

ВІДГУК

офіційного опонента **Малюкіна Юрія Вікторовича**

на дисертаційну роботу **Ламонової Карини Валентинівни**

«Спінові та орбітальні стани парамагнітних іонів в деформованих координаційних

комплексах: модифікована теорія кристалічного поля»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Дисертаційна робота Ламонової Карини Валентинівни присвячена розробці й застосуванню нового напівемпіричного підходу до розрахунків спектрів парамагнітних іонів у довільно викривлених координаційних комплексах, в рамках якого враховується спін-орбітальна взаємодія та існує можливість досліджувати спінові, орбітальні та магнітні стани парамагнітних іонів. Актуальність вибраної теми не викликає сумнівів, оскільки, при розв'язанні електронної задачі, не зважаючи на безліч нині існуючих розрахункових методів, можливості дослідника обмежуються наявністю програмних засобів та комп'ютерними потужностями. Крім того, постає питання про точність й достовірність обраного методу розрахунку тривалість розрахунків тощо. З цієї точки зору, запропонована напівемпірична розрахункова методика – «модифікована теорія кристалічного поля (МТКП)» – представляє собою достатньо раціональний шлях розв'язання задачі щодо визначення енергії електронних рівнів парамагнітного іону в кристалічній матриці. Тобто МТКП дозволяє отримати якісний, а при адекватному виборі параметрів задачі, й задовільний кількісний опис електронного спектру не витрачаючи багато часу й не потребуючи завеликих комп'ютерних потужностей.

В дисертаційній роботі перед автором стояло декілька важливих задач, без виконання яких робота була би не повною й не закінченою. Перш за все, в роботі досить чітко висвітлене питання про фізичну природу основного параметру задачі «ефективного заряду ядра», а також запропоновано способи визначення цієї величини як для вільного іону, так і для іону, що знаходиться в кристалічній матриці. Остання задача видається є однією з найважливіших, тому що саме цей

параметр визначає спіновий, орбітальний й, в цілому, магнітний стан іону в кристалі.

Задача про еволюцію спінових станів парамагнітних іонів під дією зовнішніх чинників це друга глобальна задача, що поставлена й успішно розв'язана в даній роботі. Актуальність цієї задачі обумовлена потребами науковцями в галузі спінової фізики й хімії, прикладної металоорганічної й координаційної хімії, магнітних напівпровідників. Задача про еволюцію спінових станів є особливо актуальною для сполук, що містять іони 3d-металів, оскільки саме вони, завдяки структурі своїх енергетичних оболонок, допускають існування й співіснування різних спінових станів, що обумовлює складну магнітну поведінку, впливає на транспортні властивості тощо. Саме тому, інформація про спіновий стан парамагнітного іону є корисною при розробці методів спрямованого конструювання нових магнітоактивних речовин, при створенні гетероспінових молекулярних магнетиків, оптичних ізоляторів, спінтронних приладів. Запропонований в роботі метод дослідження спінових станів парамагнітних іонів та їх змінення під дією будь-яких зовнішніх чинників за допомогою спінових діаграм є новаторським, наочним та зручним у використанні. Особливий інтерес представляють області зі змішаним спінові станом, поблизу яких незначні викривлення структури комплексу можуть впливати на спіновий стан 3d-іону.

Не менш важливою є третя глобальна задача про орбітальний стан парамагнітного іону в кристалі, тому що безпосередньо пов'язана з магнітними властивостями парамагнітного іону в кристалі. В роботі детально викладено й обґрунтовано можливість для дослідження форми й орієнтації орбітальних станів, локальної анізотропії парамагнітного іона, користуючись модифікованою теорією кристалічного поля.

Ефективність запропонованої моделі розрахунків спектрів іонів перехідних металів визначається можливістю використання її для інтерпретації експериментальних даних. Це добре показано в третьому розділі дисертації, де за допомогою МТКП проаналізовано спектри ЕПР для складних оксидів зі структурою шпінелі та вольфраміту, а також розведених магнітних напівпровідників HgSe:Cr,

HgSe:Fe. Особливо це стосується, розбавлених магнітних напівпровідників, тому що такі сполуки, з точки зору структурного аналізу, є досить складними. Тому поєднання теоретичного моделювання з експериментальними даними (ЕПР) дає непогану можливість отримати уявлення про оточення магнітних іонів.

В якості зауваження можна відмітити, що:

1. В першому розділі бажано було би обговорити схеми обчислення величин ефективних зарядів ядер вільних $3d$ -іонів інших авторів й причини відмінностей між ними.

2. При читанні першого розділу постає питання про інші релятивістські взаємодії (спін-спінової, «свій спін – чужа орбіта» тощо). Чи не варто було би в тексті дисертації більш детально обговорити можливість для врахування цих ефектів?

3. Зі змісту дисертації не ясно, чи перевірялись інші види викривлень та їх дія на спіновий та орбітальний стани зв'язаних координаційних комплексів в сполуці $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Чому саме викривлення Ян-Теллерівського типу призводять до змін в спіновій та орбітальній підсистемах?

4. На жаль, апробація МТКП не достатньо представлена для рідкісноземельних іонів. Розрахункову методику перевірено тільки на прикладі іону Се в сполуці CeFeAsO .

Проте, зазначені зауваження не стосуються основних результатів роботи й сформульованих висновків, не знижують загальну якість роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота К. В. Ламонової є цілісною й завершеною науково-дослідницькою роботою як за будовою, так і за змістом. В роботі детально представлено всі етапи дослідження, розв'язано поставлені завдання, наведені обґрунтовано висновки. Достовірність результатів, отриманих в роботі, не викликає сумнівів, оскільки в наявності збіг експериментальних даних з теоретичними розрахунками. Крім того, матеріали, покладені в основу дисертації, апробовані на визнаних в нашій країні та світі наукових конференціях, а також опубліковані у провідних виданнях фізичного напрямки з досить великим імпаکت-фактором.

Автореферат докторської дисертації К. В. Ламонової відповідає змісту роботи й повністю відображає всі результати, положення й висновки, що виносяться на захист.

Дисертаційна робота К. В. Ламонової «Спінові та орбітальні стани парамагнітних іонів в деформованих координаційних комплексах: модифікована теорія кристалічного поля» повністю відповідає всім вимогам МОН України, що пред'являються до докторських дисертацій, зокрема, пунктів 9, 10 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» від 24 липня 2013 р. № 567. Карина Валентинівна Ламонова заслуговує присудження їй вченого ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.

Заступник директора з наукової роботи
Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України,
член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор



Малюкін Ю.В.

Підпис Малюкіна Ю.В. засвідчую

Учений секретар Інституту сцинтиляційних
матеріалів НАН України,
кандидат технічних наук



Дацько Ю.М.