

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен “Доктор ” по професионално направление 4.1. „Физически науки”, Научна специалност „Физика на кондензираната материя“.

Автор на дисертационния труд: Лидия Годорова Попова, докторант на самостоятелна подготовка в направление „Физика на меката материя“ към Института по Физика на Твърдото Тяло, БАН.

Тема на дисертационния труд: „Развитие на флексоелектрооптична виско-еластична спетроскопия за изследване на нематични течнокристални слоеве и капки“.

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.**

Експерименталното и теоретично изследване на широк клас от съвременни наноматериали, каквито са наноструктурираните течни кристали и електрооптичните явления свързани с тях, е актуален проблем на физиката на кондензираната материя и в частност на микро и нанофотониката. Уникалните свойства на течните кристали в чисто и нанокмпозитно състояние, създадено при смесите им с функционализирани наночастици с различни големини и форма, са от научен интерес за широк кръг от специалисти по фотоника и нанотехнологии. С този актуален проблем, е свързан дисертационният труд на Лидия Попова. Темата на дисертационния труд на Лидия Попова е актуална, както в научно така и в научно-приложно отношение. Особено внимание е отделено на електрооптичните, в това число на флексоелектричните и вискоеластичните, свойства, на термотропните течни кристали при разнообразие от ориентиращи системата гранични условия и нанокмпозитни състояния.

**2. Лидия Попова познава състоянието на проблема,** което е резултат от добрата ѝ подготовка, както по проблемите на Физиката на кондензираната материя и по-специално Физиката на течните кристали, така и по проблемите на бързо развиващата се и актуална научна област Наноматериали. Освен от изложението на дисертационния труд, информираността на дисертанта за съвременното състояние на поставения проблем се вижда и от цитираната литература, състояща се от 98 цитата. Преобладават цитирания от по-предишни години, но директно свързани с изследванията представени в дисертацията. Очертава се и творческата оценка на Попова върху представения литературен материал.

**3. Експерименталните и теоретични методи на изследване избрани от Попова , дават отговор** на поставените в дисертационния труд цели и задачи.

**4. За достоверността, съвременното ниво и доброто познаване на експерименталната техника** използвана при изработването на дисертационния труд може да се съди от изграждането на Попова, като специалист по термотропни течни кристали в научното направление „Физика на меката материя“, в което има дългогодишен опит по изследване на електрооптичните и термодинамични свойства на течните кристали. Дисертационният труд е в обем от 144 страници съдържащи: увод, в рамките на 64 страници, разделен на параграфи описващи специфичните физични и структурни характеристики на течните кристали и основните методи за тяхното изследване; целите и задачите на дисертационния труд са представени в отделна втора глава на 1 страница; в отделна 3 глава от 7 страници са представени използваните метериали и методи ; основната глава, озаглавена като „Получени резултати“ е в рамките на 58 страници и е разделена на 4 параграфа, съгласно четирите основни задачи на дисертационния труд; изводите, приносите и литературата са показани в отделни глави, съответно 5,6 и 7. Представени са 70 фигури, като някои от тях,

например 37 са маркирани с а-в, и 5 таблици. Изводите в дисертационния труд са 8, приносите са 4.

### **5. Научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд.**

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

**Обобщеният принос** на дисертационния труд на Попова се изразява в прилагане на съвременни теоретични модели, до голяма степен развити от учени в лабораториите „Течни кристали“ и „Биомолекулни слоеве“ на ИФТТ и адекватни експериментални измервания на величини и константи участващи във фундаменталните изрази описващи оптичното и електрооптично състояние на течно-кристални системи в чисто и нанокompatитно състояние с акцент върху индуцираното флексоелектричество и свързания с него метод на флексоелектрична спектроскопия. Особено внимание е отделено на деликатното и трудно за изследване явление дисипация на повърхнината ориентационна енергия и свързания с него градиент на плътността на повърхностно активните ориентиращи вещества от повърхността на системата към нейния обем. За анализ на дисипативните процеси, доминиращи в системи със слабо „закотвяне“ при хомеотропна ориентация, Попова е приложила развитият в лабораторията „Биомолекулни слоеве“ обобщен теоретичен модел на флексоелектричните осцилации, отчитащ ефекта на дисипативните повърхнинни процеси в ориентирани течнокристални системи. Тя е участвала в първите експерименти целящи потвърждаване на обобщеният теоретичен модел, чрез прилагане за пръв път на флексоелектричната спектроскопия. Методът е основен и в дисертационния труд на Попова, като е приложен за широк кръг от съвременни течнокристални материали в това число и течнокристални нанокompatити. На тази основа Попова е оценила и важни електрооптични, флексоелектрични и еластични константи и особено тези при повърхностите на ориентираната система, като повърхнинен ротационен вискозитет и флексоелектрични коефициенти, трудно оценени по други методи.

В увода на дисертационния труд, с много детайли хронологически са изложени физичните свойства на течнокристалното състояние на материята, като е акцентирано върху нематичната фаза, която е обект на дисертационния труд и е с доказано приложение в съвременната фотоника. От изложението на уводната глава се вижда, че дисертантът познава и разбира съвременното състояние на физиката на течните кристали. С много детайли са описани и методите на изследване, и най-съвременните технологии за постигане на ефективни системи за фотонни прибори. Освен на флексоелектричният ефект, в увода е отделено внимание на съвременните материали за електрооптично управление на фотонните прибори, като диспергирани в полимерна матрица течно кристални капки (ПДТК) и композити на течни кристали с наночастици. Обобщеният теоретичен модел на флексоелектричните осцилации и свързаната с него флексоелектрична спектроскопия също са представени в уводната глава.

Като глава 2 са обособени целта и задачите за изпълнение на дисертационния труд. Целта покрива извършените изследвания, но е дадена много общо, тъй като метод за изследване на динамиката на течните кристали е много широка област. В четвърта глава е прецизирано, че този метод е комбинация от два конкретни метода, флексоелектрична спектроскопия и термополяризационна микроскопия. Названието термополяризационна микроскопия, не е много подходящо. По-удачно е да се използва микротекстурна поляризационна микроскопия. В отделна Глава 3 са изложени материалите и използваните повърхностно активни ориентиращи вещества.

Ще анализираме по-подробно Глава 4, в която в рамките на четирите подглави или параграфи са описани експерименталните установки и по-конкретно двете основни

експериментални блок схеми, фигури 34 и 35, които по същество са флексоелектрични спектрометри пригодени за изпълнение на четирите задачи отнасящи се до анализ на повърхнинната дисипация в ориентирани хомеотропно или планарно течнокристални клетки. В два отделни параграфа са представени резултатите от ПДТК и наноструктурирани течнокристални материали.

Повърхнинната енергия е важен компонент от свободната енергия на нематика затворен между две ориентиращи повърхности и нейното оценяване е от значение за електрооптичните прибори изградени на базата на течни кристали. Това оценяване е още по-важно в случаите на слабо „закотвяне“, каквото се реализира при хомеотропна ориентация. В дисертацията е показано, че използваните за такава ориентация повърхностно активни вещества, след самоасемблиране и изграждане на повърхнинно ориентиращ слой са подложени и на десорбция с различна големина и скорост, зависещи от химичния им състав. Този процес води до частично разтваряне на ориентиращия слой в близкия до повърхността обем на течния кристал и в следствие до дисипация на повърхнинната енергия и повърхнинния вискозитет. За изследване на този уникален приграничен ефект в дисертацията е използван методът на флексоелектричната спектроскопия, базиран на провокирането и усилването на флексоелектричните осцилации водещи до генериране на първа хармонична. На базата на честотната зависимост на първата хармонична са оценени важни течнокристални константи, като комбинацията на повърхнинен и обемен флексо коефициенти на огъване, повърхнинен ротационен вискозитет и др.

В параграф 4.2 чрез метода на флексоелектричната спектроскопия са изследвани тънки слоеве, респективно течнокристални клетки с материали подбрани предимно с диелектрична анизотропия осигуряващи нисък праг на Фредерикс, като са използвани два класически нематика MBVA и BMAOB с отрицателна диелектрична анизотропия осигуряващи флексо деформации при хомеотропна ориентация. За такава ориентация и експериментална геометрия, съгласувана с диелектричната анизотропия, са използвани съответно фосфолипида DLPC и хромолан. За пресмятане на еластичните, флексоелектричните и вискоеластичните коефициенти, като репер е използвана планарна конфигурация, с течни кристали с голяма положителна диелектрична анизотропия осигуряваща нисък праг на Фредерикс (5CB). Планарната ориентация, осигуряваща силно „закотвяне“ е постигната, като е използван един нов метод известен като „горещо натриване“ с тънък тefлонов слой. Чрез измерване на честотната зависимост на първата хармонична на флексоелектричните осцилации с отчитане на дисипацията на ориентационната енергия в основната формула на обобщения модел за интензитета на светлинен лъч преминал през образеца и модулиран от флексоосцилациите, са получени стойности за повърхнинния ротационен вискозитет представени в Таблица 5. Предложена е и качествена оценка на отношението на повърхнинния и обемен флексокоэффициенти. Също на основата на формулата на обобщения модел на флексоелектричните осцилации е пресметната дебелината на десорбиращия слой като функция на температурата при хомеотропно ориентране с фосфолипид и хромолан и е показано, че хромоланът е по-ефективен в стабилизиране на граничните ориентационни сили. От честотните зависимости на амплитудата на първата хармонична за хомеотропна и планарна ориентация е направен изводът, че в случая на планарна ориентация приносят на повърхнинния ротационния вискозитет е по-слаб, отколкото при хомеотропна ориентация.

В параграф 4.3 на дисертационния труд е представен флексоелектричният спектрален метод и детектирането чрез него за първи път на линеен електрооптичен ефект в един актуален композит от нематичен течен кристал и полимер известен като полимерно диспергирани течни кристали (ПДТКи).

ПДТК е една нова система, в която течните кристали са затворени в микро размерни празнини в рамките на оптично прозрачен полимер. В дисертацията са представени в детайли методите за фазово разделяне и е акцентирано на основните два, полимеризационно индуцирано и индуцирано от разтворител. С много подробности е описана технологията на получаване на ефективна ПДТК течнокристална система чрез съгласуване на коефициентите на пречупване на полимерната матрица и вградените в нея течно кристални „капки“. Специално внимание е отделено на хомогенното разпределение на капките с размери подходящи за електрооптично и флексоелектрично въздействие. Осигуряването на подходящ интерфейс между полимерната матрица и течнокристалните капки за създаване на хомеотропна, провокираща радиална и хомогенна провокираща биполярна ориентация, е осъществено чрез подбор на течния кристал, полимера, ориентиращите ПАВ и метода на фазовото разделяне. Анализирани са честотните зависимости на първата и втората хармонични на ПДТК от полимера РММА, ЖК-807 и лецитин, както и на ПДТК от фотополимера NOA-65 и течния кристал E7. За сравнение е дадено изследване на честотните зависимости на първата и втората хармонични за ПДТК NOA-65 /E7 с планарна ориентация в усукана клетка. Намерен е характерен минимум в честотните зависимости на първата хармонична, като при планарна ориентация е детектиран и втори такъв. Показано е, че този минимум се отмества, както с честотата така и с нарастване на размера на капките. Дискутирано е, че такъв минимум вероятно отразява модификация на ефективния показател на пречупване на ПДТК системата при сканиране на честотата на флексоосцилациите и размера на капките. Представени са и текстурни изследвания на ПДТК в присъствие на електрично поле, както и визуализация на капките чрез сканираща електронна микроскопия.

Последният параграф на четвърта глава засяга един актуален проблем във нанонауката и нанотехнологиите. В основата на този проблем е създаване на функционализирани материали с възможност да бъдат управлявани с външни въздействия като електрични и чисто оптични. Наноструктурираните течни кристали в този параграф са един типичен представител на такива наноматериали основните изисквания за които са в матрицата на кондензираната материя да се внесат наочастици за които отношението на повърхността към обема е значително, така че при възможно най-малък обем да се получи достатъчно голям интерфейс между матрицата и наночастицата, който може да бъде ефективно функционализиран. Това е важно изискване, за управляеми фотонни прибори. В дисертационния труд, като матрица е използван нематичен течен кристал 7CB, с голяма положителна диелектрична анизотропия, в смес с наночастици от силициев диоксид (аеросил 300). За анализ на този нанокompозит е изследвана честотната зависимост на първата и втора хармонична при сканиране на температурата и големината на електричното поле. Чрез текстурен анализ по метода на тъмно полева оптична микроскопия е показано, че съществуват две области на разпределение на наочастиците в течно кристалната матрица, съответно централна и периферна. Показано е, че прагът на Фредерикс в нанокompозита е значително по-висок от този в чистия течен кристал. Измерени са времената на отзвук и релаксация на нанокompозита в присъствие на електрично поле при различни температури. Чрез сравнение на праговете на Фредерикс в чисто и нанокompозитно състояние е дискутирана възможност за оценяване на обемни домени в нанокompозита.

Като пета и шеста глава, ненужно са раделени изводите от изследванията и приноса на дисертационния труд. Изводите могат да се съкратят поне до 5. Най-общо казано те често преразказват какво е установил експеримента, но не дават причината за това на микро или макрониво. Третият извод е описание на технологията за получаване

на ефективен размер на течнокристалните капки. Неясно защо към приносите, а не към литературата, е включена заявка за патент.

**6.** Попова е първи автор в 4 от седемте публикации, включени в дисертацията. От внимателния прочит на *дисертационния труд* може да се направи заключението, че той *до голяма степен е лично дело на дисертанта*. Такъв извод може да се направи от това, че макар и да са публикувани съвместно със съавтори от направлението „Физика на меката материя“, в което тя е израстнала, като специалист по термотропни течни кристали, то във всяка от публикациите се открива основната идея заложена в целта на дисертационния труд – приложение на обобщения флексоелектричен метод за анализ на експериментални характеристики на течни кристали в чисто и нанокompозитно състояние при отчитане на повърхнината дисипация на ориентационната енергия.

**7. Публикациите по дисертационния труд** са: 1 в Liquid Crystals, 1- Mol. Cryst, Liq. Cryst., 3-Bulg.J. Phys, 1-J. Optoelectronics and Advanced Materials, 1-J.Mat, Science, Materials and Electronics. Части от дисертацията са представени и на 7 международни конференции. Импакт факторът на публикациите в дисертационния труд надхвърля необходимия за тази степен.

**8.** Представена е информация за 11 цитирания на публикациите включени в дисертацията.

**9. Критични бележки** по същество нямам, тъй като дисертантът прилага доказан и известен на научната общност метод на флексоелектричната спектроскопия. Значителен брой такива, обаче, могат да се направят по представянето, но ще се ограничи до най-важните.

- Допуснати са не малък брой печатни грешки.

- Целта е поставена много общо, като метод за изследване на динамика в течните кристали.

-Фиг. 31 и 30.

-Ненужно са пренаписвани формули в глава 4, когато те са номерирани в увода.

-Символите за вискозитет, еластична константа и флексокоэффициент са дадени по различен начин в увода и в четвърта глава, например в изразите  $P_3$  и  $P_5$  на стр. 54 и 83.

-От анализа на формула 19, за ефективния показател на пречупване, на стр.60, не следва изводът даден за съгласуване на показателите на пречупвана на полимера и ТК капките.

-На Фиг.44 по ординатата е маркирано отношение  $I_0/I$ , а в текста описанието на зависимостта на интензитета е за отношението  $I/I_0$ , стр. 97.

-Микроскопско изображение, например на Фиг.46, е по-подходящо да се замени с микротектурно поляризационно.

-Описанието на Фиг.61 на стр.121 съответства на такова за Фиг. 60.

-Описанието на Фиг. 67, за честотната зависимост на втората хармонична, дава сравнение с Фиг. 62, на която няма спектър на втора хармонична. Вероятно става въпрос за Фиг.61.

-На стр.119, неправилно е използван изреча „средна стойност на наклона на слоя“.

-Стр. 130, цитира Фиг. 64, но тя не съответства на прагове за чисти и наноструктурирани проби. Трябва да е 63. Тук има разминаване на обяснението с фигурата. Формулата е неясна, означенията се разминават.

• Защо трябва да е антипаралелно натриването с тефлон за планарна ориентация на клетката?

• На какво се дължи разликата в честотните зависимости на втората хармонична за чист и наноструктуриран с аеросил 7В ТК, фиг.61 и 67?

- На стр.121, какво е това вътрешно поле, обясняващо спада на честотната зависимост на втората хармонична под 10 Hz за чисто 7СВ, фиг.61?
- Стр.122 фиг.63, на какво се дължи много по-високия праг на Фредерикс в нанокмполита с аеросила?
- Стр.124. Да се покаже как се мерят 2 релаксационни времена. Или това са време на отзвук и време на релаксация?
- Стр.130, на Фиг.70 за DSC със стрелки са посочени 2 пика. Какво отразяват те? За какво помага DSC анализа при наноструктурираните течни кристали ?

**10.** Авторефератът е направен съгласно изискванията.

**Заклучение:** Представеният за рецензиране дисертационен труд на Лидия Попова дава оригинални експериментални решения за осмисляне на дисипативните процеси на ориентационната повърхнинна енергия в течните кристали и допринася за разширяване на познанието за ориентационните ефекти и оптимизирането им във фотонните прибори. Той е изпълнен на необходимото научно ниво и е съобразен с най-съвременните достижения на Физиката на течните кристали и наноматериалите. Всичко това ми дава основание да препоръчам на почитаемото жури **да присъди** на Лидия Тодорова Попова **образователната и научна степен „доктор“**.

05.03.2019 г.

Рецензент: /...../  
Проф. дфн М. Петров