

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.074.04 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Иркутский государственный университет»
Министерства образования и науки Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета
от 18 октября 2017 №4

О присуждении Попову Николаю Валерьевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Расчёт электронной структуры редкоземельных ионов во фторидных кристаллах с учётом релятивистских эффектов» по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния принята к защите 30 июня 2017 г., протокол №2, диссертационным советом Д 212.074.04 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации (664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20, приказ Рособнадзора о создании диссертационного совета №1634-894 от 13.07.2007 г.).

Соискатель, Попов Николай Валерьевич, 1989 года рождения. В 2012 г. окончил ФГБОУ ВО «Иркутский государственный технический университет» по специальности «Наноматериалы». В 2016 году закончил аспирантуру Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Поповым Н.В. успешно сданы необходимые кандидатские экзамены, в том числе и экзамен по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Работает младшим научным сотрудником в лаборатории физики монокристаллов ФГБУН “Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук”.

Диссертация выполнена в лаборатории физики монокристаллов в Институте геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель — Раджабов Евгений Александрович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией физики монокристаллов ФГБУН “Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук”, по совместительству профессор кафедры экспериментальной физики физического факультета ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет».

Официальные оппоненты:

Васильев Андрей Николаевич, 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”.

Афонин Андрей Валерьевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории неопределенных гетероатомных соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – кафедра физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института ФГАОУ ВО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, г. Екатеринбург – в своем положительном заключении, подписанном Вайнштейном Ильёй Александровичем, доктором физико-математических наук, профессором, зав. кафедрой физических методов и приборов контроля качества ФГАОУ ВО ФТИ УрФУ и утвержденном проректором по науке ФГАОУ ВО ФТИ УрФУ Кружаевым Владимиром Венедиктовичем, кандидатом физико-математических наук, старшим научным сотрудником указала, что работа является законченным научным комплексным исследованием, выполненным по актуальной тематике. Работа соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния и п. 9 По-

ложения о присуждении ученых степеней, отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям по физико-математическим наукам, а ее автор – Попов Николай Валерьевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Работа содержит новые научные результаты, которые имеют существенное значение для решения фундаментальных задач физики конденсированного состояния и связаны с анализом особенностей электронной структуры дефектных центров на основе редкоземельных ионов в матрице фторидных кристаллов.

Соискатель имеет 5 опубликованных работ: из них 2 статьи в рецензируемых международных журналах и 3 доклада научных трудов международных и российских конференций. В диссертации не обнаружены недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, виде, авторском вкладе и объеме научных изданий.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Popov N. First-principles study of electronic structure of Ce^{3+} centres in alkaline-earth fluorides including spin-orbit and scalar relativistic effects/ N. Popov, A. Mysovsky, E. Radzhabov // IOP Conference Series:Materials Science and Engineering. — 2015. — Vol. 80, no. 1. — P.012025.
2. Popov N. Theoretical study of Ce^{2+} cubic centres in alkaline earth fluoride crystals / N. Popov, A. Mysovsky, R. Shendrick, E. Radzhabov // Radiation Measurements. — 2016. — Vol. 90. — Pp. 55–58.
3. Popov N. First-principles study of electronic structure of Ce^{3+} , Pr^{3+} and Nd^{3+} centers in alkaline-earth fluorides including spin-orbit and scalar relativistic effects / N. Popov, A. Mysovsky, E. Radzhabov // Book of abstracts of 12th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials EURODIM 2014. — Canterbury, England, 2014.
4. Popov N. Theoretical and experimental study of Ce^{2+} cubic centres in alkaline earth fluoride crystals / N. Popov, A. Mysovsky, R. Shendrick, E. Radzhabov // Book of abstracts of 9th International Conference on Luminescent Detectors and

Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2015. — Tartu, Estonia, 2015.

5. Попов Н. Теоретическое исследование дефектов двухвалентного самария в кристаллах фторида лантана / Попов Н., Мысовский А., Чулкина Н., Раджабов Е. // Сборник тезисов XV Международной молодёжной конференции по Люминесценции и Лазерной Физике ЛЛФ 2016. — с. Аршан, р. Бурятия, Россия 2016.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Официальный оппонент Афонин Андрей Валерьевич - доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории неперехватываемых гетероатомных соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Замечания: 1) Заслуживает критики содержание главы 2 литературного обзора. Раздел 2.1 и 2.2, занимающие с 24 по 31 страницу диссертации, содержат 25 формул, относящихся к приближённым методам уравнения Шредингера и не требуют столь подобного рассмотрения. Раздел 2.6, посвящённый рассмотрению теории функционала плотности, 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 расчётов структур с тяжёлыми 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, трансформирующийся в кластер с тригональной симметрией после оптимизации геометрии, и кластер $\text{Ca}_5\text{CeF}_{13}$ с тетрагональной симметрией. Расчёт 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 трёх полос в оптическом спектре в области вакуумного ультрафиолета $57000\text{-}59000\text{ см}^{-1}$. Однако, остаётся неясным, какой тип моделируемого кластера в большой мере отвечает реальному состоянию окружения редкоземельного дефекта – с тригональной, либо с тетрагональной симметрией. Ответ на этот вопрос может 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 котором в явном виде при проведении *ab initio* расчётов 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 учёта электронных уровней вакансии выстраивался большеразмерный квантовый кластер, в котором при квантово-химических расчётах на уровне DFT в явном виде учитывалось 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* расчёте малого кластера или при расчёте на уровне DFT большого кластера? Что в большей мере оказывает влияния на точность результата – расчёт ближайшего окружения на более высоком уровне теории, либо более полный учёт окружения. Ответ на вопрос, отчасти, мог бы быть получен при расчётах 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 $r=0$ этот

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”. Фактический же здесь рассматривается кластер с тригональной симметрией, полученной 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 ${}^3\text{H}_4$ 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 возбуждённых состояний 5D_1 лежит выше основного состояния 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.

Официальный оппонент Васильев Андрей Николаевич - 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”. 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.).

Ведущая организация – кафедра физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института ФГАОУ ВО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, г. Екатеринбург. Замечания: 1) В тексте диссертации (главы 3 и 4) недостаточно обоснован выбор атомных (псевдо-)потенциалов, используемых в расчетах (потенциал Букингема, AIMP, VNNLYP и др.). Сравнение результатов моделирования с разными потенциалами приводится лишь в четвертой главе, но для разных методов - DFT и встроенного кластера. В то же время выбор потенциала может оказывать значительное влияние на тонкую структуру и положение энергетических уровней дефекта; 2) Как автор может объяснить заметное расхождение расчетных и экспериментальных энергий переходов в диапазоне $10000 - 13000 \text{ см}^{-1}$, которое наблюдается на рис. 3.6 диссертации и на рис. 4 автореферата? 3) В приведенной формулировке первый пункт научной новизны представляется очевидным. На наш взгляд, влияние понижения симметрии различных дефектных центров в кристаллах на их спектр оптического поглощения не вызывает сомнений и для CaF_2 : обсуждалось ранее, например: Егранов А.В. и др., Радиационное дефектообразование в кристаллах фтористого стронция и кальция, активированных двухвалентными ионами кадмия или цинка. ФТТ, 2008, т. 50, вып. 9, с. 1672; Nicoara I. and Stef M. Study of Na^+ ions influence on the charge compensating defects in $\text{CaF}_2:\text{YbF}_3$ crystals using dielectric relaxation. Eur. Phys. J. B, 2012, 85, p. 180. и др; 4) Глава 4 неудачно структурирована, в ее составе выделен единственный раздел 4.1; 5) Текст диссертации содержит ряд опечаток, несогласованностей, небрежностей и стилистических неточностей: Стр. 10 «...41-состояния расщепляются на $T_{1u}, T_{2u}, A_{1u}; \dots$ »; Стр.

59 «...что согласуется с расчётами, использующие эмпирический гамильтониан кристаллического поля ...»; Стр. 65 «Одно из возможных интерпретаций данной полосы в спектре...»; В качестве поспешной опечатки, которая существенно искажает смысл написанного, особенно отметим имеющуюся на стр. 9 автореферата: «Среди теоретических основ, на которые опирается работа, в данной главе освящены следующие: адиабатическое приближение, методы ...»; Текст изобилует сложносоставными предложениями, что порой затрудняет понимание авторской мысли и не способствует ясному восприятию представленных результатов. Например: на стр. 16 «Следующий уровень, расположенный выше по энергии от основного состояния – 3T_1 , имеющий схожую с предыдущим $4f5d$ конфигурацию, который в спин-орбитальном рассмотрении расщепляется в инвертированный мультиплет, имеющий 5-кратно вырожденных по энергии компонент, расположенный ниже 1T_2 .»; Как автор может количественно оценить «примерно одинаковую смесь», о которой пишет на стр. 16 «Этот уровень состоит из примерно одинаковой смеси состояний, происходящих от T_1 и T_2 -компонент электрона и E-компонент d-электрона»?

Отзывы на автореферат

Кривдин Леонид Борисович, доктор химических наук (02.00.03), профессор, заведующий Лабораторией ядерного магнитного резонанса ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского Сибирского Отделения Российской академии наук. Замечаний нет.

Шагун Владимир Александрович, кандидат химических наук(02.00.03), старший научный сотрудник Лаборатории структурных исследований ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского Сибирского Отделения Российской академии наук. Замечания: 1) В диссертации и автореферате присутствует ряд опечаток, стилистических ошибок и сложносоставных предложений, затрудняющих понимание отдельных участков текста; 2) На странице 16 автореферата описание уровней энергии центра Sm^{2+} (5D_0 , 5D_1 , 5D_2 , 5D_3) отличается от значений,

представленных на Рисунке 7. Аналогичное расхождение присутствует и в тексте диссертации.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор физико-математических наук, Васильев А.Н. – высококвалифицированный специалист в теоретическом и экспериментальном исследовании процессов сцинтилляции. Имеет научные публикации в авторитетных российских и международных журналах. Доктор химических наук, старший научный сотрудник Афонин А.В. – известный ученый в области изучения непердельных гетероатомных соединений с помощью методов квантовой химии. Его научные статьи опубликованы в авторитетных российских и зарубежных изданиях.

Выбор ведущей организации обусловлен тем, что кафедра физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института ФГАОУ ВО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина” – одно из ведущих научно-образовательных учреждений в области создания и исследования свойств новых функциональных материалов, широко известное в мире своими достижениями, а доктор физико-математических наук Вайнштейн И.А. – высококвалифицированный ученый в области оптических и люминесцентных свойств оксидных стекол и кристаллов с различным типом атомного разупорядочения.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований электронной структуры кубического центра Ce^{3+} в кристалле CaF_2 **установлено**, что при оптимизации геометрии кластера CeF_8 происходит понижение симметрии центра с начальной кубической до тригональной ввиду наличия вырожденного основного t_{1u} $4f^1$ -состояния редкоземельного иона. **Выявлено**, что следствием такого понижения является расщепление трижды вырожденного t_{2g} -уровня 5d-орбиталей центра Ce^{3+} на три уровня и появления трёх полос в спектре оптического поглощения в области вакуумного ультрафиолета на $50000\text{-}57000\text{ см}^{-1}$, которые являются

переходами с состояния $4f^1$ на $5d^1$ редкоземельного центра. При сравнении теоретически полученного спектра оптического поглощения и экспериментальных данных действительно наблюдается структура из 3-х полос в области вакуумного ультрафиолета, интенсивность этих полос пропорциональна теоретически полученным. На примере тетрагональных центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2 **продемонстрировано**, что использованная методика квантовохимического расчёта может адекватно описывать редкоземельные центры Ce^{3+} различной симметрии – для тетрагональных центров наблюдается согласие в картине полос теоретического и экспериментального спектра оптического поглощения.

Теоретическая значимость исследования заключается в получении новых сведений об электронной структуре редкоземельных центров Ce^{2+} в кристалле SrF_2 . **Обнаружено**, что нижайшие по энергии состояния центра Ce^{2+} имеют смешанный $4f^15d^1$ синглет-триплетный характер в результате спин-орбитального взаимодействия и стабилизирующего взаимодействия кристаллического поля и $5d$ e_g -электрона и укладываются в интервале длиной 2000 см^{-1} . Нижайшие состояния $4f^2$ такого центра отстоят от группы состояний $4f^15d^1$ на 4000 см^{-1} и укладываются в интервале длиной 2500 см^{-1} . **Продемонстрировано**, что при сопоставлении теоретически полученного и экспериментального спектра поглощения центров Ce^{2+} в кристалле SrF_2 , наблюдающиеся узкие полосы в ближнем ИК диапазоне следует отнести к $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ переходам. **Показано**, что построенная модель предсказывает схожую структуру электронных уровней и переходов центров Ce^{2+} как в кристалле SrF_2 , так и в кристалле CaF_2 . Представленные в литературе теоретические и экспериментальные результаты по центрам Ce^{2+} в кристаллах CaF_2 находятся в согласии с результатами моделирования.

По результатам квантовохимического моделирования **выявлено**, что зарядовым компенсатором для редкоземельного иона Sm^{2+} выступает ближайшая к нему F2-вакансия в анионной подрешётке кристалла LaF_3 . **Показано**, что оптимизация геометрии дефекта с помощью метода

встроенного кластера и теории функционала плотности в периодическом приближении приводит к одинаковой конфигурации центра с симметрией C_{2v} . **Установлено**, что наблюдаемая в экспериментальном спектре поглощения полоса на 16600 см^{-1} согласуется с переходами электронов с редкоземельного центра Sm^{2+} на $1s$ орбиталь вакансий.

Применительно к проблематике диссертации в работе результативно использован набор современных методов квантовохимических расчётов, позволяющих производить моделирование электронной структуры редкоземельных дефектов (метод встроенного кластера, метод SA-CASSCF) с учётом скаляр-релятивистских (метод DKH) и спин-орбитальных поправок к энергетическим уровням (метод RASSI).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики важны с точки зрения как интерпретации уже имеющихся данных об электронной структуре редкоземельных дефектов в ряде фторидных кристаллов, так и получении новых функциональных материалов с заданными свойствами, основой которых могут являться фторидные матрицы с редкоземельными дефектами.

Достоверность основных научных результатов и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечена использованием апробированных методов теоретического моделирования электронной структуры дефектов в кристаллах, а также сравнением полученных результатов с теоретическими и экспериментальными данными других исследователей. Выводы, сделанные в диссертации, не противоречат современным научным представлениям.

Личный вклад соискателя состоит в совместной с научным руководителем формулировке цели и задач настоящего исследования, а также, основных выводов и положений, выносимых на защиту; проведения квантово-химических расчётов электронной структуры редкоземельных центров во фторидных кристаллах, в подготовке и написании публикаций, представлении результатов исследований на научных конференциях.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Попова Н.В. является законченным научным исследованием, выполненным по актуальной тематике. В ней получены результаты, имеющие высокую научную и практическую значимость. Работа соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния и п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Результаты, полученные диссертантом, и развитый им подход могут быть использованы в научных организациях со смежной тематикой исследований: ФГАОУ ВО “Национальный исследовательский политехнический университет”, ФГБУН “Институт химии твёрдого тела” УрО РАН, НИЦ “Курчатовский институт”.

На заседании **18 октября 2017 г.** диссертационный совет принял решение присудить Попову Н.В. ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 7 докторов по специальности 01.04.07 — физика конденсированного состояния, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в совет, проголосовали: за – 20, против – нет, недействительных бюллетеней - нет.

Зам. Председателя
диссертационного совета Д 212.074.04,
доктор физико-математических наук,
профессор

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.074.04,
доктор физико-математических наук,
доцент

18 октября 2017 г.



Афанасьев Николай Тихонович

Гаврилюк Алексей Александрович