ВІДГУК

Офіційного опонента про 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

Однією з прикмет сьогодення є створення штучних сполук, що використовуються в різних галузях науки і техніки. Значна частина цих сполук має у якості складової іони перехідних металів. Тому дослідження властивостей іонів з незаповненою 3*d*-оболонкою, розміщених в кластерах різної хімічної природи і симетрії, являє собою перспективний напрямок в науці як з практичної точки зору, так і з точки зору розвитку самої фізики твердого тіла. Інформація про електронний, спіновий і орбітальний стани 3*d*-іонів дозволяє прогнозувати і керувати фізичними і хімічними властивостями даних сполук. Однак, сучасні методи дослідження вимагають значної витрати часу й комп'ютерних потужностей, а в деяких випадках й не є достатньо точними. Це приводить до необхідності впровадження великого числа підгінних параметрів, завдяки яким можна досягти задовільної згоди між теоретичними результатами і експериментальними даними.

Дисертаційна робота Р. Бабкіна, що присвячена теоретичному дослідженню електронної підсистеми іонів 3d-іонів в комплексах з різною симетрією в рамках модифікованої теорії кристалічного поля (МТКП) та визначенню величини ефективного заряду ядра іону, що розташований в кристалічній матриці, є **актуальною** й дотепер не розв'язаною.

У разі методу МТКП на відміну від традиційної теорії кристалічного поля «ефективний заряд ядра 3*d*-іону» є параметром, що змінюється. Оскільки кристалічне поле характеризується кількістю та природою лігандів, електронною конфігурацією парамагнітного іону та симетрією координаційного комплексу, то ефективний заряд ядра, як правило, невідомий та повинен бути визначений за допомогою незалежних розрахунків або даних з експерименту. Крім того варіювання ефективного заряд ядра дозволяє використовувати МТКП до досліджень сполук з ковалентним зв'язком, оскільки з точки зору фізики така зміна може бути інтерпретована як неявне врахування ступеня ковалентності хімічного зв'язку.

Основними об'єктами дослідження даної роботи є представники сімейства кобальтитів, що мають дуже багатий набір властивостей, частина яких притаманна тільки їм. А саме, в кубічних та шаруватих кобальтитах тісний взаємозв'язок спінових та орбітальних ступенів свободи призводить до гігантської магнітострикції, значних термоелектричних ефектів, магнітних фазових переходів, транспортних аномалій. До того ж, кобальтити є благодатним класом сполук для демонстрації можливостей нових унікальних експериментальних методів дослідження магнітних матеріалів, наприклад рентгенівської магнітооптики з синхротронними джерелами. Таким чином, враховуючи нетривіальні характеристики та великі можливості застосування даних сполук, вибір об'єктів дослідження був проведений грамотно та далекоглядно.

Результати дисертації Р. Бабкіна, що отримані методом МТКП спираються на значну кількість експериментальних даних, які з високим ступенем точності співпадають з результатами розрахунків, що безсумнівно, є показником якості та рівня роботи.

Наукова **новизна** отриманих результатів базується на використанні методу МТКП для нового класу речовин, що дозволило виявити їх нові

властивості та вирішити цілу низку питань, що стояли на порядку денному. Серед них зазначимо наступні. Представлені напівемпіричні схеми визначення ефективного заряду ядра іона 3d-металу, розміщеного в кристалічній матриці, є унікальними і на сьогоднішній день не мають аналогів. Дослідження спінових і орбітальних підсистем іонів тривалентного кобальту в перовскітоподібних кобальтитах $RCoO_3$ (R = La, Gd) дозволили якісно описати нетривіальну поведінку температурної залежності магнітної сприйнятливості, суперечки про яку велися з 50-х років минулого сторіччя.

Окремо слід зазначити результати 4-го розділу дисертаційної роботи, в якій автор описав новий додатковий механізм спін-Пайерлсівського переходу в антиферомагнітній квазіодновимірній системі $TiPO_4$, при якому процес димеризації обумовлюється не тільки магнітострикцією, але й орбітальною підсистемою, що є незвичним для неорганічних спін-Пайерлсівських сполук.

Практичне значення отриманих результатів перш за все обумовлюється використанням методу МТКП для розрахунку спектрів реальних сполук Ca(Cd)CO3:Co2+, YBaCo2O5.5, La(Gd)CoO3, $TiPO_4$ та аналізу їх характеристик, що спирається на експериментальні дані. Крім того результати, що були отримані в роботі, можуть бути використані для інтерпретації або передбачення результатів експериментів ЕПР та вивчення температурних залежностей магнітної сприйнятливості, а також створення нових сполук для широкого використання у різних галузях науки та техніки

В якості **зауважень** слід зазначити наступне:

1. На спінових діаграмах рис. 3.9 і 3.12 побудовані температурні залежності ефективного заряду ядра, які досить близько підходять до межі розділу спінових фаз. Варто було б зробити оцінку точності розрахунку, а також оцінити вплив похибки експерименту, тому як незначні зміни поведінки кривої можуть призвести до зовсім інших результатів.

2. В тексті дисертації відсутні подробиці експериментів з ЕПР, що додало б роботі більшої завершеності й універсальності. Окрім того, варто було б більш детально пояснити кореляцію між величиною Z_{eff} й параметрами хімічного зв'язку.

3. Існують деякі стилістичні недоліки, а саме, стилістика підписів до рис. 1.2, 2.3 та 2.4 не відповідає стилістиці підписів до решти малюнків (зокрема, використовуються позначення Zeff і Z_{eff}); таблиця 1.3 зазнає розрив з перенесенням на наступну сторінку.

Окремі зауваження, наведені вище, не стосуються загальної ідеї роботи, основних висновків і положень, що виносяться на захист, а носять лише редакційний характер.

В якості побажань для подальшої роботи хотілося б запропонувати приділити увагу пошуку явної залежності ефективного заряду ядра іона-комплексоутворювача від структури комплексу та конкретного набору викривлень, присутніх в ньому. Така додаткова оцінка дозволить більш точно вказувати інтервал пошуку ефективного заряду ядра, що, у свою чергу, зменшить час розрахунків і дозволить проводити швидкий аналіз на якісному рівні. Другим побажанням є вдосконалення методу щодо розрахунків не тільки окремих координаційних комплексів, але й до усієї елементарної комірки та за її межі, наприклад, врахування потенціалу Маделунга.

Результати, що представлені в дисертаційній роботі, опубліковано в шести наукових статтях у фахових журналах з високим IF, серед яких Physical Review B та Journal of Physical Chemistry A, а також обговорено на наукових конференціях що в черговий раз вказує на актуальність і значимість досліджуваної проблеми в сучасній науці.

Дисертація Бабкіна Р. Ю. є цілісним завершеним науковим дослідженням, в якому отримані фундаментальні фізичні результати і дана їх коректна інтерпретація.

Автореферат повною мірою відображає основні результати дисертації.

На моє переконання, дисертація Бабкіна Р. Ю. повністю відповідає всім сучасним вимогам, що пред'являються до кандидатських дисертацій, а сам автор заслуговує присудження йому вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.

Офіційний опонент
провідний науковий співробітник відділу «Радіоспектроскопії»
Інституту радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова
НАН України
доктор фізико-математичних наук Н.О. Попенко

Підпис провідного наукового співробітника відділу «Радіоспектроскопії» Інституту радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова НАН України, доктора фізико-математичних наук Н.О. Попенко засвідчую:

Вчений секретар ІРЕ ім. О.Я. Усикова НАН України
кандидат фізико-математичних наук І. Є. Почаніна

«10» вересня 2015р.

УКРАЇНА
ІНСТИТУТ РАДІОФІЗИКИ ТА ЕЛЕКТРОНІКИ ім. О.Я.УСИКОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ
Ідентифікаційний код 03534593
місто Харків