

проректор по научной деятельности КФУ,
доктор геолого-минералогических наук,
профессор,

ОТЗЫВ

Диссертационная работа Шустина М.С. посвящена теоретическому исследованию физических свойств органических квазиодномерных молекулярных магнетиков с ионами железа переменной валентности. Наиболее основательно, анализируются магнитные свойства двух соединений типа $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bprca})_2\}\text{ClO}_4$ и $\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tr}^*(\text{CN})_3)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpmh})]\}_2\text{H}_2\text{O}$, которые синтезированы лишь недавно. Символы Fe^{II} и Fe^{III} соответствуют двух- и трех зарядным состояниям ионов железа. Необычность свойств таких молекулярных магнетиков, обусловлена тем, что энергии начальных кристаллических расщеплений спиновых состояний железа (иными словами энергия одноионной магнитной анизотропии сопоставима с энергией обменного взаимодействия ионов железа). С другой стороны наличие ионов переменной валентности, обуславливает возможность менять магнитные свойства путем оптического облучения, что сулит новые технические приложения. Таким образом, тема исследования Шустина М.С. безусловно является *актуальной*.

Диссертация состоит из введения, обзорной главы, трех оригинальных глав, заключения и списка литературы. Во введении описывается актуальность исследований по теме диссертации, формулируются цели и задачи исследований, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводятся сведения о физических свойствах подобного рода соединений. Обсуждается модель медленной магнитной релаксации, недостатки модели, предложенной Глаубером, построения Коула-Коула для динамической спиновой восприимчивости, экспериментальные данные о влиянии оптического облучения на магнитные свойства. В конце главы, как и рекомендовано ВАК, конкретизируются задачи исследования.

Во второй главе диссертации приведены результаты оригинальных расчетов Шустина. Рассматривается упрощенная точно решаемая одномерная модель изинговских спинов с дефектами, которые взаимодействуют между собой. Получены аналитические формулы для

30.03.2017 г.

356-03/6215-100

статистической суммы, свободной энергии и корреляционных функций. Построены графики распределения спинов и дефектов в случае половинного заполнения. Рассчитано поведение спинового коррелятора при изменении параметров модели. Отмечаются возможность фазовых переходов, в том числе локальных упорядочений в отсутствие дальнего порядка. На Рис. 2.5 приведена рассчитанная автором температурная зависимость спиновой восприимчивости при различных значениях отношения параметра обменной связи к параметру отталкивания вакансий. Рассчитаны температурные зависимости теплоемкости (рис. 2.6 и 2.7), а также магнитокалорический эффект. Эти результаты являются *новыми* и свидетельствуют о *высокой квалификации* диссертанта.

Основные состояния ионов железа Fe^{II} имеют $S=2$. Они расщеплены в результате комбинированного действия кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия. Наличие этих расщеплений, сравнимых с параметром обменного взаимодействия ионов железа, приводит к необходимости усовершенствований существующих методов расчета элементарных спиновых возбуждений. Для решения этой задачи в первом параграфе третьей главы предложен метод вывода уравнений для спектра коллективных колебаний, основанный на использовании операторов Хаббарда. В втором параграфе этот метод конкретизируется на примере цепочки спинов с $S=1$, а в последующем параграфе диссертации уже применяется к рассмотрению ситуации, соответствующей реальной ситуации в соединении $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpcsa})_2\}]\text{ClO}_4$. Рассчитаны дисперсии двух ветвей коллективных возбуждений при низких температурах (рис. 3.7) и средние значения спина в расчете на один ион Fe^{II} . Найдено, что среднее значение эффективного спина уменьшено, что логично интерпретируется как проявления квантовых флуктуаций. Построен график (3.8) величины эффекта, как функции отношения параметров параметров D/J .

В четвертой главе диссертации обсуждается влияние внешнего облучения $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpcsa})_2\}]\text{ClO}_4$ на ход температурной зависимости магнитной восприимчивости этого соединения. Считается, что эффект обусловлен перезарядкой ионов железа при поглощении кванта. При этом ион $\text{Fe}^{\text{II}} (S=2)$ переходит в состояние $\text{Fe}^{\text{III}} (S=5/2)$, а другой ион цепочки $\text{Fe}^{\text{III}} (S=1/2)$ в состояние $\text{Fe}^{\text{II}} (S=0)$, что индуцирует разрывы обменных связей между ионами железа. Расчет магнитной восприимчивости системы проводится в рамках двухподрешеточной модели. Концентрация немагнитных состояний $\text{Fe}^{\text{II}} (S=0)$ рассматривается в качестве подгоночного параметра. Рассчитанная температурная зависимость восприимчивости хорошо воспроизводит имеющиеся экспериментальные данные (см. рис. 9 и рис. 10 в автореферате).

Переходя к оценке диссертации в целом следует отнести высокий уровень теоретических исследований, нацеленность проведенных расчетов на объяснение интересных (новых и еще необъясненных) экспериментальных фактов. Своевременно обращено внимание на интересные квазиодномерные объекты, могущие найти применение в технике. Следует отметить ясный язык изложения, четкость и хорошую логику в представлении материала.

Несмотря на высокий уровень исследований и хорошее изложение результатов диссертационная работа не свободна от недостатков.

1. Влияние эффектов кристаллического поля на низкотемпературные магнитные свойства соединений $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpcsa})_2\}]\text{ClO}_4$ и $\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tr}^*(\text{CN})_3)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpmh})]\}_2\text{H}_2\text{O}$ обсуждается исходя из экспериментальных фактов о наличии различных параметров магнитной одноионной анизотропии. Между тем уместно было бы пояснить истоки причин отличия параметров D и их знаков у ионов Fe^{II} и Fe^{III} на основе данных о пространственной структуре этих ионов.

2. Модель фотоиндуцированных состояний освещена достаточно кратко. В частности, можно было бы обсудить роль поляронного эффекта при перезарядке ионов железа под действием внешнего облучения и величины энергий переноса заряда.
3. К недостатку работы можно отнести и то, что в ней слабо отражены возможные пути практического применения полученных результатов. Во второй главе диссертации говорится, что в подверженных влиянию внешнего оптического облучения цепочечных магнетиках, при определенных условиях, может наблюдаться магнетокалорический эффект. Учитывая это, сделан вывод о возможном применении одноцепочечных магнетиков для создания магнитных холодильников. Однако в этой главе рассмотрение системы проводилось в рамках упрощенной модели ансамбля изинговских цепочек, не учитывающих реальную магнитную структуру органических цепочек. В четвертой главе, при описании модификации магнитных свойств реально синтезированного магнетика при облучении, анализ возможностей наблюдения магнетокалорического эффекта отсутствует.
4. В третьей главе проводится сравнение спектральных свойств анизотропной гейзенберговской цепочки и одномерной модели Изинга. Затем в четвертой главе, с помощью точного численного анализа, проводится сравнение температурных зависимостей намагниченности данных двух моделей для цепочек конечной длины (шесть узлов). Интересным также было бы сопоставить результаты в термодинамических пределах.
5. В диссертации встречаются не жаргонные выражения на стр. 35. «основному терму соответствует низкоспиновое состояние»? В подписи к рис. 1.7, на стр. 36 - «каждый ион *окрашен* определенным цветом». Название Главы 2 и Главы 3 в содержании диссертации не совпадает с приведенными на стр. 51 и 68.

Отмеченные недостатки, однако, не затрагивают основных положений диссертации.

В целом диссертация Шустина М.С. представляет собой законченное исследование на актуальную тему, выполненную на высоком научном уровне. Результаты представленных диссертационных исследований опубликованы в престижных научных журналах; Письма в ЖЭТФ-2014, Известия РАН-2015, ЖЭТФ-2015, J. Low Temp. Phys.-2016, Известия РАН-2016. Результаты исследований представляют значительный интерес для ряда научных коллективов занимающихся проблемами физики конденсированного состояния; Казанский Физико-технический Институт КН. РАН, Институт физических проблем им. П. Л. Капицы. Казанский физико-технический институт КНЦ. РАН, Московский государственный университет, Казанский (Приволжский) федеральный университет, и др. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа "Влияние эффектов кристаллического поля и фотоиндуцированных состояний на низкотемпературные свойства молекулярных магнетиков" удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Шустина Максим Сергеевич, без сомнения, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Настоящий отзыв обсужден и одобрен на семинаре кафедры Квантовой электроники и радиоспектроскопии 7 марта 2017 года (протокол № 8).

Зав. каф. Квантовой электроники и радиоспектроскопии

Казанского (Приволжского) федерального университета

доктор физ.-мат. наук, профессор

гиров Мурат Салихович

Отзыв составил

Профессор кафедры

Квантовой электроники и радиоспектроскопии

Казанского (Приволжского) федерального университета

доктор физ.-мат. наук, профессор

ремин Михаил Васильевич

_____н,

телефон (843) 2315116

420008, Россия, РТ,

г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

« 13 » 03 2017 г.



Сведения о ведущей организации

по диссертации Шустина Максима Сергеевича

«Влияние эффектов кристаллического поля и фотоиндуцированных состояний на низкотемпературные свойства молекулярных магнетиков»

по специальности 01.04.07 — физика конденсированного состояния

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук политических наук.

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное учреждение высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет».
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГАОУ ВПО КФУ, ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казанский университет, Казанский федеральный университет, КФУ
Полное наименование кафедры	
Почтовый индекс, адрес организации	420008, Россия, РТ, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
Веб-сайт	http://www.kpfu.ru
Телефон	(843) 233-71-09
Адрес электронной почты	public.mail@kpfu.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций).	1.Еремин, М.В. О коллективных спиновых возбуждениях в купратных ВТСП с электронным допированием/ М. В. Еремин, М. А. Малахов// Письма в ЖЭТФ. -2016.-Т. 104.- С. 13-17 . 2.Еремин, М.В. Температурная зависимость глубины проникновения магнитного поля при наличии дисперсии у параметров порядка сверхпроводимости и волн зарядовых плотностей/ М. В. Еремин, Д.А. Сюняев // Письма в ЖЭТФ. -2016.-Т. 103.- С. 209-213 3. Клочков, А.В. Магнитный резонанс ядер ^3He в пористых средах / А.В.Клочков, М.С.Тагиров // ФНТ. - 2015. -Т.41.,В.1. - С.65-74. 4.Еремин М.В. Динамическая зарядовая восприимчивость и смягчение продольных фононных мод в купратах/ М. В. Еремин, М.А. Малахов // Письма в ЖЭТФ. 2014, том 100, вып. 5, с. 362 – 365. 5.Schaile. S. ESR evidence for partial melting of the orbital order in LaMnO_3 below the Jahn-Teller transition/S. Schaile, H.-A. Krug von Nidda, J. Deisenhofer, M. V. Eremin, Y. Tokura, A. Loidl// Phys. Rev B. -2014. -V.54, P. 154424 . 6. Романова, И.В. Мультипольное взаимодействие в монокристалле LiTmF_4 / И. В. Романова, Б. З. Малкин, М. С. Тагиров // Оптика и спектроскопия. —

2014. – T.116. – N.6. – C.92-100.

7. A. M. Gazizulina, Electron paramagnetic resonance of Gd^{3+} ions in powders of $LaF_3:Gd^{3+}$ nanocrystals [text] / A.M.Gazizulina, E.M.Alakshin, E.I.Baibekov, R.R.Gazizulin, M.Yu.Zakharov, A.V.Klochkov, S.L.Korableva, M.S.Tagirov // JETP Letters.- 2014. - V.99., I.3. - P. 149-152.

8.Eremin, M.V. Multicomponent Order Parameter in the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / M. V. Eremin, D. A.Sunyaev// J. of Superconductivity and Novel Magnetism .-2013. V.-26. N.-8. P. 2657-2659.

9. Trokiner, A. Melting of the orbital order in $LaMnO_3$ probed by NMR/ A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, Z. Volkova, O. Anikeenok, K. Mikhalev, M. Eremin, and L. Pinsard-Gaudart // Phys. Rev. B.- 2013. V.- 87.-P. 125142 (6pp) .

10. Alakshin, E.M. Size Effect in the (PrF_3 Nanoparticles– 3He) System [text] / E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, V.V. Kuzmin, A.M. Sabitova, T.R. Safin, K.R. Safiullin, M.S. Tagirov // JETP Letters.– 2013.– V.97.– N.10.– P.579.

11. Eremin, M. V. Collective spin excitations in the singlet-correlated band model: a comparison with resonant inelastic x-ray scattering./ M. V. Eremin, I. M. Shigapov, Thuy, Ho Thi Duyen// Journal of physics. Condensed matter. -2013. -V. 25. –P.345701 (6pp).

12. Fayzullin, M. A. Spin correlations and Dzyaloshinskii-Moriya interaction in Cs_2CuCl_4 /M. A. Fayzullin, R. M. Eremina, M. V. Eremin, A. Dittl, N. van Well, F. Ritter, W. Assmus, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, and A. Loidl//Phys. Rev. B.-2013.-V.88,PP. 174421-7.

13. Electron spin resonance and exchange paths in the orthorhombic dimer system Sr_2VO_4 / Deisenhofer, S. Schaile, J. Teyssier, Zhe Wang, M. Hemmida, H.-A. Krug von Nidda, R. M. Eremina, M. V. Eremin, R. Viennois, E. Giannini, D. van der Marel, and A. Loidl // Phys.Rev.B 86, 214417 (2012).

14. Еремин, М. В. Перенормировка параметров зоны из-за взаимодействия с фононами в $Bi_2Sr_2CaCuO_8$ и

	<u>определение параметров сверхпроводящей щели по температурной зависимости плотности сверхпроводящего тока в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / М. В. Еремин, М. А. Малахов, Д. А. Сюняев // Письма в ЖЭТФ.- 2012.-Т. 96. -Вып. 2.-С. 110-113.</u> 15. Eremin, M.V. Dual features of magnetic susceptibility in superconducting cuprates: a comparison to inelastic neutron scattering. M.V. Eremin, I.M. Shigapov and I.M. Eremin// Eur. Phys. J. B.-2012.- V.- 85. -P. 131(9p.).
--	---

Зав. кафедрой

Квантовой электроники и радиоспектроскопии

Казанского (Приволжского) федерального университета

доктор физ.-мат. наук, профессор

Тагиров Мурат Салихович

Проректор КФУ

Нургалиев Денис Карлович

«_13_» _____ 03_____ 2017 г.