

ВІДГУК

офіційного опонента **Тарапова Сергія Івановича**

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.

Тема, обрана Ламоновою К. В. для дисертаційної роботи, є, без сумніву, **актуальною** й затребуваною в даний час, тому що піднімає проблему розрахунків електронних станів парамагнітних іонів, розташованих в комплексах з різною симетрією та складом. Подібні комплекси є, зокрема, основними складовими одиницями координаційних сполук металів з вільними органічними радикалами, що використовуються в перспективних керованих пристроях молекулярної електроніки та спінотроніки. Саме, необхідною тут є інформація про умови перемикання спінових станів $3d$ -іонів.

Крім того, сьогодні існує підвищений інтерес до гетероспінових молекул, саме до їх магнітних властивостей, зокрема тих, що обумовлені взаємодією спінових та орбітальних підсистем декількох парамагнітних центрів. Основні характерні параметри гетероспінових комплексів (величина електронного спіну, значення g -фактора, характер делокалізації електронної та спінової щільності) - можна розраховувати в рамках запропонованого в роботі напівемпіричного розрахункового методу, що має назву «Модифікованої теорії кристалічного поля» (МТКП). На мій погляд, МТКП є розумною альтернативою першопринципним методам, особливо зважаючи на те, що розрахунки електронних рівнів є дуже ресурсоемними й тому довготривалими. Зауважу, що при цьому точність та якість результату не є гарантованою. В деяких випадках МТКП дозволяє отримувати якісний, а при адекватному виборі параметрів задачі, й задовільний кількісний опис електронного спектру.

Таким чином, *мета* дисертаційної роботи полягає в 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 та орбітальні стани парамагнітних іонів.

Робота ґрунтується на сучасних й добре апробованих теоретичних *методах дослідження* – квантово-механічній теорії будови атому, теорії груп, теорії симетрії кристалів, статистичній фізиці. Також в роботі використовуються результати експериментальних методів, а саме, електронного парамагнітного резонансу, магнітних вимірювань, рентгеноструктурного аналізу.

Більшість *результатів, що містяться в роботі, є оригінальними й новими*. Серед найцікавіших результатів треба, на мій погляд, відзначити можливість дослідження спінової підсистеми парамагнітного іону за допомогою спінових діаграм. За допомогою МТКП в роботі досліджено еволюцію спінових станів $3d^4$ - $3d^6$ -іонів в комплексах з різною симетрією (октаедричному, пірамідальному й тетрагональному) під дією різних видів викривлень самого координаційного комплексу, а також під впливом зсувів парамагнітного іону. Особливий інтерес представляють області зі змішаним спіновим станом, поблизу яких незначні викривлення структури комплексу можуть суттєво впливати на спіновий стан $3d$ -іону. Подібні (змішані) стани спінової підсистеми було знайдено вперше; показано, що наявність областей спінової нестійкості може пояснити складні магнітні діаграми різноманітних сполук в області низьких температур. Враховуючи те, що спінова нестабільність, як правило, призводить до орбітальної нестабільності, коло сполук, магнітні властивості яких можна пояснити за допомогою запропонованої методики, значно розширюється. В роботі наведено достатньо прикладів, які демонструють зазначені можливості методу.

Також цікавими є результати, пов'язані з інтерпретацією експериментальних спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Модифікована теорія

кристалічного поля допомагає встановити взаємозв'язок між особливостями спектрів ЕПР і структурними характеристиками комплексів. Можливість розрахунку величин ефективних g -факторів дозволяє аналізувати природу ЕПР-відгука та провести оцінки величини викривлень координаційної комплексу або зсувів самого парамагнітного іону. Слід відзначити, що методика працює для значного числа класів сполук, які можуть виступати як об'єкти дослідження в ЕПР-спектроскопії, а саме: розбавлені магнітні напівпровідники (РМН), молекулярні магнетики, магнітні наноккомпозити інш.

В роботі розглянуто декілька сполук, до яких застосовано методику, що розроблено. На прикладі складних оксидів $ZnAl_2O_4$, $LiGa_5O_8$ й $ZnWO_4$, допованих іонами двохвалентної міді; вивчено вплив низькосиметричних викривлень першої координаційної сфери на формування адіабатичного потенціалу іона Cu^{2+} . Також розглянуто двох представників сімейства РМН типу $A_{II}B_{VI} - HgSe:Cr$ и $HgSe:Fe$ з різною концентрацією домішкових іонів. За допомогою МТКП автором показано, що в сполуці $HgSe:Cr$ реалізується сценарій магнітного впорядкування, пов'язаний з кластеризацією, тоді як в $HgSe:Fe$ – формується впорядкована решітка заряджених донорів. Зазначимо, що відмічені результати є цілком практичними, оскільки показують шляхи впливу на фізико-хімічні властивості таких сполук. Результати цієї частини роботи можуть бути корисними для спеціалістів в області електронного парамагнітного резонансу для більш змістовної та інформативної інтерпретації спектрів ЕПР у порівнянні з традиційними методиками.

Достовірність результатів, отриманих в роботі, не викликає сумнівів, оскільки, передусім, збіг експериментальних даних з теоретичними розрахунками є досить непоганим. Крім того, матеріали, покладені в основу дисертації, апробовані на визнаних в нашій країні та світі наукових конференціях, а також опубліковані у провідних виданнях із значним імпаکت-фактором: *Phys. Rev. Lett.* – 1, *J. Phys. Chem. A.* – 1, *Phys. Rev. B* – 5, *J. Phys.: Condens. Matter.* - 3, *Письма в ЖЭТФ* – 2, *Оптика и спектроскопия* – 2.

В цілому, робота справляє гарне враження. Автором проведено серйозне дослідження проблеми, грамотно побудовано нову розрахункову методику, чітко вказано на її обмеження. З використанням запропонованої методики автором розроблено й успішно апробовано відповідні алгоритми.

Вважаю, що дисертаційна робота К. В. Ламонової є цілісною й завершеною науково-дослідницькою роботою як за побудовою, так і за змістом. Але є декілька **недоліків**, на які треба звернути увагу:

1. Для тестування розрахункової методики бажано б було навести приклади оптичних спектрів $3d$ -іонів в кристалах.

2. Бажано провести аналіз стійкості адіабатичного потенціалу домішкового іону в залежності від параметрів Z_{eff} та Q_i та оцінити характерні часи переходів поблизу потрійних точок.

3. Автор аналізує експериментальні лінії ЕПР (рис. 3.28 (а)), які представлені не досить коректно. Саме, з рисунку не видно, за яких значень магнітного поля лінія виходить на насичення. Тому, неясно, - яким є значення основної резонансної частоти (або поля). Звідси – неясною є точність визначення величин g -факторів, і як результат – неясною є загальна точність моделювання.

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

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

Вважаю, що 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, а її автор, Карина Валентинівна Ламонова заслуговує присудження їй вченого ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., професор,
завідувач відділу радіоспектроскопії
Інституту радіофізики та електроніки
ім. О.Я. Усикова НАН України



С.І. Тарапов

Підпис

чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., професора,
завідувача відділу радіоспектроскопії
Інституту радіофізики та електроніки
ім. О.Я. Усикова НАН України, С.І. Тарапова засвідчую:

Вчений секретар

Інституту радіофізики та електроніки
ім. О.Я. Усикова НАН України
кандидат фізико-математичних наук



І.Є. Почаніна