

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Путкова Андрея Евгеньевича

«Электронное строение и структура рентгеновских фотоэлектронных спектров диоксидов актиноидов  $AnO_2$  ( $An = Th, Pa, Cm - Lr$ )», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия

Диссертация Путкова А.Е. посвящена изучению электронного строения и сложной структуры рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) диоксидов  $AnO_2$  ( $An = Th, Pa, Cm - Lr$ ). Актуальность работы не вызывает сомнений, поскольку сведения о свойствах оксидов актиноидов необходимы для развития ядерно-химических технологий и могут быть использованы на всех этапах получения атомной энергии.

Новизна диссертации Путкова А.Е. состоит в том, что впервые на основе EXAFS-спектров установлено, что ионы тория в муратаитовой керамике находятся в центре куба, в вершинах которого находится восемь ионов кислорода. Кроме того, в рамках работы создана «оконная» версия («RDVwin1.0») компьютерной программы, позволяющей проводить расчеты электронного строения кластеров релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ). Этим методом рассчитано электронное строение диоксидов  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cm - Lr$ ), построены схемы молекулярных орбиталей (МО), а также гистограммы спектров РФЭС валентных электронов этих соединений. Установлено, что сложная структура экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов в диапазоне энергий связи 0 – ~50 эВ диоксидов  $Cm(Bk)O_2$  главным образом связана с образованием внешних валентных (ВМО) и внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО). Показано, что образование ВМО и ВВМО происходит в других диоксидах актиноидов, рассматриваемых в работе. Установлено, что эффективный заряд  $An$  в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cm - Lr$ ) меньше +4, принимаемом в ионном приближении, и электроны ВВМО на ~30 % разрыхляют связь, обусловленную электронами ВМО. Проведен анализ общих закономерностей формирования электронного строения, сложной структуры спектров РФЭС и характера химической связи диоксидов в ряду  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ).

Работа посвящена одной из актуальных проблем, сложность которой связана с двумя принципиальными особенностями исследования соединений актинидов: 1) многие из них, особенно элементов конца 5f-ряда, практически недоступны для традиционных экспериментальных методов исследования вследствие высокой радиоактивности и короткого времени жизни даже наиболее стабильных изотопов; 2) проведение теоретических квантовохимических расчетов затруднено из-за необходимости учитывать релятивистские эффекты, спин-орбитальное взаимодействие. В этих случаях неизбежно приходится применять упрощенные подходы, калиброванные по имеющимся экспериментальным данным для элементов 5f-ряда, чем и воспользовался автор.

Результаты работы опубликованы в авторитетных научных изданиях. Их количество и уровень соответствует всем предъявляемым требованиям. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Однако, по прочтении автореферата остаются вопросы.

Устойчивость высших степеней окисления быстро падает вдоль 5f-ряда, и уже получение диоксидов Cm, Bk, Cf представляет собой серьезную синтетическую проблему (необходимо поддерживать очень высокий химический потенциал кислорода). Для No и Lr наиболее устойчивыми степенями окисления предсказываются +2 и +3, соответственно. Вопрос об условиях, при которых их диоксиды будут существовать, остается актуальным.

Сделанные замечания не влияют на высокий уровень выполненной работы. Автореферат создает приятное впечатление. Из текста понятна цель работы, ясно сформулированы задачи исследования, четко и логично изложены основные результаты и выводы. Резюмируя, можно сказать, что работа Путкова А.Е. удовлетворяет требованиям пунктов 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Путков Андрей Евгеньевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Чаркин Дмитрий Олегович,  
доктор химических наук,  
доцент кафедры неорганической химии  
Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова  
119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3  
[www.chem.msu.ru](http://www.chem.msu.ru)  
e-mail: [d.o.charkin@gmail.com](mailto:d.o.charkin@gmail.com)  
Телефон: 8(916)5708259, 8(495)9393504

