

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за придобиване на научната степен “ Доктор на науките” по професионално направление 4.1 Физически науки, специалност: Физика на кондензираната материя. Автор на дисертационния труд: доц. д-р Йордан Георгиев Маринов, Институт по Физика на Твърдото Тяло, БАН.

Тема на дисертационния труд: “ Флексоелектричество на нематични течнокристални системи” .

Рецензент: проф. дфн. Минко Първанов Петров, Институт по Физика на Твърдото Тяло, БАН.

1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем в научно и научно приложно отношение.

Темата на дисертационния труд на доц. д-р Йордан Маринов е актуална в научно и научно-приложно отношение. Тя се отнася до едно от основните свойства на течните кристали (ТК), флексоелектричеството (ФЕ), както в класическите нематични течни кристали (НТКи), така и в комплексните системи ТКи нанокompозити (ТКНКи). В ТКНКи, ТК матрица е подложена на въздействието на внесени в системата наночастици (НЧи), които модифицират контрола и отзвук на електрооптичното (ЕО) поведение на система. Ефективен контрол на ЕО отзвук е създаден в редица ТКНКи с фотоактивни добавки. ФЕ и вискоеластичните свойства на термотропните ТК са разгледани при различни гранични условия и състояния на повърхнинната енергия.

2. Доц.д-р Йордан Маринов познава състоянието на проблема, обект на дисертационния труд. Това е резултат от активното му участие в изучаване на флексоелектричеството към лабораторията по течни кристали на ИФТТ, както и от добрата му подготовка по Физика на течните кристали. Познаването на съвременното състояние на ФЕ се вижда и от критичния анализ на цитираната литература, състояща се от 316 цитата на класически и съвременни работи.

3. Приложените експериментални и теоретични изследователски методи дават отговор на поставените в дисертационния труд цели и задачи.

4. Достоверността, съвременното ниво и доброто познаване на експерименталната техника, използвана при изработването на дисертационния труд е резултат от опита на доц. Маринов, изграден като специалист по термотропни ТКи в научното направление “Физика на меката материя”, което има признат принос във Физиката на ТКи. Дисертационният труд е в обем от 352 страници съдържащи: Увод, 6 глави, изводи и заключения. Представени са 142 фигури и 8 таблици. Изводите са 9. Всеки от тях детайлно представя основните постижения на дисертацията. Уводът е адекватен обзор на съвременното състояние на Физиката на течните кристали, като обяснимо е акцентирано върху откриването и интерпретацията на уникалното за Физиката на кондензираната материя явление– флексоелектричество. Наред с електричните и механичните степени на свобода на ТК система, проявяващи се при индуциране на флексоэффекта, доц. Маринов набляга на оптичната степен на свобода, основа на фотофлексоелектричеството. Показано е, че ФЕ ефект зависи от геометрията на ТК система, формата, симетрията на молекулата и от граничните условия. Материалите и методите за изследване на ФЕ са описани в отделна глава. Наред с конвенционалните ТКи,

специално внимание е отделено на ТКи с банановидни молекули или такива с голяма асиметрия на молекулната форма.

5. Научните и научно-приложни приноси на дисертационния труд се заключават в *“Доказване с нови средства на съществени нови страни на съществуващи научни проблеми и теории”*.

Обобщеният принос на дисертационния труд на доц. Маринов се изразява в прилагане на съвременни експериментални и теоретични методи, част от които развити от учени от направление Физика на меката материя на ИФТТ, за изучаване на флексоелектричеството. Получени са адекватни измервания на величини и константи участващи във фундаментални изрази описващи оптичното и ЕО състояние на ТК системи в чисто и НК състояние. Съществен принос е индуцирането и контрола на ФЕ в тези системи и свързания с него метод на ФЕ спектроскопия. В дисертационния труд е отделено специално внимание на деликатното явление в ТК техника, дисипация на повърхнинната ориентационна енергия. За изучаване на това явление, доц. Маринов е приложил обобщения теоретичен модел на ФЕ осцилации, отчитащ ефекта на дисипативните повърхнинни процеси в ориентирани ТК със слабо “закотвяне”. Трябва да отбележа, че той е един от първите реално осъществили флексоелектричната спектроскопия. На тази основа в дисертацията са оценени повърхнинни ЕО и вискоеластични константи, повърхнинен ротационен вискозитет и ФЕ коефициенти, трудно оценими по други методи.

Уводната глава е един разширен обзор, в който ФЕ е разгледано хронологично от откриването му до наши дни. Критично са разгледани постиженията и противоречието в създаването на различните етапи ФЕ модели. Критичните анализите на дисертанта по-естествен начин са довели до поставяне на целите и задачите на дисертацията. Детайлно са разгледани най-съществените въпроси, касаещи връзката на ФЕ с формата и симетрията на молекулата. Разгледано е и влиянието на мезогенните и немезогенни (въглеродни нанотръбички) наночастици върху формирането на комплексни молекулни структурни форми и като резултат върху характера на индуцираното ФЕ в НК. В увода е отбелязан един от основните, нерешени от наличните теории проблем, знакът на флексокоефициентите.

В **глава I** е представен широк набор от конвенционални ТКи материали, включващ ТКи с различна молекулна структура, като, МВВА и ВМАОВ с отрицателна диелектрична анизотропия, която позволява при хомогенна ориентация да се провокира флексо или ЕО деформация, както и 5СВ и 7СВ с положителна диелектрична анизотропия, в които тези деформации се индуцират при хомеотропна ориентация. Представени са структурните и диелектрични характеристики на два от използваните банановидни ТКи. Избраните ПАВ са: за хомеотропна ориентация фосфолипида DPLC, хромолан и СТАВ. В отделен параграф на тази глава са представени композитните материали на полимерно диспергирана ТК (ПДТК) система, в която ТК, в случая нематика Е7, са затворени в микроразмерни празнини в рамките на оптично прозрачен полимер (NOA65). ТКНКи са основен материал за ФЕ и ЕО изследвания на дисертационния труд. Използваните НЧи, внесени в НТК матрица Е7, за да се реализира НК с оптимални ЕО характеристики, са немезогенните едностенни въглеродни нанотръбички

(ЕВНТ), златни наночастици, както и хидрофилните силикатни частици Аеросил. Големината, химическата структура и концентрацията на НЧи са подбрани така, че да се получи най-добра съвместимост между матрицата и частицата и съответно най-хомогенна ТК структура. Един нов НК е комбинацията от ТК матрица, CM80 с отрицателна диелектрична анизотропия и азобензенови съединения, които под действието на УВ и синя светлина изпитват изомерен преход от “транс” в “цис” конформация и обратно, процес който модулира преминалата през НК светлина и индуцира бързи и контролирани нископрагови ЕО превключвания. Съгласувано са описани основните използвани експериментални методи и постановки, съответно оптична поляризационна, коноскопична, тъмнополева микроскопия и най-вече уникалната ФЕ спектроскопия. На фигура 21 от същата глава е представена схемата на ФЕ спектрометър.

Във **Втора глава**, параграф 2.1, е разгледан ФЕ ефект в два НТКи с банановидни молекули с положителна и отрицателна диелектрична анизотропия, които при хомогенна и хомеотропна ориентация осигуряват ФЕ деформации и пресмятане на флексокоэффициентите на скосяване и огъване. Показано е, че стойностите на флексокоэффициентите на двата банановидни ТКи, не се различават от тези на конвенционалните ТКи. На тази основа е направено заключение, че ТК системата с банановидни молекули трябва да се разглежда, като среда за индуциране на квадруполно ФЕ. В параграф 2.2 е представен един фундаментален за Физиката на ТК проблем, дисипация на повърхнинната ориентационна енергия, важен компонент от свободната енергия на нематика. В една от най-популярните експериментални геометрии, хомеотропната, ПАВа са подложени на десорбция, разтваряне на ориентиращия слой и до дисипация на повърхнинната енергия и повърхнинния вискозитет. За изследване на този уникален приграничен ефект е използван методът на ФЕС, който е съгласуван с обобщения теоретичен модел на ФЕ осцилации. Обобщеният теоретичен модел и неговата основна формула за интензитета на светлинен лъч преминал през образеца и модулиран от флексоосцилациите, позволява чрез измерване на честотната зависимост на първата хармонична да се пресметнат основните повърхнинни флексоелектрични и вискоеластични коефициенти. Чрез обобщения модел на ФЕ флукутации е пресметната и дебелината на десорбирания слой. Методът на ФЕ спектроскопия е приложен за тънки слоеве от материали с диелектрична анизотропия осигуряваща нисък праг на Фредерикс. За хомеотропната ориентация са използвани ПАВа, фосфолипида DLPC, СТАВ и хромолан, които се характеризират с различна степен на десорбция. Разгледан е характерът на десорбирания слой в зависимост от формата на молекулата на ориентанта. Показано е, че флексокоэффициентът на повърхностния слой във флексо деформиран ТК е по-малък от този в недеформирана ТК система.

ПДТКи, са обект на **трета глава** на дисертационния труд. ТК молекули, във вградените в полимера капки при този НК, в присъствие на електрично поле се ориентират така, че може да се управлява интензитета и поляризацията на преминалата през образеца светлина. Показано е, че ПДТКи поместени в ТК клетки (ТКК), при положителна диелектрична анизотропия, се ориентират паралелно на електричното поле, докато при отрицателна анизотропия, перпендикулярно на полето, респективно перпендикулярно или успоредно на ориентиращата

повърхност. В отсъствие на електрично поле, обаче, оптичните оси на ТК капките следват оптичната ос на формираната при фазовото разделяне полимерна мрежа и като цяло системата е силно разсейваща. Локалната ориентация на молекулите при интерфейса между ТК капката и полимерната празнина, в зависимост от това дали е планарна или хомеотропна, провокира биполярни или радиални микротекстури. В най-общия случай, ПДТК системи се проявяват в две основни състояния, разсейване в отсъствие на поле и прозрачност в подредено от полето състояние. Така, в зависимост от диелектричните свойства на ТК и граничните условия на интерфейса ТК /полимер, ориентацията и дезориентацията на системата може да се управлява с много малки електрични полета. Полимерът е избран така, че силата на закотвяне на ТК при интерфейса ѝ с полимера да не доминира над електрично поле, за да се оперира между непрозрачност и прозрачност. Полимерът е избран да е прозрачен и да притежава обикновен показател на пречупване, съизмерим с този на ТК. Показано е, че при прибавяне към ПДТК на дихроична боя, нараства ефективността на адсорбция на светлината, и контрастта прозрачност-непрозрачност. В главата са анализирани честотните зависимости на първата и втората хармонична за ПДТК NOA65/E7 с планарна ориентация. Намерен е характерен минимум в честотните зависимости на първата хармонична, като при планарна ориентация е детектиран и втори такъв. Освен хомогенност и малка дисперсия на разпределение на ТК капки по размер, ПДТК чрез повърхностно-индуцирано закотвяне притежават добре ориентирани структури. В дисертацията е предложен ПДТК, израствал в слой от ТК капки, подредени в една равнина. Показано е, че такова преконфигуриране в едноредови ПДТК филми може селективно да генерира оптични трептения, да модулира оптични сигнали или да пропуска преимуществено честотно модулирана светлина в даден честотен диапазон.

ЕО характеристики на ТКНКи са разгледани в *четвърта глава*. Съществено предимство на тези материали е възможността при смесването ТКи да предадат на НЧте подреденост, докато НЧте, подходящо функционализирани, да предадат на ТК нови ЕО характеристики. Съществено изискване за ТКНКи, като материал за прибори с такива характеристики, е да се получи относително добра монодиспертност на НЧ в ТК матрица. Монодисперсността, респективно подобряването на ЕО свойства на ТКНКи нараства с нарастването на големината на отношението площ на интерфейса ТК-наночастица, към големината на обема на частицата. Това изискване е важно, тъй като големината на повърхността на НЧ, в която се прилага необходимото за ЕО поведението функционализиране, се запазва относително голяма, дори при много малък обем, който е необходим за добра монодисперсност.

Качествата на НКта обемна ориентация зависят от естествения процес на самоорганизиране на ТК матрица и на внесените НЧи и се определя от анизотропната организация на тези две компоненти. В главата е разгледано ФЕ на силно асиметрични съединения, и е получена стойността на разликата на флексокоэффициентите на скосяване и огъване. Показано е, че тази разлика значително нараства при относително малка промяна на асиметричността на добавената молекула. В параграфите 4.2 и 4.3 са представени ЕО свойства на нанокотозити получени от ТК матрица E7 и EBНТи, както и такива от ТК 5CB и

златни наночастици. Показано е значително усилване на ФЕ отзвук в тези нанокompозити спрямо този в чистите ТК системи. Проведено е изследване на НК съдържащ ТК 7СВ и хидрофилни силикатни наночастици от аеросил. Показано е, че прагът на Фредерикс на НК 7СВ/аеросил при 1 kHz е почти на два порядъка по-висок от този на чистия 7СВ. Получени са времената на отзвук на НК при различни амплитуди на напрежението и различни температури.

ФЕ се проявява в различни ЕО състояния някои, от които са периодично подредени доменни области. В *пета глава* са разгледани надлъжни ФЕ домени в нематични слоеве. Този тип домени бяха открити през седемдесетте години, но техният ФЕ характер беше демонстриран много по-късно. В дисертационния труд е показано получаването на надлъжни ФЕ домени, но при едновременно прилагане на постоянно и променливо електрични полета. По този начин постоянното електрично поле индуцира флексо деформации, а променливото контролира ЕО поведение на дифракционната решетка. Показано е, че в тази конфигурация решетката е с по-малко текстурни дефекти и по-високо качество. Получено е добро съвпадение на кривите на праговете напрежения и вълновите вектори на доменната картина от променливото напрежение. Тази подредена и електрически управляема доменна структура е позволила на доц. Маринов да определи основни материални константи, като еластичната константа на скосяване и усукване и разликата на ФЕ коефициенти на тези деформации. Този анализ от параграфи 5.1 и 5.2 е приложен и за ТКи с банановидни молекули. Д-р Маринов използва нематика с банановидни молекули, който е синтезиран от индииската ТК група в рамките на международно сътрудничество.

Шеста глава се отнася до един актуален проблем в нанofизиката и в наноматериалите, създаване и оптимизиране на ТКНКи с ЕО управляеми характеристики. За целта, дисертантът се насочва към ТКНКи, в които към ТК матрица, служеща като “домакин” се прибавя фотоактивен материал, от азобензенен тип, “гост”, в който под въздействието на УВ (375 nm) или синя (455 nm) светлина се провокира фото индуцирана изомеризация от “транс” към “цис” и обратно-условие за контролируеми ЕО промени на преминалата през НК светлина. На молекулно структурно ниво, фотоиндуцираният преход “транс” - “цис” и обратно е преход от ТК нанокompозит с пръчковидни молекули, към такъв с огънати в банановидна форма молекули. На макроскопично ниво този ефект е проява на още една, наред с механичната и електрична степени на свобода на ФЕ, оптичната, която го характеризира като фотофлексоелектричество. В параграф 6.1, като матрица е избран класическият нематик МВВА, а като фотоактивна добавка азо-багрило D₁. В такъв НК, е получено 10% нарастване на ФЕ отзвук. Параграф 6.2 е посветен на прилагане на класическия оптичен метод, коноскопия, за анализ на фотофлексоэффекта чрез измерване на големината на разделянето на коноскопичните изогии, отразяваща големината на индуцирания ФЕ. Важен резултат е и изборът на фотоактивната добавка ЕРН, с азобензенен тип молекули, проявяваща ТК състояние, което позволява съгласуване на подреждането на молекулите от ТК матрица с това на фотоактивната добавка, така че прагът на електричното напрежение индуциращо и контролиращо ЕО отзвука да е достатъчно нисък.

6. Доц. Маринов е първи автор в 12 от 25-те публикации включени в дисертацията. От внимателния прочит на дисертационния труд може да се направи заключението, че той е **лично дело на дисертанта**. Този извод следва от това, че във всяка от публикациите със съавтори, се открива основната идея заложена в целта на дисертацията-разширяване и задълбочаване на научните знания в областта на флексоелектричеството.

7. **Публикациите по дисертационния труд** са: Mol.Cryst.Liq.Cryst.-8, J.Appl.Phys.-1, J.Phys.Chem.-1, Eur.Phys.J-E-1, Europhys. Lett.-1, J. Mater. Sci.: Mater.Electron.-1, J. Opt. Adv. Mat.-4, Оптический Журнал-1, Bulg.J.Phys.-4, J.Phys:Conf.Ser.-1. Повече от публикациите са в списания с ИФ и Q стойност и съответстват на темата на дисертацията. Цитатите по дисертацията са 123. Те са предимно в специализирани международни списания. Кандидатът отговаря и дори надвишава минималните национални изисквания, тези в ЗРАС-БАН и приложените в таблицата.

10. **Авторефератът е изготвен** съгласно изискванията и правилно отразява основните положения и научните приноси на дисертационния труд.

11. **Критични бележки** по същество нямам. Дисертантът представя изследвания на уникалното явление флексоелектричество, към което той има признат от научната общност принос. Два въпроса, обаче, считам, че ще осветлят важни проблеми анализирани в дисертационния труд.

- Известно е, че екстраполагационната дължина е мярка за силата на “закотвянето” на течния кристал. Отчита ли се нейният принос, експлицитно или по друг начин, в проведените флексоелектрични изследвания и по специално при флексоелектричните деформации?

- Какви условия и как са създадени, в смисъл на електропроводимост и гранични условия, за да се индуцират флексо и се подтиснат електрохидродинамичните домени?

12. **Заключение:** Представеният за рецензиране дисертационен труд на Йордан Маринов дава оригинални решения за осмисляне на флексоелектричните характеристики на нематични течни кристали и техни нанокompозити. Той е изпълнен на необходимото научно ниво и е съобразен с най-съвременните достижения на Физиката на течните кристали и наноматериалите. Това ми дава основание убедено да препоръчам на почитаемото жури **да присъди** на Йордан Георгиев Маринов **научната степен “доктор на науките”**.

02.10.2020 г.

Рецензент: / /
Проф. дфн. М. Петров

REVIEW

Of the thesis for acquisition of the scientific degree “Doctor of sciences” on professional direction 4.1. Physical sciences , specialty : The physics of condensed matter. Author associated prof. dr. Yordan Georgiev Marinov, Institute of Solid State Physics , BAS.

Title of the thesis: “Flexoelectricity of nematic liquid crystals systems ”.

Reviewer :Prof.DSc. Minko Parvanov Petrov, Institute of Solid State Physics , BAS.

1. *Actuality of the developed in the thesis problem in scientific and scientific-applied sense.*

The subject of the thesis of dr.Marinov is actual both in scientific and scientific-applied sense. It assign to a fundamental property of the liquid crystals (LCs), flexoelectricity (FE), both in the classical nematic liquid crystal (NLC) and the complex systems LC nanocomposites (LCNCs). In (LCNCs), the LC matrix is subjected to the action of the introduced into the system nanoparticles (NPs)q which modified the control and the response of the electrooptical (EO) behaviour of the system. An effective control of EO response was provoked in series NC with photonic additives. FE and visco- elastic properties of the thermotropic LC are considered at different boundary conditions an surface energy states.

2. Dr. Marinov knows the state of the problems, subject of the thesis. It is a result of. His long active participation in study of FE in the LC laboratory of ISSP, as well as by his available training on the Physics of LCs. The recognition of the contemporary state of FE is seen and by the critical analysis of the used literature, consisting of 316 citations.

3. The applied experimental and theoretical methods *gives a response of the goals of the thesis.*

4. *Reliability, the contemporary level and the recognition of the used experimental techniques* is a result of the effective attempt of dr. Marinov, built like a specialist on thermotropic LCs in the scientific direction “The physics of the soft matter” , which is with a acknowledged contribution in the LC Physics. The thesis is in a volume of 352 pages containing : Introduction, 6 chapters, conclusions. 142 figures and 8 tables are presented. The conclusions are 9. Each of them in details presents the fundamental achievements of the thesis. The Introduction is an adequate review on the contemporary state of Physics of LC, with accent on the unique in the Condensed matter physics phenomenon FE. Besides with the electrical and mechanical degrees of freedom of the LC system, dr. Marinov stresses on the optical degree of freedom , the base of the FE. It is indicated that FE depends on the LC geometry , the form, the symmetry of the molecule and by the boundary conditions. The materials and the methods for FE study are described in a detached chapter. Besides the conventional LC, a special attention is divided on LCs with banana shaped molecules.

5. The scientific and the scientific –practical contributions of the thesis conclude in the ” *Proving with new resources of the existing new sights of the existing scientific problems and theories*”.

The general contribution of the thesis consists in application of contemporary experimental and theoretical methods for investigation of FE. There are obtained adequate measurements of the quantities and constants participating in fundamental expressions describing optical and EO state of LC systems in pure and NC states. A

essential contribution is the inducing and control of FE and connected FE spectroscopy. In the thesis is divided a special attention in the delicate phenomenon in LC techniques, the surface orientation energy dissipation. For the studying of this phenomenon, dr. Marinov apply The general theoretical model of FE oscillations, accounting the effect of the dissipative surface processes in oriented LC with weak "anchoring". A note, He is one of the originators of the theory, as well as He is from the first actually fulfilled FE spectroscopy. On this base in the thesis are evaluated surface EO and visco-elastic constants, surface rotational viscosity and FE coefficients, with difficulty to be evaluated by other methods.

The Introduction chapter is one wide review, where FE is considered from the discovery up to nowadays. Critically are considered the achievements and discrepancy in the models of FE created in consequent stages. The critical analysis of dr. Marinov in a natural way leads to setting of the goals and tasks of the thesis. In details are considered the most essential problems, concerning the relation of form and symmetry of the molecule with the FE. The influence of the mesogenes and nonmesogenes (Carbon nanotubes) NPs on the formation of the complex molecular structural forms and as a result on the character of the FE induction in NCs. In the introduction is noted one of the fundamental, non decided by available theory problem, the sign of the FE coefficients.

In chapter 1 is presented wide composition of conventional LC materials, including LC with difficult molecular structure. Like MBBA and BMAOB with negative dielectric anisotropy, allowing at homogeneous orientation flexo or EO deformations to be induced, as well as and 5CB and 7CB with positive dielectric anisotropy in which these deformations are induced at homeotropic orientations. The structural and dielectric characteristics of two of the used banana-shaped LCs. The chosen surface active substances (SAS) for homeotropic orientation are DPLC, hromolan and CTAB. In a detached section of this chapter are presented the composite materials of the of the polymer dispersed LC (PDLC) system, where nematic LC E7 is closed into the microscale gaps in the frame of the transparent polymer NOA65. LCNCs are fundamental material for FE and EO studies of the thesis. The used NPs, introduced in NLC matrix E7, in order NC with optimal EO are the nonmesogenic SWCNTs, gold NPs, as well as hydrophilic silica particles. aerocil. The magnitude, chemical structure and concentration of the NPs are chosen in way a well compatibility between the matrix and of the the NP to be obtained, homogeneous structure respectively. Described are the fundamental used experimental methods and equipments, optical polarization, conoscopical, dark-field and FE spectroscopy. In fig. 21 the scheme of the FE spectrometer is indicated.

In **second chapter**, section 2.1 the FE effect in two banana-shaped LCs with positive and negative dielectric anisotropy are considered., which at homogeneous and homeotropic orientation ensure FE deformations and evaluation of flexocoefficient of splay and bend. It is shown that the coefficient of both banana-shaped LCs do not differ from those of the conventional LCs. A conclusion is made that in order to avoid the discrepancy the banana-shaped molecular system must consider as medium for quadrupole FE. In section 2.2 is presented a fundamental for the Physics of LC problem, dissipation of the surface orientation energy, an important component of the nematic free energy. In one of the most popular geometry the homeotropic SAS are

subjected on desorption, dissolving of the oriented layer and to dissipation of the surface energy and surface viscosity. For investigation of this unique effect the method of the FE spectroscopy is used in relation with the general theoretical of FE oscillations. The generalized theoretical model and its formula for the intensity of the transmitted and modulated by the FE oscillations light allows by measuring of the frequency dependence of the first harmonic the fundamental FE and viscoelastic coefficients to be evaluated. The thickness of the desorbed layer is also evaluated by the general model of the FE oscillations. By the FE spectroscopy method are investigated in priority thin layers with materials choose with dielectric anisotropy ensuring low Frederic's thresholds. For the homeotropic orientation are used SASs as phospholipids DLPC, STAB and hromolan , characterizing with different degrees of desorption. The character of the desorption layer is considered in dependence of the orientant's molecular form. It is indicated that flexocoefficient of the surface layer of the flexodeformed layer is lesser than that one of the non deformed LC system.

PDLC are subject of the *third chapter* of the thesis. LC molecules in incorporated into polymer droplets at PDLC , in the presence of electric field orients in a way that the intensity and polarization of the transmitted light through th NC to be driven. It is indicated that PDLC in LCC at positive dielectric anisotropy, the system orients parallel to the electric field , while at negative anisotropy is perpendicular or parallel to the surface planes. Out of the electric field , however, the optical axes of the LC droplets follow the optical axis of formed at the phase separation of the polymer set and as whole the system is strongly scattering. The local molecular at the interface between the LC drop and polymer gap , in dependence of whether is planar or homeotropic bipolar and radial microtexture form. The EO characteristics of these microtextures depends on the shape and form of the gaps and the LC elastic properties. In general, in PDLC systems displays in two fundamental states, the scattering in the absence of the electric field and transparency in the present of the field. In such way , depending on LC dielectric properties of LC and the boundary conditions on the interface LC/polymer, the orientation and disorientation of the system can be driven with very low electrical field. The polymer is chosen in way , that the anchoring of the LC at its interface with the polymer must be e not dominating over the electric field in order the operating between non transparency and transparency, and it must be transparent with the index of the refraction equal to that of the LC. It is indicated , that at inserting into PDLC of a dihoic dye , due to the light absorption increase, the contrast transparency –non transparency effectively increases. In the chapter the frequency dependence of the first and the second harmonics for PDLC NOA65/E7 with planar orientation are analyzed. A characteristic minimum in the frequency dependence of the first harmonic is found as for the planar orientation a second one is recorded. Besides the homogeneity and a small dispersion in the distribution of the droplets on sizes, PDLC by surface induced anchoring exposes well oriented structures. In the thesis a PDLC grown as a layer of ordered on the same plane droplets is indicated. It is shown, that in such a planar droplet ordering one can selectively generates optical oscillations, to modulate the optical signal or to misses predominantly frequency modulated light in a given The EO characteristics of the PDLC are considered in *forth chapter*. Essential priority of these materials is the possibility at the mixing LC to translate ordering to the NPs,

while NPs, suitably functionalized to transfer in LC new EO characteristics. A essential requirement for PDLC, as a material for such devices, is to obtain relatively good mono-dispersion of NPs in LC matrix. The mono dispersion, respectively the improving of the EO properties of LCNC increase with increase of the magnitude of the ratio of the surface of the interface LC-NP, towards to the magnitude of the particle's volume, since the magnitude of its surface where the functionalization is applied keep relatively big for given volume.

The quality of the NC bulk orientation depend on the natural process of the of self organization of the LC matrix and introduced NPs and is determined by the anisotropic organization of the two components. In the chapter is considered FE of the strongly asymmetric compounds and the value of the magnitude of the difference of the flexocoefficients of splay and bend is obtained. It is indicated, that this difference considerably increases at relatively small change in asymmetry of the doped molecule. In the section 4.2 and 4.3 the EO properties of the NCs obtained by LC matrix E7 and SWCNTs, as such from 5CB and gold NPs. It is indicated a considerable enhance of the FE response in these NCs with respect to the pure LC systems. Investigation was developed of NC containing LC 7CB and hydro-fill silica NPs from aerosol. It is indicated, that the Frederics threshold of the NC 7CB /aerosol at 1kHz is almost to order higher than that of the pure one. The times of responses of NC at different voltage amplitudes and different temperatures are obtained.

FE displays in different EO states some of which are periodically arranged domain areas. In *chapter fifth* the longitudinal FE domains are considered in nematic layers in the presence of both dc and ac electric fields. These domains were discovered during seventies but its flexoelectric character was discover later. In the thesis is indicated appearing of longitudinal flexoelectric domains, but at simultaneously application of both dc and ac electric fields. In such a way the dc field induces flexo deformations, and ac field control the EO behaviour of the diffraction grating, now with less texture defects and higher quality. A good coincidence of the curves of the threshold voltages and the wave vectors of the periodical domain picture. Such a well arranged and electrically driven domain structure allow dr. Marinov to evaluate fundamental material constants like elastic constants of the splay and twist and the difference of the FE coefficient of these deformations. Such an analysis is used and for banana shaped LC, where FE longitudinal domains also appear. WE note that dr. Marinov uses nematic with bananashaped molecules, synthesized from the Indian LC group in the frame of thescientific collaboration. By the new methods developed in the fifth chapter are evaluated the threshold values of FE domains in in banana shaped nematics.

The *sixth chapter* concerns to an actual problem in nanophysics, and nanomaterials, producing and optimization of LCNCs with EO driving characteristics. For the goal, dr. Marinov chose LCNC, where into LC matrix, serving like "host" one introduces photoactive material, from azobenzene type, assigned as "guest", in which under the influence of UV (375nm) or blue light (455nm) a photoinduced isomerization from "trans" to "cis" and reversibly appear. This photoisomerization, provokes controllably EO changes, of the transmitted through NC light at applying of a lowfrequency electrical field. On the molecular level this means, that the photoinduced transition "trans" to "cis" and vice versa is a

transition from LCNC with rodlike molecules towards to such one with banana shaped molecules. On a macroscopical level this effect is a manifestation of the one more, in line with the mechanical and the electrical degree of freedom of the FE, the optical one, which characterizes the effect as photoflexoelectricity. In the section 6.1 as matrix was chosen MBBA LC, and as photoactive additive azo dye D1, which absorbed the light due to azo connection-photosensitive chromophore. At lightning with UV the azo dye photoisomerizes between "trans" and "cis" conformations. It is obtained approximately 10% enhance of the FE response. The dynamical manifestation of the FE in NC was investigated with by FE spectroscopy. Section 6.2 is devoted to application of the classical optical method, conoscopy for the analysis of the photoflexoeffect by measurement of the magnitude of the separation of the conoscopical isogires, displaying the magnitude of the induced FE. Suitably are chosen the concentration of the components of the nanocomposites, as well as and themolecular structure of the photoactive additive, in a way the voltage threshold, inducing and controlling EO response to be enough low. Obtained are reversible and controllable EO states of the system at considerable contrast. An important result is the choice of the photoactive additive EPH, with azobenzene tip molecules, indicating LC state, which allows co-ordination of the arrangement of the molecules from the LC matrix with that of the photoactive additive in a way the voltage threshold inducing and driven EO response to be enough low.

6. Dr. Marinov is first author in 12 from 25 publications included in the thesis. From the attentive reading the *thesis* one can conclude that it *is personally work of dr. Marinov*. The conclusion follows and from this, that in each of the publications with coauthors, one discover the fundamental idea of the goal-the expansion of the scientific knowledge's in FE field.

7. The publications on the thesis are: Mol.Cryst.Liq.Cryst.-8, J.Appl.Phys.-1, J.Phys.Chem.-1, Eur.Phys.J,E-1, Europhys. Lett.1, J. Mater. Sci.: Mater.Electron.-1, J.Opt. Adv. . Mat.-4, Оптический Журнал-1, Bulg.J. Phys.-4, J.Phys:Conf. Ser.-1. More of them are in journals with impact factor and Q value and correspond to the them of the thesis. They are quoted 123 times. The citations are mainly in the specializing international journals. Dr Marinov answer and even exceed the national requirements, these of ZRAC and the applied in the Table.

10. The abstract of the thesis is prepared according to the requirements of and correctly reflect the fundamentals states and scientific contributions of the thesis.

11. They are not critical notes in essence. Dr. Marinov presents investigations of the unique phenomenon flexoelectricity, towards to which He has acknowledged contribution from the scientific community. Two questions, however, consider could go deeper in some problem analyzed in the thesis.

- It is known, that the extrapolation length is a measure for the "anchoring" strength of the LCs. Is it accounted its contribution, explicitly or in a other way, in developed flexoelectric investigations and specially at flexoelectric deformations?

- What kind of conditions are created, in sense of electro-conductivity and boundary conditions, in order flexoelectric domains to be induced and the electrohydrodynamical domain to be suppressed?

12. Conclusion: The proposed for review thesis of dr. Marinov, gives original decisions for rationalization of the flexoelectric characteristics of the nematic LCs and their nanocomposites. It is realized on the necessary scientific level and is considered with the most contemporary achievements of the Physics of the liquid crystals. All these give me reason with conviction to recommend of the honored jury to confer the scientific degree “Doctor of Sciences” of Yordan Georgiev Marinov.

02.10.2020

Reviewer: /...../
Prof.DSc M. Petrov