

ВІДГУК

офіційного опонента кандидата хімічних наук Жикола Олега Анатолійовича на дисертаційну роботу Токарева Віктора Володимировича «Квантово-хімічне моделювання магнітних властивостей квазіодновимірних магнетиків на основі сполук перехідних металів», представленій на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Актуальність теми дисертації та її зв'язок з державними чи галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки. Визначення зв'язку електронної будови з фізико-хімічними властивостями сполук є однією з ключових задач сучасної фізичної хімії. В ранніх теоретичних роботах для систем некорельованих електронів було встановлено зв'язок між властивостями хімічного графа та енергіями електронних збуджень та індексами реакційної здатності атомів. Втім, в реальних сполуках вплив електронної кореляції на хімічні, електричні та магнітні властивості є суттєвим, що принципово обмежує придатність цих результатів. Особливо сильно цей вплив проявляється для низьковимірних сполук перехідних металів, що містять сильно корельовані *d*-електрони. Адекватним підходом до моделювання цих ефектів є використання ефективних решіткових моделей. Тому тема дисертаційної роботи Токарева В. В., присвячена теоретичному дослідженню впливу структурних параметрів на магнітні властивості квазіодновимірних комплексних сполук перехідних металів з використанням ефективних гамільтоніанів квантовохімічного методу валентних зв'язків та задачі, які в ній вирішуються, є актуальними.

Дисертаційна робота є частиною досліджень, що виконуються на кафедрі прикладної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна МОН України в рамках наукової теми «Теоретичне прогнозування властивостей низькорозмірних комплексів сполук перехідних металів», № держреєстрації 0117V004860 та гранту Фонду Фольксваген «Дедуктивна квантова молекулярна механіка алотропів Карбону», № 151110.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації, та їх новизна. Наведені в дисертаційній роботі основні наукові положення ґрунтуються на даних наукової літератури і теоретичних розрахунках, проведених автором. Достовірність та обґрунтованість отриманих наукових положень і висновків

дисертації забезпечені узгодженням результатів ряду незалежних методів, застосованих в роботі (операторної теорії збурень, числових розрахунків методами точної діагоналізації гамільтоніана, Монте-Карло, перенормування матриці густини тощо), й не викликають сумнівів.

Напрямок наукових досліджень та зміст дисертації відповідають вимогам паспорту спеціальності 02.00.04 – «фізична хімія».

Наукова новизна дисертаційних досліджень. Наукова новизна результатів і положень дисертації не викликає сумнівів. Серед них можна відзначити наступні:

- вперше виявлено, що для одновимірних фрагментів квадратної решітки ширини n при електронному заповненні $\rho \geq 1 - 1/2n$ та наявності повздовжнього чергування атомів з великою різницею орбітальних енергій, які описуються моделлю Хаббарда з нескінченним електронним відштовхуванням, основний стан з максимальним спіном стійкий щодо збільшення взаємодії між елементарними комірками та локальних варіацій орбітальної енергії;

- вперше для моделі Хаббарда з $U=\infty$ пояснено відмінність залежності спіну основного стану одновимірних фрагментів квадратної решітки з відкритими та циклічними граничними умовами від сили взаємодії між елементарними комірками;

- вперше показано, що для скінченних циклічних фрагментів одновимірної двозонної моделі Хаббарда з сильним електронним відштовхуванням наближена t - J модель, яка не враховує скорельовані стрибки електронів, неправильно описує симетрію основного стану;

- вперше в наближенні спінових хвиль отримано умови щодо змін значень мікроскопічних структурних параметрів, за яких параметри нижньої частини енергетичного спектру одновимірних гейзенберзьких антиферо- та феримагнетиків з двома та трьома атомами в елементарній комірці залишаються незмінними, а також аналогічні умови рівності нижніх частин енергетичних спектрів квазінульвимірних антиферомагнетиків.

Теоретичне та практичне значення результатів дослідження. Результати дисертаційної роботи є корисними для раціонального дизайну квазіодновимірних провідних магнітних сполук перехідних металів з магнітною підрешіткою типу сходів, непровідних сполук з квазіодновимірною магнітною підрешіткою, а також для пошуку (мета)стабільних ізомерів квазінульвимірних антиферомагнетиків.

Результати дисертаційного дослідження використовуються в освітньому процесі кафедри молекулярної і медичної біофізики Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна в рамках дисципліни «Квантова хімія» для студентів факультету радіофізики, біомедичної електроніки та комп'ютерних систем.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових видіннях. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 15 наукових праць, в тому числі 3 англomовні статті — в зарубіжних спеціалізованих виданнях, що входять до наукометричних баз Scopus та Web of Science, 1 стаття — у вітчизняному науковому фаховому виданні, та 11 праць апробаційного характеру. Ці матеріали в повному обсязі відображають результати дисертації.

6. Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації та автореферату, завершеності дисертації в цілому. Дисертаційна робота Токарева В. В. складається зі вступу, огляду літератури, 5 основних розділів, висновків, списку використаних джерел і 3 додатків. Загальний об'єм дисертації складає 168 сторінок. Дисертаційна робота ілюстрована 38 рисунками і містить 6 таблиць. Перелік використаних джерел містить 184 посилання.

Розділ 1 «Магнітні квазіодновимірні координаційні сполуки перехідних металів (Огляд наукової літератури)» містить короткий огляд будови та низькотемпературних магнітних властивостей багатofункціональних одноланцюгових магнетиків та інших квазіодновимірних координаційних сполук перехідних металів, проблем теоретичного моделювання цих властивостей та основних ефективних решіткових моделей, які для цього використовуються.

Розділ 2 «Нижні енергетичні рівні $U=\infty$ моделі Хабарда на фрагментах прямокутної решітки» присвячено дослідженню залежності спіну основного стану $U=\infty$ моделі Хабарда на смугах квадратної решітки з повздовжнім чергуванням донорних та акцепторних атомів.

Розділ 3 «Магнітні полярони в $U=\infty$ моделі Хабарда на скінченних фрагментах прямокутної решітки» присвячено дослідженню залежності спіну основного стану смуг прямокутної решітки з різними граничними умовами при збільшенні взаємодії між елементарними комірками.

Розділ 4 «Застосовність t-J моделі для опису низькоенергетичних збуджень одновимірної двозонної моделі Хабарда з сильним електронним відштовхуванням ($U/t \gg 1$)» присвячено дослідженню нижньої частини енергетичного спектру скінченних циклічних фрагментів двозонної

одновимірної моделі Хабарда з сильним електронним відштовхуванням в порівнянні з ефективною t - J моделлю.

Розділ 5 «Наближений опис термодинамічних властивостей одновимірних біметалічних феримагнетиків з одноіонною анізотропією» містить порівняльне дослідження низькотемпературних магнітних властивостей 1D феримагнетиків з позитивною одноіонною анізотропією для моделей Гейзенберга та Ізінга.

Розділ 6 «Пошук ізоенергетичних низькорозмірних магнетиків за допомогою теорії спінових хвиль» присвячений визначенню умов, за яких зміна структурних параметрів низькорозмірних антиферо- та феримагнетиків в рамках наближення спінових хвиль не змінює енергії нижніх збуджених станів.

Автореферат за структурою та змістом відповідає основним положенням дисертації. Дисертація Токарева В. В. є завершеною науковою працею. Поставлені автором мета та завдання дисертаційного дослідження у повній мірі виконані.

Загальна оцінка роботи – **позитивна**.

За текстом дисертації є такі зауваження:

1. В огляді наукової літератури автор обійшов увагою проблеми, пов'язані з застосуванням популярного квантовохімічного методу DFT для опису магнітного впорядкування в квазіодновимірних магнетиках та прогрес, що був досягнутий за останні роки в цій галузі. Також варто було б детальніше описати підходи, що поєднують DFT з числовими методами розрахунків для ефективних решіткових моделей, наприклад DMFT та квантовий метод Монте-Карло.
2. В розділі 3 здобувач наводить загальний вираз (3.14) для оцінки критичного значення відношення параметрів взаємодії атомів всередині та між елементарними комірками. Втім, не було проведено аналіз його застосовності для квазіодновимірних систем, що відмінні від смуг квадратної решітки.
3. В підрозділі 6.2.1 (формула 6.31) автор наводить інваріанти енергетичного спектру лінійних спінових хвиль для ромбічного ланцюжка. Ці вирази мають досить складну структуру і було б більш доцільним навести їх у Додатку. Також автор використав у розділі 6.1 граф Гоффмана та сильно регулярні графи, не навівши посилання на відповідні літературні джерела.

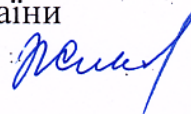
Однак наведені зауваження принципово не впливають на результати, науковий рівень та загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Токарева В. В.

Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці. Розроблені підходи до дослідження низькотемпературних магнітних властивостей сильнокорельованих квазіодновимірних координаційних сполук перехідних металів можна рекомендувати для використання в практиці науковців в галузі теоретичної хімії та фізики твердого тіла та для розробки нових матеріалів з прогнозованими властивостями.

Висновок про відповідність дисертації вимогам положення. Отже, дисертаційна робота Токарева Віктора Володимировича є завершеним дослідженням з суттєвими елементами наукової новизни, практичним значенням одержаних результатів та добре обґрунтованими висновками. З урахуванням. Тому вважаю, що дисертаційна робота Токарева В. В. «Квантово-хімічне моделювання магнітних властивостей квазіодновимірних магнетиків на основі сполук перехідних металів» повністю відповідає усім вимогам до кандидатських дисертацій, викладеним у «Порядку присудження наукових ступенів» (Постанова Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013 року зі змінами) та регламентуючим документам МОН України, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія».

Офіційний опонент

кандидат хімічних наук, науковий співробітник
відділу рентгеноструктурних досліджень
та квантової хімії імені О. В. Шишкіна Науково-технологічного
комплексу "Інститут монокристалів" НАН України



О. А. Жикол

Підпис к.х.н. О. А. Жикола засвідчую:

учений секретар ДНУ ІТК
"Інститут монокристалів"
І. Б. - Х. Шербанов, к. х. н.

