

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
Мацнева Михаила Евгеньевича
на тему: **«Обработка и анализ мессбауэровских спектров**
со сложной сверхтонкой магнитной и электрической структурой»
по специальности 1.3.8. **физика конденсированного состояния**

«Технологии новых материалов и веществ» являются одним из важнейших направлений технологического развития России в перспективе ближайшего будущего. Создание новых высокотехнологичных материалов невозможно без синхронной разработки научных основ технологий и развития экспериментальных методов исследования структуры и свойств синтезируемых материалов. Мёссбауэровская спектроскопия, или ядерный гамма-резонанс, является универсальным инструментом в науках о материалах. Это эффективный метод, предоставляющий подробную информацию о свойствах материалов, содержащих мёссбауэровские атомы: о фазовом составе, особенностях кристаллического строения, атомной, электронной и магнитной структуре, о динамических свойствах электронной и ионной подсистем. Растущее многообразие областей применения метода порождает необходимость развития математического аппарата, физических моделей и создания новых программных инструментов для корректного извлечения информации из мессбауэровских спектров. Все это является важным и необходимым для адекватной физической интерпретации свойств исследуемых систем. Поэтому поставленные в диссертационной работе Мацнева М. Е. цели и задачи имеют безусловную *актуальность*, научную и практическую значимость.

Структура и объем диссертации. Представленная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы, публикаций автора по теме диссертационной работы и приложений. Работа содержит 225 страниц, 55 рисунков, 23 таблицы, 29 страниц приложений. Список литературы состоит из 131 библиографического описания.

Во *Введении* обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, ее научная новизна и практическая значимость.

Первая Глава диссертации посвящена анализу и классификации методов обработки мессбауэровских спектров. Несмотря на небольшой, лаконичный объем этой Главы, она является весьма емкой по содержанию, по анализу возможностей уже существующих программных средств. Этот серьезный этап исследования весьма элегантно сформулирован в виде таблицы. В результате была обоснована постановка задачи данной работы, которая состояла в том, чтобы создать как можно более универсальное программное обеспечение, ориентированное на задачи, возникающие в спектроскопических экспериментах. Оно должно обладать одновременно максимальным (на данном этапе развития мессбауэровского эксперимента) набором функций для обработки и анализа спектров со сложной сверхтонкой структурой: широким набором физических моделей, возможностями добавления новых моделей без изменения программы, закрепления произвольных соотношений между варьируемыми параметрами, развернутым полным комплексом статистического анализа и ориентированным на пользователя интерфейсом.

Во *второй Главе* формализована терминология параметров мессбауэровского спектра (МС) и описаны инструменты разработанного соискателем программного обеспечения (ПО). В пакете предусмотрена возможность восстановления распределения параметров парциального спектра с учетом линейной корреляции, повышения разрешения и подавление шума, а также учет влияния толщины образца на спектр. Для подавления шума в мессбауэровском спектре, для автоматического нахождения спектральных линий при обработке калибровочных спектров используется алгоритм Савицкого-Голая. Для учета эффекта насыщения и, тем самым, повышения разрешения в спектре применен метод обратной свертки интеграла пропускания. Математическая обработка спектров мессбауэровских спектров в «дискретном» представлении, обычно называемая модельной расшифровкой, реализована в широком

наборе вариантов сверхтонкой структуры спектров (синглетов, дублетов, секстетов) для различных форм элементарной линии: Лоренца, Войта, псевдо-Войта. Предусмотрена ценная для экспериментаторов возможность расшифровывать спектры систем с комбинированным сверхтонким взаимодействием (СТВ), когда энергия электрического квадрупольного сверхтонкого взаимодействия с неоднородным электрическим полем сравнима с энергией магнитного СТВ. Известно, что мессбауэровская спектроскопия является эффективным инструментом новых технологий материалов, в том числе, нанотехнологий. Компонент пакета программ, в котором реализованы различные релаксационные модели, выводит на другой уровень: от оценивания к количественному анализу, мессбауэровские исследования целого класса материалов в наночастичном состоянии или в состоянии, когда имеют место быстрые изменения СТВ (быстрые переходы между уровнями СТС с частотой сравнимой с шириной линии Γ/h , например, релаксация магнитного момента резонансного атома). Компонент ПО «Модели пространственных спин-модулированных структур» соответствует одному из современных актуальных направлений исследований перспективных материалов с несоизмеримыми периодическими спиновыми и/или зарядовыми структурами (мультиферроики, термоэлектрики, инвары, магнитные гетероструктуры и т.д.). Важно отметить, что разработанный пакет не является статичным продуктом: в нем заложены возможности развития – создания новых пользовательских моделей (в рамках предложенного набора инструментов). Это позволяет говорить об *актуальности, востребованности* разработанного ПО в долгосрочной перспективе.

В Главе также изложен метод поиска оптимальных значений параметров задаваемых моделей парциальных спектров минимума функционала «хи-квадрат» χ^2 . В пакете использована модифицированная версия алгоритма Левенберга-Марквардта с возможностью задания границ для параметров модели. Остроумное применение для вычисления частных производных метода автоматического дифференцирования с использованием дуальных чисел

вносит не только элемент новизны в процедуру поиска минимума, но и улучшает сходимость метода оптимизации. Как инструмент, разработанный для решения обратных задач, возникающих в практике мессбауэровского эксперимента, этот программный продукт, благодаря архитектуре, алгоритмизации и формализации, одновременно эффективен для других видов спектроскопии (спектров ядерного магнитного и парамагнитного резонансов и т.д.). Без преувеличения можно сказать, что создан *новый*, не имеющий аналогов по своей комплексности и алгоритмическим решениям, *оригинальный*, многофункциональный (многоцелевой) инструмент решения различных спектроскопических задач.

В *Главе III* приведены конкретные примеры применения разработанного ПО для: модельной расшифровки МС интерметаллида $Zr_{0.5}Sc_{0.5}Fe_2$; восстановления нескольких распределений параметров СТВ в модели Гамильтона из МС катодных материалов на основе $Li_xFe_{1-y}Co_yPO_4$; восстановления распределения параметров СТВ спектра в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации из МС нанокompозита Fe_3O_4/HA ; использования модели ангармонической спиновой модуляции (ASM) для обработки МС мультиферроика $BiFe_{0.80}Cr_{0.20}O_3$; создания сложной пользовательской модели для модельной расшифровки МС в фазах Лавеса $R(Fe_{1-x}M_x)_2$; распределений параметров спектров ядерного магнитного и парамагнитного резонансов, фрагментов рентгеновских дифрактограмм, спектров флуоресценции и т.д. Все приведенные примеры *убедительно подтверждают* эффективность реализованных в программе SpectrRelax математического аппарата, алгоритмов, физических моделей и возможностей.

В *IV Главе* изложены результаты глубокого и тщательного исследования сверхтонких взаимодействий и магнитной структуры в мультиферроике $BiFeO_3$ методом ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии в широкой области температур, включающей температуру перехода в парамагнитное состояние. Особо хочется отметить, как *новый* значимый результат, как таковое физически адекватное описание сложного спинового упорядочения мультифер-

роика ViFeO_3 в терминах параметров СТВ. К ценным научным результатам также можно отнести установление типа магнитной анизотропии, температурной зависимости константы магнитной анизотропии K_u и параметра ангармонизма, во всей температурной области существования спиновой волны.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации. Основные научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, аргументированы, *достоверны*, непротиворечивы, не расходятся с известными литературными данными. *Достоверность* полученных в работе результатов обеспечивается высоким уровнем экспериментальной и теоретической работы, многократной практической доказанностью адекватности физических моделей и эффективности примененных алгоритмов, а также согласованностью полученных разными экспериментальными методами результатов между собой. Результаты работы в полном объеме отражены в ведущей российской и зарубежной научной периодике, широко апробированы на профильных конференциях всероссийского и международного уровня.

Ценность работы для науки и практики.

Созданный автором диссертационной работы Мацневым М.Е. программный продукт значительно расширяет методические возможности мессбауэровской спектроскопии для изучения широчайшего круга систем со сложной сверхтонкой структурой. Кроме того, разработанное ПО представляет практический интерес для ученых, использующих и другие физические методы, в которых извлечение информации об объекте исследования, сопряжено с решением обратных задач. Полученные в данной работе результаты экспериментальных исследований представляют интерес для теоретического изучения механизмов взаимодействия между спиновыми, зарядовыми и решеточными подсистемами и являются основой для новых теоретических разработок в области физики конденсированного состояния, физики магнитных явлений и физического материаловедения.

Автореферат полностью соответствует материалу диссертации и правильно передает формулировки ее главных результатов.

В качестве *замечаний* можно указать следующие:

1. Согласно тексту диссертации (стр. 30), в процедуре восстановления распределения из мёссбауэровского спектра в качестве добавки, стабилизирующей функционал χ^2 и обеспечивающей гладкость распределения, используется вторая производная распределения какого-либо параметра СТВ. Каковы основания для выбора именно второй производной?
2. Одной из проблем всех методов восстановления распределений параметров СТВ из спектров является определение погрешности решения. Методы регуляризации (или методы, использующие стабилизирующие добавки в явном виде) дают смещенную оценку погрешности решения. Устойчивость параметризованного решения позволяет получать точечные оценки искомых параметров традиционными методами оценивания, но для некорректных задач такие схемы не работают, так как обратной матрицы может не существовать. Проблема определения погрешности функции распределения параметров СТВ связана именно с неустойчивостью обратной задачи. В тексте диссертации этот вопрос не вполне раскрыт.
3. Выполненные в работе детальные исследования пространственной спин-модулированной структуры в мультиферроике ViFeO_3 в рамках модели ангармонической спиновой модуляции показали стабильность спиновой волны вплоть до температуры магнитного фазового перехода в парамагнитное состояние. Существуют ли теоретические оценки энергии состояния с такой спиновой структурой из первых принципов? Возможны ли другие варианты изменения (деградации) спиновой волны с ростом температуры для данного набора экспериментальных данных (например, распад на группу более коротких спиновых волн, со своими индивидуальными характеристиками каждая?).

Сделанные замечания не снижают общую высокую оценку представленной работы. Выводы и формулировка основных положений, выносимых на защиту, верны и не вызывают возражений.

Научная новизна определяется разработанным и примененным в работе пакетом программ для обработки и анализа мессбауэровских спектров, который не имеет аналогов по комплексу поддерживаемых физических моделей, потенциалу развития, оригинальности использованных алгоритмов. *Впервые* методом мессбауэровской спектроскопии детально изучены в широком диапазоне температур пространственная спин-модулированная структура и сверхтонкие взаимодействия в мультиферроике BiFeO_3 в модели ангармонической спиновой модуляции. В целом, можно утверждать, что диссертация Мацнева М. Е. является завершенным исследованием, ее *научная и практическая значимость* ее не подлежит сомнению.

Объем полученных результатов, новизна, актуальность, практическая и научная значимость позволяют считать, что диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата физико-математических наук и соответствует специальности 1.3.8. физика конденсированного состояния, а именно, следующим ее направлениям: «1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» и «6. Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.».

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М. В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.8. физика конденсированного состояния (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении

ученых степеней в Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Мацнев Михаил Евгеньевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
заведующий кафедрой ФТТ Института физики
ФГАОУ «Казанский (Приволжский)
Федеральный университет»

Воронина Елена Валентиновна

06.05.2024

Контактные данные:

тел.: _____, e-mail: Elena.Voronina@kpfu.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
01.04.11 – Физика магнитных явлений

Адрес места работы:

420008, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18,
ФГАОУ КФУ, Институт физики
Тел.: 8(843)2337148; e-mail: Elena.Voronina@kpfu.ru