

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Свяжина Артема Дмитриевича**

### **«РЕНТГЕНОВСКИЕ АБСОРБЦИОННЫЕ И ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И МОЛИБДЕНА»,**

представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Рентгеновская спектроскопия является одним из наиболее эффективных неразрушающих методов исследования химического состава, атомной и электронной структуры твёрдых тел. По спектрам рентгеновского поглощения и эмиссии можно сделать выводы о локальной структуре вблизи поглощающего атома, о распределении плотности состояний валентных электронов, установить симметрию их волновых функций и зарядовые состояния ионов. В настоящее время рентгеновская спектроскопия широко используется для химического, структурного и динамического анализа различных материалов в химии, физике твердого тела и материаловедении.

Эффективность методов рентгеновской спектроскопии зависит от ряда факторов. Во-первых, высокие требования предъявляются к экспериментальной установке, которая должна обеспечивать получение спектров с высоким разрешением с различной (микро и нано) фокусировкой и условиями съемки. Во-вторых, необходимо иметь модели, связывающие спектральные особенности с микроскопическими характеристиками. Во многих случаях необходимо проведение квантово-химических расчетов для проверки правильности моделей, а также для объяснения и установления закономерностей в рядах соединений.

Диссертационная работа Свяжина А.Д. охватывает эти факторы, поскольку включает: (1) получение экспериментальных рентгеновских спектров поглощения с высоким разрешением и спектров эмиссии и их последующую интерпретацию; (2) проведение *ab initio* расчетов спектров поглощения и (3) разработку математического алгоритма настройки кристаллов-анализаторов спектрометра.

**Актуальность** диссертационной работы Свяжина А.Д. обусловлена как широким использованием рентгеновской спектроскопии для исследования перспективных соединений, к которым относятся изучаемые соединения молибдена и сплавы Гейслера, так и необходимостью применения теоретических подходов для установления их электронных и магнитных свойств.

## Структура и основное содержание работы.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и работ автора по теме диссертации. Работа изложена на 109 печатных страницах, содержит 5 таблиц и 35 рисунков. Список литературы включает 169 наименований. В конце диссертационной работы приведены четыре приложения на 41 странице.

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, формулируется цель и задачи, приводятся основные положения, выносимые на защиту, излагается научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации. В данном разделе также описывается личный вклад автора диссертации и перечислены конференции, на которых представлялись полученные результаты.

**В первой главе** приводится обзор экспериментальных методов получения спектров рентгеновского поглощения, приводится обзор основных опубликованных работ, посвященных исследованиям спектров рентгеновского поглощения на  $L_3$ -крае молибдена. Представлены основы метода рентгеновских эмиссионных спектров остовных уровней для определения локальных спиновых моментов 3d элементов и литературный обзор по данной тематике.

**Вторая глава** содержит результаты исследования спектров рентгеновского поглощения молибдена на  $L_3$ -крае экспериментальными и теоретическими методами для ряда соединений молибдена; обсуждаются установленные закономерности изменения формы и энергетического положения спектральных особенностей в зависимости от состояния окисления ионов молибдена и локальных структурных характеристик. В этой главе также приведены результаты *ab initio* расчетов  $L_3$  спектров поглощения молибдена и их сравнение с соответствующими экспериментальными спектрами.

**В третьей главе** представлены результаты сравнительного анализа применения  $K\alpha_{1,2}$  и  $K\beta_{1,3}$  спектров для определения спиновых моментов атомов железа. Проведенные исследования позволили установить ряд преимуществ использования  $K\alpha_{1,2}$  спектров; к ним относятся меньшее время съемки спектров, большая чувствительность ширины  $K\alpha_{1,2}$  линии к эффектам переноса, более простой способ оценки величин магнитных моментов атомов железа. Показана применимость подобных исследований и для металлических систем. Магнитные моменты железа, полученные в работе на основе  $K\alpha_{1,2}$  спектров в сплавах Гейслера  $Fe_2MeAl$  ( $Me=V...Ni$ ), находятся в хорошем согласии как с другими экспериментальными данными, так и с результатами *ab initio* расчетов.

В этой главе приведены также результаты исследования нанопорошков  $\text{TiO}_2:\text{Co}$  со структурой анатаза. С использованием фотоэмиссионных спектров, спектров поглощения и эмиссии, трансмиссионной электронной спектроскопии и магнитометрических измерений установлено структурное и зарядовое состояние кобальта на поверхности и в объеме образцов при вариации температуры и концентрации кобальта. Методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии ( $K\alpha_{1,2}$  спектры) автором установлено уменьшение магнитного момента кобальта после восстановительного отжига в вакууме.

**В заключении** приведены выводы диссертации.

**Приложения А-Б** посвящены описанию эмиссионного спектрометра, **приложение В** содержит математический алгоритм настройки кристаллов-анализаторов спектрометра, разработанный автором диссертации, в **приложении Г** поясняются параметры первопринципных расчетов.

**Достоверность** результатов, представленных в данной диссертационной работе, обеспечивается корректной настройкой рентгеновских спектрометров, согласием полученных экспериментальных результатов с имеющимися литературными данными, а также применением апробированных методик и современных программных пакетов для обработки экспериментальных результатов и расчетов электронной структуры.

**Научная и практическая значимость.** В работе установлена связь особенностей  $L_3$  спектров поглощения, полученных с высоким энергетическим разрешением, со структурным и химическим состоянием атомов молибдена в соединениях на его основе. Результаты исследования помогут в дальнейшем правильно трактовать особенности спектров поглощения молибдена с высоким энергетическим разрешением, а также могут служить основой для анализа  $L_3$  спектров других элементов  $4d$  ряда. Показано, что применение  $K\alpha_{1,2}$  спектров для оценки магнитных моментов атомов железа существенно упростит подобные исследования по сравнению с  $K\beta_{1,3}$  спектрами и расширит возможности применения рентгеновской эмиссионной спектроскопии внутренних уровней на лабораторных спектрометрах.

Основные результаты и выводы, определяющие **научную новизну** работы.

- Установлена квадратичная зависимость сдвига края поглощения от формальной степени окисления ионов молибдена, а также связь между локальной структурой и спектральными особенностями в оксидах молибдена.

- Показано, что *ab initio* расчеты позволяют корректно воспроизвести  $L_3$  спектры поглощения молибдена в рамках одноэлектронного приближения.
- Продемонстрированы преимущества применения  $K\alpha_{1,2}$  спектров для определения спиновых моментов атомов железа по сравнению с  $K\beta_{1,3}$  спектрами.
- Показано уменьшение магнитного момента кобальта в нанопорошках  $TiO_2:Co$  со структурой анатаза после восстановительного отжига на основе анализа  $K\alpha_{1,2}$  спектров.

Результаты диссертационного исследования были получены впервые, обладают несомненной **научной новизной**. Основные результаты и выводы диссертации отражены в 4 научных статьях в ведущих изданиях, входящих в Перечень ВАК и индексируемых в российских и международных базах данных, а также были неоднократно представлены на российских и международных конференциях. Анализ текста диссертации и изучение опубликованных материалов по теме исследований позволяет сделать вывод о том, что сформулированная автором цель достигнута.

Содержание автореферата отражает основные результаты, полученные в диссертационной работе. Стиль оформления и язык изложения как диссертационной работы, так и автореферата, соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам. Содержание диссертации соответствует заявленной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

В процессе ознакомления с диссертационной работой А.Д. Свяжина возникли следующие вопросы и замечания:

1. Недостаточно четко изложена актуальность работы. Этот раздел в тексте диссертации и автореферата содержит, в основном, полученные результаты и выводы. Цель и задачи диссертационной работы совпадают.
2. В диссертационной работе утверждается, что анализ  $K\alpha_{1,2}$  спектров позволяет получить **точные** величины локальных спиновых моментов. Часто встречающийся в тексте термин «точная величина» вряд ли можно использовать при определении магнитного момента.
3. В пакете WIEN2K (FLAPW- полнопотенциальный метод присоединенных плоских волн) заряд рассчитывается в сфере заданного радиуса атомной сферы. Метод дает корректное распределение зарядовой плотности  $\rho(r)$ , а как его отнести к конкретным атомам – это неоднозначная задача.

4. На рисунке 3.4 в диссертации (рисунок 7 в автореферате) металлическое железо представлено со спином 2.0  $\mu_B$ , а на рисунке 3.2 (рисунок 6 в автореферате) металлическое железо указан спин равный 1.
5. Почему магнитный момент кобальта уменьшается с ростом содержания кобальта в  $TiO_2:Co$ ? В диссертационной работе обнаружено увеличение концентрации кобальта на поверхности, а как известно (работы А. Фримана), магнитный момент атомов на поверхности существенно возрастает.

Указанные замечания не снижают общую ценность диссертационной работы и не ставят под сомнение полученные результаты и выводы.

В заключение можно утверждать, что диссертационная работа «Рентгеновские абсорбционные и эмиссионные спектры и локальная атомная и электронная структура сплавов и соединений на основе железа, кобальта и молибдена» выполнена на высоком научном уровне и удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (ред. от 11.09.2021), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Артем Дмитриевич Свяжин, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Автор отзыва согласен на обработку персональных данных:

Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник лаборатории  
квантовой химии и спектроскопии  
им. профессора А.Л. Ивановского  
ФГБУН Института химии твердого тела  
Уральского отделения Российской  
академии наук

  
Медведева Надежда Ивановна

620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
e-mail: [Medvedeva@ihim.uran.ru](mailto:Medvedeva@ihim.uran.ru)  
тел. (343) 362-35-54

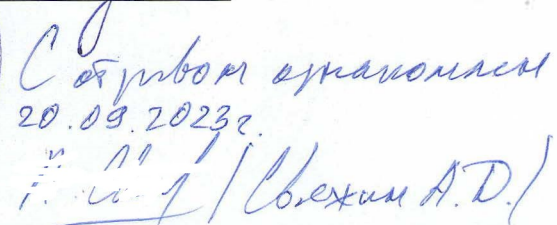
дата составления отзыва «19» сентября 2023 г.

Подпись Медведевой Н.И. заверяю:

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН к.х.н.

  
Е.А. Богданова



С отзывом ознакомлен  
20.09.2023г.  
  
Свяжин А.Д.

## Сведения об официальном оппоненте

**ФИО:** Медведева Надежда Ивановна

**Ученая степень:** доктор физико-математических наук, специальность 02.00.21 - Химия твердого тела

**Полное наименование организации:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

**Должность:** главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. профессора А.Л. Ивановского

**Почтовый адрес:** 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

**Телефон:** (343) 362-35-54

**e-mail:** [Medvedeva@ihim.uran.ru](mailto:Medvedeva@ihim.uran.ru)

## Список публикаций

1. A.V. Serdtsev, I.V. Kotova, **N.I. Medvedeva**. First-principles study of electronic structure, sodium diffusion, and (de)intercalation in NASICON  $\text{NaMR}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Mg, Ni}$ ;  $R = \text{Cr, Fe}$ ) // *Ionics*. — 2021. — Vol. 27. — P. 3383–3392.
2. A. Serdtsev, **N. Medvedeva**. Electronic Structure, Sodium diffusion and Redox Potentials of Low-Symmetry  $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Mg, Ni}$ ) // *Journal of Computational Chemistry*. — 2022. — P.1–8.
3. А.В. Сердцев, **Н.И. Медведева**. *Ab initio* исследование  $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ ): электронная структура, диффузия натрия и потенциалы // *Физика твердого тела*. — 2022. — Vol. 64. — P. 993-1000.
4. A.L. Buzlukov, I.Yu. Arapova, Y.V. Baklanova, **N.I. Medvedeva**, T.A. Denisova, A.A. Savina, B.I. Lazoryak, E.G. Khaikina, M.Bardet. Coexistence of three types of sodium motion in double molybdate  $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$ :  $^{23}\text{Na}$  and  $^{45}\text{Sc}$  NMR data and ab initio calculations // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2020. — Vol. 22. — P. 144–147.
5. D.G. Kellerman, M.O. Kalinkin, A.P. Tyutyunnik, **N.I. Medvedeva**, R.M. Abashev, A.L. Surdo. An insight into indium effect on the crystal structure and thermoluminescence of  $\text{LiMgPO}_4$ : Combined experiment and ab initio calculations // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2020. — Vol. 846. — P. 156242.
6. A.V. Serdtsev, S.F. Solodovnikov, **N.I. Medvedeva**. Sodium diffusion and redox properties of alluaudite  $\text{Na}_{2+2x}\text{M}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Fe, Co, Ni}$ ) from DFT+U study // *Materials Today Communications*. — 2020. — V. 22. — № 100825.
7. **N. I. Medvedeva**, D. G. Kellerman, M.O. Kalinkin. Ab initio simulation of oxygen vacancies in  $\text{LiMgPO}_4$  // *Materials Research Express*. — 2019. — V. 6. — P. 106304.

Заверяю:

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.ф.н.



Е.А. Богданова