

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и  
исследовательской деятельности

ФГАОУ ВО «Южный федеральный  
университет»,

доктор химических наук,  
старший научный сотрудник

А.В. Метелица

«10» июля 2023 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения  
высшего образования «Южный федеральный университет»  
о диссертационной работе Свяжина Артема Дмитриевича «Рентгеновские  
абсорбционные и эмиссионные спектры и локальная атомная и электронная  
структура сплавов и соединений на основе железа, кобальта и молибдена»,  
представленной на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук по специальности  
1.3.8. Физика конденсированного состояния

#### Актуальность темы.

Соединения на основе молибдена представляют интерес как с научной, так и с практической точек зрения. Рентгеновская спектроскопия поглощения является одним из наиболее востребованных методов исследования локальной атомной и электронной структуры, а также химического состояния ионов молибдена. В данной диссертационной работе демонстрируются преимущества метода получения спектров поглощения с высоким энергетическим разрешением на  $L_3$ -крае молибдена по сравнению с другими методами с точки зрения объема получаемой информации об электронной структуре, состоянии окисления и локальной атомной структуре ионов молибдена.

Рентгеновская эмиссионная спектроскопия основных уровней на сегодняшний день является одним из самых востребованных методов исследования локальных спиновых моментов. В силу ряда причин исследования с использованием  $K\alpha_{1,2}$  спектров ( $2p \rightarrow 1s$  переходы) не получили такого распространения, как исследования с помощью  $K\beta_{1,3}$  спектров ( $3p \rightarrow 1s$  переходы). В данной диссертационной работе демонстрируются экспериментальные и методологические преимущества применения  $K\alpha_{1,2}$  спектров, а также установлена возможность использования данных спектров для получения точных величин локальных спиновых моментов атомов железа в металлических сплавах.

Актуальность представленных в диссертационной работе исследований подтверждается тем, что задача создания инструментальной базы и развитие новых методик исследований предусмотрена Федеральной научно-технической программой развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на 2019-2030 и последующие годы

### **Структура и содержание работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, словаря использованных терминов и списка литературы; в тексте также присутствуют четыре приложения к диссертации.

Во **введении** обосновывается актуальность и научная новизна диссертационной работы, определены цели и задачи диссертационной работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, научная и практическая значимость работы, и описывается личный вклад автора диссертации. В **первой** главе приводится обзор основных экспериментальных методов получения спектров рентгеновского поглощения, а также детально описываются физические основы метода получения спектров с высоким энергетическим разрешением,

использованного в диссертационной работе для получения спектров поглощения на  $L_3$  крае молибдена. Далее в этой же главе приводится достаточно полный обзор опубликованных работ, посвященных исследованиям спектров рентгеновского поглощения на данном крае поглощения молибдена. В заключение главы представлены основы метода рентгеновских эмиссионных спектров основных уровней для определения локальных спиновых моментов  $3d$  элементов и обзор наиболее значимых работ в этой области.

Оригинальные результаты изложены во второй и третьей главах диссертации.

**Вторая глава** посвящена исследованию спектров рентгеновского поглощения молибдена на  $L_3$ -крае экспериментальными и теоретическими методами в эталонных соединениях. Приводятся  $L_3$  спектры поглощения молибдена, впервые полученные методом с высоким энергетическим разрешением. Впервые экспериментально продемонстрировано, что зависимость сдвига края поглощения спектров как функция номинальной степени окисления ионов молибдена имеет параболический характер. Показано, что сдвиг края поглощения спектров не зависит от симметрии локального окружения атомов молибдена. В этой же главе продемонстрировано, что качественный анализ формы пиков белой линии и особенностей спектров, следующих за ней, при окружении молибдена четырьмя или шестью атомами кислорода позволяет оценить радиальное упорядочение атомов вокруг поглощающего центра, симметричность полиэдра лигандов и, в отдельных случаях, разделить вклад от углов и длин связей в асимметричность полиэдра лигандов. В этой же главе, путем сравнения экспериментальных спектров со спектрами, полученными *ab initio*, делается вывод о применимости одноэлектронного приближения для описания  $L_3$  спектров поглощения, а также определено влияние остовой дырки на форму спектров. В конце главы, методом теоретического

моделирования, выявлена положительная корреляция между величиной расщепления белой линии в кристаллическом поле лигандов и заселенностью 4d орбиталей молибдена.

В третьей главе автором диссертации экспериментально продемонстрировано, что  $K\alpha_{1,2}$  и  $K\beta_{1,3}$  спектры остовных уровней железа в непроводящих оксидах одинаково чувствительны к эффекту переноса заряда с 2p орбиталей кислорода на 3d орбитали железа в состоянии с остовой дыркой. Автором диссертации перечислены и обоснованы преимущества применения  $K\alpha_{1,2}$  спектров для исследования спиновых моментов 3d элементов по сравнению с  $K\beta_{1,3}$  спектрами. В этой же главе продемонстрирована возможность получения точных (в пределах экспериментальной погрешности) величин локальных спиновых моментов атомов железа в металлических сплавах на примере сплавов Гейслера  $Fe_2MeAl$  ( $Me=V\dots Ni$ ). По результатам исследования зависимости спиновых магнитных моментов атомов железа от температуры делается вывод о локализованном характере магнитных моментов на данных атомах. В конце главы приводятся результаты исследования влияния восстановительного отжига в вакууме на магнитный момент кобальта в соединении  $Ti_{0,965}Co_{0,035}O_2$  с использованием  $K\alpha_{1,2}$  спектров.

В заключении изложены основные выводы диссертации. Все выводы хорошо обоснованы и не вызывают возражений.

В приложениях А-Б приводятся описание эмиссионного спектрометра, установленного на экспериментальной станции id26 синхротрона ESRF (г. Гренобль, Франция), его технические и функциональные характеристики; с помощью этого спектрометра были получены спектры поглощения молибдена, представленные в главе 2 диссертационной работы. Автор диссертации принимал участие в настройке и запуске в эксплуатацию данного спектрометра. В приложении В приводится математический алгоритм настройки кристаллов-анализаторов данного спектрометра,

разработанный автором диссертации. В приложении Г поясняются параметры расчетов, использованные в п. 2.1.3 диссертационной работы.

**Научная новизна** результатов не вызывает сомнений: автором диссертации были впервые получены и проанализированы спектры поглощения молибдена, измеренные с высоким энергетическим разрешением на  $L_3$ -крае; также в работе были впервые получены расчетные спектры поглощения, находящиеся в количественном согласии с экспериментом, что позволило выявить влияние дырки в основном уровне на форму спектров; автором впервые была продемонстрирована возможность получения с использованием  $K\alpha_{1,2}$  спектров точных величин спиновых моментов атомов железа в металлических сплавах, выявлены экспериментальные и методологические преимущества использования данных спектров.

**Достоверность полученных в диссертации результатов** использованием в работе аттестованных образцов, воспроизводимостью результатов экспериментов, а также корректностью выбранных приближений при проведении теоретических расчетов. Результаты, полученные в диссертационной работе, внутренне непротиворечивы и не противоречат известным в литературе представлениям и результатам.

**Научная и практическая значимость** работы заключается в том, что полученные закономерности изменения формы и положения  $L_3$  спектров поглощения молибдена в зависимости от степени окисления, симметрии локального окружения и радиального упорядочения атомов вокруг поглощающего центра предоставляют исследователям из различных областей науки и технологий ориентиры для аттестации состояния атомов молибдена в исследуемых соединениях. Также данные результаты могут быть использованы при исследовании других элементов 4d ряда. Полученные в работе результаты первопринципного моделирования  $L_3$  спектров поглощения молибдена помогли установить влияние многоэлектронных эффектов и потенциала остовой дырки на форму данных спектров.

Опробованный и подтвержденный в данной диссертации на сплавах Гейслера способ исследования локальных спиновых моментов 3d элементов с помощью  $K\alpha_{1,2}$  спектров может найти широкое применение на лабораторных спектрометрах, у которых отсутствуют мощные источники возбуждающего излучения, а также при исследованиях объектов толщиной в несколько монослоев на источниках синхротронного излучения. Кроме того, в силу большей чувствительности  $K\alpha_{1,2}$  спектров к изменениям спинового момента 3d оболочки по сравнению с  $K\beta_{1,3}$  спектрами, первые более удобны для применения в тех случаях, когда изменения спинового момента малы.

### **Замечания по диссертационной работе и автореферату:**

1. Не приводится информация о номерах релизов используемых компьютерных кодов (FDMNES и Wien2k), что не позволит в будущем однозначно воспроизводить полученные автором результаты.
2. В тексте диссертации содержатся опечатки, например, на странице 4, а также стилистические неточности, например, на странице 9 “Обладая приблизительно на порядок большей интенсивностью, чем  $K\beta_{1,3}$  линия, и в 40-50 раз большей, чем  $K\beta'$  сателлит, применение  $K\alpha_{1,2}$  спектров будет особенно полезно...”.
3. Непонятна причина использования различного числа электронов в двух программных кодах: “Можно сделать вывод о том, что разные величины расщепления кристаллическим полем, полученные в пакетах FDMNES и Wien2k, скорее всего имеют своим источником различное число электронов на 4d орбиталях молибдена” (страница 58).
4. Было бы интересным сопоставить результаты вычислений с использованием кодов FDMNES и Wien2k с расчетами с использованием наиболее распространенного в мире кода FEFF.

Отмеченные недостатки не затрагивают основных выводов и результатов диссертации, не снижают их ценности и не ставят под сомнение их

значимость. Диссертационная работа Свяжина А.Д. представляет собой экспериментальное и теоретическое исследование, проведенное на высоком научном уровне. Работа обладает значительной научной и практической значимостью.

**Соответствие содержания диссертации указанной специальности.**

Содержание диссертации соответствует пункту 2 “Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные, и квантовые системы” и пункту 6 “Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами” паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

**Содержание автореферата** полно и правильно отражает основные результаты диссертационной работы.


**Заключение.**

Диссертационная работа Свяжина А.Д. «Рентгеновские абсорбционные и эмиссионные спектры и локальная атомная и электронная структура сплавов и соединений на основе железа, кобальта и молибдена» является завершенной научно-квалификационной работой, отвечает всем требованиям ВАК п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам диссертант – Свяжин Артем Дмитриевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук (01.04.07. – физика конденсированного состояния), профессором, научным руководителем направления ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» Александром Владимировичем Солдатовым (344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, д. 178/24, к. 234, тел. +7(863)219-97-24, e-mail: soldatov@sfedu.ru).

Отзыв на диссертацию Свяжина Артема Дмитриевича заслушан, обсужден и утвержден на заседании Ученого совета Международного исследовательского института интеллектуальных материалов (протокол № 450-04/06 от 10.07.2023).

Научный руководитель направления  
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,  
Председатель Ученого совета Международного исследовательского  
института интеллектуальных материалов  
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»  
д.ф.-м.н., профессор

 Александр Владимирович Солдатов

Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов  
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»  
Адрес: 344090, Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, д. 178/24, к. 234  
Телефон +7(863)219-97-24  
e-mail: soldatov@sfedu.ru

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Личную подпись Солдатова А.В.  
ЗАБЕРЮ:  
Главный специалист по управлению персоналом  
Людмила Николаевна Ш. Ш.  
10 июля 2023 г.

Директор Международного исследовательского  
института интеллектуальных материалов  
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»  
д.т.н., профессор

 Мария Александровна Бутакова

Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов  
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»  
Адрес: 344090, Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, д. 178/24, к. 235  
Телефон +7(863)305-19-96  
e-mail: mbutakova@sfedu.ru

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Личную подпись Бутаковой М. А.  
ЗАБЕРЮ:  
Главный специалист по управлению персоналом  
Людмила Николаевна Ш. Ш.  
10 июля 2023 г.

10.07.2023 г.

С отзывом ознакомлен 23.08.2023г. 8

 Свяжин А.Д.



**Сведения о ведущей организации**  
 по диссертации Свяжина Артема Дмитриевича  
 «Рентгеновские абсорбционные и эмиссионные спектры и локальная атомная и  
 электронная структура сплавов и соединений на основе  
 железа, кобальта и молибдена»  
 по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния  
 на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	Южный федеральный университет, ФГАОУ ВО «ЮФУ», ЮФУ
Полное наименование подразделения	Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов
Почтовый индекс, адрес организации	344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42
Веб-сайт	<a href="http://www.sfedu.ru/">http://www.sfedu.ru/</a>
Телефон	8(863) 305-19-90
Адрес электронной почты	<a href="mailto:info@sfedu.ru">info@sfedu.ru</a>

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертаций в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)

1. E. Naranov, A. Sadovnikov, O. Arapova, T. Kuchinskaya, O. Usoltsev, A. Bugaev, K. Janssens, D. De Vos, A. Maximov "The in-situ formation of supported hydrous ruthenium oxide in aqueous phase during HDO of lignin-derived fractions" Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 334, 122861.
2. O. A. Usoltsev, A. A. Skorynina, B. O. Protsenko, V. Martin-Diaconescu, R. Pellegrini, A. V. Soldatov, J. van Bokhoven, A. L. Bugaeva "Evolution of surface and bulk structure of supported palladium nanoparticles by in situ X-ray absorption and infrared spectroscopies: Effect of temperature, CO and CH<sub>4</sub> gas" Applied Surface Science, 2023, 614, 156171.

3. E. Naranov, A. Sadovnikov, O.V. Arapova, A.L. Bugaev, O.A. Usoltsev, D. Gorbunov, V. Russo, D. Murzin, A. Maksimov "Mechanistic Insights of Ru nanoparticles in situ formation during hydrodeoxygenation of lignin-derived substances to hydrocarbons" *Catalysis Science & Technology*, 2023, 13, 1571-1583.
4. S. Van Minnebruggen, C. Marquez, B. Krasniqi, K. Janssens, N. Van Velthoven, J. Vercammen, B. De Soete, Aram Bugaev and Dirk De Vos "Oxidative carbonylation of N-protected indoles by Rh(iii)-zeolites" *Chemical Communications*, 2023, 59, 2319-2322.
5. Kozyr, E.G.; Njoroge, P.N.; Chapek, S.V.; Shapovalov, V.V.; Skorynina, A.A.; Pnevskaya, A.Y.; Bulgakov, A.N.; Soldatov, A.V.; Pellegrino, F.; Groppo, E.; Bordiga, S.; Mino, L.; Bugaev, A.L. "Operando Laboratory X-ray Absorption Spectroscopy and UV-Vis Study of Pt/TiO<sub>2</sub> Photocatalysts during Photodeposition and Hydrogen Evolution Reactions" *Catalysts*, 2023, 13 (2), 414.
6. V. Lemmens, C. Vos, A. L. Bugaev, J. Vercammen, N. Van Velthoven, J. Gascon, D. E. De Vos "Ru-Bipyridine Entrapped in the Supercages of EMC-1 Faujasite as Catalyst for the Trifluoromethylation of Arenes" *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14 (1), 971-977.
7. W. Stuyck, A. L. Bugaev, T. Nelis, R. de Oliveira-Silva, S. Smolders, O. A. Usoltsev, D. Arenas Esteban, S. Bals, D. Sakellariou, D. De Vos "Sustainable formation of tricarballylic acid from citric acid over highly stable Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O catalysts" *Journal of Catalysis*, 2022, 408, 88-97.
8. Spector D.V., Erofeev A.S., Gorelkin P.V., Vaneev A.N., Akasov R.A., Ul'yanovskiy N.V., Nikitina V.N., Semkina A.S., Vlasova K.Yu., Soldatov M.A., Trigub A.L., Skvortsov D.A. "Electrochemical Detection of a Novel Pt(IV) Prodrug with the Metronidazole Axial Ligand in the Hypoxic Area" *Inorganic Chemistry* 2022, 61, 14705-14717.
9. Vera V. Butova, Abdelaziz M. Aboaraia, Victor V. Shapovalov, Narek A. Dzhangiryan, Elizaveta D. Papkovskaya, Oleg I. Ilin, Stanislav P. Kubrin, Alexander A.

Guda, Alexander V. Soldatov "Iron (II) fluoride cathode material derived from MIL-88A" Journal of Alloys and Compounds, 2022, 916, 165438.

Верно

Директор  
Международного исследовательского  
института интеллектуальных материалов

М.А. Бутакова

Главный ученый секретарь

О. С. Мирошниченко

« 23 » июня 2023г

