

## ВІДГУК

офіційного опонента доктора фізико-математичних наук, професора Сиркіна Євгена Соломоновича на дисертаційну роботу Токарева Віктора Володимировича «Квантово-хімічне моделювання магнітних властивостей квазіодновимірних магнетиків на основі сполук перехідних металів», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

**1. Актуальність теми дисертації та її зв'язок з державними чи галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки.** Квазіодновимірні координаційні сполуки перехідних металів є перспективними матеріалами для розробки пристроїв магнітного зберігання даних, сенсорів, наноелектроніки, квантових обчислень та магнітного охолодження.

Моделювання магнітних властивостей таких сполук потребує точного врахування ефектів електронної кореляції для великої кількості атомів, через що використання, наприклад, методу зв'язаних кластерів чи теорії функціоналу густини є проблематичним. Це мотивує використання ефективних решіткових моделей типу Хаббарда та Гейзенберга. Втім, їхнє точне розв'язання також потребує використання великої кількості обчислювальних ресурсів, яка збільшується експоненційно зі збільшенням розміру системи. Для протяжних систем зі складною елементарною коміркою необхідно розробляти нові наближені методи розв'язку вищенаведених моделей. Отже, тема дисертаційної роботи Токарева В. В. та вирішені в ній задачі щодо моделювання магнітних властивостей квазіодновимірних магнетиків не викликають сумнівів щодо їхньої актуальності.

Дисертаційна робота є частиною планових досліджень кафедри 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» (2017–2019 рр., № д/р 0117V004860);

- та гранту Фонду Фольксваген «Дедуктивна квантова молекулярна механіка алотропів Карбону» (2017–2019 рр., № 151110).

**2. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, які сформульовані у дисертаційній роботі.** Достовірність представлених у роботі даних квантово-хімічних розрахунків та обґрунтованість висновків, зроблених на їх основі, забезпечується

одночасним використанням декількох розрахункових методів та порівнянням з даними наукової літератури. Результати дослідження пройшли рецензування провідних спеціалістів та опубліковані в наукових виданнях, що індексуються в міжнародних наукометричних базах, а також доповідались на всеукраїнських та міжнародних конференціях. Таким чином, наукові положення, інтерпретація результатів і висновки дисертації є обґрунтованими та достовірними.

**3. Наукова новизна дисертаційних досліджень.** Наукова новизна результатів і положень дисертації не викликає сумнівів. Слід відзначити основні положення:

- вперше показано, що при електронному заповненні  $\rho = 1 - 1/2n$  чергування донорних та акцепторних іонів в одновимірних фрагментах квадратної решітки шириною  $n$ , що описується моделлю Хаббарда з нескінченним електронним відштовхуванням, приводить до стабілізації основного стану з максимальним спіном відносно збільшення взаємодії між елементарними комірками;

- вперше розроблено модифіковану поляронну теорію для моделі Хаббарда з нескінченним електронним відштовхуванням, яка коректно описує зміну спіну основного стану одновимірних фрагментів квадратної решітки з відкритими та циклічними граничними умовами при збільшенні взаємодії між комірками;

- показано, що неврахування скорельованих стрибків електронів в ефективній  $t$ - $J$  моделі для ланцюжка з двома типами атомів в елементарній комірці, який описується моделлю Хаббарда з сильним електронним відштовхуванням, приводить до некоректного опису симетрії основного стану;

- вперше в рамках наближення спінових хвиль отримані умови рівності енергетичної щільності та швидкості спінових хвиль для одновимірних антиферо- та феримагнетиків з двома та трьома атомами в елементарній комірці, а також умови рівності енергетичних спектрів антиферомагнетиків кластерної будови.

**4. Теоретичне та практичне значення результатів дослідження.** Результати роботи розширюють фундаментальні знання щодо зв'язку низькотемпературних магнітних властивостей та будови сильнокорельованих низькорозмірних координаційних сполук перехідних металів і можуть бути корисними для подальшого цілеспрямованого синтезу нових класів низькорозмірних магнетиків, магнетиків з близькими низькотемпературними магнітними властивостями, а також швидкої оцінки кількості ізомерів молекулярних магнетиків з близькою енергією.

Використаний у роботі підхід до побудови низькоенергетичних ефективних спінових гамільтоніанів для моделі Хаббарда з нескінченним електронним відштовхуванням є застосовним до інших класів квазіодновимірних магнетиків.

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.

**5. Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових видіннях.** За матеріалами дисертації опубліковано 15 наукових праць, з них 4 статті (1 — у науковому фаховому виданні України; 3 статті опубліковані в зарубіжних спеціалізованих виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus) та 11 праць апробаційного характеру (з яких одна також входить до бази Scopus). Опубліковані матеріали в повному обсязі відображають результати досліджень та висновки, представлені у роботі.

**6. Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації та автореферату, завершеності дисертації в цілому.** Дисертаційна робота 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, а також розвитку та перевірці наближених методів моделювання таких сполук.

Дисертація складається зі вступу, огляду наукової літератури, 5 основних розділів, загальних висновків, списку використаних джерел, що містить 184 посилання, та 3 додатків. У вступі обґрунтовано вибір теми та її актуальність, сформульовано мету і завдання дослідження, приведені наукова новизна і практичне значення отриманих результатів.

В огляді наукової літератури (**розділ 1**) автор розглянув різноманіття багатofункціональних одноланцюгових магнетиків та навів основні властивості ефективних решіткових моделей, які використовують для моделювання низькотемпературних магнітних властивостей цих сполук.

В **другому розділі** «Нижні енергетичні рівні  $U=\infty$  моделі Хаббарда на фрагментах прямокутної решітки» з використанням методів операторної теорії збурення та точної діагоналізації гамільтоніана досліджено спін основного стану  $U=\infty$  моделі Хаббарда на смугах квадратної решітки, вздовж яких чергуються донорні та акцепторні атоми, та показано, що при певному значенні електронної концентрації збільшення різниці між орбітальними

енергіями цих атомів збільшує стійкість спін-поляризованого стану відносно збільшення взаємодії елементарних комірок.

В **третьому розділі** «Магнітні полярони в  $U=\infty$  моделі Хаббарда на скінченних фрагментах прямокутної решітки» досліджено зміну спіну основного стану смуг прямокутної решітки при збільшенні взаємодії між елементарними комірками.

В **четвертому розділі** «Застосовність  $t$ - $J$  моделі для опису низькоенергетичних збуджень одновимірної двозонної моделі Хаббарда з  $U \gg 1$ » для скінченних циклічних фрагментів двозонної одновимірної моделі Хаббарда з сильним електронним відштовхуванням показано, що неврахування скорельованих стрибків електронів в  $t$ - $J$  моделі приводить до неправильної симетрії основного стану.

В **п'ятому розділі** «Наближений опис термодинамічних властивостей одновимірних біметалічних феримагнетиків з одноіонною анізотропією» проведено порівняльне дослідження намагніченості та магнітної сприйнятливості вказаних феримагнетиків при позитивному значенні параметра одноіонної анізотропії в рамках моделі Гейзенберга та Ізінга.

В **шостому розділі** «Пошук ізоенергетичних низькорозмірних магнетиків за допомогою теорії спінових хвиль» досліджено умови, за яких альтернантні низькорозмірні магнетики в рамках наближення спінових хвиль мають однакові енергії нижніх збуджених станів.

Логічно і змістовно викладені дані свідчать про високу ерудицію дисертанта та його здатність критично оцінювати факти, наведені в літературі. Автореферат, як за структурою, так і за 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**.

Втім, до роботи є деякі зауваження та питання.

1. В літературному огляді не приділено достатньо уваги чисельно точним методам перенормування матриці густини та Монте-Карло, що були в подальшому використані в роботі.

2. Отриманий результат щодо стійкості спін-поляризованого основного стану моделі Хаббарда з  $U=\infty$  для смуг квадратної решітки шириною  $n$  при електронному заповненні  $\rho = 1 - 1/2n$  та альтернуванні одноелектронних енергій  $\alpha$  уздовж смужки може не спостерігатися при більш реалістичному великому, але скінченному значенні  $U \gg t$ . Відомо, що для квадратної решітки без альтернування  $\alpha$  при скінченному значенні  $U$  діапазон концентрацій, в

якому основний стан має максимальне значення повного спіну, сильно змінюється. Думаю, варто було б провести числові розрахунки для скінченного значення  $U$ .

3. Результат щодо некоректного опису симетрії основного та нижніх збуджених станів двозонної моделі Хаббарда з  $U \gg t$  при неврахуванні процесів скорельованого руху електронів був отриманий для скінченних циклічних фрагментів з використанням методу точної діагоналізації ефективного гамільтоніана. Незрозуміло, чи зберігається цей ефект при збільшенні розмірів фрагментів або при розрахунку для початкового гамільтоніана Хаббарда в діапазоні значень мікроскопічних параметрів, в якому теорія збурень не є застосовною.

4. В підрозділі 6.2.1 автор порівнює залежності енергій елементарних збуджень, отриманих в наближенні лінійних спінових хвиль, зі значеннями енергій збуджень скінченних систем, отриманих за допомогою методу точної діагоналізації гамільтоніана. Таким чином автор ігнорує наявність ефектів скінченного розміру в таких системах. Хоча для них можна очікувати швидку сходимість величин спінової щільності та швидкості спінових хвиль зі збільшенням розмірів фрагментів, коректно було б провести екстраполяцію цих величин на  $L \rightarrow \infty$  та продемонструвати ці результати на рис. 6.9 замість наведеної великої кількості нижніх енергетичних рівнів.

5. На жаль, дисертаційна робота не позбавлена описок, граматичних помилок та вільного використання термінів. Так, в усьому тексті роботи використовується транслітерація «Хабард» замість «Габбард» чи «Хаббард», «Гейзенберг» замість «Гайзенберг», терміни «прямокутна решітка» та «квадратна решітка» використовуються як взаємозамінні. Також варто зазначити, що кількості посилань на публікації, вказані в авторефераті (183) та вступі до дисертаційної роботи (182) не співпадають з реальною кількістю посилань (184).

Однак, наведені зауваження не є принциповими та не впливають на загальні результати і науковий рівень дисертаційної роботи.

**7. Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці.** Розроблені підходи до дослідження зв'язку структури сильнокорельованих квазіодновимірних координаційних сполук перехідних металів та їхніх магнітних властивостей можуть бути застосовані в практиці науковців в області теоретичної хімії та фізики твердого тіла.

**8. Висновок про відповідність дисертації вимогам положення.** Оцінюючи роботу в цілому, можна констатувати, що дисертаційна робота **Токарева Віктора Володимировича** є завершеним і цілісним дослідженням. За актуальністю, рівнем наукової новизни, обсягом виконаних

досліджень, достовірністю одержаних висновків та практичною цінністю дисертаційна робота Токарева В. В. «Квантово-хімічне моделювання магнітних властивостей квазіодновимірних магнетиків на основі сполук перехідних металів» повністю відповідає 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 ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія».

Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук,  
професор, провідний науковий співробітник  
лабораторії чисельних методів теоретичної фізики  
Фізико-технічний інститут низьких температур  
імені Б. І. Веркіна НАН України



Є. С. Сиркін

Підпис Є. С. Сиркіна засвідчую:

