

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за присъждане на научна степен „Доктор на науките“:

Професионално направление 4.1. Физически науки,
Научна специалност „Физика на кондензираната материя“

Автор: доц. д-р Йордан Маринов – ИФТТ, БАН

Тема: „Флексоелектричество на нематични течнокристални системи“

рецензент: Вера Маринова , професор, дфн., ИОМТ- БАН

Представеният ми за рецензиране комплект документи за защита на дисертационен труд за научната степен „доктор на науките“ (на хартиен и електронен носител) съдържа: автобиография на автора; дисертационен труд (Списък на публикациите по дисертацията), автореферат на дисертационния труд; справка за критериите за научна степен „доктор на науките“; протокол от разширения колоквиум на Лаборатория „Течни кристали и биомолекулни слоеве“ към ИФТТ-БАН от 07.07.2020 г. за предварително обсъждане на дисертационния труд; копие от документ за придобита образователна и научна степен „доктор“; списък на научни публикации, извън включените в дисертационния труд (осигуряващи общо 349 точки по показател Г от минимални 100); списък на цитиранията на публикациите по дисертацията (осигуряващи общо 172 точки по показател Д от минимални 140); резюмета на рецензираните статии по дисертацията.

Материалите са изготвени в съответствие със Закона за Развитие на Академичния Състав на РБ (ЗРАСРБ) и вътрешния Правилник на ИФТТ-БАН за придобиване на научната степен „Доктор на науките“ и на основание горенаписаното ги приемам за рецензиране.

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

Дисертационният труд е посветен на изследване на флексоелектричните свойства на течни кристали в нематична фаза. Течните кристали са уникално междинно състояние между течностите и кристалните твърди вещества, като съчетават най-атрактивното свойство на твърдите тела- анизотропията (способността на молекулите да се подреждат 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). Когато са в т.нар. нематична фаза, дългите оси на течнокристалните молекули са ориентирани в една посока, а самите молекули имат само близко подреждане. При прилагане на нехомогенна еластична деформация, възниква спонтанна поляризация на макрониво, която се нарича флексоелектричество. Именно този изключително интересен ефект, откриващ редица възможности за практически приложения, е в основата на представената дисертация.

В своята дисертация доц. Маринов си поставя конкретна цел – да проведе **детайлни изследвания** върху различни характеристики на флексоэффекта, включващи флексоелектро-оптични ефекти, ефекти свързани с образуването на флексоелектрични домени, изчисляване на флексоелектричните коефициенти в наноструктурирани течнокристални материали при добавяне на наночастици (въглеродни нанотръбички, силикатни и златни наносфери) притежаващи флексоелектрични свойства и други за създаването на **нови течнокристални композитни материали**.

За целта автора си поставя амбициозен план, състоящ се в разрешаване на следните задачи:

- да изследва динамиката на флексоелектрични осцилации, генерирани от променливи електрични полета и определи ефективния флексоелектричен коефициент на огъване и повърхностния вискозитет;
- да изследва смеси от типа “гост-домакин” от новосинтезирани мезогенни молекули с изявена флексоелектрична анизотропия на молекулната форма;
- да изследва електро-оптичните свойства и флексоелектричното поведение на нематичи при пространствени ограничения в композитни материали;
- да изследва обратния флексоелектричен ефект в течни кристали при различни условия на приложени електрични полета;
- количествено да анализира флексоелектричния отклик на материалите посредством измерването на ефективните флексоелектрични коефициенти и изследва температурните им зависимости;
- да изследва ефекта на фотофлексоелектричество в смеси “гост-домакин” от новосинтезирани фотоактивни молекули с и без осветяване с УВ светлина;
- въз основа на проведените изследвания да изследва възможностите на нематични композитни филми за приложения в електро-оптични устройства

Целта на проведените научни изследвания е да се получат нови, фундаментални знания и задълбочено разбиране за молекулното подреждане в течните кристали, водещо до флексоелектро-оптични свойства. Тук следва да се отбележи, че специално внимание в дисертацията е отделено на един нов повърхнинен ефект, т. нар. „фотофлексоелектричество”, наблюдаван в тънки нематични слоеве от типа “гост-домакин” с добавка на фотоизомеризиращо азо-съединение, което се самоорганизира под формата на адсорбционни нанослоеви върху граничните повърхности на слоя.

Освен, че са фундаментално значими, изследванията в дисертацията имат и приложен характер, т.е. демонстрирана е ролята на флексоелектричния ефект за създаването на нови функционални течнокристални структури и композитни материали за приложение в електро-оптични устройства, като пренастройваеми

модулатори на лазерна светлина, светлинни превключватели, за био-медицински наблюдения и други.

Може да се каже, че представените изследвания в дисертационния труд са актуални и с иновативен характер.

2. Познава ли дисертантът състоянието на проблема и оценява ли творчески литературния материал.

Съдейки по компетентно написаната уводна част (стегната и ясна, с цитирани 73 литературни източника), както и детайлното теоретично описание на ефектите, разглеждани във всяка от общо 6-те глави на дисертацията, личи, че авторът е отлично запознат с научната литература в своята област, както и с разработките на водещите световни групи в областта.

Във всяка глава от дисертацията има много добре представена и аргументирана теоретична част и дискусия на резултатите, сравнени в изследвания на други групи. В дисертацията са цитирани 316 литературни източника.

Също така, авторът има проведени специализации в научни институции като Университета в Калабрия, Италия; Център за мека материя и нанонауки, Бангалор, Индия и Университета на Упсалар, Швеция. Ръководител е на 2 постдокторанта, като и успешно защитили 1 докторант и 1 дипломант.

Въз основа на гореизложеното, няма съмнение, че кандидатът отлично познава състоянието на проблема.

3. Избраната методика на изследване може ли да даде отговор на поставените цел и задачи на дисертационния труд.

Изследователската програма на доц. Маринов е реализирана с помощта на разнообразни и високо чувствителни методи и модерна експериментална техника. Като основни бих отбелязала фото-флексоелектричните измервания чрез дигитализирана версия на стандартния метод на коноскопия, флексоелектричната спектроскопия (основаваща се на генериране и усиляване на флексоелектрооптичните трептения на светлината, преминаваща през хомеотропен нематичен слой), измерване на флексоелектричното огъване и други.

Също така владеенето на класическата оптична микроскопия: поляризационна, тъмнополеви и коноскопия - добре позната и широко използвана при изучаване на течнокристални материали, която е в изключителна полза за доказване на наблюдаваните ефекти, обект на изследване в дисертацията.

4. Кратка аналитична характеристика на естеството и на достоверността на материала, върху който се градят приносите на дисертационния труд

Дисертацията се състои от увод, 6 глави, изводи и заключения, списък на приносите и списък на публикациите по дисертацията. Написана е на 252 страници и съдържа 142 фигури, 9 таблици и 261 цитирани източника.

Тук следва да се отбележи, че всяка глава съдържа оригинални резултати и се състои от подраздели (фокусирани върху конкретно изследване), с много добре представена и аргументирана теоретична част, дискусия и заключение. Това прави дисертацията много добре подредена и лесна за четене.

Глава 1 е посветена на видовете течни кристали и измервателните методики, използвани в дисертацията. Подробно са описани мезогенните и немезогенни съединения, хомеотропните нематични слоеве, както и експерименталните техники на измерване и техниките по подготовка на различните типове течнокристални клетки. Конкретно е посочено кой тип клетки в коя част от дисертацията е представена. Описани са т.нар. “пръчковидни” и “банановидни” течни кристали с различна диелектрична анизотропия, както и образци с добавки от молекули с изразена асиметрия на формата, азо-съединения за индуциране на конформации на молекулната форма, както и мезогенни и немезогенни наночастици (въглеродни нанотръбички, златни наночастици). Детайлно е описана подготовката на полимерно диспергирани течни кристали (PDLC). Специално внимание е отделено на т.нар. фотоактивни материали от типа “гост-домакин”.

По отношение на изследователските техники са описани различни микроскопски методи като поляризационен, тъмнополеви и коноскопия. Специално внимание е отделено на флексоелектричната спектроскопия като основен метод за изследване на флексоелектрични осцилации, генерирани от променливи електрични полета, определяне на флексоелектричните коефициенти, флексоелектричното огъване и др.

Глава 2 е посветена на изучаване на повърхностното разсейване в хомеотропни нематични слоеве, слабозакотвени към интерфейси, проявяващи различна степен на десорбция. Използван е метода на флексоелектричната спектроскопия, като е изследвана повърхностната дисипация на енергията и повърхностния вискозитет. Представени са данни за дебелината и изчислените флексокоефициенти на приповърхностните слоеве. Изследван е обратния флексоелектричен ефект в нематични течни кристали от типа “bent-core” (бананоподобни). Приложен е т.нар. модел на Хелфрих за изследване на флексоелектрични деформации на огъване в банановидни нематичи с противоположна диелектрична анизотропия. Направени са изводи, отчитащи анизотропията на еластичните и флексоелектричните параметри.

В глава 3 по метода на фотополимеризация са получени полимерно диспергирани течни кристали (PDLC) и са представени изследвания на линейния (флексоелектричен) електро-оптичен ефект. Проведени са статични и динамични изследвания на електрооптичния отклик на PDLC филми, модифицирани от наноструктурирани тефлонови нанослоеви и е изследвано влиянието на повърхностно ориентиращия ефект на втритите тефлонови нанослоеви. Получените резултати са обещаващи за приложения в конструирането на нови опто-оптични и електро-оптични превключватели.

Глава 4 е посветена на изследването на флексоелектрични свойства на нематични смеси от типа „гост-домакин“. Изследвано е влиянието на мезогенни и немезогенни добавки върху флексоелектричните и електрооптичните ефекти. Изследвани са флексоелектричните свойства на асиметрични молекули тип "лястовича опашка" чрез разтваряне на златни наносфери, въглеродни нанотръбички, силикатни наносфери, като са получени ефекти на усилване на флексоелектричеството в нематичните смеси. На основата на флексо-диелектро-оптична спектроскопия е представена нова макроскопична методика за характеризиране на наноструктурирани нематичи.

Глава 5 е посветена на изследването на работните (прагови) характеристики на надлъжните флексоелектрични домени в силно закотвени нематични филми при едновременно прилагане на постоянно и променливо електрични полета. Предложен е метод за определяне на флексоелектрични и еластични константи на нематичния слой, даващ възможност да бъдат допълнително оптимизирани физичните параметри на домените при използването им в режим на пренастройваема дифракционна решетка.

Последната **глава 6** е посветена на изследването на флексоелектричен ефект в нематични смеси от типа "гост-домакин". Демонстрирано е, че оптичната прозрачност и диелектричните свойства на мезогенните смеси "гост-домакин" могат да бъдат контролирани както от УВ осветление, така и от температура. Изследвани са нови фотоактивни нематичи, получени от подбрани фотоизомеризиращи азо-съединения, с и без надлъжни диполни моменти. Въз основа на фотофлексоелектричността в нематични смеси от типа "гост-домакин", са предложени възможности за конструирането на нови видове оптико-оптични и електрооптични превключватели и дисплеи.

Следват изводи и заключения, както и приложен списък на приносите и списък на публикациите по дисертацията.

5. В какво се заключават научните или научно-приложните приноси на дисертационния труд:

Значимостта на приносите в представения дисертационен труд могат да се разделят на 2 групи:

А. По отношение на създаване и развиване на нови методики

- **Развита е флексоелектричната спектроскопия** като експериментална методика за изследване повърхностната дисипация на ориентационната енергия на течнокристалните молекули. Методиката е подкрепена с теоретичен анализ за случаите с и без молекулна десорбция на ориентиращите гранични слоеве (принос № 1, статии № 2, 3, 6, 7, 9; отбелязани 12 цитата в Scopus).
- **Представена е нова методика** за получаване на PDLC филми от еднослойно подредени нематични капки с контролирана структура и градиент в размера на капките, използваща гранични ориентиращи повърхности от Тефлон. Така направените PDLC слоеве могат да намерят приложения като селективни филтри на инфразвукови честоти (принос № 3, статия №21, 22; 11 цитата в Scopus).
- **Предложена е нова методика** за определяне на повърхностната енергия на закрепване на нематични течни кристали към статични флексоелектрични деформации чрез прилагане на променливо електрично поле (принос № 5, статия № 16).
- **Експериментално и теоретично е предложена нова методика** за определяне на флексоелектричните коефициенти и еластичните константи на нематични течни кристали, намиращи приложение като пренастройваеми фазови дифракционни решетки (приноси № 7 и 8; статии № 9, 12, 15, 18, с общо 12 цитата в Scopus).

В. По отношение на получени за първи път експериментални доказателства

- **За първи път** експериментално е доказано наличието на линеен флексоелектричен отклик в PDLC материали, чрез наблюдавано възникване на дълбоки минимума в интензитета на разсеяната светлина, обяснени с полуколичествен модел [принос № 2, статии №5, 13]
- **Експериментално и теоретично са представени** диелектричните, флексоелектричните и повърхностните свойства на нематични течнокристални системи с молекулни асиметрии от типа: „лястовича опашка” и типа “бананоподобни”, както и на наноструктурирани нематичи с добавки на

наночастици (въглеродни нанотръбички, силикатни и златни наносфери) [принос № 4, статии №4, 8, 14, 16, 20, 25].

- **Наблюдаван е нов повърхнинен ефект „фотофлексоелектричество“** в тънки нематични слоеве “гост-домакин” с добавка на фотоизомеризиращо азосъединение, което се само-организира под формата на адсорбционни нанослоеви върху граничните повърхности на слоя. [принос №9, статии №41, 17, 19, 23].

6. До каква степен приносите в дисертационният труд са личен принос на дисертанта?

От общо 25-те публикации, представени по дисертацията, кандидатът е първи автор в 12 от тях и втори автор в 10 от тях. Това свидетелства за неговия решаващ принос в изследванията по дисертацията.

Кандидатът е съавтор е на общо 130 научни публикации, от които 99 в списания с импакт фактор или ранг. Въпреки че голяма част от трудовете на доц. Маринов са публикувани в съавторство с чуждестранни колеги, неговата роля е очевидна.

7. Преценка на публикациите по дисертационния труд: брой; характер на изданията (международни, национални, ведомствени, служебни бюлетини), в които са отпечатани. Какво е отражението им в науката - използване и цитиране от други автори, в други лаборатории?

От публикациите, свързани с дисертацията, е представен списък от 25 научни статии, публикувани в реферирани и индексирани периодични издания. От тях 4 спадат към показател Q1, 15 към показател Q3, 2 към показател Q4 и 3 статии са към индексирани периодични издания. Така авторът представя общо 349 точки по показател Г от минимални 100.

Трудовете свързани с дисертацията досега са цитирани 86 пъти (172 точки по показател Д от минимални 140).

Не е представена извадка за участие в международни конференции и научни форуми, свързани с дисертацията, но е посочен общ брой от >30.

8. Резултатите от дисертационния труд използвани ли са вече в научната практика, има ли постигнат пряк икономически ефект и пр.? Документи, на които се основава твърдението.

Не се съобщава.

9. Мотивирани препоръки за бъдещо използване на научните и научно-приложните приноси.

Изследваните в дисертацията нематични течни кристали във всичките им разновидности и наблюдаваните в тях флексоелектрични ефекти откриват много възможности за приложения. Имайки в предвид богатия опит на автора в подготовка на материалите, както и отличното владение на изследователските методи, бих преполъчала по-интензивна патентна дейност и публикуване на резултатите в реферирани списания, което ще увеличи шансовете за цитати.

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

Авторефератът отразява точно съдържанието и постиженията на дисертацията. Той е написан на 152 страници и е илюстриран с достатъчно информативни фигури, таблици и формули.

11. Други въпроси, по които рецензентът счита, че следва да вземе отношение.

Познавам доц. Йордан Маринов от почти 6 години. Рецензирах съм трудове на негови докторанти и съ-автори, което ми даде възможност да се запозная отблизо с неговата научна дейност.

Дисертационния труд, списъка на публикациите и цитатите, както и автореферата са оформени изрядно и точно. Наличието на технически грешки или повтаряне на изрази не омаловажава стойността на представения труд.

Имам следните въпроси към автора

1. На стр. 84, фиг. 42 е представена зависимостта на трансмисията от приложеното напрежение за 3 PDLC образеца -на какво се дължи спада в трансмисията за образец (а), след като вече е достигал прозрачно състояние?
2. Времената на релаксация за докладваните нанозапълнени нематични слоеве (7CB + 3% аеросил А300), представени на фиг. 91 и дискутирани на стр. 156 са съответно 20 ms и 200 ms при 20V и 29.4°C. Как са пресметнати и какви са стойностите при 40V и 35°C ?
3. Какви са средните размери на добавените наночастици спрямо течнокристалните молекули и в каква концентрация са те за експериментите, представени в глава 4?
4. Как авторът вижда бъдещите приложения на фотофлексоелектричество в новоизследваните нематични от типа "гост-домакин" и по-специално по отношение на тяхната зависимост от УВ светлина?

12. Заключение с ясно становище да се даде или не научната степен.

Дисертационният труд и публикациите, на които той се основава, напълно покриват и дори надминават изискванията за „доктор на науките“, заложи в Закона за Развитие на Академичния Състав в РБ (ЗРАСРБ) и правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности на ИФТТ- БАН.

На базата на гореизложеното изразявам пълната си подкрепа към кандидатурата на доц. д-р Йордан Георгиев Маринов и ще гласувам в полза на присъждането на научната степен „доктор на науките“.

09.10.2020 г.

гр. София

Рецензент:



/проф. дфн Вера Маринова /

R E V I E W

of a Thesis for awarding the scientific degree

"Doctor of Science": Professional field 4.1. Physical sciences,
Scientific specialty "Physics of condensed matter"

Author: Assoc. Prof. Dr. Yordan Marinov - ISSP, BAS

Topic: "Flexoelectricity of nematic liquid crystal systems"

Reviewer: Vera Marinova, Prof. DSc. IOMT-BAS

The set of documents for the Thesis of scientific degree "Doctor of Sciences" presented for a review contains: autobiography of the author, Thesis (List of Thesis publications), abstract of the Thesis, reference to the criteria for the scientific degree "Doctor of Sciences", protocol from the extended colloquium of the Laboratory "Liquid Crystals and Biomolecular Layers" at ISPP-BAS from 07.07.2020 for preliminary discussion of the Thesis, a copy of a document for the acquired educational and scientific degree "Doctor", a list of scientific publications different than those included in the dissertation (providing a total of 349 points on indicator D of minimum 100), a list of citations of publications included in the Thesis (providing a total of 172 points on indicator E out of a minimum of 140), summaries of peer-reviewed articles.

The materials have been prepared in accordance with the Law on Development of the Academic Staff of the Republic of Bulgaria (ZRASRB) and the internal Regulations of ISSP-BAS for obtaining the scientific degree "Doctor of Sciences" and on the basis of the above I accept them for the review process.

1.Relevance of the problem developed in the Thesis in scientific and scientific-applied terms.

The Thesis is devoted to the study of the flexoelectric properties of liquid crystals in the nematic phase. Liquid crystals are a unique intermediate state between liquids and crystalline solids, combining the most attractive property of solids - anisotropy (the ability of molecules to arrange in a certain way, their properties being strongly dependant on the arrangement direction) and properties inherent to isotropic liquids (viscosity, ability to form droplets, to flow). When they are in the so-called nematic phase, the long axes of the liquid crystal molecules are oriented in one direction, and the molecules themselves have only a short range order. When an inhomogeneous elastic deformation is applied, spontaneous macro-level polarization occurs, which is called flexoelectricity. This extremely interesting effect, which opens a number of possibilities for applications, is the basis of the presented Thesis.

In his Thesis work Assoc. Prof. Marinov sets a particular goal - to conduct detailed research on various characteristics of the flexoelectric effect, including flexoelectro-optical effects, effects associated with the formation of flexoelectric domains, calculation of flexoelectric coefficients in nanostructured liquid crystalline materials with addition of nanoparticles (carbon nanotubes, silicate and gold nanospheres) having flexoelectric and others properties for the development of new liquid crystal composite materials.

To this end, the author sets an ambitious plan, consisting in solving the following tasks:

- to study the dynamics of flexoelectric oscillations generated by alternating electric fields and to determine the effective flexoelectric coefficient of bending and surface viscosity;

- to study mixtures of the “guest-host” type of newly synthesized mesogenic molecules with pronounced flexoelectric anisotropy of the molecular form;
- to study the electro-optical properties and flexoelectric behavior of nematics under spatial constraints in composite materials;
- to study the reverse flexoelectric effect in liquid crystals under application of applied electric field;
- quantitatively analyze the flexoelectric response of materials by measuring the effective flexoelectric coefficients and study their temperature dependences;
- to study the effect of photoflexoelectricity in guest-host mixtures of newly synthesized photoactive molecules with and without illumination with UV light;
- on the basis of the conducted research to investigate the possibilities of nematic composite films for applications in electro-optical devices
- to study the reverse flexoelectric effect in liquid crystals under different conditions of application of applied electric fields;

The aim of the research is to obtain new, fundamental knowledge and in-depth understanding of the molecular order in liquid crystals, leading to flexoelectro-optical properties. It should be noted here that special attention in the Thesis is paid to a new surface effect, the so-called "photoflexoelectricity", observed in thin nematic layers "guest-host" with the addition of photoisomerizing azo-compound, which is self-organized in the form of adsorption nanolayers on the boundary surfaces of the layer

Apart from being fundamentally significant, the research in the Thesis also has an applied character, i. e. the role of the

flexoelectric effect for the creation of new functional liquid crystal structures and composite materials for application in electro-optical devices, such as adjustable laser light modulators, light switches, for bio-medical observations and others is revealed.

It can be summarized that the research presented in the Thesis is up-to-date and innovative.

2. Does the Thesis author knows the state of the problem and creatively evaluate the references material.

Judging by the competently written introduction part (concise and clear, with 73 references cited), as well as the detailed theoretical description of the effects considered in each of the 6 chapters of the dissertation, it is clear that the author is well acquainted with the scientific literature in his area, as well as with the developments of the leading groups in the field worldwide.

In each chapter of the Thesis there is a very well presented and argued theoretical part and discussion of the results compared with the in studies of other groups. The dissertation cites 316 references.

Also, the author has scientific visits at Institutions such as the University of Calabria, Italy; Center for Soft Matter and Nanosciences, Bangalore, India and Uppsalar University, Sweden. He is the supervisor of 2 postdoctoral students, 1 successfully defended doctoral student and 1 master degree student .

Based on the all above, there is no doubt that the candidate is well aware of the state of the problem.

3. Can the chosen research methodology give an answer to the set goals and objectives of the dissertation.

The research program of Assoc. Prof. Marinov was realized with the help of various and highly sensitive methods and modern experimental techniques. As main ones I would note the photo-flexoelectric measurements through a digitized version of the standard method of conoscopy, flexoelectric spectroscopy (based on the generation and amplification of flexoelectro-optical oscillations of light passing through the homeotropic nematic layer and other measurements).

Also the study with classical optical microscopy: polarization, dark field and conoscopy - well known and widely used in the research of liquid crystal materials, which is extremely useful for proving the observed effects, the subject of research in the dissertation.

4. Brief analytical characteristic of the nature and reliability of the material on which the contributions of the dissertation are built

The dissertation consists of an Introduction part, 6 chapters, conclusion, a list of contributions and a list of publications. It is written on 252 pages and contains 142 figures, 9 tables and 261 cited references.

It should be noted here that each chapter contains original results and consists of subsections (focused on a specific study), with a very well presented and reasoned theoretical part, discussion and conclusion. This makes the Thesis work very well arranged and easy to read.

Chapter 1 is devoted to the types of liquid crystals and the measurement methods used in the dissertation. Mesogenic and non-mesogenic compounds, homeotropic nematic layers, as well as experimental measurement techniques and preparation techniques for different types of liquid crystal cells are described in detail. It is specifically stated which type

of cells in which part of the dissertation is presented. The so-called "Rod-shaped" and "banana-shaped" liquid crystals with different dielectric anisotropy, as well as samples with additives of molecules with pronounced asymmetry of shape, azo compounds to induce conformations of molecular shape, as well as mesogenic and non-mesogenic nanoparticles (carbon nanotubes, gold nanoparticles). The preparation of polymer dispersed liquid crystals (PDLC) is described in detail. Special attention is paid to the so-called photoactive materials "guest host".

In terms of research techniques, various microscopic methods such as polarization, dark field and conoscopy have been described. Special attention is paid to flexoelectric spectroscopy as the main method for studying flexoelectric oscillations generated by alternating electric fields, determination of flexoelectric coefficients, flexoelectric bending, etc.

Chapter 2 is devoted to the study of surface scattering in homeotropic nematic layers, weakly anchored to interfaces exhibiting varying degrees of desorption. The method of flexoelectric spectroscopy was used, studying the surface energy dissipation and surface viscosity. Data on the thickness and calculated flexo coefficients of the surface layers are presented. The inverse flexoelectric effect in nematic liquid crystals of the "bent-core" type (banana-like) was studied

The so-called Helfrich model is applied for the study of flexoelectric bending deformations in banana-shaped nematics with opposite dielectric anisotropy. Conclusions are made taking into account the anisotropy of the elastic and flexoelectric parameters.

In **Chapter 3**, polymer dispersed liquid crystals (PDLC) were prepared by the photopolymerization method and studies of the linear (flexoelectric) electro-optical effect were presented. Studies of the electro-optical response of PDLC films modified by nanostructured Teflon nanolayers and the influence of the surface orientation effect of the rubbed Teflon nanolayers were studied. The obtained results are promising for applications in the construction of new opto-optical and electro-optical switches.

Chapter 4 is devoted to the study of flexoelectric properties of nematic mixtures of the "guest-host" type. The influence of mesogenic and non-mesogenic additives on the flexoelectric and electro-optical effects has been studied. The flexoelectric properties of asymmetric molecules of the "swallow-tail" type were studied by dissolving golden nanospheres, carbon nanotubes, silicate nanospheres, and the effects of amplification of flexoelectricity in nematic mixtures were obtained. Based on flexo-dielectro-optical spectroscopy, a new macroscopic method for characterization of nanostructured nematics is presented.

Chapter 5 is devoted to the study of the operating (threshold) characteristics of the longitudinal flexoelectric domains in strongly anchored nematic films with simultaneous application of constant and alternating electric fields. A method for determining the flexoelectric and elastic constants of the nematic layer is proposed, which makes it possible to further optimize the physical parameters of the domains when using them in the mode of adjustable diffraction grating.

The last **Chapter 6** is devoted to the study of flexoelectric effect in nematic mixtures of the "guest-host" type. It has been demonstrated that the optical transparency and dielectric properties of mesogenic host-host mixtures can be controlled

by both UV lighting and temperature. New photoactive nematics obtained from selected photoisomeric azo compounds with and without longitudinal dipole moments were studied. Based on photoflexoelectricity in nematic mixtures of the "guest-host" type, possibilities for the construction of new types of optical-optical and electro-optical switches and displays are proposed.

The following are conclusions and conclusions, as well as an attached list of contributions and a list of dissertation publications.

5. What are the scientific or scientific-applied contributions of the dissertation:

The significance of the contributions in the Thesis can be divided into 2 groups:

A. Regarding the creation and development of new methodologies

- **Flexoelectric spectroscopy has been developed** as an experimental method for studying the surface dissipation of the orientation energy of liquid crystal molecules. The methodology is supported by theoretical analysis for the cases with and without molecular desorption of the orientation boundary layers (contribution № 1, articles № 2, 3, 6, 7, 9; 12 citations in Scopus noted).
- **A new method** for obtaining PDLC films from single-layer stacked nematic droplets with controlled structure and droplet size gradient using Teflon boundary orientation surfaces is presented. PDLC layers thus made can find applications as selective filters of infrasonic frequencies (contribution № 3, article № 21, 22; 11 citation in Scopus).

- **A new methodology** for determining the surface energy of attachment of nematic liquid crystals to static flexoelectric deformations by applying an alternating electric field is proposed (contribution N^o 5, article N^o 16).
- **Experimentally and theoretically, a new methodology** for determining the flexoelectric coefficients and elastic constants of nematic liquid crystals, used as adjustable phase diffraction gratings (contributions N^o 7 and 8; articles N^o 9, 12, 15, 18, with a total of 12 citations in Scopus).

B. With respect to experimental evidence obtained for the first time

- For the first time, the presence of a linear flexoelectric response in PDLC materials has been experimentally proven by observing the occurrence of deep minima in the scattered light intensity, explained by a semiquantitative model [contribution N^o 2, articles N^o5, 13]
- The dielectric, flexoelectric and surface properties of nematic liquid crystal systems with molecular asymmetries of the type: "swallow-tail" and the type "banana-like", as well as nanostructured nematics with the addition of nanoparticles (carbon nanotubes) are presented experimentally and theoretically. [contribution N^o 4, articles N^o4, 8, 14, 16, 20, 25].
- A new surface effect "photoflexoelectricity" was observed in thin nematic layers "guest-host" with the addition of photoisomerizing azo compound, which self-organizes in the form of adsorption nanolayers on the boundary surfaces of the layer. [contribution N^o9, articles N^o41, 17, 19, 23].

6. To what extent are the contributions to the dissertation a personal contribution of the dissertation?

Out of the total of 25 publications presented in the dissertation, the candidate is the first author in 12 of them and the second author in 10 of them. This confirms his decisive contribution to the research of the Thesis.

The candidate is a co-author of a total of 130 scientific publications, of which 99 in journals with impact factor or rank. Although most of the works of Assoc. Prof. Marinov have been published in co-authorship with foreign colleagues, his role is obvious.

7. Evaluation of dissertation publications: number; nature of the publications (international, national, departmental, official bulletins) in which they are printed. What is their reflection in science - use and citation by other authors, in other laboratories?

From the publications related to the dissertation, a list of 25 scientific articles published in peer-reviewed and indexed periodicals is presented. Of these, 4 belong to indicator Q1, 15 to indicator Q3, 2 to indicator Q4 and 3 articles belong to indexed periodicals. Thus, the author presents a total of 349 points on indicator D (out of a minimum 100).

The works related to the dissertation have been cited 86 times so far (172 points on indicator E (out of a minimum 140)).

No list was presented for participation at international conferences and scientific forums related to the dissertation, but a total number of > 30 was indicated.

8. Are the results of the dissertation already used in scientific practice, is there a direct economic effect, etc.? Documents on which the allegation is based.

Not reported.

9. Motivated recommendations for future use of scientific and applied scientific contributions.

The nematic liquid crystals studied in the dissertation i(n all their varieties) and the observed flexoelectric effects open many possibilities for applications. Given the author's extensive experience in preparing materials, as well as excellent knowledge of research methods, I would recommend more intensive patent applications and publication in peer-reviewed journals, which will also increase the number of citations.

10. Is the abstract prepared according to the requirements, does it correctly reflect the main points and the scientific contributions of the dissertation?

The abstract accurately reflects the content and achievements of the dissertation. It is written accurately and is illustrated with sufficiently informative figures, tables and formulas.

11. Other issues that the reviewer considers should be addressed.

I have known Assoc. Prof. Yordan Marinov for almost 6 years. I have reviewed the works of his doctoral students and co-authors, which gave me the opportunity to get familiar with his research.

The dissertation, the list of publications and citations, as well as the abstract are precisely formed. The presence of technical errors or repetition of blanks does not diminish the value of the work presented.

I have the following questions for the author:

1. On page 84, FIG. 42 shows the dependence of the transmission on the applied voltage for 3 PDLC samples - what is the reason for the decrease in the transmission for sample (a), after it has already reached a transparent state?
2. The relaxation times for the reported nanofilled nematic layers (7CB + 3% Aerosil A300), presented in fig. 91 and discussed on page 156 are 20 ms and 200 ms at 20V and 29.4 °C, respectively. How are they calculated and what are the values for 40V and 35 °C?
3. What are the average sizes of the added nanoparticles in relation to the liquid crystal molecules and in what concentration are they for the experiments presented in section?
4. How does the author see the future applications of photoflexoelectricity in the newly studied "guest-host" nematics and in particular in terms of their dependence on UV light?

12. Conclusion with a clear opinion to give or not to give the scientific degree

The dissertation and the publications on which it is based fully cover and are even above the requirements for "Doctor of Science" set in the Law on the Development of the Academic Staff in the Republic of Bulgaria (RASRB) and the regulations on the conditions for obtaining scientific degrees and holding academic positions. of ISSP-BAS.

Based on the above, I express my full support for the applicant of Assoc. Prof. Dr. Yordan Marinov for the award of the scientific degree "Doctor of Science".

09.10.2020

Prof. DSc. Vera Marinova

^

Sofia

U'