Отзыв
официального оппонента на диссертационную работу
Назипова Дмитрия Валерьевича
«Первопринципное исследование структурных, колебательных и упругих свойств низкосимметричных кристаллов с редкоземельной подрешеткой»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы исследования

Изучение структуры и динамики решетки кристаллов низкой симметрии является сложной и трудоемкой задачей как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения. При экспериментальном исследовании динамики решетки кристаллов с большим числом колебательных степеней свободы для идентификации спектральных линий проводится большое количество трудоемких измерений спектров комбинационного рассеяния света (КРС), инфракрасных спектров(ИК) в широком диапазоне температур, при различных поляризациях и геометриях рассеяния; интерпретация получаемого большого объема экспериментальных данных требует проведения модельных расчетов динамики решетки исследуемых объектов. В настоящее время развитие вычислительных мощностей и численных методов позволяет в рамках первопринципных подходов за разумное время и с хорошей точностью рассчитывать структурные параметры, колебательные спектры и упругие свойства сложных кристаллических систем. При этом важно описывать экспериментальные данные комплексным образом, то есть в рамках единого подхода достигать хорошего согласия результатов модельных расчетов с экспериментальными данными по свойствам кристаллической решетки, электронным и магнитным свойствам исследуемой системы. Проведение подобных расчетов для кристаллов с редкоземельной подрешеткой сталкивается с трудностями из-за необходимости учитывать взаимодействие большого количества электронов, что требует использования дорогостоящих и не всегда доступных вычислительных ресурсов, либо с привлечением дополнительных не всегда оправданных приближений.

Вх. №05-1911-84
от 27.02.20 г.

всегда оправданных приближений.

Все это делает **актуальным** первопринципное исследование кристаллической структуры, колебательных спектров и упругих свойств ряда низкосимметричных кристаллических оксидов, содержащих редкоземельные ионы, выполненное в диссертационной работе Д. В. Назипова.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и обозначений, списка литературы. Работа изложена на 96 страницах, включая 17 рисунков, 23 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 84 наименования.

Диссертантом выполнены тщательные модельные расчеты равновесной кристаллической структуры, спектра комбинационного рассеяния света и упругих свойств кристалла пиросиликата лютеция $Lu_2Si_2O_7$. Несмотря на достаточно сложную решетку и низкую симметрию этого кристалла, найденный автором первопринципный подход позволил получить структурные параметры, согласующиеся с экспериментальными данными лучше 1%. Выполнен расчет полного набора колебательных мод: их симметрия, частоты и собственные векторы, определены интенсивности соответствующих линий в спектрах КР. Следует отметить, что результаты этой части диссертации позволили объяснить ряд существовавших ранее разногласий в интерпретации спектров этого кристалла. Проведены также расчеты значений модулей упругости пиросиликата лютеция $Lu_2Si_2O_7$; полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Выполнено также первопринципное моделирование равновесной кристаллической структуры, спектров КР и упругих свойств ряда оксиортосиликатов R_2SiO_5 (R – редкоземельный ион), исследовано влияние редкоземельного иона на эти параметры. Использованная первопринципная модель дала хорошее согласие параметров структуры кристалла Lu_2SiO_5 с экспериментальными данными и удовлетворительное описание спектра комбинационного рассеяния света. Результаты расчета зонной структуры также показали хорошее согласие с экспериментом по величине запрещенной зоны. Рассчитаны упругие постоянные и модули, параметры анизотропии, коэффициент

Пуассона и твердость кристалла.

Рассчитаны параметры структуры ряда оксиортосиликатов R_2SiO_5 (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Установлено слабое влияние редкоземельной подрешетки на кремний-кислородные комплексы в структуре данных силикатов и наличие сильной ковалентной связи между ионами Si и O. Впервые рассчитаны частоты колебаний, активных в спектре КР этого ряда кристаллов, а также их упругие постоянные. Установлено, что значения всех упругих модулей в ряду увеличиваются с ростом атомного номера редкоземельного иона.

Последняя глава диссертации посвящена исследованию кристаллической структуры и колебательного спектра $BiMnO_3$ в рамках того же первопринципного подхода, который был использован при моделировании силикатов. Результаты расчетов структурных параметров находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными; максимальное различие составило менее 1%. Проведены расчеты и предсказан полный набор мод колебательного спектра, проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Надо отметить, что имеющиеся в настоящее время данные по спектрам ИК и КР получены при существенно различны температурах на порошковых либо неориентированных образцах; таким образом, можно говорить лишь о качественном согласии результатов расчета с экспериментом. Была также проведена серия расчетов основного состояния $BiMnO_3$ в оптимизированной структуре при различных значениях параметров, задающих спиновое состояние системы. В результате установлено, что системе энергетически выгодно оставаться в высокоспиновом состоянии.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней:

1. Впервые в рамках единого первопринципного подхода выполнено моделирование динамики решетки и спектров комбинационного рассеяния (КР) кристаллов Lu_2SiO_5 и $Lu_2Si_2O_7$, предложена интерпретация экспериментально наблюдаемых спектров этих кристаллов.

2. Впервые в рамках единого первопринципного подхода рассчитаны спектры КР

ряда оксиортосиликатов R_2SiO_5 (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), рассчитаны упругие модули и предсказаны параметры упругих свойств, акустические параметры и коэффициент теплопроводности.

3. Впервые в рамках первопринципного подхода рассчитаны спектры ИК и КР монокристалла $BiMnO_3$, предложена идентификация спектров.

Среди **наиболее важных результатов** работы следует отметить следующие:

– Показана возможность количественного описания в рамках единой первопринципной модели структурных, колебательных и упругих свойств низкосимметричных кристаллов с редкоземельной подрешеткой $Lu_2Si_2O_7$ и Lu_2SiO_5.

– Впервые рассчитан спектр КР кристалла Lu_2SiO_5, предложена интерпретация экспериментального спектра.

– Из первых принципов предсказаны упругие постоянные ряда кристаллов оксиортосиликатов R_2SiO_5 (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

– При исследовании монокристалла $BiMnO_3$ в рамках того же подхода выполнен расчет колебательного спектра, качественно согласующегося с экспериментальными данными, воспроизведено наличие и предсказана величина магнитного момента в подрешетке ионов висмута.

Достоверность результатов подтверждается использованием известных хорошо апробированных методов расчета, проверенного программного обеспечения, весьма убедительным согласием результатов моделирования с имеющимися экспериментальными структурными и спектральными данными исследованных кристаллов.

Оценка содержания и оформления диссертации

Диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, 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.

По содержанию диссертации можно сделать следующие **замечания**:

1. В текстах диссертации и автореферата не указано, при каких температурах были экспериментально получены структурные данные изучаемых кристаллов, в связи с чем остается неясным, связаны ли незначительные расхождения расчетных и экспериментальных величин со спецификой используемых моделей или с тепловым расширением структуры кристалла. Расчетные спектры кристалла Lu_2SiO_5, полученные с использованием различных моделей потенциала без учета тепловых эффектов, сравниваются с экспериментальными данными, полученными при температуре 300 К и выше, что никак не прокомментировано.

2. При анализе спектров внутренних колебаний комплексных ионов, в частности, при сравнении экспериментального и расчетных спектров кристалла Lu_2SiO_5 было бы полезно выполнить корреляционный анализ внутренних колебаний свободного иона SiO_4^{4-} и иона в кристалле. Это упростило бы сравнение и сделало более обоснованным выделение диапазонов спектра.

3. Никак не комментируется, как выбиралась ширина линий рассчитанных спектров.

Указанные замечания не снижают общей ценности работы и не влияют на её общую положительную оценку. Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, обладающую методической, теоретической и практической значимостью. Результаты работы достаточно в достаточной степени опубликованы и обсуждались на ряде конференций.

Диссертационная работа Назипова Дмитрия Валерьевича «Первопринципное исследование структурных, колебательных и упругих свойств низкосимметричных кристаллов с редкоземельной подрешеткой» соответствует критериям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа соответствует пункту 1 паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния,

физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:
доктор физ.-мат. наук, с. н. с.,
главный научный сотрудник
лаборатории молекулярной спектроскопии
ИФ СО РАН

Втюрин Александр Николаевич

Дата 10.02.2020

Наименование организации: Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФ СО РАН)
Адрес организации: 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, строение 38.
Телефон:+7(391) 243 2635, +7 908 200 4440.
e-mail:dir@iph.krasn.ru

Подпись Втюрина А. Н. заверяю

Ученый секретарь ИФ СО РАН: Злотников Антон Олегович