

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ламоновой Карины Валентиновны «Спиновые и орбитальные состояния парамагнитных ионов в деформированных координационных комплексах: модифицированная теория кристаллического поля», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твёрдого тела.

В настоящее время развитие разнообразных методов теории кристаллического поля для исследования структурных, оптических, магнитных и резонансных свойств кристаллических соединений с ионами элементов переходных групп не утратило свою актуальность. Это связано с тем, что в рамках данной теории реализуется наиболее простой путь определения квантовых состояний парамагнитного иона в кристаллическом поле данной симметрии, что очень важно для анализа экспериментальных спектров ЭПР и определения микроскопических параметров взаимодействий в твёрдом теле. Решение указанных задач является хорошим стартом при рассмотрении более сложных проблем, связанных с термодинамикой и коллективными явлениями в исследуемых системах. К сожалению, в своём первоначальном виде теория кристаллического поля ограничена наличием только точечных зарядов, что порождает из-за эффектов ковалентности достаточно существенные различия рассчитанных и экспериментально наблюдаемых энергетических спектров ионов. Некоторые исследователи избегают расчёта энергий взаимодействия внешних электронов парамагнитного иона с его остовом и зарядами лигандов, выражая гамильтониан кристаллического поля через сферические гармоники или тензор-операторы в наиболее общем виде для данной симметрии. В качестве неизвестных теперь выступают параметры кристаллического поля, которые определяются на основе сравнения рассчитанных и экспериментальных оптических спектров. Однако для кристаллических полей низкой симметрии такой метод не всегда пригоден, так как очень трудно найти минимум отклонения теории от эксперимента в данной многопараметрической задаче.

В диссертационной работе К.В. Ламоновой представлен новый вычислительный метод в теории кристаллического поля, названный автором как модифицированная теория кристаллического поля (МТКП). Это полуэмпирический метод, который зависит

только от одного параметра, эффективного заряда ядра парамагнитного иона  $Z_{eff}$ . Диссертант использует дополнительные экспериментальные данные (спектры ЭПР, магнитную восприимчивость и т.д.) для определения величины этого параметра для конкретных соединений. Можно сказать, что указанный параметр определяет степень ковалентности ионно-лигандной связи и, таким образом, сам метод применим для описания свойств широкого класса молекулярных магнетиков, координационных полимеров, органических изоляторов, а также магнитных диэлектриков и полупроводников, в которых наряду с решёточными взаимодействиями учитываются гейзенберговский обмен, одноионная и другие типы анизотропий. Квантовомеханические расчёты в диссертации основаны на использовании многоэлектронных антисимметризованных волновых функций, зависящих только от зарядов и координат лигандов. Это даёт возможность установить те изменения орбитальных и спиновых состояний парамагнитного иона, которые происходят при вариации зарядов и деформациях лигандных комплексов. Данное обстоятельство является важным для предсказания и описания экспериментально наблюдаемых новых свойств сложных координационных соединений с конкурирующими взаимодействиями. В этом плане тема диссертации является **актуальной**, поскольку позволяет глубже изучить характер электрон-ионной связи и влияние структурных изменений на макроскопические свойства твёрдого тела. **Научная ценность** диссертации заключается в том, что предложенная вычислительная методика достаточно наглядно и просто описывает структуру электронных уровней ионов переходных и редкоземельных металлов в координационных комплексах с различной симметрией и типом химической связи.

Построение диссертационной работы К. В. Ламоновой является внутренне логичным, а потому и легко понятным. Диссертация состоит из шести разделов, в первом из которых детально обоснованы теоретические положения МТКП, представлены преимущества и недостатки метода, а остальная часть посвящена применению метода для исследования спиновой, орбитальной и магнитной подсистем различных соединений. В частности, изучаются g-факторы иона кобальта в различных кристаллографических позициях в оксиборатах и карбонатах, а также сделан вывод о существенном влиянии исходной матрицы кристалла на эффективный заряд парамагнитного иона.

Во втором разделе излагается другая ведущая идея диссертации – возможность изучения спиновых состояний парамагнитных ионов с помощью диаграмм спиновых состояний (спиновых диаграмм). В разделе рассматриваются наиболее характерные искривления октаэдрических, пирамидальных и тетраэдрических координационных комплексов и их влияние на спиновое состояние ионов с электронными конфигурациями  $3d^4$ ,  $3d^5$  и  $3d^6$ . Здесь можно выделить вывод автора о том, что эффект нецентральности не влияет на спиновое состояние  $3d$ -иона, находящегося в октаэдрическом или тетраэдрическом комплексах. Также определены условия стабилизации состояний с промежуточным спином. Опираясь на построенные спиновые диаграммы с учётом температурных зависимостей кристаллографических параметров, в диссертации сформулирован **новый** вывод о невозможности реализации состояний с промежуточным спином в лантановых и гадолиниевых кобальтитах.

В третьем разделе К.В. Ламонова предлагает схему интерпретации спектров ЭПР и рассматривает несколько примеров применения МТКП для исследования влияния низкосимметричных искажений координационных комплексов на формирование рельефа адиабатического потенциала парамагнитного иона. В диссертации изучаются спектры шинелей и вольфраматов, допированных ян-теллеровскими ионами. В частности, используя экспериментальные данные по температурным изменениям интенсивностей спектральных линий, на основе предложенной теории диссертантом установлено влияние искажений комплекса  $[\text{CuO}_6]$  на энергию основного состояния магнитного иона. Это позволило сделать важный вывод о наличии в вольфраматах только одного глобального минимума адиабатического потенциала иона меди, тогда как в шпинелях этот минимум фрустрированный. Установлена также корреляция длины связи медь-кислород и величины эффективного заряда, что объясняется эффектом дополнительного экранирования ядра иона меди со стороны ближайшего лигандного окружения.

В четвертом разделе рассмотрено влияние деформаций координационного комплекса на орбитальные состояния  $3d$ -иона на примере соединений  $\text{TiPO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{TeVO}_4$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$ , а также их роль при формировании магнитоупорядоченных структур. Так, обнаружена необычная перестройка орбитальной системы  $\text{Ti}^{3+}$  в процессе спин-пайерлсовского перехода, который наблюдается в антиферромагнитном квазиодномерном соединении  $\text{TiPO}_4$ . При некотором критическом значении эффективного заряда реализуется случайное



вырождение основного и возбуждённого уровней, что порождает ян-теллеровские неустойчивости динамического характера с последующей возможностью образования немагнитных димеров. На основе анализа в рамках МТКП диссертанту удалось описать достаточно сложную картину взаимодействия орбитальной и магнитной подсистем и предсказать появление спин-пайерлсовского перехода с более высокой температурой перехода по сравнению с чисто магнитоупругим механизмом. Также следует отметить вывод диссертанта о невозможности объяснить в рамках модели Шастри-Сазерленда экспериментально наблюдаемые в спектрах электронного спинового резонанса соединения  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  триплетные связанные состояния. Используя метод МТКП, а также кристаллографические данные и симметричный анализ, К.В. Ламонова обосновала необходимость учёта взаимодействия Дзялошинского-Мория для выяснения природы обнаруженных спектральных аномалий.

В пятом разделе продемонстрировано, что МТКП может быть адаптирована для расчётов электронных уровней  $4f$ -ионов. В разделе основное внимание уделяется изучению магнитных свойств редкоземельных ионов  $R^{3+}$  в железосодержащих оксипниктидах  $R\text{FeAsO}$  - нового класса некупратных высокотемпературных сверхпроводников ( $R$  – редкоземельные элементы). К.В. Ламонова рассматривает один из наиболее сложных вопросов о взаимодействии редкоземельной и железной подсистем. Симметричный анализ, проведенный диссертантом, показал что между Fe- и R-полрешётками может существовать только обменное анизотропное взаимодействие недиагонального типа. Проведенные расчёты магнитной восприимчивости в магнитных полях до 5 Т показали хорошее соответствие экспериментальным данным при температурах выше 30 К.

В заключительном шестом разделе представлены результаты комплексных исследований спиновой, орбитальной и магнитной подсистем в редкоземельных соединениях слоистых кобальтитов с нестехиометрией по кислороду. Особенностью данных систем является то, что у них реализуется конкуренция внутриатомного хундовского взаимодействия и потенциала кристаллического поля при воздействии на  $d$ -электроны кобальта. Поэтому имеется возможность существования состояний с высоким ( $S=2$ ), промежуточным и низким спином ( $S=1$  и  $0$ , соответственно). Сложная взаимосвязь зарядовых и спиновых степеней свободы проявляется в большом разнообразии физических и химических свойств, что важно с практической точки зрения при создании многофункциональных устройств. Несмотря на множество

существующих теоретических моделей магнитных структур кобальтитов с учётом их спиновых состояний, полного согласия в этом вопросе до сих пор не достигнуто.

С помощью МТКП К.В. Ламонова определила условия реализации спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$ . На основе рассчитанных спиновых диаграмм с учётом экспериментальных данных по неупругому рассеянию нейтронов был сделан вывод о решающем влиянии смещения лигандов  $Q_2$ -типа на спиновое состояние иона  $\text{Co}(2)$  в октаэдрическом комплексе с промежуточным спином  $S=1$ . Таким образом, из теории следует, что в ФМ фазе магнитная структура рассматриваемого соединения состоит из HS и IS состояний в октаэдрических и IS состояний в пирамидальных комплексах, что соответствует эксперименту.

Таким образом, исходя из вышеизложенного анализа содержания диссертационной работы К.В. Ламоновой, можно с уверенностью утверждать, что получены научно обоснованные теоретические результаты, которые углубляют наши представления о спиновых и орбитальных состояниях парамагнитных ионов в деформированных координационных комплексах с эффектами ковалентности химической связи.

При решении поставленных научных задач К.В. Ламонова постоянно опирается на разнообразные и апробированные современные методы теоретических исследований, что подтверждает **достоверность** полученных выводов. Степень **обоснованности** выдвинутых научных положений также не вызывает сомнений, поскольку базируется на детальных расчётах различными методиками и их сравнении с известными экспериментальными и теоретическими данными.

Представленный в диссертационной работе Карины Валентиновны Ламоновой новый вычислительный метод в теории кристаллического имеет **практическое значения** с точки зрения создания новых функциональных материалов с заданными свойствами, а также использования при анализе данных в ЭПР –спектроскопии, материаловедении и оптике.

Диссертация К.В. Ламоновой выполнена согласно направлению научных исследований Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины, а также в соответствии с бюджетной тематикой и конкурсными проектами отдела. Результаты работы были представлены на международных конференциях и докладывались на семинарах отдела и института.

По материалам диссертации опубликовано 21 работа в специализированных научных журналах и 32 публикации представлены в материалах международных научных конференций.

Необходимо отметить некоторые замечания относительно содержания диссертации К.В. Ламоновой.

1. При расчётах эффективных зарядов ядер свободных 3d-ионов остаётся открытым вопрос о величине  $Z_{eff}$  для ионов с электронными конфигурациями  $3d^1$  и  $3d^9$ .
2. Какие есть основания считать, что поправка к спин-орбитальному взаимодействию имеет такую форму, которая используется в диссертации?
3. Из текста диссертации не совсем ясно, как связана степень ковалентности химической связи с изменениями эффективного заряда парамагнитного иона.
4. Не освещён вопрос о том, как влияет заряд лиганда на расщепление уровней энергии.
5. Также из текста диссертации не всегда понятно, в каких случаях реализуется слабое, среднее и сильное кристаллическое поле.

Указанные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы К.В. Ламоновой, на её высокий научный уровень и окончательные выводы.

Считаю, что диссертационная работа К.В. Ламоновой представляет законченное научное исследование, в котором отражены все этапы, решены поставленные задачи и приведены обоснованные выводы. Результаты работы являются, несомненно, **новыми и актуальными**.

Результаты, представленные в работе, подтверждаются логически верным ходом исследований, соответствующими экспериментами, обоснованными выводами, а также списком публикаций, который включает в себя ведущие отечественные и зарубежные научные издания.

Автореферат докторской диссертации К.В. Ламоновой соответствует содержанию работы и полностью отображает все результаты, положения и выводы, выносимые на защиту

Диссертационная работа К.В. Ламоновой **«Спиновые и орбитальные состояния парамагнитных ионов в деформированных координационных комплексах: модифицированная теория кристаллического поля»** полностью соответствует всем



требованиям, предъявляемым Департаментом аттестации кадров МОН Украины к докторским диссертациям, в частности, пунктов 9, 10 и 12 «Порядка присуждения научных степеней и присвоения ученого звания старшего научного сотрудника» от 24 июля 2013 г. № 567, а Карина Валентиновна Ламонова заслуживает присуждения ей учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твёрдого тела.

Официальный оппонент,  
д. физ.-мат. наук, ст. н. с.,  
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова  
НАН Украины

Э.Е. Зубов

*Подпись Э.Е. Зубова завершено:  
учебный секретарь Института  
металлофизики им. Г.В. Курдюмова  
НАН Украины  
к. ф.-м. н.*



*Срт-*

*С.В. Чочалаб*