

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за придобиване на научната степен "Доктор на науките"

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

Тема: "Флексоелектричество на нематични течнокристални системи"

Рецензент: проф. дфн Недко Борисов Иванов, ИФТТ-БАН

Дисертационният труд е написан на английски език върху 252 страници (формат А4), съдържа 142 фигури, 9 таблици и 316 цитирани литературни източника. В уводната част на дисертацията са представени сведения за структурата и целите на дисертацията, както и кратко теоретично въведение в темата на дисертацията. Акцентите са поставени върху достиженията, нерешените проблеми и перспективите за развитие, касаещи флексоелектричния отклик в течни кристали. Основната част от материала е разпределена в 6 глави, първата от които съдържа описание на използваните материали, начините на приготвяне на образците, използваните експериментални установки и свързаните с тях методи на изследване. В края на дисертационния труд са представени списъци на научните приноси и публикациите на дисертанта, включени в дисертационния труд, както и основни изводи и заключения, произтичащи от проведените научни изследвания.

1. Актуалност и значимост на изследвания проблем:

Течнокристалната форма на материята се характеризира с изключително разнообразие от термодинамични фази, уникални физични свойства и ефекти, които са от изключителен интерес както за фундаментални научни изследвания, така и за множество потенциални приложения в съвременните нанотехнологии. В този контекст, изследваните в дисертацията аспекти на флексоелектричния отклик в течнокристални материали предоставя потенциален източник за бъдещи научни приложения в такава авангардна област на науката и технологиите като фотониката, където конструкцията на елементи с бърз и ефективен електрооптичен контрол е от първостепенна важност. Както е известно, мезогенните материали представляват особен интерес, тъй като се характеризира с относително слаби междумолекуларни взаимодействия, обуславящи по-ниски прагови стойности на електрическите напрежения на превключване в оптичните комуникационни системи и дисплеи. На второ място, изследваните в дисертацията нови материали--създадени, в частност, чрез комбиниране на нематични течни кристали с различни немезогенни добавки--разкриват нови интересни възможности както за модифициране на взаимодействията, така и за управление на оптичния отклик.

Основната цел на дисертацията е формулирана като разширяване и задълбочаване на научните познания, касаещи флексоелектричния ефект в термотропни нематичи, чрез изследване на нови комплексни среди с нематична течнокристална организация.

2. Състояние на изследвания проблем:

Основен обект на изследване в дисертацията е корелацията между молекулярната структура и флексоелектричните характеристики на различни нематични течнокристални

материали, подложени на външни механични въздействия и електрични полета. Мотивировката за проведените изследвания е представена в уводната част на дисертацията и се основава главно на необходимостта от подобряване на свойствата на съществуващите течнокристални материали, сред които флексоелектричните характеристики имат доминираща роля. За тази цел в дисертацията логично е възприет подходът на т. нар. *диспергирани добавки*, при който системно се изследва връзката между формата и електричния диполен момент на молекулите в добавката, от една страна, и стойностите на флексоелектричните коефициенти на сместа, от друга страна.

В уводната глава хронологично са представени и най-значимите научни факти, касаещи флексоелектричния отклик в нематични течни кристали. Както е известно, една немалка част от тези факти е свързана с историята на *Лабораторията по течни кристали* в Института по физика на твърдото тяло при БАН. Напълно логично, в качеството си на дългогодишен сътрудник в тази лаборатория, доц. Маринов демонстрира отлично познаване както на историята, така и на актуалното състояние на изследванията в областта. На тази основа дисертантът е формулирал интересни възможности за бъдещи научни изследвания и приложения, свързани с флексоелектричния ефект. Дискутира се, например, отсъствието на изследвания на флексоелектричния отклик в течни кристали с диспергирани нанотръбички, които като правило се отличават с подобрени електрични и електрооптични характеристики. Отбелязани са и интересни идеи за потенциални приложения на флексоелектричния ефект за добиване на енергия, а т. нар. bent-core нематични кристали се свързват с възможността за механоелектрично преобразуване на енергия.

Изложеното по-горе ни дава основание да заключим, че дисертантът добре е запознат със състоянието на изследвания проблем и оценява творчески съществуващата литература.

3. Методики на изследване:

Изследваните материали, приготвянето на образците и използваните експериментални установки са коментирани в Глава 1 на дисертацията. За изпълнение на поставените задачи са използвани множество нематични течни кристали с различни характеристики (ВМАОВ, CNRbis12OОВ, ВССВ, МВВА, 5СВ, 7СВ и др), както и различни немезогенни материали (полимери, наночастици, нанотръбички, багрила и др.), като някои от последните се прилагат във формата на диспергирани добавки. Като примери, съединението ВМАОВ (p-n-butyl-p-methoxyazoxy benzene) е съставено от пръчковидни молекули и представлява термотропен течен кристал с ниска проводимост, CNRbis12OОВ {4-cyanoresorcinol bis[4-(4-n-dodecyloxybenzoxyloxy) benzoate]} е анизотропен мезоген с огънато ядро на молекулите (bent-core type) и отрицателна диелектрична анизотропия, а ВССВ е монотропен биаксиален мезоген със сърповидни молекули, надлъжен диполен момент и положителна диелектрична анизотропия. Изследваните образци--предимно под формата на тънки нематични слоеве, полимерно-диспергирани или наноструктурирани нематични течни кристали--са получени по различни методики, включващи самоасемблиране чрез потапяне, ротационно нанасяне, индуцирано от разтворител фазово разделяне, полимеризационно фазово разделяне и др.

За провеждане на експерименталните изследвания са използвани методите на оптичната (поляризационна, коноскопична и тъмнополева) и сканиращата електронна микроскопия, както и на флексоелектричната спектроскопия. Последната е дело на сътрудници на

Лабораторията по течни кристали на ИФТТ-БАН и се базира на едновременно прилагане на DC и AC електрични полета, първото от които създава статични деформации в нематичното подреждане, а второто генерира флексоелектрични флукутации в деформирания образец. В резултат, преминалата през образца лазерна светлина се модулира и преобразува в електрически сигнал, съдържащ първа и по-високи хармонични на външното AC електрично поле. Методът се отличава с висока степен на универсалност и позволява изучаване на широк клас от процеси, явления и структури, свързани с флексоелектричния отклик: фотофлексоелектричество, линеен флексоелектричен ефект в полимерно диспергирани течни кристали, доменни флексоелектрични текстури и др.

В заключение, избраните методики са в пълно съответствие с упоменатата по-горе цел на изследванията в дисертационния труд, а именно, изследване на флексоелектрични процеси в новосъздадени комплексни среди с нематична течнокристална организация.

4. Характеристика на естеството и достоверността на материала, свързан с приносите в дисертацията:

Глава 2:

• Обратен флексоелектричен ефект в bend-core нематичи:

Експерименталното изследване се базира на т. нар. *обобщен метод на Хелфрих* (отчитащ деформации от по-висок ред) и касае два bent-core нематика (CNRbis1200B и BCCB) с противоположни знаци на диелектричната анизотропия. След отчитане на приноса на повърхностната поляризация, за двата нематика са получени стойности за флексоелектричните коефициенти, характерни за каламитните течни кристали [14,16]*.

• Дисипация на енергията и вискозитета в приповърхностния слой:

Изследват се ролята на флексоелектричеството и десорбцията на ориентиращото вещество в обема. Повърхностният вискозитет, както и дисипацията на повърхностна енергия, се обясняват с десорбцията на приповърхностния ориентиращ слой в хомеотропно ориентирани нематични филми. Изследванията в тази част на дисертацията се базират на универсалния метод *флексоелектрична спектроскопия*, който позволява експериментално определяне на повърхностния вискозитет, съдържащ важна информация за силите на взаимодействие и дисипацията на енергия в приповърхностния слой.

Проведеното теоретично изследване показва, че честотната зависимост на първата хармонична, по отношение на честотата на приложеното AC електрично поле, дава информация за повърхностната дисипация на ориентационна енергия. На тази база експериментално е определена температурната зависимост на повърхностния вискозитет на хомеотропно ориентиран нематичен слой от MBVA (4-methoxybenzylidene-4'-n-butylaniline), ориентиран посредством СТАВ (cetyl trimethyl-amonium bromide) [2,3].

За изясняване ролята на десорбцията на ориентиращото вещество, е извършен теоретичен анализ [6], отчитащ промяната на основните параметри на нематика (еластични и флексоелектрични константи, ротационен вискозитет и двойно лъчепречупване в приповърхностния слой), като получените теоретични криви за честотната зависимост на амплитудата на

* Авторските публикации са цитирани съгласно приложения списък на работи по дисертацията първата хармонична са сравнени с експерименталната крива, получена за хомеотропен

нематичен слой от MBVA с ориентиращ филм от DLPC (dilauroyl phosphatidyl choline). Изследването позволява определяне на температурната зависимост на дебелината на десорбирания слой, формиран при частично разтваряне на DLPC [7,11].

Глави 3 и 4:

- **Флексоелектричен отклик на нематични филми с мезогенни примеси тип “лястовича опашка”, полимерно-диспергирани нематични капки и нанотръбички:**

Тези материали представляват както чисто научен, така и технологичен интерес във връзка с потенциални приложения в оптоелектрониката. За примеси тип “лястовича опашка”, например, е изследвана зависимостта на периода на надлъжните флексоелектрични домени на Вистин в нематичния филм ВМАОВ като функция на дебелината на клетката при различни концентрации на добавката. Така е оценена промяната на флексоелектричните коефициенти. Забележимо нарастване на последните се наблюдава и при добавяне на нанотръбички [4,8]. В случая на полимерно-диспергирани нематични капки е регистрирана първата хармонична в модулирания интензитет на преминалата светлина, което се свързва с флексоелектричния отклик на системата [5,13].

Глава 5:

- **Флексоелектрични домени на Вистин в променливо електрично поле:**

Изследват се праговото напрежение и периодът на надлъжните флексоелектрични домени на Вистин в нематични слоеве от ВМАО в условията на силно закотвен директор в плоскостта на слоя и външни DC и AC електрични полета [9,10]. Предложен е метод за определяне на еластичните константи на скосяване и усукване (K_{11} и K_{22}), както и на разликата на флексоелектричните константи на скосяване e_{13} и огъване e_{33} , при зададени стойности на диелектричната анизотропия. Методът се базира на теоретичните резултати за праговото напрежение и периода на надлъжните флексоелектрични домени [12,15].

Глава 6:

- **Флексоелектричен ефект в наноструктурирани фотоактивни нематични слоеве:**

Изследвана е смес от хомеотропни нематични слоеве от MBVA и фоточувствителната добавка D1 (p-nitro-p'-diethylamino-azobenzene) при приложено DC електрично поле и облъчване с ултравиолетова светлина. Наблюдава се нарастване от 10% на флексоелектричния отклик, което се обяснява с изменение в повърхностната поляризация в резултат на настъпилите промени в добавката [1]. Коноскопичните картини потвърждават тази интерпретация [17]. Изследванията на други нематичи с фоточувствителни добавки затвърждават хипотезата за молекулярния произход на наблюдавания ефект [19,23].

5. Оценка на приносите в дисертационния труд:

По-важните приноси в дисертацията могат да бъдат класифицирани по следния начин:

- **Създаване на нови методи на изследване:**

- (i) Предложен е метод за определяне на повърхностната енергия на закрепяне на нематични течни кристали чрез прилагане на DC и AC електрични полета [16]
- (ii) Предложен е методи за определяне на повърхностната дисипация на ориентационната енергия, базиран на метода на флексоелектричната спектроскопия [2,3]

(iii) Предложен е метод за пресмятане на флексоелектричните коефициенти на нематични течни кристали, базиран на измерване на праговите параметри на домените на Вистин [9, 12]
(iv) Предложен е метод за получаване на нематични полимерно-диспергирани нематични филми от подредени нематични капки чрез ориентиращи тефлонови повърхности [22]

• **Получаване и доказване на нови научни факти:**

(i) Експериментално е потвърдено наличието на линеен флексоелектричен отклик в полимерно-диспергирани течни кристали [5, 13]

(ii) Наблюдаван е ефект на усилване на флексоелектричния отклик в наноструктурирани нематичи с добавка на едностранни нанотръбички [20] и в нематичи с фотоактивни нематични слоеве [1]

• **Формулиране и обосноваване на нови хипотези:**

Чрез коноскопични изследвания е потвърдена хипотезата, че нарастването на флексоелектричният отклик в смес от хомеотропни нематични слоеве от МВВА и фоточувствителна добавка D1 е свързано с изменение на повърхностната поляризация в резултат на настъпилите промени в добавката [1, 17].

6. Преценка на публикациите по дисертацията и отражението им в науката:

Резултатите от проведените научните изследвания, включени в дисертационния труд, са публикувани в **25** научни труда и обхващат период от **17** години (**1998 - 2015** г.). От тях **20** са публикувани в международни научни издания с импакт фактор (J. Phys. Chem. - 1, Eur. Phys. Lett. -1, J. Appl. Phys. - 1, Eur. Phys. J. E – 1, J. Opt. Adv. Mat. - 4, Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 10, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. - 1, J. Opt. Technol. - 1.). Общият импакт фактор на работите по дисертацията е **20.205**.

Публикациите са намерили отзвук в международната научна колегия: **23** от тях са цитирани общо **123** пъти, от които **88** позовавания са индексирани в Scopus. Най-цитирана (**37** пъти) е публикация № **16** в списъка. Дисертантът е приложил и списък на т. нар. *съществени цитирания*, включващ **6** от публикациите му по дисертацията, за които има положителни коментари в литературата.

Наукометричните индикатори показват, че са изпълнени всички изисквания на ЗРАСРБ, Правилника за неговото прилагане, както и Правилниците на БАН и Допълнението на НС при ИФТГ, за присъждане на научната степен “доктор на науките”.

7. Личен принос на дисертанта:

Доц. Маринов е първи автор в **12** и втори автор в **10** от публикациите. За **11** от съвместните публикации с акад. А. Петров, в които доц. д-р Маринов не е първи автор, е представено *Потвърдително писмо*, където се декларира, че дисертантът е участвал равностойно във всички фази на изготвяне на съвместните публикации: провеждане на експериментите, анализ и интерпретация на резултатите, както и съвместно участие в написването на ръкописа. Писма с подобно съдържание са получени и от другите съавтори на доц.д-р Маринов – проф. д-р Г. Хаджихристов, доц. д-р Хр. Хинов и проф. Н. К. Koduru. За една от публикациите (№ **12** в списъка), която е използвана при предходна защита на научната степен “Доктор на науките”, е представен *Разделителен протокол*, в който се декларира, че

участието на дисертанта включва: компютърен анализ на праговите характеристики, провеждане на експериментите и анализ на резултатите. Цитираната информационна справка показва, че изброените приноси в дисертационния труд са лично дело на дисертанта.

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

9. Забележки и въпроси към дисертанта:

Имам две забележки, които не са по-същество, а по-скоро се отнасят до представянето на материала в дисертацията и автореферата:

(i) При някои от фигурите (например, Фиг. 24,25, 87-94) символите за различните величини се отличават само по цвят, което би създавало проблем при черно-бяло възпроизвеждане на текста.

(ii) По-четлив би бил текстът, ако дължините на заглавията на подглавите се съкратят, а в началото на всяка от последните--под формата на локален Абстракт--се изнесе част от информацията в дългите заглавия. Също така, по-добре е, ако в началото на всяка подглава представената авторска публикация се цитира с номера си в списъка от работи по дисертацията.

• Въпроси:

От уравнения (39) и (40) (стр. 160 на дисертацията) лесно се вижда, че праговите параметри U_c и q_c са функционално свързани по елементарен начин, т.е. $U_c = U_c(q_c)$ за всяка ненулева стойност на производната на постоянното електрично поле dE/dz и/или на променливото напрежение U_* .

(i) До какви следствия--касаещи предложението метода за определяне на материални характеристики на нематичите--води тази функционална връзка? Съществува ли подобна връзка между двете прагови характеристики, когато dE/dz и/или U_* са нули?

(ii) Какво е поведението на системата и приложим ли е методът за определяне на материалните характеристики в граничния случай $|e_{1z} - e_{3z}| / |e_{1z} + e_{3z}| \ll 1$?

10. Заключение:

Дисертационният труд е написан и оформен добре и има структурата на монография, като флексоелектричният отклик на нематичната фаза е доминиращ предмет на изследване. Представените по-горе оценки и съображения за научните приноси в дисертацията, както и анализът на наукометричните индикатори, показват, че са изпълнени всички изисквания за придобиване на научната степен "Доктор на науките". Всичко това ми дава основание да подкрепя и гласувам ЗА присъждането на тази научна степен на доц. д-р Йордан Георгиев Маринов.

09.10. 2020 г., гр. София

Рецензент:

/проф. дфн Недко Б. Иванов/
(член на Научното жури)

REFeree REPORT

on Dissertation by Assoc. Prof. Yordan Georgiev Marinov, PhD (Inst. Sol. St. Phys., BAS, Sofia)
entitled "*Flexoelectricity of Nematic Liquid Crystal Systems*"
for awarding the scientific degree "doctor of science"
Referee: Prof. Nedko Borissov Ivanov, DSc, (Inst. Sol. St. Phys., BAS, Sofia)

The Dissertation is written in English on 252 A4 pages, contains 142 original figures, 9 tables, and a list of 316 references. In Introduction, the author gives a short description of the structure of the Dissertation, its aims, as well as a short theoretical introduction in the subject. The emphasis is on the achievements and the perspectives for future developments in the field concerning the flexoelectric (FE) response in liquid crystals (LC's). The main part of the material is divided into 6 chapters, the first of which contains a description of the materials used, the methods of sample preparation, the experimental setups used, and the related research methods. At the end of Dissertation, lists of scientific contributions, author's publications on this work, as well as a summary of the results are presented.

1. Relevance of the research problem:

The LC form of matter is characterized by an exceptional variety of thermodynamic phases and unique physical properties and effects, which are of great interest both for basic research and for many potential applications in modern nanotechnology. In this context, the FE effects in LC materials studied in Dissertation provide a potential source for future scientific applications in a number of advanced fields of science and technology such as *photonics*, where the construction of elements with fast and efficient electro-optical control is of paramount importance. As is well-known, mesogenic materials are of particular interest because they are characterized by relatively weak intermolecular interactions, leading to lower threshold values for the electrical switching voltages in optical communication systems and displays. Secondly, the new materials here studied--created, in particular, by combining the nematic LC's with various non-mesogenic dopants--reveal new interesting possibilities to control both the intermolecular interactions and the optical response.

The main goal of the dissertation is formulated as expansion and deepening of the scientific knowledge concerning the FE effect in thermotropic nematics, by research of new complex media with nematic LC organization.

2. Status of the research problem:

The main object of research in the Dissertation is the correlation between the molecular structure and the FE characteristics of various nematic LC materials subjected to external mechanical and electric fields. The motivation for this research is presented in Introduction, and is based mainly on the need to improve the properties of existing LC materials, among which the FE characteristics have a dominant role. To this end, the author logically adopts an approach in which the relationship between the shape and the electric dipole moment of the molecules in the dopants, on one side, and the changes of the FE coefficients of the mixture, on the other side, is systematically studied. Here, the most significant scientific facts, concerning the FE response in nematic LC's, are chronologically presented as well. As is known, some part of these facts is related to the history of the *Laboratory of Liquid Crystals* at the

Institute of Solid State Physics at the Bulgarian Academy of Sciences. Quite logically, being a long-term associate in this laboratory, Assoc. Prof. Marinov demonstrated excellent knowledge of both the history and the current state of research in the field. On this basis, the author has formulated interesting opportunities for future research and applications connected with the FE effect. For instance, the lack of studies concerning the FE response in LC's with dispersed nanotubes--which generally demonstrate improved electrical and electro-optical characteristics—is discussed. Furthermore, some interesting ideas for potential applications on the FE effect for energy production, as well as the possibility of mechanical electrical energy conversion by using the so-called bent-core nematic LC's, are discussed as well.

To conclude, the above comments demonstrate that the author is well informed about the current state of research and can creatively estimate the existing literature in the field.

3. Research methods:

The researched materials, their preparation, as well as the experimental setups used, are commented in Chapter 1. Nematic LC's with different characteristics (BMAOB, CNRbis 12OOb, BCCB, MBBA, 5CB, 7CB, etc.), as well as various non-mesogenic materials such as polymers, nanoparticles, nanotubes, dyes, etc., were used, some of the latter being used as dispersed dopants. For instance, the compound BMAOB (pn-butyl-p-methoxyazoxy benzene) is composed of rod-shaped molecules and is a thermotropic LC with low conductivity, CNRbis12OOb {4-cyanoresorcinol bis [4-(4-n-dodecyloxybenzoyloxy) benzoate]} is a bent-core mesogen with negative dielectric anisotropy, and BCCB is a monotropic biaxial mesogen with sickle molecules, a longitudinal dipole moment, and positive dielectric anisotropy. The specimens--mainly in the form of thin nematic layers, polymer-dispersed or nanostructured nematic LC's--are obtained by various methods such as self-assembly by immersion, rotational deposition, solvent-induced phase separation, and phase separation by polymerization.

The methods of optical (polarizing, conoscopic and dark-field) and scanning electronic microscopies, as well as FE spectroscopy, are used to conduct the experimental studies. The invention of the FE spectroscopy method associates with members of the Laboratory of LC's (IFTT-BAS, Sofia). It is based on the simultaneous application of DC and AC electric fields - the former creates static deformations in the nematic director, whereas the latter generates FE fluctuations in the already deformed sample. As a result, the laser light (passed through the sample) is modulated and converted into an electrical signal containing the first and higher harmonics of the external AC electric field. The method is characterized by a high degree of universality and allows the study of a wide class of processes, phenomena, and structures associated with the FE response: photo-flexoelectricity, linear FE effect in polymer-dispersed LC's, domain FE textures and others.

In conclusion, the selected methods are in full accordance with the above-mentioned goal of the research in the Dissertation, namely, study of FE processes in newly created complex media with a nematic LC organization.

4. Nature and authenticity of the material forming the scientific contributions:

Chapter 2:

- **Reverse FE effect in bend-core nematics:** The experimental study is based on the so-called *generalized method of Helfrich*--accounting for deformations of a higher order--and concerns two bent-core nematics (CNRbis12OOb and BCCB) with opposite signs of dielectric anisotropy. For both nematics--taking into account the surface-polarization contribution as well, the obtained values of the

FE coefficients are typical for the calamite LC's [14,16]*.

• **Dissipation of energy and viscosity in the surface layer:** Here, the role of FE response and the desorption of the orientation substance into the volume is studied. The surface viscosity, as well as the dissipation of surface energy, are explained by the desorption of the near-surface orientation layer in homeotropically oriented nematic films. The research in this part of the Dissertation is based on the universal method of FE spectroscopy, which allows experimental determination of the surface viscosity, which contains important information about the interaction forces and energy dissipation in the near-surface layer.

The conducted theoretical consideration shows that the frequency dependence of the first harmonic, in relation to the frequency of the applied AC electric field, gives information about the surface dissipation of the orientation energy. On this basis, the temperature dependence of the surface viscosity of a homeotropically oriented nematic layer of MBBA (4-methoxybenzylidene-4'-n-butylaniline) oriented by STAV (cetyl trimethyl-ammonium bromide) has been determined experimentally [2,3].

To clarify the role of the desorption of the orientation substance, a theoretical analysis is performed [6], taking into account the change of the basic nematic parameters--elastic and FE constants, rotational viscosity, and birefringence in the surface layer—and the obtained theoretical curves for the frequency dependence of the first harmonic are compared with the experimental curve obtained for a homeotropic nematic layer of MBBA with an orientation film of DLPC (dilauroyl phosphatidyl choline). The study allows to determine the temperature dependence of the thickness of the desorbed layer formed by partial dissolution of DLPC [7,11].

Chapters 3 and 4:

• **FE response of nematic films with mesogenic impurities type "swallow-tail", polymer-dispersed nematic droplets and nanotubes:**

These materials are of both purely scientific and technological interest in relation to potential applications in opto-electronics. For instance, in the case of "swallow-tail" dopants, it is demonstrated that a study of the period of the longitudinal FE Vistin domains in a nematic film of BMAOB vs. cell thickness permits to estimate the change in the FE coefficients with dopant concentration. A noticeable increase in FE coefficients is also observed in the case of nanotubes [4,8]. In the case of polymer-dispersed nematic droplets, the first harmonic in the modulated intensity of the transmitted light is registered, which is associated with the FE response of the system [5,13].

Chapter 5:

• **Vistin's FE domains in an external AC electric field:** The threshold voltage U_c and the related wave vector q_c of the longitudinal FE Viskin domains in nematic layers from BMAO--under the conditions of a strongly anchored director in the layer plane and external DC and AC electric fields--are studied [9,10]. A method for determining the splay (K_{11}) and bend (K_{33}) elastic constants, as well as the difference of the splay (e_{1z}) and bend (e_{3x}) FE constants at given values of the dielectric anisotropy, is proposed. The method is based on the theoretical results for the threshold voltage and period of the longitudinal FE domains [12,15].

Chapter 6:

• **FE effect in nanostructured photoactive nematic layers:** A mixture of homeotropic nematic layers

* The numbering follows the applied list of author's works included in Dissertation.

of MBBA and the photosensitive dopant D1 (p-nitro-p'-diethylamino-azobenzene) is studied under a constant electric field and irradiation with ultraviolet light. There is a 10% increase in the FE response, which is explained by a change in the surface polarization as a result of the changes in the dopant [1]. Conoscopic pictures confirm this interpretation [17]. Studies of other nematics with photosensitive dopants support the hypothesis for the molecular origin of the observed effect [19,23].

5. Evaluation of the scientific contributions in Dissertation:

The more important contributions to the dissertation can be classified as follows:

• Creation of new research methods:

- (i) Proposed a method for determining the surface anchoring energy in nematic LS's by applying DC and AC electric fields [16]
- (ii) Proposed a method, based on the FE spectroscopy, for determining the surface dissipation of the orientational energy [2,3]
- (iii) Proposed a method for calculating the FE coefficients of nematic LC's based on measuring the threshold parameters U_c and q_c of Wiskin's FE domains [9, 12].
- (iv) Proposed a method for producing polymer-dispersed nematic films from stacked nematic droplets by means of orienting Teflon surfaces [22].

• Establishment of new scientific facts:

- (i) The presence of a linear FE response in polymer-dispersed LC's has been experimentally confirmed [5, 13]
- (ii) An enhanced FE effect--in single-walled-nanotubes nanostructured nematics [20] as well as in nematics with photoactive nematic layers [1]--is observed.

• Formulation and justification of new hypotheses:

Conoscopic studies have confirmed the hypothesis that the creation of a FE response in a mixture of homeotropic nematic layers from MBBA and the photosensitive dopant D1 is due to a change in surface polarization as a result of changes in the dopant [1, 17].

6. Evaluation of author's publications and their impact in science:

The results of the research presented in Dissertation are published in **25** scientific papers covering a period of 17 years (1998 - 2015). Of these, 20 have been published in international scientific journals with impact factor (J. Phys. Chem. - 1, Eur. Phys. Lett. -1, J. Appl. Phys. - 1, Eur. Phys. J. E - 1, J. Opt. Adv. Mat. - 4, Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 10, J. Mater. Sci. : Mater. Electron. - 1, J. Opt. Technol. - 1,). The total impact factor of the Dissertation works is **20.205**.

The impact of publications among the scientific community is reflected in the number references to author's works related to Dissertation: **23** of them have been cited a total of **123** times, of which **88** references have been indexed in Scopus. The most cited (**37** times) is publication № **16** in the list. The author has also attached a list of so-called *essential citations*, including **6** of his (among **25**) for which there are positive comments in the literature.

The scientific metric indicators show that all the requirements of the Law on Scientific Research, the Regulations for its implementation, as well as the Regulations of the Bulgarian Academy of Sciences and the Supplement of the IFTT Scientific council for awarding the scientific degree "doctor of science" are met.

7. Personal contribution to Dissertation works:

Assoc. Prof. Marinov is the first author in **12** and the second author in **10** of the publications. For **11** of the joint publications with Acad. A. Petrov, in which Assoc. Prof. Marinov is not the first author, a

Confirmation Letter is presented, where it is declared that the latter has participated equally in all phases of preparation of joint publications: conducting experiments, analysis and interpretation of the results, as well as joint participation in the writing of the manuscript. Letters with similar content are also received from the other co-authors - Prof. Dr. G. Hadzhihristov, Assoc. Prof. DSc H. Hinov, and H. K. Koduru. For one of the publications in the list--which has been already used in a previous defense of the scientific degree “doctor of science”, a *Separation protocol* is presented which declares that the participation of Mr. Marinov includes: computer analysis of the threshold characteristics U_c and q_c of Wiskin’s FE domains, conducting of experiments, and analysis of results.

The above information clearly demonstrates that the scientific contributions listed in Dissertation belong to the author.

8. The abstract is prepared according to the requirements and correctly reflects the main facts and scientific contributions of Dissertation.

9. Remarks and questions:

I have two remarks that are not substantive but rather concern the presentation of the material in the Dissertation and the Abstract: (i) In some of the figures (Figs. 24,25, 87-94, etc.) the symbols for different quantities differ only in color, so that this could create a problem when a black and white reproduction of the text is used. (ii) The text would be more legible if at the beginning of each subchapter the original paper is cited according to its number in the list of author’s papers.

• Questions:

From Eqs. (39) and (40) (p. 160 of Dissertation), it is easy to see that the threshold parameters U_c and q_c can be connected in an elementary way, i. e. $U_c = U_c(q_c)$ for each non-zero value of the derivative dE/dz and/or at the AC voltage U_{ac} .

(i) To what consequences concerning proposed method for determining some material nematic parameters leads this functional relationship? Does the latter exist when dE/dz and/or U_{ac} vanish?

(ii) How does the system behave, and if the method for obtaining the material characteristics still works, in the limiting case $|e_{1z} - e_{3z}|/|e_{1z} + e_{3z}| \ll 1$?

10. Conclusion:

The Dissertation is well written and shaped and has the structure of a monograph, the flexoelectric response in the nematic phase being a dominant subject. The above analysis, the discussed estimates on the scientific contributions, as well as the presented scientific metric indicators, prove that all the requirements are met, so that **I support the awarding of the scientific degree of “Doctor of Science” to Assoc. Prof. Dr. Yordan Georgiev Marinov.**

Date: 09.10.2020, Sofia

Referee:

Prof. DSc Nedko. B. Ivanov
/member of the Scientific jury/