

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Петрова Владислава Павловича

### «Структурные и колебательные свойства кристаллов с подрешеткой редкоземельных ионов»,

представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Актуальность темы исследования.** Поиск новых перспективных материалов среди соединений, содержащих в своем составе редкоземельные элементы, представляет большой интерес, поскольку кристаллы с подрешетками из  $4f$  элементов обладают уникальными физическими свойствами. Получение стехиометрических кристаллов с идеальной структурой и их непосредственное изучение сталкиваются пока с непреодолимыми технологическими трудностями и требуют больших затрат. Применение первопринципных методов компьютерного моделирования в настоящее время способно обойти эти проблемы, в связи с чем тема диссертации и реализуемые соискателем подходы являются актуальными. Выбранные объекты исследования, их сложный состав, нетривиальная кристаллическая структура и наличие экспериментальных данных, нуждающихся в надежной интерпретации, также определяют актуальность теоретического *ab initio* исследования, которое позволяет получить достоверные данные о кристаллической структуре и свойствах идеальных кристаллов, содержащих подрешетки редкоземельных атомов. Идеальная структура, моделируемая с помощью компьютерных кодов, исключает случайное влияние дефектов и примесей, что обеспечивает получение в определенном смысле эталонной информации о свойствах исследуемых кристаллов, которые находят применение, например, в качестве лазерных материалов и люминофоров. Наличие надежных эталонных спектров, полученных теоретически с учетом химического состава, структуры и симметрии кристалла, позволяет однозначно идентифицировать, полученные экспериментально спектры комбинационного рассеяния (КР),

инфракрасного (ИК) поглощения и отражения, которые во многом определяются динамикой решетки, а также взаимодействием электронной и фононной подсистем. В этой связи представляется актуальным выбор теоретического исследования колебательных свойств кристаллов с подрешеткой из редкоземельных элементов, путем квантово-химических расчетов из первых принципов, включающих вычисление оптических мод, активных в ИК и КР спектрах.

Не менее актуальной является реализованная в работе методика *ab initio* моделирования сложных соединений, содержащих подрешетку из  $4f$  элементов, позволяющая существенно сократить затраты компьютерного времени при сохранении высокой точности расчетов. Эта проблема (проблема «computer cost») является международной и становится весьма актуальной особенно в последние годы, что связано с платным предоставлением доступа к вычислительным кластерам.

### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и обозначений, списка литературы. Работа изложена на 154 страницах, включая 25 рисунков, 27 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 168 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описаны методы исследований, представлены основные положения, выносимые на защиту, а также приведена информация об апробации работы и сведения о личном вкладе автора в работу.

**Первая глава** содержит подробное описание используемых методов и приближений, реализуемых в программном коде CRYSTAL: метод Хартри-Фока, теория функционала плотности, функционалы различных типов. Подробно обсуждено приближение псевдопотенциала и рассмотрены особенности вычисления кулоновских и обменных интегралов, представлен алгоритм оптимизации кристаллической структуры, изложена методика расчета фундаментальных колебаний и упругих постоянных.

**Вторая глава** посвящена подбору оптимальных параметров расчета в программе CRYSTAL, обеспечивающих приемлемую точность при минимальных затратах машинного времени. Выбор в качестве модельных объектов кристаллов  $\text{Cs}_2\text{NaRF}_6$  ( $R = \text{Y}, \text{Yb}$ ) является вполне уместным и оправданным. В главе достигнута необходимая точность расчета кулоновских и обменных интегралов, выполнен подбор оптимальной сетки Монкхорста-Пака. Тщательный подбор параметров расчета обеспечил хорошую точность и воспроизводимость результатов: для постоянной решетки получено согласие с экспериментальными данными в пределах  $0.1 \text{ \AA}$ , для ширины запрещенной зоны отличие находится в пределах 3-5% и для оптических частот отклонение от эксперимента не превышает  $10\text{-}20 \text{ см}^{-1}$ . Учет влияния внутренних оболочек редкоземельного иона посредством псевдопотенциала позволил сократить компьютерные затраты. В целом, в главе на примере кристаллов  $\text{Cs}_2\text{NaRF}_6$  убедительно доказана правомочность используемого автором подхода.

**В третьей главе** в рамках изложенного во второй главе *ab initio* подхода исследован гомологический ряд титановых пироксенов, содержащих подрешетку редкоземельных ионов  $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Gd} - \text{Lu}$ ). Результаты расчетов параметров кристаллической структуры, колебательных частот активных в ИК и КР спектрах, их идентификация и вычисленные упругие постоянные находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными. Компьютерное моделирование влияния гидростатического сжатия на структуру и динамику кристаллической решетки пироксенов, выполненное для гадолиниевого пироксена, показало устойчивость координаты  $x$  кислорода (48f) вплоть до 25 ГПа и линейное увеличение частот ИК и КР мод при увеличении давления, что является важным результатом.

Сравнительный анализ результатов расчетов для  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  с использованием разных базисов («4f-in-core» и «3d-in-core») убедительно показал достаточность описания оболочки 4f псевдопотенциалом, что существенно экономит компьютерное время, не искажая результатов.

**В четвертой главе**, в рамках единой *ab initio* модели изучена другая, более сложная по составу и структуре группа соединений, содержащих редкоземельные

элементы: ферробораты  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R=\text{Ce-Lu}$ ). Проведенное моделирование кристаллической структуры и вычисление колебательных мод, в сочетании с анализом собственных векторов и детальным отнесением колебаний, позволило выделить диапазоны частот, соответствующие колебаниям структурных групп  $\text{BO}_3$ ,  $\text{FeO}_6$  и  $\text{RO}_6$ . Исследование изменения постоянной решетки и длин связей в структурообразующих единицах гомологического ряда  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R=\text{Ce-Lu}$ ), показало, что степень искажения октаэдра  $\text{FeO}_6$  уменьшается с ростом атомного номера в ряду редкоземельных элементов  $R$  от Ce до Lu: для длины связи уменьшение происходит от 0.12 до 0.05 Å, при этом расстояние между спиральными цепочками Fe-Fe уменьшается к концу ряда на 0.1 Å. Получено хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными, что подтверждает адекватность используемых в работе подходов и приближений.

Рассчитанные интенсивности ИК мод для всего ряда  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R=\text{Ce-Lu}$ ), модельные ИК и КР спектры частот для  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , упругие постоянные для представителей ряда  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R=\text{Pr, Nd, Sm}$ ), универсальный показатель анизотропии  $A^u$  позволяют судить о свойствах, рассмотренных ферроборатов и могут быть использованы для анализа и интерпретации соответствующих характеристик их изоэлектронных и изоструктурных аналогов, а также экспериментальных данных.

**Пятая глава** содержит результаты *ab initio* исследований кристаллической структуры и фононного спектра циклотетрагерманата  $\text{Y}_2\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$ , который представляет собой матрицу, перспективную для активации редкоземельными ионами. Автором успешно решена проблема нестехиометрии кристалла, обусловленной произволом в заполнении позиции  $4f$  ионами Y и Ca в соотношении 0.5/0.5, что, благодаря разработанной модели, позволило не только воспроизвести близкие к эксперименту длины связей и постоянные решетки, но и успешно интерпретировать полученные из эксперимента сложные ИК и КР спектры.

Важным результатом данной главы является разделение ИК и КР мод на внутренние и внешние, что позволило отнести часть из них к внутренним колебаниям (колебания кольца  $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$ ) и внешним (трансляции Ca, Y,  $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$ ),

либрации кольца  $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$ ), а также выделить диапазоны колебаний, соответствующие группам, образующим кольцо  $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}] - \text{GeO}_2, \text{GeOGe}$ .

Методически важным итогом главы являются расчеты структуры и динамики решетки циклотетрагерманата, выполненные с использованием различных методов и приближений, позволившие сделать вывод о необходимости учета нелокального обмена в формализме Хартри-Фока, показавшими, что расчеты всеми методами, как Хартри-Фока, так и в рамках DFT с функционалами разных типов, дают схожую картину, с отклонением от эксперимента в пределах характерной ошибки метода.

**В заключении** диссертационной работы приведены основные результаты и предложены возможные пути дальнейшего развития темы.

### **Научная новизна диссертационной работы**

Теоретическое исследование кристаллов, содержащих подрешетки из редкоземельных элементов, реализованное в работе в виде последовательности эльпасолиты→пирохлоры→ферробораты→циклотетрагерманат, является новым и позволяет по-новому оценить возможности применения первопринципного подхода к изучению свойств сложных по составу и структуре материалов, представляющих практический интерес. Новизна подхода состоит также в применении приближения псевдопотенциала для описания внутренних электронных оболочек редкоземельного иона, по  $4f$  включительно (« $4f$ -in-core»), выполненного в рамках теории функционала плотности с использованием *ab initio* кода CRYSTAL.

Единообразное моделирование гомологических рядов и вычисление с помощью *ab initio* кода CRYSTAL позволило исследовать структуру, динамику решетки и упругие свойства кристаллов с учетом изменения их химического состава, что привело к получению следующих новых данных:

1) в титанатах  $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $R=\text{Gd}-\text{Lu}$ ) КР активные моды  $A_g, E_g$  и высокочастотная  $F_{2g}$  содержит информацию о поведении кислорода в позиции  $48f$  со смещением  $x$  и установлено, что при увеличении гидростатического сжатия (до 25 ГПа) частоты

колебаний и модули всестороннего сжатия возрастают линейно, при этом координаты атомов кислорода в позиции  $48f$  сохраняются;

2) в ферроборатах  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R=Ce-Lu$ ) установлено, что смещения РЗ иона в низколежащих модах  $A_2^1$  и  $E^1$  на порядок больше, чем в других модах, а на основе расчета упругих свойств, индекса анизотропии и распределения зарядовой плотности сделан вывод о «каркасном» характере цепочек из октаэдров  $FeO_6$ , связанных с молекулярными группами  $BO_3$ ;

3) впервые проведено моделирование стехиометрической кристаллической структуры и динамики решетки циклотетрагерманата  $Y_2CaGe_4O_{12}$ , позволившее провести адекватную интерпретацию ИК и КР спектров.

**Научная и практическая значимость работы.** Результаты отнесения колебательных спектров, исследования кристаллической структуры и упругих свойств могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных изоструктурных соединений. Опробованные методики могут быть использованы для *ab initio* исследований других кристаллов с подрешеткой РЗ элементов и примесных центров в матрицах с различным типом химической связи. Полученные результаты могут служить основой для разработки новых оптических материалов с уникальными свойствами, обусловленными содержанием в их составе подрешеток РЗ элементов.

**Достоверность результатов и обоснованность защищаемых положений**  
Полученные в работе результаты и сформулированные положения базируются на хорошо апробированных моделях и методах расчета, использовании программного обеспечения, прошедшего апробацию в течении ряда лет как в российских, так и в зарубежных научных сообществах. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными комплексного характера для большого ряда соединений. Основные результаты работы апробированы на многочисленных международных и всероссийских конференциях, защищаемые положения в полной мере опубликованы в 12 статьях, в журналах, соответствующих перечню ВАК и индексируемых в базах Scopus и Web of Science. Можно отметить, что работа

Петрова В.П. неоднократно поддерживалась грантами и стипендиями на конкурсной основе (Правительства РФ, РФФИ), что дополнительно подтверждает её актуальность, а соискатель – Петров В.П. прошел стажировку у разработчиков программы CRYSTAL, а также по работе на вычислительном кластере, что говорит о его квалификации.

### **Оценка содержания и оформления диссертации**

Диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, полностью соответствует критериям и требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Текст работы обладает внутренним единством, тема работы, цели, задачи и защищаемые положения согласованы между собой. Новые научные результаты и положения четко сформулированы и отражают личный вклад автора диссертации в науку. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

При анализе текстов автореферата и диссертации были сформулированы следующие **замечания**:

1. Цель работы, на мой взгляд, излишне детализирована, ее следовало бы сформулировать в более общем виде, а в задачах обозначить конкретику по достижению цели.
2. Достаточно часто в тексте диссертации (стр.3,4,5,7,8,9,55,73,79,83,85,100,126) и автореферата (стр.3,4,5,7,13,20) встречается термин «редкоземельная подрешетка» – это жаргонное выражение, в текстах и названии есть правильный термин; также жаргонным является термин «треугольники  $\text{VO}_3$ », правильней называть эту структурную единицу, например, «молекулярной группой  $\text{VO}_3$ ».
3. Снижение затрат машинного времени в сочетании с высокой точностью путем подбора псевдопотенциалов и сетки из специальных точек в работе выполнено в рамках кода CRYSTAL, почему для этой цели не рассматривались другие коды, например, Quantum Espresso, ABINIT, WIEN2k, в которых выбор псевдопотенциалов богаче, чем в CRYSTAL?

4. Почему в работе ограничились представлением только упругих постоянных и объемного модуля, хотя программный код CRYSTAL позволяет вычислить модуль Юнга, модуль сдвига, коэффициент Пуассона, а также скорости распространения акустических волн в кристалле, в полной мере отражающих его анизотропию, кроме того, зная коэффициент Пуассона не трудно определить параметр Грюнайзена и даже микротвердость кристаллов?
5. В работе отсутствуют рисунки зон Бриллюэна исследуемых групп кристаллов, наличие которых давало бы полезную информацию об особых точках и линиях, характерных для соответствующей симметрии?
6. Неудачная фраза в научной новизне п.4. и заключении (стр.126) о том, что «...**ковалентная связь** в группах  $VO_3$ , связывающих спиральные цепочки искаженных октаэдров  $FeO_6$ , **приводит к анизотропии упругих свойств**», которая не согласуется с 3 защищаемым положением (стр.9): «Каркасный характер цепочек октаэдров  $FeO_6$ , связанных с треугольниками  $VO_3$ , приводит к анизотропии упругих свойств».
7. Вычисленные значения ширины запрещенной зоны не отражают особенностей строения краев валентной зоны и зоны проводимости, где важную роль играет положение абсолютных и локальных экстремумов, связанных с анизотропией кристаллов и отвечающих за прямые и непрямые оптические переходы, для получения этой информации необходимы расчеты энергетической зонной структуры в наиболее симметричных точках и вдоль соединяющих их линий по соответствующей зоне Бриллюэна.

Указанные замечания не снижают общей ценности работы и не влияют на её положительную оценку. Считаю, что диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, обладающую методической, теоретической и практической значимостью.

Диссертационная работа Петрова Владислава Павловича «Структурные и колебательные свойства кристаллов с подрешеткой редкоземельных ионов» полностью соответствует критериям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата



наук, соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, отрасли «Физико-математические науки». Автор работы, Петров Владислав Павлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,  
профессор кафедры теоретической физики  
ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Басалаев Юрий Михайлович

Дата *01.06.2017*

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет»

Адрес организации: 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Красная 6

Телефон: 8 (3842) 58-06-05

e-mail: [yumbas@mail.ru](mailto:yumbas@mail.ru)

Подпись Ю.М. Басалаева заверяю

Ученый секретарь Ученого совета

ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»

кандидат химических наук



Е.А. Баннова

Дата *01.06.17*