

ОТЗЫВ

официального оппонента Ерина Константина Валерьевича на диссертацию
ПЕТРОВА ДАНИЛА АЛЕКСАНДРОВИЧА

Ориентационные фазовые переходы в жидкокристаллических суспензиях дипольных и квадрупольных наночастиц»,

представленную на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

по специальности 1.3.3. Теоретическая физика

Коллоиды магнитных наночастиц на основе различных жидкостей активно изучаются с 60-х годов прошлого века. Уникальность таких материалов заключается в том, что они обладают текучестью и высокой чувствительностью к внешнему магнитному полю, связанной с наличием магнитной дисперсной фазы. Такие материалы представляют научный интерес благодаря разнообразным структурным и ориентационным явлениям, возникающим под действием внешних электрического и магнитного полей. Особое место среди магнитных жидкостей занимают коллоиды на основе анизотропных жидкостей (жидких кристаллов). В отличие от обычных магнитных жидкостей такие системы обладают рядом особенностей, связанных с жидкокристаллической матрицей, которые проявляются в анизотропии физических свойств. Примечательным является тот факт, что наличие примеси может вызывать появление искажений ориентационной структуры в жидкокристаллической матрице, через которые частицы могут взаимодействовать друг с другом. Такой тип межчастичных взаимодействий отсутствует в обычных магнитных жидкостях и зависит от самого жидкого кристалла, формы, размеров и материала наночастиц. Также хорошо известно, что жидкие кристаллы обладают чрезвычайной чувствительностью к электрическому полю. Благодаря этому они широко применяются в качестве рабочих сред в устройствах отображения информации и оптических датчиках. С другой стороны, жидкие кристаллы, являясь диамагнитными материалами, обладают значительно более слабым ориентационным откликом на внешнее магнитное поле по сравнению с электрическим полем. Эксперименты показывают, что наличие ферромагнитных и даже диамагнитных частиц, к которым относятся, например, углеродные нанотрубки, в жидком кристалле существенно снижает пороговые значения магнитных полей для управления ориентационной структурой матрицы. Это

открывает возможность для проектирования и создания совершенно новых магнитоуправляемых жидкокристаллических наноматериалов и оптоэлектронных устройств, работающих на их основе. По этой причине следует признать, что выполненное Д. А. Петровым теоретическое исследование фазовых переходов и магнитоиндуцированных ориентационных явлений в суспензиях магнитных дипольных и квадрупольных наночастиц на основе жидкокристаллических матриц является **актуальным**.

Диссертация состоит из введения, пяти глав основного содержания, заключения и списка процитированных литературных источников.

Во **введении** автор обосновывает актуальность и характеризует степень разработанности темы исследования, представляя краткий обзор современных экспериментальных и теоретических исследований ЖК-суспензий дипольных и квадрупольных наночастиц. Также в этой части традиционно сформулированы цели и задачи диссертации, указана научная новизна результатов, их научная и прикладная значимость, перечислены защищаемые положения, обоснована достоверность результатов и указаны сведения об апробации результатов исследования.

Первая глава посвящена обсуждению основных теоретических методов, применяемых в диссертационном исследовании. Для предсказания и изучения магнитоориентационных явлений в жидкокристаллических суспензиях наночастиц Д. А. Петров использует несколько теоретических подходов на микроскопическом и макроскопическом уровнях. Первый подход – молекулярно-статистический – основывается на приближении среднего поля и позволяет описать ориентационную структуру исследуемых системы в терминах параметров ориентационного и магнитного порядков. Эти параметры зависят от температуры, внешнего магнитного поля, размеров, формы и концентрации частиц, а также от сил ориентационного взаимодействия жидкого кристалла и дисперсной фазы. Второй подход – континуальный – пренебрегает деталями, соизмеримыми с молекулярным масштабом, и позволяет вести описание ориентационной и магнитной структуры жидкокристаллических композитов с помощью векторных полей – директоров жидкого кристалла и наночастиц. Оба этих подхода взаимосвязаны и позволяют детально изучить влияние магнитного поля на ориентационную структуру и фазовые переходы в жидкокристаллических

суспензиях наночастиц. Обсуждение каждого теоретического подхода сопровождается соответствующим обзором литературных источников.

Вторая глава диссертации ставит своей целью развитие молекулярно-статистической теории среднего поля для суспензий анизотропных магнитных частиц в жидком кристалле. Автором рассматривается жидкокристаллическая суспензия как бинарная смесь, состоящая из мезогенных молекул и анизометричных магнитных частиц. Гамильтониан системы представляет собой суммы парных взаимодействий молекул жидкого кристалла друг с другом и с частицами. Также учитывается энергия взаимодействия магнитных моментов частиц с внешним магнитным полем. Межчастичными взаимодействиями автор пренебрегает, обосновывая это малостью концентрации примесных частиц. Ключевым моментом представленной в этой главе теории является использование помимо приближения среднего поля дополнительного сферического приближения. Это позволило получить свободную энергию системы и итоговую систему уравнений ориентационного и магнитного равновесия для параметров порядка в простом алгебраическом виде. В этой главе представлены температурные и полевые зависимости параметров порядка системы, а также рассчитаны смещения температуры перехода упорядоченная фаза – изотропная фаза в зависимости от концентрации примеси и сил ориентационного взаимодействия компонентов системы. Результаты, полученные с использованием сферического приближения, не противоречат выводам обычной модели среднего поля и находятся с ней в качественном и количественном согласии.

В третьей главе диссертации представлена молекулярно-статистическая теория индуцированных магнитным полем ориентационных переходов в суспензии углеродных нанотрубок на основе жидкого кристалла с отрицательной диамагнитной анизотропией. В отличие от предыдущей постановки задачи здесь автор дополнительно учитывает стерическое отталкивание и дисперсионное притяжение между примесными углеродными нанотрубками. Учитываются также взаимодействия молекул жидкого кристалла и диамагнитных нанотрубок с внешним магнитным полем. Теоретически изучены переходы во внешнем магнитном поле со сменой характера сцепления молекул жидкого кристалла и нанотрубок от планарного к гомеотропному. Из обращающих на себя внимание результатов этой главы стоит отметить предсказание появления в магнитном поле двуосного

упорядочения углеродных нанотрубок, диспергированных в жидкокристаллической матрице. Примечательным является то, что в третьей главе для суспензий углеродных нанотрубок в жидком кристалле автору удалось объединить континуальный и молекулярно-статистический подходы. Это позволило описать влияние температуры на ориентационную структуру суспензии, что нельзя осуществить в рамках одной лишь континуальной теории.

В четвертой главе представлен теоретический подход для решения задачи о поведении плоского слоя суспензии углеродных нанотрубок в жидком кристалле во внешнем однородном магнитном поле. Предполагалось, что в отсутствие поля направления директоров жидкого кристалла и нанотрубок совпадают с осью легкого ориентирования на границах слоя. Магнитное поле прикладывалось поперек слоя. Равновесные конфигурации директоров жидкого кристалла и примесных нанотрубок определялись путем минимизации свободной энергии системы. Особое внимание в этой главе уделено эффекту сегрегации примесных частиц. Этот эффект является специфическим для феррожидких кристаллов и проявляется в концентрационном расслоении магнитных частиц в несущей анизотропной матрице, но в отличие от магнитофореза, этот эффект проявляется в однородном магнитном поле. Новым элементом теории Д. А. Петрова является то, что он впервые теоретически исследовал сегрегационные эффекты для диамагнитных частиц, к которым относятся углеродные нанотрубки. Рассмотрены случаи слабой и сильной сегрегации нанотрубок, построены ориентационные и концентрационные распределения молекул жидкого кристалла и углеродных нанотрубок. Примечательно, что автором выполнены расчеты двулучепреломления, которое можно определить экспериментально. Важным результатом этой главы является предсказание ориентационной бистабильности, когда с ростом магнитного поля оптические характеристики системы меняются скачком. Автор делает вывод, что причиной бистабильных эффектов является сегрегация углеродных нанотрубок.

Пятая глава посвящена построению теории магнитоиндуцируемых ориентационных переходов в суспензиях гетитовых наностержней в жидком кристалле. Отличительная особенность рассматриваемых систем заключается в том, что у них в роли дисперсной фазы выступают дипольно-квадрупольные частицы. Такие частицы обладают остаточным магнитным

моментом, а также существенной отрицательной диамагнитной анизотропией. Ранее подобные системы на теоретическом уровне не описывались. В диссертации вначале представлена теория магнитокомпенсированных, а затем и намагниченных суспензий, которые соответственно обладают пороговым и беспороговым ориентационными откликами на внешнее магнитное поле. Используя условия минимума свободной энергии, получены уравнения ориентационного и магнитного равновесия системы. Достоинством пятой главы является то, что в ней представлена экспериментальная часть, для которой непосредственно Д. А. Петров проводил теоретические расчеты. В эксперименте исследовались индуцированные магнитным полем диэлектрические отклики плоскопараллельных ячеек, а по сути емкости плоских конденсаторов, заполненных вначале беспримесным жидким кристаллом, а затем компенсированной и намагниченной суспензиями. Представленные в диссертации результаты расчетов количественно согласуются с экспериментальными данными по определению диэлектрического отклика, как обычного жидкого кристалла, так и суспензий гетитовых наностержней на его основе. Автором получена количественная оценка поверхностной плотности энергии сцепления молекул жидкого кристалла с поверхностью гетитовых наностержней, на основе чего сделан вывод о слабой ориентационной связи между жидкокристаллической матрицей и примесной подсистемой.

В целом, диссертация оставляет впечатление качественного теоретического исследования, включающего как работу с аналитическими выражениями, так и численные расчеты нелинейных интегральных или интегро-дифференциальных уравнений. Каждая глава сопровождается абстрактом по аналогии с научными статьями, что упрощает ознакомление с работой. Кроме этого, в каждой главе представлен отдельный обзор литературы. Графические материалы содержат не только результаты численных расчетов, но и схематическое представление объектов исследования, что способствует пониманию физических механизмов исследуемых явлений. Диссертация содержит ряд новых результатов, которые могут быть использованы при синтезе суспензий ферромагнитных и диамагнитных наночастиц на основе жидких кристаллов с заданными свойствами, что открывает потенциальную возможность для создания устройств с магнитооптическим откликом. Результаты диссертации

апробированы на многочисленных международных и всероссийских конференциях, признанных в научном сообществе. По теме диссертации автором опубликованы 24 статьи в российских и международных журналах, входящих в базы данных научного цитирования Web of Science и Scopus, а также входящих в перечень ВАК Минорбнауки России и Аттестационного совета УрФУ, в том числе 12 статей в журналах Q1-Q2. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

При прочтении работы, тем не менее, возникают следующие комментарии и замечания.

1. К сожалению, в диссертации рассматриваются лишь низкоконцентрированные системы, на основании чего автор пренебрегает эффектами, связанными с межчастичными взаимодействиями. Исключение составляет лишь молекулярно-статистическая теория суспензий углеродных нанотрубок в жидком кристалле, где учитываются стерическое отталкивание и дисперсионное притяжение нанотрубок. В связи с этим вызывает интерес возможность обобщения описанных в работе теорий на более концентрированные системы.

2. Все представленные в диссертации задачи решались в безразмерном виде. Это в определенной степени ограничивает возможность прямого сопоставления с результатами экспериментов, а также неудобно с точки зрения развития практических приложений.

3. В континуальной теории жидкокристаллических суспензий нанотрубок ключевое место занимает параметр сегрегации, физический смысл которого не совсем очевиден. Изменение характера перехода Фредерикса со второго рода на первый зависит от интенсивности сегрегационных эффектов, а, следовательно, и от параметра сегрегации. Возможно, удобнее было бы выразить трикритическое значение через параметр сегрегации, а через другую доступную для измерения физическую величину, от которой зависит параметр сегрегации, например, концентрацию примеси, толщину слоя или температуру.

4. В пятой главе диссертации, где проводится сопоставление с экспериментом, автор не анализирует возможность смены характера перехода Фредерикса в компенсированной жидкокристаллической суспензии гетитовых наностержней по аналогии с суспензией углеродных нанотрубок в жидком кристалле. Такой анализ был бы полезен для экспериментального обнаружения ориентационных переходов первого рода.

Несмотря на представленные замечания, я считаю, что:

- диссертационная работа Данила Александровича Петрова «Ориентационные фазовые переходы в жидкокристаллических суспензиях дипольных и квадрупольных наночастиц» удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении учетных степеней УрФУ» и соответствует специальности 1.3.3. Теоретическая физика;
- автор диссертации Д.А. Петров заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.3. Теоретическая физика.

Официальный оппонент:

профессор кафедры экспериментальной физики
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
доктор физико-математических наук, доцент

«20» мая 2024 г.



Ерин Константин Валерьевич

355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1
тел.: (8652) 33-06-60 доб. 4914
e-mail: kerin@ncfu.ru



ПОДПИСЬ
ДОСТОВЕРЯЮ

Заместитель Председателя
Администрации
Управления
СКФУ



Стачева А. В.