

Отзыв
официального оппонента доктора физико-математических наук
Ларионова Алексея Николаевича

о диссертации Ельниковой Лилии Вячеславовны
«Решеточные калибровочные поля топологических дефектов лиотропных
жидких кристаллов и полимерных композитов»,
представленной на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук
по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация Ельниковой Л.В. посвящена моделированию критических явлений в лиотропных жидких кристаллах и полимерных композитах, связанных с эволюцией и взаимодействиями их дефектных структур.

Актуальность темы диссертации определяется тем, что для описания дефектных структур в системах мягкой материи, которые активно применяются в современных промышленных, сельскохозяйственных, гуманитарных приложениях, требуется создание моделей, адекватно описывающих их физико-химические, структурные и мезоморфные свойства. Но нетривиальность параметра порядка многих современных композитных софт-материалов не позволяют целиком опираться на известные макроскопические теории жидких кристаллов, типа теории Ландау-де Жена и Озеена-Франка, и требуют привлечения аппарата топологии, использование приближений калибровочного поля и компьютерного эксперимента на решетке.

В диссертации Ельниковой Л.В. на основании экспериментального материала разрабатываются такие теории и модели для различных типов структур мягкой материи, основным признаком которых являются концентрационные фазовые переходы, зависящие от свойств дефектов.

Структура и содержание работы.

Диссертация состоит из списков сокращений и условных обозначений, перечня понятий и определений, применяемых в работе, введения, 8 глав и двух приложений, а также заключения и списка литературы, в диссертации имеется 83 рисунка, 3 таблицы, список литературы из 650 наименований и списка работ автора. Объем работы составляет 343 страницы.

Введение диссертации позволяет оценивать масштабы проблем, связанных с характеристикой дефектных структур жидких кристаллов, показана актуальность темы исследования, сформулированы цели и перечислены решаемые задачи, описаны методы их решения, защищаемые положения, новизна и практическая значимость результатов, вклад автора в развиваемую тематику исследований, в том числе, обозначены

опубликованные труды в рецензируемых журналах и сборниках трудов конференций, описано краткое содержание глав и подразделов, составляющих диссертацию.

Первая глава - традиционный обзор литературы. В нем последовательно описано происхождение теории жидких кристаллов (ЖК) Ландау - де Жена и задание в ней макроскопического параметра порядка, классификация классических групп симметрий ЖК, также описаны возможные квантовые группы ЖК, дефектные структуры различных размерностей, возникающих в системах ЖК и описываемых в рамках различных подходов теории дефектов в рамках теории упругости, калибровочных полей, и т.д. Перечислены экспериментальные методы идентификации и характеристики дефектов ЖК и полимерных материалов, области их практического использования.

Вторая глава основана на экспериментах Казначеева по оптической микроскопии, (ссылка диссертации [198]) на неорганических золях ванадия пентаоксида в воде (V_2O_5/H_2O). В главе 2 анализируются точечные дефекты на границе раздела нематической и изотропной фаз системы V_2O_5/H_2O , они локализованы на полюсах веретенообразных зольных частиц тактоидов. Поставлена задача объяснения природы коалесценции тактоидов в магнитном поле и ее связь с эволюцией точечных дефектов. С учетом принадлежности параметра порядка неабелевой группе симметрии, автором применяется струнная модель Киббля-Журека об эволюции дефектов и соответствующий бозонный лагранжиан. Вводится предположение, что в глобальных координатах дефекты монополярного типа вихри, расположенные на полюсах тактоидов, участвуют в коалесценции тактоидов в магнитном поле. Сопоставляя построения Казначеева по функционалу суммарной свободной энергией из упругой, поверхностной и магнитной энергии в бисферических координатах с линейризованными компонентами струнного лагранжиана, получены геометрические параметры тактоида, удовлетворяющие условиям коалесценции. В главе 2 впервые введено предположение о существовании дефектов монополярного типа вихрей для системы золь V_2O_5/H_2O . Практическое значение решаемой задачи может заключаться в возможности определения времени старения золь в задачах экологии, а также при использовании пентаоксида ванадия в качестве мезогенного наполнителя в смазочных композициях.

В главе 3 исследуются дефекты типа доменных стенок в смесях катионных и нейтральных липидов на подложке при низких температурах. Постановка задачи следует из экспериментов Кастеллано и соавторов (ссылка [250] текста диссертации) по механической спектроскопии неупругости на частотах 10^2 - 10^4 Гц, в которых обнаружено два типа процессов релаксации, один из которых, при 140 К, связан с коллективным движением липидов. Такие переходы непрерывные и описываются моделью Киббля-Журека, в комбинации с теорией релаксации Ландау-Зинера возможно описать динамику эволюции доменных стенок. В диссертации для нахождения параметра плотности доменных стенок применяется квантовая модель Изинга со случайным поперечным полем, которая решается численно методом Монте-Карло на решетке.

В главе 4 изучаются приложения модели Березинского-Костерлица-Таулесса для двух типов систем: полисилоксановых эластомеров со сшивками и различных смазочных композиций с присадками.

Первый сорт систем, сшитые полисилоксановые эластомеры, исследованы в эксперименте Ламбревой и соавторами (ссылка [274] текста диссертации) по рентгеновской спектроскопии для перехода между смектической-А и нематической фазами, который вызван изменением концентрации сшивок, нормальных к смектическим слоям. В диссертации впервые применяется интерпретация Виллейна такого перехода, аналогичного переходу пиннинга в сверхпроводимости, через квантовую модель ХУ спинового стекла, дефектами в модели являются вихри и дислокации, трехмерная модель Березинского-Костерлица-Таулесса (БКТ) описывает развязывающиеся вихри. В решеточной версии модели автором вычислены все основные термодинамические параметры и определена концентрация сшивок $\sim 10\%$, соответствующая перколяционному переходу в нематическую фазу.

Второй объект исследования главы 4 относится к системам смазочных композиций на основе Литола-24 и синтетического солидола, обе разновидности смазочных композиций допированы мезогенными присадками карбоксилатами меди(II) в различных концентрациях от 1 до 20 мас.%. Автором с коллективом соавторов впервые исследованы мезоморфные свойства этих композиций методами диэлектрической спектроскопии, а также методами поляризационной оптической микроскопии, ИК Фурье спектроскопии для присадок. По измеренным диэлектрическим величинам сделаны предположения о возможных фазовых переходах, оценены аррениусовские энергии активации.

Согласно литературным данным, мезоморфная последовательность системы состоит из кристаллической, дискотической, нематической и изотропной фаз, при формировании новых фаз при изменении температуры или состава композиций существенно меняются их трибологические свойства.

В диссертации впервые дается объяснение наблюдаемых переходов на участке последовательности между дискотической и изотропной фазами как явление, связанное с локализацией присадок в окрестности дислокаций. Версия Юнга модели БКТ дает связь модулей упругости и дислокаций на треугольной решетке. В работе построен гамильтониан дислокаций на решетке, дуальной решетке гексагональной фазы дискотика, и вычислены термодинамические параметры дислокаций, определяющих мезоморфизм.

Предложенное моделирование коррелируется с инвариантными величинами оригинальной решетки и этой связи может быть верифицировано другими методами. В частности, температурные переходы обнаружены в поляризационной оптической микроскопии, проведенной автором и соавторами, а также сравнимы с литературными оценками Голо и Блинова [314, 315] для дискотической фазы с помощью потенциала «12-6-3».

В **главе 5** приведены результаты исследований полимерных нанокомпозитов с углеродными наноструктурами в объеме матрицы изотактического полипропилена (ИПП) и полимеры с упорядоченными и неупорядоченными массивами нанопроводов.

Для определения морфологии частиц аллотропов углерода (графена, графита, углеродных нанотрубок, фуллерена и их сочетаний) в матрице ИПП использован ядерно-физический метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), эксперименты выполнены автором на реакторе ИБР2 ОИЯИ в г. Дубне, на установке ЮМО. Параметры рассеивающих наночастиц определялись с помощью пакета обработки данных ATSAS 2.4., также образовавшиеся наночастицы были визуализированы в рамках возможностей ATSAS/

Для каждого типа идентифицированных наноструктур в объеме матрицы ИПП автором предложены интерпретации кластеризации частиц: 1) для углеродных нанотрубок использовалась теория узлов, уравнения магнитной гидродинамики и модель монополярных токов, 2) для наночастиц графена и графита – модель дисклинаций и дислокаций в теории микрополяризуемости, 3) для агрегатов молекул фуллерена – модель монополей и дисклинаций в метрике Геделя.

Построенные модели уникальны, в основном они оперируют с гамильтонианами дефектов в базисе дефектов, вычислены на дуальной решетке, учитывают фрактальную размерность агрегированных наночастиц, выражают критические свойства систем, характерные для агрегации.

В **главе 5** также приводятся результаты исследования неорганических массивов полупроводниковых нанопроводов GaAs в полимерах, выполненные автором в университете Лунда. Системы охарактеризованы методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, диссертация содержит наглядные иллюстрации морфологии частиц. Описано конкретное применение исследуемых систем в фотонике (солнечные батареи).

Для теоретического описания подобных систем применяется модель Су-Шриффера-Хигера (СШХ), как показано, обладающая универсальностью описания различных наноструктур в объеме полимера (в данном примере, нанопроводов и углеродных нанотрубок), в диссертации промоделирован абстрактный случай бозонизированного гамильтониана типа СШХ проводящих состояний системы – в отсутствие взаимодействия наполнителей различных сортов.

Глава 6 посвящена самодвижущимся объектам различных классов ЖК (т.н. «активным» ЖК), в частности, коллоидным нематикам с поверхностными дисклинациями. Глава базируется на теории калибровочного поля дефектов, предложенной Осиповым [440], показано влияние дисклинаций на гидродинамические параметры (числа Эриксона, Рейнольдса). Продемонстрирована связь уравнений гидродинамики, нематодинамики и теории упругости в рамках теории калибровочного поля. Даны численные результаты решеточного метода Монте-Карло для систем «активных» нематиков с поверхностными дисклинациями.

Также исследована модель СШХ применительно к диссипативным системам типа «активных» ЖК. Изложены идеи решеточной версии модели Вишека, применение генераторов Ван дер Поля, выполнены вычисления решеточного гамильтониана СШХ для случая активного и пассивного режима коллоидного нематика.

Глава 7 посвящена поиску аналогов топологических фаз в органических полупроводниках класса порфиринов и металлофталоцианинов (МФЦ). Анализ топологических свойств этих систем актуален в силу широких сфер их применения в органической электронике и медицине (фотодинамическая терапия). В пленках порфиринов и МФЦ присутствуют 2 типа подрешеток, отличающихся ориентацией плоскостей, вследствие чего происходит зеэмановское расщепление уровней оптического поглощения в магнитном поле. В диссертации использована модель молекулярных экситонов Френкеля в магнитном поле, воспроизведен $3D$ гамильтониан экситонных краевых состояний нижнего возбужденного уровня на примере медного фталоцианина.

Глава 8 иллюстрирует использование метода максимальной абелевой проекции для переходов между двуслойной и однослойной нематической фазами в связи с трансформацией дефектов дисклинаций в точечный дефект монополярного типа бужум на поверхности нематического ЖК. Такие превращения распространены как в лиотропных, так и в термотропных ЖК. Отличие параметра порядка двуслойных ЖК теории Ландау-де Жена – его существование в 5-мерном пространстве и разделение параметра порядка на 3 компоненты. Для их описания привлекается алгебра кватернионов. Глава базируется на теории Муччи и Зарнеску [328,341], которая представляет связь теории упругости с отображениями пространств Соболева. Используемое выражение энергии Озеена-Франка для перехода двуслойной-однослойной нематик записывается в терминах магнитной восприимчивости Q , двух параметров порядка m , n и 8 элементов неабелевой группы кватернионов.

В диссертации применяется метод максимальной абелевой проекции, ассоциированный со средними значениями энергии Озеена-Франка λ с учетом топологических инвариантов. Решеточные Монте-Карло вычисления средних термодинамических значений проводится на дуальном пространстве в локальной калибровочной группе. Обнаружена особенность, соответствующая скачку параметра порядка при переходе между двуслойной и однослойной нематическими фазами и преобразованию струны в монополь.

В **Приложении 1** описывается метод решеточных дифференциальных форм, построенных на разложении Ходжа, правила построения плакетных операторов, приемы понижения размерностей, применяемые для исследуемых в диссертации неабелевых систем.

В **Приложении 2** дана схема алгоритмов программ, написанных или адаптированных автором, относящихся к решеточному методу Монте-Карло.

В диссертации выполнены поставленные задачи, сформулированы защищаемые положения, для каждой главы приведены сопоставления с альтернативными теоретическими подходами из литературы и экспериментальная верификация.

Помимо выводов для каждой главы, окончательные выводы диссертации содержат обсуждения измеряемых величин, перспективы практического использования моделей композитных систем в задачах материаловедения.

В диссертации представлен уникальный метод теории калибровочного поля, расширяющий возможности описания неабелевых симметрий структур лиотропных жидких кристаллов и полимерных композитов.

В экспериментальной части работы новизна результатов выражается в данных малоуглового рассеяния нейтронов для полимерных нанокомпозитов, диэлектрической спектроскопии смазочных материалов.

Все теоретические модели, представленные в диссертации, разработаны автором впервые.

Результаты диссертации достоверны, так как большей частью подкреплены экспериментальными данными, выполненными на современном сертифицированном оборудовании, и сопоставлялись с литературными данными других исследователей.

Замечания по тексту диссертации следующие.

- ✓ В Главе 2 следовало бы дать более подробное описание дефекта вортон, в частности, провести оценку радиуса его вихревой петли (например, по более позднему обзору Раду и Волкова в *Physics Reports* 2008, [227]), что было бы полезным для сравнения с корреляционной и дипольной длинами, размерными параметрами частиц коллоидной нематической фазы.
- ✓ По Главе 3: Результаты механической спектроскопии Кастеллано и других ([250]) были опубликованы в 2006, квантовая трактовка поведения доменных стенок была сформулирована автором в рамках модели Изинга на решетке. Существуют ли более поздние классические или квантовые интерпретации фазовых переходов низкотемпературных фаз в липидных смесях в присутствии дефектов в литературе? Если имеются, то в работе не проводится обсуждение альтернативных моделей.
- ✓ В Главе 4 в разделе 4.2. о смазочных композициях дается возможное объяснение релаксации двух типов, α , β , наблюдаемой в эксперименте автора и соавторов. Считается, что β -релаксация обусловлена поворотом цикла и вращением C–C связей мезогенных присадок. Для более строго утверждения о типах релаксации следует выяснить, какие еще известны трактовки релаксации в структурно родственных системах, например, других мезогенных гомологов карбоксилатов меди (II) в синтетических маслах, а также экспериментальные свидетельства в более широком диапазоне частот.

- ✓ В разделе 6.3. упоминается много классов диссипативных систем, описываемых моделью СШХ, тогда как подробности описания и обоснование ее применимости содержатся в основном, в литературных источниках. Создается ощущение перегруженности текста.
- ✓ В диссертации преимущественно используются модели с бозонными гамильтонианами, тогда как раздел 6.3. и глава 7 даже с имеющимися преобразованиями для гамильтонианов фермионных частиц выпадают из единого типа конструкций калибровочных теорий.

Также в диссертации и автореферате обнаружены мелкие неточности и опечатки:

- ✓ На стр. 211 диссертации на 9 строчке сверху имеется опечатка в слове «характеризующихся», на стр. 230 на 4 строчке снизу – в слове «плоскостность». На стр. 218 в 11 строчке снизу запятая после ссылки [361] не нужна.
- ✓ В подписи к рис. 33 текста диссертации отсутствует знак мас.% при величине 10 мас.%
- ✓ В автореферате нет расшифровки символов формулы (32). Модули упругости K формулы (1) на стр. 11 расшифрованы на стр. 30.

Указанные недостатки не снижают научной ценности работы. Диссертация Ельниковой Л.В. является законченным исследованием, она выполнена на высоком научном уровне, результаты диссертации достоверны и обладают достаточной новизной.

Автореферат полностью соответствует тексту и структуре диссертации.

Диссертация Ельниковой Л.В. соответствует всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней». Автор диссертации Лилия Вячеславовна Ельникова, несомненно, заслуживает присуждения ей степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Доктор физико-математических наук по специальности
01.04.07 – Физика конденсированного состояния,
профессор, профессор кафедры математики и физики
Воронежского государственного аграрного
университета имени императора Петра I
Г. Воронеж 394087, ул. Мичурина 1.
Тел.: 8-951-871-69-74
E-mail: Larionovan@yandex.ru




/ А. Н. Ларионов/

19.12.2024г