното електрично поле, с ярко изразено модулационно поведение. Добавянето на 3 wt. % Aerosil 300 към 7СВ води до много драстична промяна, както в поведението на пропускането (фиг. 62), така и в спектрите на втората хармонична (фиг. 67) показва широк, стабилен и слабо честотно-зависим диапазон на модулация, докато в спектъра за чиста проба 7СВ (фиг. 61) се наблюдава силно затихване с честотата). Авторката обяснява тази силно изразена промяна чрез неравномерното разпределение на хидрофилните наночастици и формирането на 2 подсистеми: обемни домени и неподредени нано-домени, като прави оценка на обемните домени с размери около $d_B = 0.567 \mu\text{m}$ при стайна температури и $d_B = 3.4 \mu\text{m}$ при 40.4 °C. Това отношение на размерите на домените е сравнително малко, имайки в предвид силната промяна от непрозрачно в прозрачно състояние и праговете на задвижващо напрежение при различни температури. Правена ли е предварителна обработка на наночастиците, как е избрана концентрацията от 3 wt. % Aerosil, има ли други подобни резултати или наблюдения за подобно поведение, докладвани в литературата?

Прави много добро впечатление равномерната големина и подредба на капките в еднослоен PDLC на фиг. 56, макар да липсва маркер за мащаба.

Имам и следните (незначителни) забележки към представената работа: Имайки в предвид изключително актуалната тематика на разработваните и изследвани

среди прави впечатление, че цитираната литература е сравнително от по-предни години.

Също така, липсват сравнения с експериментални резултати, получени от други автори, например:

- при дискутиране размера на капките на PDLC образците от времето на облъчване, енергията на UV светлина и други фактори, които влияят на размера на капките;
- като е посочено по-горе, при сравнението на температурните зависимости на преходите на Фредерикс за наноструктурирани течни кристали с подобни нематични течни кристали.

Технически: стр. 126, препратка към фиг. 61, не към фиг.62.

Посочените по-горе забележки ни най-малко не променят мнението ми за достойнствата и качеството на дисертацията, както и на личния принос на авторката.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Представеният дисертационен труд на гл. ас. магистър по физика Лидия Тодорова Попова характеризира кандидата като много добре квалифициран специалист в областта на физиката на течните кристали, способна за провеждане на научни изследвания на високо научно ниво в изключително важна и перспективна област на физиката на течните кристали.

В заключение, убедено препоръчвам на Уважаемото жури по физика и Уважаемият Научен Съвет към ИФТТ-БАН да присъди на гл. ас. магистър по физика Лидия Тодорова Попова научната степен „доктор”.

10. 03. 2019 г.
София



Рецензент:

/ проф. дфн. Вера Маринова /