

В диссертационный совет 24.2.435.01
ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»
г. Курск, улица 50 лет Октября, 94

Отзыв официального оппонента
д.ф.-м.н. Кудрейко Алексея Альфредовича
на диссертацию Лилии Вячеславовны Ельниковой
**«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

Актуальность. Диссертация Л.В. Ельниковой посвящена теоретическому и экспериментальному изучению физической природы и свойств неорганических и органических соединений в кристаллическом и в аморфном состоянии, в том числе композитов. В частности, автор исследует проблемы фундаментальной физики дефектных структур многокомпонентных материалов класса лиотропных жидких кристаллов и полимеров с наноразмерными частицами, их влияние на критические свойства материалов при изменении концентрации компонентов. Современные технические устройства на основе органических материалов являются гибкими и имеют малые размеры по толщине матричных компонентов, поэтому изучение дефектов в структуре органических материалов имеет и практическое значение в задачах материаловедения. Следовательно, имеется потребность в создании моделей, которые описывают прогностические и эксплуатационные свойства материалов. В этой связи диссертация, Л.В. Ельниковой представляется актуальной работой, а её результаты имеют фундаментальный характер.

Последовательность изложения глав соответствует увеличению размерности дефектов – ключевое слово диссертационной работы. В частности, рассматриваются 3 группы общих моделей: механизм образования топологических дефектов при фазовом переходе в расширяющейся Вселенной – механизм Киббла-Журека, топологические фазовые переходы типа Березинского-Костерлица-Таулесса и электрон-фононное взаимодействие, описываемое приближением Су-Шиффера-Хигера.

Работа состоит из введения, 8 глав и 2 приложений и заключения. Список литературы состоит из 650 источников. Каждая глава содержит выводы. Объем работы составляет 343 страницы.

Содержание работы. Во введении сформулированы цели, задачи и актуальность работы, новизна, практическая ценность и защищаемые положения,

описание вклада автора в развитие защищаемого научного направления. По теме диссертации опубликовано 43 печатных работы, из которых 29 включены в Перечень изданий, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации рецензируемых журналах, в том числе 11 статей в изданиях Перечня ВАК и 19 в журналах, индексируемых международными базами данных WoS и Scopus). Результаты работы представлены на 30 научных конференциях разного уровня.

Важно отметить, что автором подчеркнуто происхождение, развитие и роль теории калибровочного поля для исследования механизмов прохождения фазовых переходов в дефектных структурах с нетривиальной топологией; показана взаимосвязь космологии, физики частиц и материаловедения, объединенных единым математическим аппаратом.

Первая глава представляет собой обзор литературы. В ней приводятся основы классической теории жидких кристаллов Ландау-де Жена, которая включает в себя описание особенностей (или топологических дефектов), показаны проблемы теории дефектов и подходы к их решению в свете теорий упругости и топологии. Дается классификация симметрий жидких кристаллов (ЖК), для которых ставятся задачи о дефектозависимых фазовых переходах. Кратко описаны методы исследований и сферы использования изучаемых явлений и материалов.

Вторая глава посвящена геометрическим аспектам коалесценции коллоидных частиц (тактоидов) пятиокиси пентаоксида ванадия в воде. Рассмотрена двухфазная система из нематической и изотропной фазы ЖК, причем на границе нематической фазы ЖК на полюсах локализованы точечные дефекты – буджумы. Основываясь на ранее известных экспериментальных данных А.А. Казначеева и соавторов [Казначеев А.В., Богданов М.М., Тараскин С.А. ЖЭТФ 12 (2002) 68] об ориентации нематических тактоидов в направлении магнитного поля и их возможному слиянию (коалесценции), автор сформулировала задачу о коалесценции тактоидов в магнитном поле. Для её решения Лилия Вячеславовна предложила рассматривать динамику целой двухфазной системы в глобальных координатах (а не в локальных координатах поверхностных дефектов буджумов). Автором выдвинута гипотеза о том, что в коалесценции тактоидов принимают участие полюсные дефекты – вихри, геометрически совпадающие с буджумами локальных координат – тактоидов. Применение линеаризации Богомольного-Прасада-Зоммерфельда для струнных лагранжианов неабелевых теорий обосновывает модель и позволяет оценить геометрический критерий, при котором возможна коалесценция тактоидов.

В третьей главе автором построена модель фазовых переходов низкотемпературных смесей катионных и нейтральных липидов, связанных с эволюцией дефектов типа доменных стенок. Данная модель построена на

основании экспериментов по механической спектроскопии неупругости [Castellano C., Generosi J., Pozzi D. and Cantelli R. Mater. Sci. and Eng. A. 442 (2006) 375]. Исследования фазовых переходов в смесях липидов с образованием доменных стенок или новых фаз применяются в медицине, в генной терапии [Gowda A., Pathak S. K., Rohaley G. A., Acharjee G., Oprandi A., Williams R., Prévôt M. E., Hegmann T. Materials Horizons. 11(2) (2024) 316].

При описании динамики автор берет за основу теорию релаксации Ландау-Зинера в адиабатическом режиме и модель Киббла-Журека [Kibble T. W. B. J. Phys. A: Math. Gen. 9 (8) (1976) 1387; Zurek W. H. Nature. 317 (6037) (1985) 505, Phys. Rep. 276 (4) (1996) 177] в веществе. Применение квантовой (1-*d*) модели Изинга с зависимым от времени случайным поперечным полем для данной задачи хорошо обосновано и является следствием уравнений динамики Ландау-Зинера, а также имеются аналогии в литературе (ссылки [253-265] списка литературы, например, [264] – для случая липидов). Квантовая модель такого типа решена численно методом Монте-Карло на решетке в бозонных спиновых переменных. Автором показано, что можно сопоставить решеточный размер с масштабом агрегации, а плотность кинков – с измеряемыми структурными параметрами.

Интерпретация точечных дефектов монополярного типа вихревых для зольной системы V_2O_5/H_2O и модель эволюции доменных стенок в низкотемпературных смесях липидов предложены автором Л.В. Ельниковой впервые. Теоретические построения и модельные расчеты, выполненные в главах 2 и 3, основаны на механизме Киббла-Журека – эволюция топологических дефектов. В диссертации продемонстрирована универсальность струнного механизма Киббла-Журека как математического инструмента для описания фазовых превращений в зависимости от дефектов материала.

Главы 4, 5 основаны на оригинальных экспериментальных данных автора. Они содержат детальное описание смазочных композиций на основе Литола-24 и синтетического солидола с жидкокристаллическими фазами, полимерных композитов с углеродными наночастицами и другими наноструктурами, включая исследование их дефектных структур. Применение различных экспериментальных методов, которые дополняют друг друга свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Глава 4 посвящена изучению модели плавления Березинского-Костерлица-Таулесса (БКТ) применительно к разным типам материалов с ЖК-упорядочением: сшитых полисилоксановых эластомеров при переходе пиннинга и смазочных материалов с двумя типами матриц: из синтетического солидола и литиевых смазочных композиций, которые допированы мезогенными присадками карбоксилатами меди (II). Глава состоит из двух разделов.

В первом разделе исследуются полисилоксановые эластомеры со сшивками, жидкокристаллическая структура которых установлена в эксперименте по

рентгеновской спектроскопии [Lambreva D.M., Ostrovskii V.I., Finkelmann H., de Jeu W.H. Phys. Rev. Lett. 93, 2004, 185702]. Концентрационные переходы в представленной системе вызывают вопрос о применимости теории де Жена о перколяции к переходам в системах типа «золь-гель», поскольку имеется альтернативная интерпретация Фенга и Сена, численно доказывающая реализацию модели Борна для данного перехода. Более того, нейтронографические исследования Лонга и Сотты показали неоднородности в локальном модуле упругости и неаффинный характер деформаций в гелях. Для обоснования достоверной концепции перехода в смектических-А эластомерах со сшивками в нематик N в работе Л.В. Ельниковой на основании аналогии XU модели Дасгупты (аналогом пиннинга в сверхпроводниках) предложена модель Виллейна и ее решеточная версия спинового стекла. Дефекты этой модели – $3D$ вихри и дислокации – ассоциируются с конфигурацией сшивок, индуцирующих переходы в N фазу.

Автор применил гамильтониан трехмерной XU -модели спинового стекла к модели перехода БКТ для развязывающихся вихрей. Модель решена численно методом Монте-Карло на дуальной решетке и найдены все ее термодинамические параметры в зависимости от температуры и концентрации сшивок. Получено значение порога перколяции при 10% концентрации сшивок.

Во втором разделе обсуждаются карбоксилаты меди(II), индуцирующие в базовых смазках температурные и концентрационные переходы в последовательности изотропной, дискотической, нематической и кристаллической фаз. Значение изучения критических явлений в данных смазочных композициях велико, так как мезоморфизм в смазочных композициях определяет их трибологические свойства. С помощью метода диэлектрической спектроскопии и поляризационной оптической микроскопии установлены структуры и фазовые переходы в смазочных композициях при разных концентрациях присадок (1...20 мас.%), также использовалась ИК Фурье спектроскопия для порошков мезогенных присадок. Подробно описаны возможные типы релаксационных процессов, вычислены энергии активации для отдельных смазочных композиций, установлены их различные структурные и физические свойства. Полученные данные иллюстрированы микрофотографиями и опубликованы автором в различных изданиях.

В диссертации показано, что фазовые переходы из гексатической (колончатой) в изотропную фазу связаны с дислокациями, которые ассоциированы с локализацией присадок. Для объяснения фазовых переходов применяется модель БКТ в изложении работы [Young A.P. Physical Review B 19 (4), 1979, 1855] о дислокациях и кулоновском газе. Гамильтониан модели вычислен в базисе дислокаций на дуальной решетке. Построена температурная

зависимость средней энергии дислокаций и теплоемкости, корреляционные функции при различных условных нормированных модулях упругости.

Достоверность предложенной в диссертации модели доказывается сопоставлением с моделью дискотических фаз Штокмаера, использованной в моделировании [В.Н. Блинов, В.Л. Голо. Письма в ЖЭТФ. т. 96, №7, 2012, 523].

Глава 5 посвящена исследованию наномасштабных структур в полимерных композитах различных типов: 1) углеродные наночастицы в матрице изотактического полипропилена (графен (ГНП), нанографит, фуллерен, углеродные нанотрубки, смешанные типы наполнителей); 2) упорядоченные и неупорядоченные массивы неорганических структур (массивов нанопроводов) в полимерах.

Первый раздел главы 5 (5.1) содержит данные малоуглового рассеяния нейтронов для целого ряда углеродных наночастиц в матрице изотактического полипропилена (ИПП) и сведения о синтезе нанокомпозитов. Результаты измерений обработаны с помощью пакета программ ATSAS 2.4. и получены структурные данные для наночастиц ГНП, частиц нанографита, многостенных и одностенных углеродных нанотрубок, фуллерена и комбинаций наполнителей в матрице ИПП. К этим данными относятся: размеры частиц, полидисперсность, восстановленная форма частиц. Данные весьма существенны для характеристики морфологии наночастиц неразрушающими ядерными методами. Поскольку размеры полученных кластеров в объеме полимерной матрицы не совпадают с заложенными при синтезе, автором исследуются механизмы образования агрегатов в ИПП.

Во втором разделе 5.2. предложена модель агрегации углеродных нанотрубок (УНТ), в данном случае одностенных (ОУНТ), в матрице ИПП с использованием топологических методов – теории узлов. В то же время из принципов сохранения топологических инвариантов (асимптотического инварианта Хопфа) вытекает возможность применения методов магнитной гидродинамики и использования аналогии монополярных токов. Поскольку заузленные ОУНТ описываются фрактальной размерностью, для определения термодинамических параметров системы оказалось возможным построить гамильтониан магнитных силовых трубок в терминах калибровочного монополярного газа. Для решения задачи при разных концентрациях ОУНТ послужило доказательство поведения функции вероятности при низких концентрациях ОУНТ, т.е. существование порога перколяции, величина которого сопоставима с экспериментально наблюдаемым для системы ОУНТ-ИПП 1,68%.

В разделе 5.3 приводится интерпретация кластеризации частиц графена и нанографита в ИПП на основании данных об их размерах (раздел 5.1.) в матрице изотактического полипропилена. Дефектами модели, индуцирующими кластеризацию частиц графена и нанографита, являются топологические дефекты

дисклинации и дислокации, как это показано многими предшествующими исследованиями (Yazyev O. V., Louie S. G. Phys. Rev. B. 81 (2010) 195420). Для построения теории автором взята за основу теория микрополяриной упругости (т.н. теория Коссеров), поскольку она дает возможность учитывать дуальность фрактонов [Pretko M., Zhai Z., Radzihovsky L., Phys. Rev. B 100 (2019) 134113], учитывать только дефекты вращения и решить задачу в дуальном базисе дислокаций. В рамках фрактонной модели автором Ельниковой получен гамильтониан дислокаций и по аналогии с самосогласованным уравнением теории БКТ вычислены средняя энергия образца, средняя удельная теплоемкость, что согласуется с другими фрактонными моделями [Hering M., Yan H., Reuther J. Phys. Rev. B. 104 (2021) 064406].

В разделе 5.4 описывается модель кластеризации фуллерена на основе измерений раздела 5.1. Предложенная модель основана на взаимодействии дефектов фуллерена – дисклинаций и фиктивного центрального монополя фуллерена, что обуславливает образование кластеров фуллерена в матрице ИПП. Построен гамильтониан взаимодействующих монополей, который описывает взаимодействие частиц фуллерена. На дуальной решетке вычислены энергии, соответствующие конденсации монополей при различных концентрациях наполнителей, а также другие инвариантные термодинамические величины.

В разделе 5.5 приводится описание массивов нанопроволок GaAs в матрице полимера в связи с задачами производства солнечных батарей и др. электронных устройств. Глава хорошо иллюстрирована микрофотографиями образцов, примерами производства и микроструктурной характеристики (на установках просвечивающей и растровой электронной микроскопии). Основной задачей этого раздела является определение электронных свойств композитных образцов, поэтому и исследуется гамильтониан Су-Шриффера-Хигера, проводящих состояний π -электрона углеродной связи. К исследуемому композиту полимера и нанопроволок в модели добавляется УНТ в концентрации 1,2,3 мас.%. Показана универсальность модели Су-Шриффера-Хигера, вычислены температурные зависимости электропроводности. Раздел 5.5. свидетельствует о прикладном значении модели, представленной в разделе 5.2, и эффективность решеточного метода моделирования.

Главы 6, 7, 8 иллюстрируют применение метода калибровочного поля к жидкокристаллическим системам разных типов. Хотя предложенные в них теории не подкреплены авторской экспериментальной базой, в них рассмотрены вопросы эволюции дефектов на границах раздела фаз в двухосных ЖК - нематической фазе с переходами, понижающими размерность топологических дефектов.

Глава 6 посвящена самодвижущимся ЖК, т.н. «активным» системам. Спонтанное течение в них может быть связано с эволюцией дефектных структур. Фазовые переходы в таких системах проходят в других классах универсальности,

нежели в «пассивных» системах. Теория «активных» ЖК развита в работах Ту, Тонера, Вителли, Вишека, Догича, Лаврентовича и др. и связана с хорошо изученными задачами динамики ЖК. В диссертации обсуждаются известные решеточные калибровочные версии теории. В разделе 6.1 показана схема решения задач нематодинамики и гидродинамики для НЖК, а в разделе 6.2 – рассмотрен конкретный пример калибровочных дефектов дисклинаций на ориентированных поверхностях (например, поверхностях коллоидов) в связи с теорией упругости. В терминах калибровочного поля это теория Кадич и Эделена [Кадич А., Эделен Д. Калибровочная теория дислокаций и дисклинаций. М.: Мир. 1987]. В диссертации использован лагранжиан монополюсного типа [Osipov V. A. Phys. Lett. A. 46 (1990) 67] для дисклинаций в $SO(3)$, который был представлен в абелевой проекции $U(1)$. Построен гамильтониан дисклинаций, вычислена их энергия на дуальной решетке и пр. термодинамические параметры. В разделе 6.3 для диссипативных систем типа активных нематических коллоидов применяется модель СШХ и гамильтониан в решеточной версии модели Вишека.

В Главе 7 осуществляется попытка доказательства существования топологических фаз в софт-материалах на примере комплексов металофталоцианинов и порфиринов. Эти системы могут быть хорошим примером для иллюстрации применения топологической квантовой теории поля Атии в связи с наличием там краевых возбуждений, топологические защищенных экситонов Френкеля. В рамках модели сильной связи и гамильтониана экситонов Френкеля в $3D$ воспроизведен спектр нижнего возбужденного уровня двухуровневой модели двух подрешеток медного фталоцианина.

В Главе 8 применяется метод максимальной абелевой проекции для исследования фазовых переходов двуосных-одноосных нематиков с геометрической трансформацией топологических дефектов: дисклинации в бужум. В рамках теории Озеена-Франка рассматривается Q -тензор параметра порядка двухосного нематика, использована теория гармонических отображений, струнное представление дисклинации и монополюсное представление образовавшегося бужума киральной калибровочной теории. Монополи вычисляются диагонализацией петли Полякова. Процедура вычисления максимальной абелевой проекции состоит в фиксации неабелевой части действия, поскольку кватернионный параметр порядка двуосного нематика определен в $SO(3)$. Задача, решенная в главе 8, является иллюстрацией решения известной в макроскопической теории серии переходов двухосный-одноосный нематик-изотропная фаза на языке калибровочной теории на решетке.

Диссертация содержит 2 приложения, посвященных математическим аспектам использованных в диссертации методов. Приложение 1 описывает метод дифференциальных форм на решетке, Приложение 2 – алгоритмы метода Монте-

Карло на решетке. В заключении диссертации приведены выводы по работе в целом; сформулированы рекомендации по дальнейшей разработке темы.

Научное содержание перечисленных глав соответствует пунктам 1, 5 и 6 Паспорта научной специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Новизна исследования и полученных результатов. Одним из важнейших достоинств работы с точки зрения новизны является расширение подхода калибровочного поля на новые, ранее не исследованные классы ЛЖК и полимерных структур. Численные задачи работы решены в приближении калибровочного поля, использован аппарат дифференциальной геометрии, в частности, разложение Ходжа, что является действенным приемом, позволяющим не учитывать неабелевы компоненты параметра порядка дефектов в изучаемых системах. Полученные инвариантные величины допускают сравнение результатов моделирования с измеряемыми параметрами. Автором разработан и усовершенствован обширный научный аппарат с привлечением множества теоретических моделей из других областей физики конденсированного состояния и физики вообще.

Значимость полученных результатов. Исследования Л.В. Ельниковой могут быть применены для развития теории гибридных структур из ЖК и полимерных композитов. Расчеты оптимальной концентрации мезогенов закладывают основы получения новых функциональных материалов. Это доказывает соответствие диссертации п. 1 Паспорта научной специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния «Экспериментальное изучение физической природы и свойств ... органических соединений в зависимости от их химического ... состава».

Оценка содержания диссертации и замечания.

По тексту диссертации можно высказать следующие замечания:

- 1) В тексте диссертации (введение) и в автореферате в разделе «Методы исследований» не упоминается метод ИК-Фурье спектроскопии, хотя на стр. 115-118 текста диссертации приводятся ее результаты, полученные самим автором.
- 2) В главе 3 о низкотемпературных липидных смесях присутствует утверждение о прохождении фазового перехода, есть ссылка на определенные измеренные термодинамические параметры, но из текста неясно, в каком фазовом переходе, т.е. между гексагональной и смектическими фазами какой симметрии, возникают дефекты типа «доменных стенок». Необходимо объяснение.
- 3) По результатам раздела 4.2 о диэлектрической спектроскопии и поляризационной оптической микроскопии для наглядности было бы желательно построить новые фазовые диаграммы по составу и температуре для исследованных смазочных композиций (СК), поскольку температура их плавления при добавлении мезогенных присадок возрастает в сравнении с базовой смазкой.

4) В тексте рис. 23 стр. 121 по температурным зависимостям распределения частиц по размерам для СК Литол-24-изовалерат меди(II) не имеет какой-либо интерпретации.

5) В литературе чаще встречается термин одного из дефектов в жидких кристаллах «буджум», чем «бужум».

6) Исследователи в области ЖК пытаются избежать возникновения дефектов. Для этого созданы разные методики ориентации жидких кристаллов на поверхности. Более того, фазовый переход жидкого кристалла при работе устройства – это нежелательный эффект. Таким образом, развитие теории дефектов в жидких кристаллах находится в полной противоположности с развитием фотонных устройств, сенсоров, устройств управления лучом и т.д. Автору следует пояснить целесообразность исследования с данной точки зрения.

В тексте диссертации имеются также и мелкие недостатки:

- В разделе 4.1. п. 4.1.5. Выводы (стр. 112): не указано, о каких 10% концентрации сшивок идет речь, о массовых или молярных. Аналогично на стр. 115, 2 абзац. При расшифровке компонентного состава базовой смазки указан %, но не указан, молярный или массовый, хотя по контексту понятно, что имеется в виду молярный процент.
- На стр. 116, в седьмой строчке снизу пропущен знак «мас» в обозначении размерности «мас.%» для величины концентрации присадки валерата меди(II). То же – в подписи к рис. 33 на стр. 129, 2 строка сверху.
- На стр. 119 и 120 на изображениях микрофотографий СК масштабы обозначены и по-русски и по-гречески, желательнее было бы единство обозначений.
- На стр. 187, в 1 абзаце раздела 5.3.3. Выводы пропущена запятая между словами «величин» и «мы».
- Автору следовало бы перевести на русский язык обозначения в ряде графических зависимостей и иллюстраций (напр., рис. 5, 13, 14, 23, 38, 62 и т.д.).
- В формуле энергии Франка (6) описание модуля упругости K_{24} можно было произвести более конкретно, чем «некая смешанная» константа.

Автореферат соответствует тексту диссертации, тем не менее имеются следующие замечания:

- 1) Не все величины формул (1), (15), (16) и (32) обозначены в тексте.
- 2) Графические зависимости на рис. 2, 3, 8, 9, 11, 13 и т.д. следовало бы сделать полностью на русском языке. Рисунок 11 практически не читаем.
- 3) Имеется замечание по стилю изложения автореферата. Основные результаты работы следовало бы изложить на доступном языке для широкого круга читателей. Например, на с. 15 автореферата не очевиден результат Главы 3.

Описание заканчивается формулой плотности кинков и рисунком 4. На мой взгляд, подобные обсуждения обогатили бы выполненное исследование.

Указанные недостатки не снижают научной ценности работы. Диссертация Л.В. Ельниковой является законченным квалифицированным исследованием, она выполнена на высоком современном научном уровне, обладает новизной, результаты диссертации являются достоверными, согласующимися с работами других специалистов в данной тематике и с литературными данными.

Заключение. Работа Л.В. Ельниковой соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней». Несомненно, Л.В. Ельникова заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук
по специальности 1.3.8. Физика
конденсированного состояния, профессор
кафедры общей физики (физико-технический
институт), доцент по специальности физика
конденсированного состояния


Кудрейко Алексей
Альфредович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»,
г. Уфа 450076, ул. Заки Валиди, 32
тел. +7(905) 3569849
e-mail: akudreyko@uust.ru

