ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Бабкіна Романа Юрійовича **«Фізичні властивості 3d-іонів у комплексах різної симетрії: наближення ефективного заряду ядра»**,

що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла

Дисертаційна робота Бабкіна Р. Ю. присвячена одній з актуальних проблем сучасної фізики твердого тіла – розрахункам електронних спектрів 3*d*-іонів, розташованих в кластерах різної хімічної природи і симетрії, і аналізуванню умов реалізації спінових і орбітальних станів й переходів між ними. Інформація про будову електронних спектрів, їх перетворення під дією зовнішніх факторів (температури, тиску, світла, зовнішнього електричного та магнітного полів) дає змогу досліджувати магнітні та транспортні властивості сполук. Дані дослідження переслідують як чіткі прикладні цілі, а це спрямований пошук сполук з новими незвичайними властивостями, необхідними в умовах розвитку сучасної мікроелектроніки, так і фундаментальні цілі, до яких входить розвиток уявлень про механізми й протікання спінових і орбітальних переходів. Все це, безсумнівно, підтверджує актуальність і цінність даної роботи.

Дисертаційна робота є результатом теоретичних досліджень електронних спектрів іонів 3*d*-іонів, в основі яких лежать відповідні експериментальні дані й модифікована теорія кристалічного поля (МТКП) в якості розрахункового методу. Підґрунтям для МТКП стала класична теорія кристалічного поля, але, на відміну від ТКП, МТКП є чисельним напівемпіричним методом, що використовує один невідомий параметр – ефективний заряд ядра Z_{eff}. Спираючись на відомі кристалографічні дані і варіюючи величину ефективного заряду ядра, МТКП дозволяє коректно і достатньо точно описувати спектри ЕПР, температурні залежності магнітної

сприйнятливості, в деяких випадках й оптичні спектри в діапазоні енергій до $10^4 \div 10^5$ см$^{-1}$. Застосування МТКП до вивчення спінових й орбітальних станів 3*d*-іонів у довільно викривлених координаційних комплексах є важливим фундаментальним завданням, оскільки МТКП дає можливість досліджувати еволюцію електронного спектра під дією зовнішніх факторів, наприклад, тиску, температури, магнітного та електричного полів, а по поведінці величини g-фактора або температурної залежності магнітної сприйнятливості вивчати механізм та природу спінових або орбітальних переходів.

Слід зазначити, що в роботі встановлено чіткий взаємозв'язок між структурними характеристиками координаційної комплексу і його спіновим та орбітальним станами, що, безумовно, дає можливість прогнозувати властивості сполук безпосередньо за результатами їх кристалографічних досліджень. До того ж, варіювання ефективного заряду ядра 3*d*-іону неявно враховує ступінь ковалентності зв'язку «3*d*-іон – ліганд». Ефективний заряд ядра Z_{eff} є емпіричним параметром, методи визначення якого також розроблені і наведені в даній роботі. Вищесказане підтверджує практичність методу дослідження, оскільки він дозволяє вказати шляхи впливу на фізико-хімічні властивості сполук, що, в свою чергу, додатково свідчить про цінність дисертації для сучасної науки.

Важливою і цікавою є можливість застосування методу МТКП для вивчення власних функцій, що описують основний стан 3*d*-іона.

Результати дисертаційної роботи можна логічно розбити на дві частини: (1) побудова методів визначення ефективного заряду ядра і (2) результати дослідження електронних спектрів, спінових і орбітальних станів іонів 3*d*-іонів у різних комплексах. Перша частина є нетривіальним завданням виходячи з того факту, що існує не так багато емпіричних або напівемпіричних схем визначення Z_{eff} вільного іона, тоді як загальних методик визначення Z_{eff} іона в кристалічній матриці зовсім не існує. Автором розроблено дві схеми пошуку величини Z_{eff} іона в кристалічному полі, перша

з яких ґрунтується на експериментальних спектрах ЕПР, друга – на використанні температурної залежності магнітної сприйнятливості. Друга схема дозволяє досліджувати температурну залежність Z_{eff}, що, в свою чергу, можна використовувати для вивчення еволюції спінової підсистеми під дією температури. Саме цей метод було успішно застосовано для дослідження спінових перетворень в кубічних кобальтитах $LaCoO_3$ і $GdCoO_3$.

Автором чітко сформульовані і обґрунтовані завдання дисертаційної роботи, аргументовано обрано об'єкт і поставлена мета дослідження. Так, можливість варіювання параметрами координаційного комплексу дозволяє моделювати дію температури на електронний спектр *3d*-іона, таким чином, визначаючи умови виникнення та існування різних спінових і орбітальних фаз. На прикладі сполуки $YBaCo_2O_{5.5}$ в роботі знайдено умови для співіснування різних фаз у зв'язаних координаційних комплексах. Вперше, на прикладі сполуки $TiPO_4$, запропановано додатковий орбітальний механізм спін-Пайерлсівського переходу.

По роботі можна зробити наступні зауваження:

1. У пункті 1.1 представлена історія розвитку уявлення про ефективний заряд ядра і різноманітні методи пошуку цього параметра для вільних іонів. В пункті 1.3 автор представляє свою власну методику визначення Z_{eff} для вільного іону на основі спектрів оптичного поглинання. Залишається не до кінця розкритим питання про причини розбіжностей результатів розрахунків Z_{eff} за схемою автора дисертації і його попередників.

2. Викликає інтерес порівняння швидкості і точності розрахунку методом МТКП та іншими напівемпіричними та ab initio методами.

3. На рис. 4.4 представлені розподіли електронної щільності в чотирьох зв'язаних координаційних комплексах, які були розраховані без урахування їх перекривання та взаємодії. Слід звернути увагу, що при урахуванні обмінної взаємодії, форма й орієнтація електронних хмар істотно змінюється. Це особливо стосується розрахунку розподілу електронної щільності в

квазіодновимірній сполуці $TiPO_4$. Цікаво знати про можливості аналогічних розрахунків при необхідності обрахування міжцентрової обмінної взаємодії.

Відмічені зауваження не впливають на загальну якість дисертаційної роботи, а є здебільшого пропозиціями для подальшого дослідження і розвитку методу МТКП.

Дисертація є завершеною науково-дослідницькою роботою, в якій детально висвітлені всі етапи дослідження, вирішені всі поставлені завдання, наведені обґрунтовані висновки, а результати роботи є, безперечно, новими і актуальними. Ці результати підтверджуються логічно вірним ходом дослідження, відповідними експериментами, обґрунтованими висновками, а також списком публікацій, що включає в себе фахові реферовані іноземні наукові видання. Результати роботи неодноразово доповідалися на представницьких наукових конференціях. Автореферат дисертації з необхідною повнотою віддзеркалює зміст та висновки роботи.

На закінчення вважаю, що за актуальністю теми, новизні, науковій значимістю результатів, достовірністю та обґрунтуванням висновків дисертаційна робота Бабкіна Р. Ю. «Фізичні властивості 3d-іонів у комплексах різної симетрії: наближення ефективного заряду ядра» повністю відповідає вимогам, що пред'являються до кандидатських дисертацій, зокрема пунктам 9, 11 и 12 "Порядка присуждения научных степеней и присвоения учёного звания старшего научного сотрудника". Також вважаю, що автор роботи безсумнівно заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Официальный оппонент
доктор физ.-мат. наук, профессор,
зав. кафедрой общей физики
ХНУ имени В.Н.Каразина А.Г.Андерс

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА
код 02071205

Підпис засвідчую
Начальник відділу діловодства
та контролю за виконанням документів