

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

ПОПОВА Николая Валерьевича

«Расчёт электронной структуры редкоземельных ионов во фторидных кристаллах с учетом релятивистских эффектов»,

представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Попова Николая Валерьевича посвящена изучению электронной структуры редкоземельных ионов во фторидных кристаллах с помощью квантово-химических расчетов на высоком уровне теории. **Актуальность** проведенного исследования обусловлена тем, что фторидные кристаллы, активированные редкоземельными ионами, нашли широкое применение и успешно используются в сцинтилляционных детекторах, твердотельных лазерах и оптоволоконных приборах. Поэтому необходимо иметь теоретическую базу данных, позволяющую достоверно интерпретировать совокупность экспериментально наблюдаемых оптических явлений, а также прогнозировать свойства и планировать получение материалов с необходимыми качествами. Такая теоретическая база может быть обеспечена при выполнении квантово-химических расчетов электронной структуры ряда редкоземельных дефектов в различном окружении.

В диссертационной работе Попова Н.В. в качестве объектов моделирования выбраны редкоземельные дефекты Ce^{3+} в кристалле CaF_2 , Ce^{2+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , а также Sm^{2+} в кристалле LaF_3 . Такой выбор объектов обоснован тем, что ранее экспериментально были получены оптические и люминесцентные характеристики этих редкоземельных центров, и требовалось истолкование ряда обнаруженных эффектов. Квантово-химические расчеты выполнялись с учетом динамической электронной корреляции с помощью теории возмущения второго порядка, либо методами, учитывающими конфигурационное взаимодействие в рамках различных схем. Кроме того, вводились релятивистские поправки в приближении двухкомпонентных расчетов в рамках метода Дугласа-Кролла-Хесса, что отвечает современному уровню квантово-химического описания систем, содержащих тяжелые атомы, в том числе редкоземельные ионы. Для учета окружения редкоземельного дефекта использовался метод встроеного кластера, в пределах которого ближайшее окружение дефекта описывается в явном виде посредством квантово-химических расчетов, тогда как удаленная область кристалла учитывается с помощью методов молекулярной механики.

В русле выполнения диссертационной работы была сформулирована её **цель** – изучение электронной структуры редкоземельных дефектов и их окружения во фторидных кристаллах с учётом скаляр-релятивистских и спин-орбитальных поправок, а также три конкретные, взаимосвязанные **задачи** исследования, для решения которых

требовались различные подходы, обусловленные спецификой рассматриваемой системы. В связи с этим, планировалось произвести моделирование электронной структуры методами квантовой химии, во-первых, кубических центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2 , во-вторых, кубических центров Ce^{2+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , в-третьих, центров Sm^{2+} в кристалле LaF_3 . В качестве критерия адекватности полученных теоретических результатов предполагалось их сопоставление с известными экспериментальными спектральными данными.

Диссертационная работа Попова Н.В. состоит из введения, четырех глав, заключения, в котором сформулированы основные результаты и выводы, а также списка цитируемой литературы, включающего 93 наименования. Работа изложена на 88 страницах, содержит 32 рисунка и 16 таблиц.

В первой главе, представляющей из себя часть литературного обзора, приведен ряд данных из публикаций, посвященных анализу спектральных данных и электронной структуры редкоземельных дефектов во фторидных кристаллах. Подробно рассмотрена возможная конфигурация дефектов Ce^{3+} в кристалле CaF_2 , спектры оптического поглощения и люминесценции этих кристаллов для различной концентрации редкоземельного иона; энергетические уровни и спектры поглощения центра Ce^{3+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 ; экспериментальные спектры поглощения и свечения центров Sm^{2+} в кристалле LaF_3 и возможные положения анионной вакансии в этих кристаллах в зависимости от симметрии элементарной ячейки. Сделан вывод, что для лучшего понимания процессов переноса энергии в рассматриваемых фторидных кристаллах, имеющих редкоземельный дефект, и корректной интерпретации эффектов, возникающих в спектрах оптического поглощения и люминесценции центров окрашивания, необходимо комплексное теоретико-экспериментальное исследование геометрической и электронной структуры, а также электронных переходов в этих объектах, при проведении точных квантово-химических расчетов высокого уровня, с учётом спин-орбитального взаимодействия и введением релятивистских поправок.

Вторая глава также является частью литературного обзора. В ней излагаются основы молекулярной и твердотельной квантовой химии, используемой в диссертационной работе. Здесь подробно освещаются методы учета динамической электронной корреляции, делается акцент на различные варианты конфигурационного взаимодействия и теорию возмущения второго порядка как доступного способа введения корреляционных поправок. Поскольку квантово-химические расчёты тяжелых атомов требуют ещё и учёт релятивистских поправок, во второй главе детально рассмотрено четырехкомпонентное уравнение Дирака и возможные пути упрощения этого уравнения посредством сведения к двухкомпонентному представлению соответствующего гамильтониана. Во второй главе рассматривается также комбинированный квантово-механический и молекулярно-механический метод как один из основных способов

моделирования молекул в кристаллическом состоянии. Заканчивается эта глава изложением основ теории функционала плотности.

В главах 3 и 4 приведены результаты выполненной Поповым Н.В. работы по теме диссертации. Рассмотрение полученных результатов предваряется деталями теоретического моделирования. В разделе 3.1 проведено теоретическое моделирование электронной структуры кубического и тетрагонального редкоземельного центра Ce^{3+} в кристалле CaF_2 . Показано, что в результате оптимизации геометрии кластера CeF_8 с начальной кубической симметрией группы O_h при учёте поляризации окружения наблюдается понижение кубической симметрии центра Ce^{3+} до тригональной, что может быть интерпретировано как проявление эффекта Яна-Теллера. Следствием такого понижения симметрии является расщепление трижды вырожденного высоколежащего t_{2g} уровня $5d$ орбиталей иона церия на три компоненты и появление трех полос поглощения редкоземельного дефекта в области вакуумного ультрафиолета $57000\text{--}59000\text{ см}^{-1}$, связанных с переходами электрона с основного $4f^1$ на возбужденные $5d^1$ состояния. При расчетах с явным наложением кубической симметрии подобное характеристическое расщепление не обнаруживается вследствие сохранения вырожденности соответствующих энергетических уровней. Расчёт электронной структуры редкоземельного центра Ce^{3+} в кластере $\text{Ca}_5\text{CeF}_{13}$ с тетрагональной симметрией группы C_{4v} также предсказал появление трех полос в области вакуумного ультрафиолета вследствие расщепления t_{2g} уровня и, дополнительно к этому, наличие расщепления низколежащего дважды вырожденного e_g уровня $5d$ орбиталей иона Ce^{3+} , приводящего к появлению двух линий в области ближнего и среднего ультрафиолета $33000\text{--}40000\text{ см}^{-1}$. Сравнение результатов квантово-химического моделирования электронного строения иона Ce^{3+} в кристалле CaF_2 при тригональной и тетрагональной симметрии с измеренным ранее спектром оптического поглощения обнаружило хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными данными, поскольку в области 52000 см^{-1} действительно проявляется структура из 3-х уширенных полос, относительная интенсивность которых пропорциональна теоретически полученным.

Раздел 3.2 диссертации посвящен моделированию электронной структуры редкоземельного центра Ce^{2+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 . Обнаружено, что после оптимизации геометрии квантового кластера кубическая симметрия сохраняется, что отличает двухвалентный ион Ce^{2+} от трехвалентного иона Ce^{3+} в аналогичном окружении. Принципиально важным результатом явилось то, что нижайшие по энергии 14 синглетных и триплетных состояний центра Ce^{2+} имеют $4f^1 5d^1$ -характер вследствие стабилизирующего взаимодействия кристаллического поля и $5d$ E_g -электрона. Нижайшие $4f^1 5d^1$ состояния укладываются по значениям энергии в интервал 2000 см^{-1} . Далее имеется энергетический зазор шириной порядка 4000 см^{-1} , за которым следует группа $4f^2$ состояний в интервале 2500 см^{-1} . Аналогичный результат был получен для центра Ce^{2+} в кристалле SrF_2 .

Полученные энергии спин-орбитальных состояний центров Ce^{2+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 использованы для построения теоретических спектров поглощения. Сопоставление теоретически вычисленных с экспериментально измеренными спектрами оптического поглощения иона Ce^{2+} в рассматриваемых кристаллах продемонстрировало, что возникающие после радиационного окрашивания узкие полосы в ближнем ИК диапазоне следует отнести к $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ переходам, тогда как уширенные полосы в видимом диапазоне ассоциированы с ионизированными фотохромными центрами.

В разделе 4.1 описывается теоретическое моделирование электронной структуры редкоземельного центра Sm^{2+} в кристалле LaF_3 . В этих целях были использованы два различных подхода. Во-первых, расчёт структуры редкоземельного центра и его окружения производился методом квантового кластера; во-вторых, расчёт выполнен в приближении периодической суперячейки в комбинации с теорией периодического функционала плотности. В первом случае геометрия квантового кластера размерности $\text{SmLa}_{12}\text{F}_{40}$ оптимизировалась в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP и добавлением электронной структуры вакансии, имеющей структуру водородоподобного атома. Во втором случае была построена суперячейка размерностью $3 \times 3 \times 2$, состоящая из 36 атомов лантана и 107 атомов фтора, в одной из ячеек которой содержится дефект Sm^{2+} и анионная вакансия. Расчет производился в рамках обобщённого градиентного приближения с помощью функционала PBE.

Оба метода обнаружили предпочтительность симметрии моделируемого дефекта C_{2v} . Основное электронное состояние редкоземельного дефекта состояние в обоих случаях – $4f^6$ с максимальной для данного количества электронов мультиплетностью $S = 7$. Для расчета возбужденных состояний был выделен кластер меньшего размера $\text{SmLa}_2\text{F}_{13}$, отвечающий полученной геометрии дефекта и его окружения. Расчет показал, что состояния с разной мультиплетностью не смешиваются, состояния с мультиплетностью 3 (P) и 1 (S) лежат значительно выше по энергии ($>30000 \text{ см}^{-1}$), чем с мультиплетностью 7 (F) и 5 (D). Рассчитана также энергия возбужденных состояний, когда один электрон находится на уровне, принадлежащем вакансии, а другие 5 на редкоземельном ионе (обозначенные как $|{}^6H_{5/2}, V^1\rangle$, $|{}^6H_{7/2}, V^1\rangle$, ...). По результатам моделирования получено 5 групп уровней $|{}^6H, V^1\rangle$ с общим количеством уровней 50, находящихся в промежутке энергий $15500 - 18000 \text{ см}^{-1}$ относительно основного уровня. Эти уровни согласуются с присутствием аномальной уширенной полосы на 16600 см^{-1} в экспериментальном спектре поглощения центров Sm^{2+} в кристалле LaF_3 . На основании сопоставления экспериментального спектра и теоретически рассчитанных энергетических уровней делается вывод, что происходит перенос электрона с основного состояния центра Sm^{2+} на уровень вакансии с образованием F-центра.

Отмеченные результаты диссертационной работы Попова Н.В. обладают **научной новизной и практической значимостью** в плане дальнейших исследований в этом

направлении. Их достоверность не вызывает сомнения. Твердотельные квантово-химические расчеты выполнены на современном методологическом уровне. Наблюдается хорошее соответствие между теоретически вычисленными значениями электронных энергетических уровней и экспериментально измеренными полосами в спектрах оптического поглощения изученных объектов. Автором произведена интерпретация существующих спектральных данных и произведено отнесение наблюдаемых полос поглощения. Результаты работы могут быть использованы для изучения спектральных явлений, наблюдаемых в спектрах люминесценции и оптического поглощения редкоземельных дефектов другой природы в различных кристаллах.

Выводы диссертации правомерны, обоснованы и вытекают из логики исследования и полученных результатов.

По теме диссертации опубликовано 2 статьи в международных журналах, из которых особо следует отметить достаточно высокорейтинговый журнал *Radiation Measurements*. Основные результаты работы представлены на 3-х конференциях. Содержание диссертационной работы достаточно полно отражено в автореферате.

Полученные Поповым Н.В. результаты могут быть использованы при выполнении научных исследований, проводимых в Институте физики твердого тела РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Институте спектроскопии РАН, Институте физики КФУ, Санкт-Петербургском университете ИТМО и других организациях, где изучаются свойства кристаллов, включающих тяжелые элементы.

По работе имеется несколько замечаний и вопросов:

1. Заслуживает критики содержание главы 2 литературного обзора. Разделы 2.1 и 2.2, занимающие с 24 по 31-ю страницу диссертации, содержат 25 формул, относящихся к приближенным методам уравнения Шредингера, которые могут быть найдены в каком-либо учебном пособии и не требуют столь подробного рассмотрения. При этом в данных разделах нет ни одной ссылки на литературные источники. Раздел 2.6, посвященный рассмотрению теории функционала плотности (DFT), также изобилует математическим формализмом, сформулированным ещё на ранних этапах развития этого метода. Однако в нём нет обзора работ, благодаря которым можно было бы получить представление о современных тенденциях использования метода DFT и применительно к ансамблям, включающим редкоземельные элементы. Это же самое замечание справедливо в отношении всей главы 2. В ней отсутствует цитирование работ, отражающих современный уровень твердотельных квантово-химических расчетов структур с тяжелыми элементами.

2. В разделе 3.1 главы 3 рассматриваются кубические и тетрагональные центры Ce^{3+} в кристалле CaF_2 . Для моделирования используются два различных кластера – кластер вида CeF_8 с начальной кубической симметрией группы O_h , трансформирующийся в кластер с тригональной симметрией после оптимизации геометрии, и кластер $\text{Ca}_5\text{CeF}_{13}$ с тетрагональной симметрией группы C_{4v} . Расчет электронной структуры редкоземельного

дефекта в том и другом случае предсказывает расщепление трижды вырожденного высоколежащего t_{2g} уровня $5d$ орбиталей на три компоненты, что соответствует появлению трех полос поглощения в оптическом спектре в области вакуумного ультрафиолета $57000\text{--}59000\text{ см}^{-1}$. Однако, остаётся неясным, какой тип моделируемого кластера в большей мере отвечает реальному состоянию окружения редкоземельного дефекта – с тригональной, либо с тетрагональной симметрией. Ответ на этот вопрос мог быть получен при анализе области ближнего и среднего ультрафиолета для спектра оптического поглощения. В случае тетрагональной симметрии в этой области следует ожидать появление двух полос поглощения, тогда как в случае тригональной симметрии – только одной.

3. В главе 3 при моделировании электронной структуры редкоземельных центров Ce^{n+} использовались малоразмерный квантовый кластер CeF_8 , либо среднеразмерный $\text{Ca}_5\text{CeF}_{13}$, в которых в явном виде при проведении *ab initio* расчетов учитывалась только первая координационная сфера, либо дополнительно лишь фрагмент внешней координационной сферы редкоземельного дефекта. Полностью внешняя координационная сфера учитывалась в неявном виде посредством классических парных потенциалов. Вместе с тем, в главе 4 при моделировании электронной структуры редкоземельных центров Sm^{2+} для учета электронных уровней вакансии выстраивался большеразмерный квантовый кластер, в котором при квантово-химических расчетах на уровне DFT в явном виде учитывалась не только внутренняя, но и в полной мере внешняя координационная сфера редкоземельного дефекта. В работе не затрагивается вопрос, какой из двух подходов предпочтительнее – при *ab initio* расчете малого кластера или при расчете на уровне DFT большого кластера? Что в большей мере оказывает влияние на точность результата – расчет ближайшего окружения на более высоком уровне теории, либо более полный учет окружения. Ответ на этот вопрос, отчасти, мог бы быть получен при расчетах редкоземельных центров Ce^{n+} в окружении большого квантового кластера в рамках DFT.

4. В работе обнаружен ряд неточностей и несоответствий между данными в тексте и таблице, либо на рисунке:

Стр.49. Из вида потенциала Букингема (слагаемое Cr^{-6}) следует, что при $r=0$ это потенциал обращается в бесконечность. Однако, в таблице 3.1 указано, что $r=0$ входит в область моделирования при использовании этого потенциала.

Стр.52. В таблицах 3.1 и 3.4 в заголовке фигурирует термин «кубическая симметрия». Фактически же здесь рассматривается кластер с тригональной симметрией, полученный в результате оптимизации геометрии.

Стр.55. На рисунке 3.4, изображающем спектр оптического поглощения, длины волн градуированы в нанометрах, тогда как эти данные в тексте выше обсуждаются с использованием размерности см^{-1} .

Стр.59. Указано в тексте, что в таблице 3.9 приведены координаты атомов фтора. На самом деле там приведены расстояния до редкоземельного центра.

Стр.61. В тексте указано, что терм 3H_4 расщепляется на группы состояний: $T_2+E+T_2+A_1$, однако, в таблице 3.11 ниже состояние A_1 ошибочно помечено как A_2 .

Стр.74. Указано, что группа возбужденных состояний 5D_1 лежит выше основного состояния 7F_0 на 19000 см^{-1} , а 5D_2 – на 21000 см^{-1} . В то же время, согласно рисунку 4.6 на стр.73 эти величины составляют 15000 и 17000 см^{-1} , соответственно.

Приведенные замечания не снижают общий высокий научный уровень рассматриваемой диссертации и не влияют на положительную оценку диссертационной работы.

Диссертация Попова Николая Валерьевича соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи расчёта электронной структуры редкоземельных ионов во фторидных кристаллах и интерпретации полученных ранее спектральных данных, что имеет значение для создания новых практически важных материалов с полезными оптическими свойствами, обусловленными электронной структурой редкоземельных элементов. Автор диссертации Попов Николай Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01. 04. 07 – Физика конденсированного состояния.

На обработку персональных данных согласен.

Главный научный сотрудник лаборатории неперехватных гетероатомных соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН Афонин Андрей Валерьевич
доктор химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия)
профессор



Афонин А.В.

Почтовый адрес: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского,

Телефон: +7(3952) 51-14-31

E-mail: andvalaf@irioch.irk.ru

Подпись Афонаина А.В. удостоверяю:
Ученый секретарь Иркутского института
химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

к.х.н.

28 сентября 2017

Комарова Т.Н.