

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Барбашова Вадима Александровича

**«Полярные фазы жидких кристаллов, индуцированные при смешивании
несегнетоэлектрических компонентов»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Вадима Александровича Барбашова посвящена развитию основ физического материаловедения сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических жидких кристаллов. Интерес к этим полярным жидкокристаллическим фазам связан как с развитием фундаментальной физики полярных кристаллов с одной стороны и жидкокристаллического состояния с другой, так и с перспективами практического использования жидкокристаллических сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков. Более трёх тысяч научных работ по физике и химии жидкокристаллических сегнето- и антисегнетоэлектриков, а также по их применению в фотонных устройствах различного назначения уже опубликованы учёными и инженерами разных стран после открытия сегнетоэлектричества в жидких кристаллах в 1975 году. Тем не менее, некоторые весьма значимые фундаментальные проблемы физики жидкокристаллических сегнето- и антисегнетоэлектриков не решены до сих пор. Когда Барбашов В. А. начинал своё диссертационное исследование, в качестве наиболее значимых проблем физического материаловедения жидкокристаллических сегнето- и антисегнетоэлектриков учёными многих стран рассматривались проблемы создания устойчивых к механическим воздействиям электрооптических модуляторов на основе жидкокристаллических сегнетоэлектриков, поиска физических принципов и методов осуществления безгистерезисного переключения антисегнетоэлектрических жидких кристаллов при воздействии прямоугольных импульсов управляющего напряжения, а также поиска физико-химических подходов к управлению двулучепреломлением сегнетоэлектрических жидких кристаллов.

Тематика диссертационной работы В. А. Барбашова чётко очерчена проблемами самоорганизации и свойствами полярных фаз, индуцированных в конденсированном (жидкокристаллическом) состоянии исключительно посредством межмолекулярных взаимодействий тех органических соединений, в которых полярных фаз нет. Цели, задачи и проблематика исследования определены весьма точно и конкретно на основе классических подходов физики конденсированного состояния и грамотного анализа литературных данных.

Таким образом, актуальность диссертационной работы Барбашова Вадима Александровича «Полярные фазы жидких кристаллов, индуцированные при смешивании несегнетоэлектрических компонентов» не вызывает сомнения. Работа представляет собой экспериментальное исследование термодинамических, диэлектрических, оптических, электрооптических и реологических свойств разновидностей конденсированного состояния вещества: жидкокристаллических сегнето- и антисегнетоэлектриков, а интерпретация полученных результатов проводится в рамках классических подходов физики конденсированного состояния. Следовательно, соответствие диссертационной работы специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» также не вызывает никакого сомнения.

Диссертационная работа В. А. Барбашова состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка литературы.

Во Введении представлены обоснование выбора темы диссертации и её актуальность, описаны фундаментальные и прикладные проблемы физического материаловедения сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических жидких кристаллов, а также указано

место, которое занимает диссертационная работа в решении перечисленных выше проблем. Изложены цели и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, обоснована достоверность результатов, указан личный вклад автора и представлены выносимые на защиту положения.

В первой главе в обзоре литературы автор излагает свой анализ состояния исследований в мире по тематике диссертационной работы, приводит основные понятия, определения и соотношения, которыми он пользуется для описания результатов своих исследований. Выполненный обзор позволил автору конкретизировать задачи диссертационного исследования, а также обосновать выбор методов и объектов исследования.

Во второй главе приводится описание методик эксперимента и технологий изготовления электрооптических ячеек, использованных или самостоятельно созданных автором для проведения экспериментов в рамках темы диссертационной работы. Исследования выполнены на современной экспериментальной базе с использованием методов спектроскопии, поляризационной микроскопии, кристаллооптики, диэлектрических, калориметрических и рентгеновских измерений. Совокупность указанных методов экспериментального исследования позволила автору диссертационной работы получить достоверную информацию о параметрах полярных жидкокристаллических фаз, индуцированных при смешивании сегнетоэлектрических компонентов, а также об электрооптических эффектах в этих фазах.

Третья глава посвящена жидкокристаллическим сегнетоэлектрическим смектикам C^* , индуцированным в смесях нематических жидких кристаллов и немезогенных хиральных соединений. Необходимо отметить, что этот результат получен впервые в мире в ходе выполнения данной диссертационной работы, причём в смесях нематиков и немезогенных хиральных соединений удалось индуцировать смектики C^* двух типов: негеликоидальные (то есть с бесконечно большим шагом спирали) и с субволновым шагом спиральной структуры, порядка 100 нанометров. Оба типа индуцированных смектиков C^* обладают свойством текучести, то есть текут, как нематические жидкие кристаллы. Полученный результат означает решение проблемы механической устойчивости ориентированных слоёв смектиков C^* в электрооптических ячейках, то есть, решение известной «шок-проблемы» сегнетоэлектрических смектиков, или, иначе говоря, проблемы сохранения оптического качества смектических C^* электрооптических ячеек после их механической деформации.

Достигнутое принципиально новое качество смектиков C^* в диссертационной работе охарактеризовано автором количественно с помощью диэлектрических, кристаллооптических и термодинамических методов исследований, а также независимо подтверждено методами рентгеноструктурного анализа. Теоретический анализ параметров разработанных жидкокристаллических сегнетоэлектриков В. А. Барбашов проводил на основе теории Ландау, в рамках подходов Кюри-Вейсса и теории вращательной вязкости смектиков C^* .

Таким образом, результаты третьей главы имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Вместе с тем, эти результаты можно рассматривать как значимый задел для дальнейших фундаментальных исследований молекулярных и структурных условий существования сегнетоэлектричества в жидких кристаллах.

В четвертой главе описано создание и исследование антисегнетоэлектрических жидких кристаллов с субволновым шагом геликоида (менее 100 нм), полученных в смесях ахиральных смектических C жидких кристаллов из класса бифенилпиримидинов с немезогенными хиральными добавками из класса производных терфенилдикарбоновой кислоты. Экспериментально обоснован выбор хиральных немезогенных соединений, которые в качестве добавки к ахиральным смектикам C способствуют образованию антисегнетоэлектрической упаковки: сердечник молекулы состоит из трёх бензольных колец, а алифатические группы содержат сильно полярные группы, отделенные от сердечника

несколькими метиленовыми звеньями. Описан впервые обнаруженный электрооптический эффект деформированного электрическим полем геликоида в жидкокристаллических антисегнетоэлектриках (DHAFLC эффект), аналогичный DHF эффекту в жидкокристаллических сегнетоэлектриках.

В. А. Барбашовым исследованы явления гистерезиса в разработанных при его участии смесевых жидкокристаллических антисегнетоэлектриках. Показано, что коэрцитивная сила петли гистерезиса при приложении ступенчатого напряжения (типа «+0-») по мере увеличения частоты уменьшается почти до нуля. Вследствие этого стало возможным впервые осуществить U-образное переключение без гистерезиса, но с порогом, как в нематических ячейках, но на порядок быстрее.

Пятая глава посвящена разработке жидкокристаллических сегнетоэлектриков с низким показателем двулучепреломления. Основная идея заключалась в поиске компромиссов между сокращением длины электронной цепи сопряжения компонентов смеси (что ведёт к понижению двулучепреломления, но и к сокращению температурного интервала смектических фаз) при сохранении сегнетоэлектрической фазы С* в широком интервале температур. Разработана жидкокристаллическая сегнетоэлектрическая смесь с показателем двулучепреломления 0.074 на длине волны 589.3 нм, что примерно в 2 раза меньше, чем у коммерчески доступных сегнетоэлектрических смектиков С*. Толщина полуволновой пластинки слоя смектика С* на основе разработанной смеси около 3 микрон, то есть, в 2 раза больше, чем у коммерчески доступных материалов, что значительно упрощает технологию изготовления электрооптических модуляторов. При этом другие параметры смеси: спонтанная поляризация, вращательная вязкость, угол наклона молекул в смектических слоях не хуже таковых у коммерчески доступных жидкокристаллических сегнетоэлектрических материалов.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

- 1) Впервые индуцирован сегнетоэлектрический смектик С* в смеси нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального соединения;
- 2) Впервые получен пороговый безгистерезисный электрооптический отклик антисегнетоэлектрического жидкого кристалла;
- 3) Впервые обнаружен и экспериментально подтвержден электрооптический эффект деформированной электрическим полем геликоидальной структуры в антисегнетоэлектрическом жидком кристалле.

При ознакомлении с диссертацией следует отметить ряд замечаний и вопросов.

На стр. 47 написано, что для формирования гомеотропной ориентации ЖК используется хромолан. В настоящее время для этой цели часто применяются более экологичные силоксаны. Изучался ли этот вопрос для ориентации смектических С* ЖК?

На той же странице при описании диэлектрических измерений не отмечен вклад паразитной емкости.

В нескольких местах (на стр. 49 и 50) именные единицы написаны с маленькой буквы.

Есть ряд стилистических погрешностей. Например, на стр. 49 написано «Затем ацетон медленно выпаривался при температуре 60°C на ИК-печи» и ниже «три ячейки, которые измерялись независимо». А на стр. 56 «её площадь вычислялась в графическом редакторе». На стр. 58 в подписи к рисунку употреблено слово «падание». На стр. 60 в качестве одного из выводов к главе 2 написано: «В эксперименте использовано современное оборудование, обеспечивающее достоверность результатов».

Для одного из самых интересных и важных эффектов, исследованных соискателем, им употреблен неудачный, на мой взгляд, термин. Со стр. 78 соискатель пишет «обратное затекание в ячейку». Следовало бы придумать другой термин или дать определение эффекту на стр. 77.

Есть опечатки. Например, на стр. 73 в подписи к рис. 3.10 написано «ДОМАМБЦ», а в рисунке графики даны для вещества «ДОБАМБЦ».

На некоторых рисунках, например, 3.20 на стр. 82 графики построены по трем точкам, но линии между ними немонотонные.

Результаты на стр. 75 более наглядно были бы представлены в таблице. На этой же странице в записи « $18 \pm 4kT$ » числа надо взять в скобки.

Не совсем удачно названа глава 5. Низкое двулучепреломление является признаком некоторых ЖК с неароматическими фрагментами. Главное – уменьшенная поляризация веществ, а двулучепреломление является вторичным по отношению к нему признаком.

Эти недостатки не снижают ценности полученных результатов. В целом диссертация выполнена на высоком уровне. Полученные в работе результаты, основные положения и выводы являются обоснованными. Достоверность результатов подтверждена многочисленными экспериментами, использующими различные методики. Результаты работы апробированы публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах и докладами на международных и российских конференциях и семинарах различного уровня. Основные результаты диссертации опубликованы в журналах Web of Science (5 работ) и в журнале, входящем в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций (1 работа).

Результаты работы могут быть использованы в российских организациях, занимающихся исследованиями и практическим применением жидких кристаллов и фотонных устройств на их основе – таких, как Институт физики им. Л.В. Киренского (Красноярск), Федеральный НИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ивановский государственный университет, ОАО «Российские космические системы» и др. Несомненно, результаты работы могут заинтересовать и зарубежных исследователей, например, в Университете науки и технологии Гонконга, в Технологическом университете города Бер-Шева (Израиль), в Политехническом Университете г. Турин (Италия).

Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа В. А. Барбашова «Полярные фазы жидких кристаллов, индуцированные при смешивании несегнетоэлектрических компонентов» является законченной научно-квалификационной работой. Она полностью соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата физико-математических наук, а автор работы, Барбашов Вадим Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник отдела организации научных исследований и международных связей управления развития науки Государственного образовательного учреждения высшего образования Московской области Московского государственного областного университета (МГОУ)
доктор технических наук, профессор

Беляев Виктор Васильевич

«24» сентября 2021 года

105005 Россия, г. Москва, ул. Радио, д. 10А

Тел. +79163864705

Эл. почта: vic_belyaev@mail.ru

Подпись
удостоверяю



АМ. НАЧАЛЬНИКА УПР.
АВОВОГО, ДОКУМЕНТ.
АДРОЗОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ
АФУЛЛИНА А.Ю.

Список основных работ оппонента по теме защищаемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Jacob L., Gowda A., Kumar S., Belyaev V., Synthesis, thermal and photophysical studies of π -extended dibenzophenazine based discotic liquid crystals // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – Vol. 320. – P. 1144-19.
2. Chigrinov V., Sun J., Kuznetsov M.M., Belyaev V., Chausov D., The Effect of Operating Temperature on the Response Time of Optically Driven Liquid Crystal Displays // *Crystals*. – 2020. – Vol. 10. – № 7. – P. 1-7.
3. Chausov D.N., Kurilov A.D., Belyaev V.V., Liquid Crystal Nanocomposites Doped with Rare Earth Elements // *Liquid Crystals and their Application*. – 2020. – Vol. 20. – № 2. – P. 6-22.
4. Chausov D.N., Kurilov A.D., Kazak A.V., Smirnova A.I., Belyaev V.V., Gevorkyan E.V., Usoltseva N.V., Conductivity and dielectric properties of cholesteryl tridecylate with nanosized fragments of fluorinated graphene // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 291. – P. 1112-59.
5. Rybakov D.O., Belyaev V.V., Kumar S., Chigrinov V.G., Zhachkin V.A., Molecular relaxation of components of LC mixture 2f-3333 (ROLIC) for dual-frequency electrooptic shutters // *Liquid Crystals*. – 2019. – Vol. 46. – № 12. – P. 1861-1867.
6. Belyaev V.V., Solomatin A.S., Suarez D.R., Margaryan H., Hakobyan N., Smirnov A.G., Microlense liquid crystal devices on the base of cylindrical objects // *Journal of the Society for Information Display*. – 2019. – Vol. 27. – № 9. – P. 536-542.
7. Chausov D.N., Kurilov A.D., Belyaev V.V., Kumar S., Parameters of LC molecules' movement measured by dielectric spectroscopy in wide temperature range // *Opto-Electronics Review*. – 2018. – Vol. 26. – № 1. – P. 44-49.
8. Rybakov D.O., Belyaev V.V., Temperature Dependence of Molecular Coefficients and Activation Energy of Nematic Mixture 2f-3333 // *Liquid Crystals and their Application*. – 2018. – Vol. 18. – № 3. – P. 94-103.
9. Rybakov D.O., Belyaev V.V., Electrical Double Layers and their Effect on the Low-Frequency Dielectric Permittivity of 4-n-Pentyl-4'-Cyanobiphenyl (5CB) // *Liquid Crystals and their Application*. – 2018. – Vol. 18. – № 4. – P. 40-47.
10. Vasilchikova E.N., Barabanova N.N., Bogdanov D.L., Belyaev V.V., Bugrimov A.L., Dadivanyan A.K., Mesogens' orientation at cylindrical and spherical surfaces during transition from isotropic phase to nematic liquid crystal phase // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2017. – Vol. 646. – № 1. – P. 242-249.
11. Belyaev V.V., Solomatin A.S., Chausov D.N., Suarez D.A., Smirnov A.G., Kuleshova J.D., Optical properties of composite heterophase objects with liquid crystal material for different display applications // *Journal of the Society for Information Display*. – 2017. – Vol. 25. – № 9. – P. 561-567.
12. Solomatin A., Mashchenko V., Shashkova Y., Belyaev V., Formation and optical properties of twist structures in a nematic liquid crystal composite // *Bulletin of Moscow Region State University (Physics and Mathematics)*. – 2017. – № 2. – P. 53-63.
13. Kozenkov V.M., Spakhov A.A., Belyaev V.V., Chausov D.N., Reversible Photoinduced Anisotropy of Azoxybenzenes in Nematic Liquid Crystal Phase and in Solid Polymer Solutions // *Liquid Crystals and their Application*. – 2016. – Vol. 16. – № 1. – P. 29-37.
14. Kozenkov V.M., Spakhov A.A., Belyaev V.V., Chausov D.N., Optically Anisotropic and Interferential Remedies: Properties, Technologies, Applications // *Liquid Crystals and their Application*. – 2016. – Vol. 16. – № 4. – P. 9-21.