

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 связана со спецификой изучения структурных и спектральных характеристик низкосимметричных кристаллов с редкоземельными ионами. Объекты исследования – силикаты – выделяются благодаря своей распространенности в земной коре и широте своего практического применения. Наличие в решетке ионов редкоземельных металлов приводит к появлению у таких материалов комплекса свойств, что позволяет использовать их в качестве сцинтилляторов, термобарьерных покрытий, материалов для томографии. В связи со сложностями экспериментального исследования низкосимметричных кристаллов первопринципное квантово-химическое моделирование может служить существенным подспорьем в интерпретации спектров комбинационного рассеяния, упругих свойств оптических матриц $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и Lu_2SiO_5 . Таким образом, актуальность рассматриваемых в работе вопросов заключается с одной стороны, в актуальности объектов с позиций их практического применения, а с другой стороны, в использовании современных высокоуровневых квантово-химических методов моделирования структурных и спектральных характеристик, упругих и магнитных свойств кристаллов.

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.

Во введении работы обсуждаются основные вопросы, касающиеся раскрытия актуальности темы, степени ее разработанности. Формулируется цель и задачи

работы, направленные на разностороннее первопринципное исследование структурных, спектральных и упругих свойств пиро- и ортосиликатов с редкоземельными ионами в решетке с целью выявления роли редкоземельного иона в получаемых расчетных свойствах. Формулируется научная новизна работы, ее практическая значимость и достоверность. Обсуждается методологическая основа проводимых квантово-химических расчетов, формулируются положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору и описанию методологической основы расчетных приближений, которые будут использованы для получения расчетных данных. Автор кратко характеризует теорию функционала плотности в применении к приближению с периодическими граничными условиями с использованием кристаллических орбиталей и основное внимание уделяет особенностям проведения первопринципных квантово-химических расчетов в программе CRYSTAL, приводятся теоретические основы и практическая реализация используемых в программе CRYSTAL алгоритмов для расчета спектральных характеристик и упругих констант.

Вторая глава посвящена структуре, спектральным характеристикам и упругим константам пиросиликата лютения. В ней конкретизируется методика квантово-химических расчетов, направленная на достижение максимального согласия между экспериментальными и расчетными структурными данными. Приводится детальная расшифровка расчетного спектра пиросиликата лютения с указанием неприводимых представлений мод колебаний и ионов, вносящих наибольший вклад в колебания. Полученные значения расчетных упругих констант также разносторонне проанализированы, результаты представлены в графическом и табличном виде, проведено сравнение с доступными экспериментальными данными.

В третьей главе анализируются структурные характеристики, спектральные и упругие свойства ряда ортосиликатов типа R_2SiO_5 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$). Представлено детальное описание структурных и спектральных характеристик структур такого типа на примере ортосиликата лютения в различных расчетных приближениях, параметры кристаллической структуры согласуются с экспериментальными литературными структурными данными в пределах 1% для величин постоянных решетки и для длин связей. С

помощью метода изотопического замещения определены участвующие в колебаниях ионы и проведена классификация мод по типам колебаний для впервые рассчитанного спектра ортосиликата лютения. Получено хорошее согласие с экспериментом для значений упругих постоянных, ширины запрещенной щели. Обсуждается изменение значений упругих постоянных модуля Юнга, параметра Грюнайзена, температуры Дебая и коэффициента теплопроводности в зависимости от редкоземельного иона в кристаллической решетке.

В четвертой главе проводится обсуждение полученных расчетных данных для кристаллической структуры магнитоупорядоченной фазы мanganита висмута. BiMnO_3 . В главе обсуждаются впервые полученные ИК- и КР-спектры, проводится интерпретация колебаний на основе метода изотопического замещения, за счет чего показано, что ион марганца в позиции Mn2 не участвует в КР-активных колебаниях кристалла, получено хорошо согласующееся с экспериментом значение магнитного момента.

В заключении работы сформулированы ее результаты и перспективы работы, заключающиеся в расширении ряда пиросиликатов R_2SiO_7 (R – редкоземельный ион), чтобы установить влияние редкоземельной подрешетки на свойства кристалла в структуре пиросиликата, и ортосиликатов R_2SiO_5 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Sc}$).

Научная новизна диссертационной работы заключена в приоритете получения и интерпретации спектров комбинационного рассеяния кристаллов $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Lu_2SiO_5 , BiMnO_3 в приближении первопринципных квантово-химических расчетов, а также расчетных упругих констант в ряду R_2SiO_5 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) в рамках согласованного теоретического подхода.

Научная и практическая значимость работы состоит в применимости полученных расчетных структурных и спектральных характеристик низкосимметричных кристаллов для интерпретации экспериментальных спектров и выяснения роли редкоземельных ионов в расчетных упругих свойствах.

Достоверность результатов и обоснованность защищаемых положений достигается с одной стороны тестированием используемой методологической процедуры проведения первопринципных квантово-химических расчетов, а с другой стороны сравнением получаемых структурных и спектральных характеристик, упругих и магнитных свойств с доступными из литературы экспериментальными данными. В среднем работе достигнуто согласие с

экспериментальными данными в области структурных параметров решетки кристаллов с отклонением около 1%, а максимальное отклонение относительно эксперимента в положении полос в спектре около 5% в области низкочастотных и меньше 2% в области высокочастотных колебаний для кристалла пиросиликата лютения.

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.

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

1. При описании методики расчета (с.37) указывается о предварительной оптимизации базисного набора. Остается неясным, проводилась ли оптимизация только валентной части базисного набора, только оставной или всех частей совместно. В работе никак не описывается процедура этой оптимизации, не конкретизируется, насколько полученные итоговые значения базисных функций отличаются от исходных, опубликованных в литературе, и какой выигрыш в энергии на ячейку при этом был достигнут. Для более обоснованного выбора базисного набора, возможно, было бы полезно сравнить результаты расчетов, полученных с использованием базисного набора с f-электронами в валентной и в оставной части с позиций воспроизведения параметров решетки, спектральных характеристик и с оценкой времени расчета в обоих случаях.

2. В главе 3 сравнение полученных расчетных данных производится с экспериментальными данными, полученными при 300 К. Для более корректного учета эффекта термического расширения и изменения термодинамических параметров, возможно, стоит провести расчеты в квази-гармоническом

приближении, реализованном в программном пакете CRYSTAL для подобного рода задач.

3. Недостаточно конкретно описан выбор базисного набора для висмута на стр. 75: при нескольких доступных для этого атома псевдопотенциалах в соответствии со ссылкой №66 никак не прокомментирован выбор валентной и оставной части использованного базисного набора.

4. Следует отметить ряд замечаний при оформлении и представлении данных на рис. 4.3 (стр. 82):

- для однозначного описания анализируемой плоскости следует указывать тип и номера всех трех атомов, ее определяющих;
- никак не обозначен масштаб шкалы (линейный, экспоненциальный) и шаг между изолиниями, а также диапазон между наибольшим и наименьшим значением представленных линий;
- фраза в подписи к рисунку «Сгущение изолиний демонстрирует локализацию электронного заряда» является неоднозначной и создает у читателя искаженное представление о полученных данных в связи с тем, что электронная плотность вблизи атома кислорода получена в приближении полноэлектронного базисного набора, а вблизи атома висмута – с использованием оставного потенциала с минимальной валентной частью. Сам факт необходимости и достоверности одновременного анализа характеристик электронной плотности тяжелых и легких атомов, полученных в столь различных приближениях, требует развернутого комментария и обоснования.

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, отрасли «Физико-математические науки», а ее автор, Назипов Дмитрий Валерьевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Ирина Дмитриевна

Юшина Ирина Дмитриевна
к.х.н. (специальность 02.00.04), научный сотрудник Лаборатории
многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных
материалов НОЦ «Нанотехнологии»

Дата 12.02.2020

Наименование организации: ФГАОУ ВО Южно-Уральский государственный
университет («Национальный исследовательский университет»)



Адрес организации: 454080, г. Челябинск, пр. Лени

Телефон: 8-351-267-99-00

e-mail: info@susu.ru

