

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Попова Николая Валерьевича «Расчет электронной структуры редкоземельных ионов во фторидных кристаллах с учетом релятивистских эффектов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Кандидатская диссертация Н.В.Попова посвящена исследованию электронной структуры ряда дефектов, образованных с участием редкоземельных ионов, во фторидных кристаллах – щелочноземельных фторидах и трифториде лантана. Несмотря на то, что редкоземельные центры в ионных кристаллах изучаются уже десятилетия, эта тема продолжает обсуждаться на многочисленных специализированных конференциях и в многочисленных публикациях, связанных с лазерными материалами, люминофорами для белых светодиодов, различных видов фосфоров, сцинтилляторов сенсоров и материалов для оптоэлектроники. Внедрение редкоземельных ионов в различные матрицы стало важным компонентом инжиниринга новых материалов. С другой стороны, свойства таких центров предсказывать не так просто, и для хорошего понимания электронных и электронно-колебательных процессов в таких центрах требуется не только их экспериментальное исследование, но и аккуратные квантово-химические расчеты. В настоящее время в связи с развитием вычислительной базы такие расчеты все шире и шире применяются в различных научных центрах. Именно этими соображениями и определяется *актуальность выполненного диссертационного исследования.*

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы.

Первая глава представляет аналитический обзор известных из литературы свойств двух- и трехзарядных цериевых центров в щелочноземельных фторидах и двухзарядных центров, в кристалле трифторида лантана. В конце главы делается вывод о необходимости комплексного теоретического исследования электронной и пространственной структуры этих центров с учетом спин-орбитального взаимодействия и с

учетом близко расположенных компенсаторов заряда, что и составляет основную задачу исследования.

Во второй главе подробно описываются методы квантовой химии, применяемые для решения поставленной задачи. Особое внимание обращается на проблему конфигурационного взаимодействия на различных базисах активного пространства самосогласованного поля. Описывается учет релятивистских эффектов, необходимых для корректного воспроизведения состояний редкоземельного иона. Учет окружения производится в модели встроенного кластера, предполагающего различный вычислительный вклад от ионов, находящихся на различных расстояниях от примесного иона. Обращается внимание на то, что, в отличие от расчета для центральной части (встроенного кластера), для которого используется квантово-химический пакет MOLCAS, область вне квантового кластера рассчитывалась с использованием программного комплекса, разработанного непосредственно диссертантом. Такое разделение связано с тем, что пакет MOLCAS исходно не был предназначен для расчета твердотельных систем, а в основном для расчета ограниченных в размерах молекулярных систем.

Оригинальная часть диссертации сосредоточена в основном в третьей и четвертой главах. Третья глава содержит результаты исследования трех- и двухзарядного иона церия во фторидах кальция и стронция. В частности, обнаружено и исследовано понижение кубической симметрии окружения трехвалентного церия до тетрагональной. Оценивается роль компенсатора заряда и делается вывод о том, что при нахождении однозарядного иона щелочного металла на расстоянии больше двух постоянных решетки не приводит к дополнительному нарушению симметрии. Автором рассматривается и менее распространенное состояние церия – двухвалентный церий.

В четвертой главе приводятся теоретические исследования двухвалентного иона самария в трифториде лантана. В качестве компенсатора заряда рассматривается анионная вакансия в различных положениях. Результаты расчетов сравниваются с экспериментом, и это сравнение показывает хорошее качество расчетов.

*Новизна проведенных исследований и полученных результатов* заключается в построении развитой модели дефектных центров трех- и двухвалентных ионов церия во фторидах кальция и стронция, в частности, в возможности понижения кубической симметрии окружения трехвалентного церия и в возможности существования двухвалентного церия в кубическом окружении, а также в новых данных о структуре комплексных центров на основе двухвалентного самария в трифториде лантана.

Наиболее существенными результатами диссертации, по мнению оппонента, являются следующие:

1. Показано, выбранная комбинация квантово-химических методов расчета с учетом релятивистских поправок и спин-орбитального взаимодействия позволяет адекватно описать систему энергетических уровней и вероятностей переходов в центрах на основе церия и самария во фторидных матрицах.

2. На основе исследования центров с двухвалентным церием получены дополнительные аргументы обоснования потенциальной возможности образования таких центров.

3. Теоретические расчеты комплексного центра на основе двухвалентного самария с расположенной рядом вакансией – компенсатором заряда во фториде лантана соответствуют экспериментальным данным по поглощению таких дефектов.

*Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений*, полученных в диссертации, подтверждаются применением различных надежно обоснованных современных методов квантовой химии. Основные результаты согласуются с приведенными в современной литературе данными.

*Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики* заключается как в разработке физических моделей центров в практически важных оптических материалах и в развитии методов прогнозирования свойств новых материалов.

Оценивая работу в целом, следует отметить следующее. Диссертационная работа Н.В.Попова выполнена на высоком научном уровне.

Приведенные результаты можно классифицировать как новые, обоснованные и имеющие практическое и научное значение. Все защищаемые положения обоснованы как сравнением с экспериментальным материалом, так и развитыми теоретическими расчетами. Диссертация написана доходчиво, грамотно и аккуратно оформлена. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

В то же время по диссертационной работе следует сделать следующие замечания.

1. К сожалению, в диссертации отсутствуют данные по термодинамике центров с двухвалентным церием. Основное состояние такого центра должно быть расположено близко к зоне проводимости, и представляется вероятным переход этого дефекта в трехвалентное состояние с высвобождением электрона. Такое взаимное расположение уровней двух- и трехвалентного церия исследовалось в большом числе систем в работах различных авторов, наиболее последовательно в работах П. Доренбоса, и представляется обоснованным.

2. Автор не проводит верификацию разработанного им подхода к расчету окружения встроенного кластера путем сравнения с аналогичными расчетами по другим программам.

3. В формулах второй главы имеется некоторое число опечаток (в частности, отсутствует зависимость от ионных координат в электронной части функции (2.2), отсутствует индекс электронной подсистемы в  $\Phi(r,R)$  в уравнениях (2.4)-(2.6), не соответствуют индексы правой и левой частей определения двухчастичной матрицы плотности в уравнениях (2.50) и др.).


Тем не менее, эти замечания не носят принципиального характера и не снижают научной значимости диссертации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 2 статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК. Материалы работы были представлены на международных и всероссийских конференциях и известны научной общественности.

Таким образом, диссертация Н.В.Попова «Расчет электронной структуры редкоземельных ионов во фторидных кристаллах с учетом

релятивистских эффектов» является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором теоретических исследований разработана подробная модель дефектных центров на основе церия во фторидах кальция и стронция и модель дефектного центра на основе самария в трифториде лантана, что является важным научным достижением в понимании и предсказании оптических свойств этих материалов, и что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Попов Николай Валерьевич несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Я согласен на обработку персональных данных.

Официальный оппонент:  
Доктор физико-математических наук,  
зав. отделом физических проблем  
квантовой электроники Научно-исследовательского  
института ядерной физики имени  
Д.В.Скобельцына ФГБОУ ВО  
«Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова»

  
Андрей Николаевич Васильев

02.10.2017 г.

Адрес организации: 119991 Москва ГСП-1,  
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, НИИЯФ МГУ  
Тел. +7(495)939-2673

Электронный адрес: [anv@sinp.msu.ru](mailto:anv@sinp.msu.ru)

Шифр специальности докторской диссертации оппонента – 01.04.05 Оптика.

Подпись А.Н. Васильева заверяю

директор НИИЯФ МГУ  
профессор



М.И. Панасюк