

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**На диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Путкова Андрея Евгеньевича**  
**на тему: «Электронное строение и структура рентгеновских**  
**фотоэлектронных спектров диоксидов актиноидов  $AnO_2$**   
**( $An = Th, Pa, Cm - Lr$ )»**  
**по специальности 1.4.13 – Радиохимия**

Диссертационная работа соискателя Путкова А. Е. посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию структуры фотоэлектронных спектров валентных электронов диоксидов актиноидов  $AnO_2$  ( $An = Th, Pa, Cm - Lr$ ). В результате представленного исследования были выявлены общие закономерности электронного строения, сложной структуры спектров РФЭС и характера химической связи.

Научно-квалификационная работа А. Е. Путкова состоит из введения, шести глав, включающих обзор литературы, экспериментальную, расчётную часть и обсуждение результатов, а также выводов, списка литературы (120 источников) и приложения. Работа изложена на 123 страницах, содержит 26 рисунков и 20 таблиц.

Во **введении** автор обосновывает актуальность работы и выбор объектов исследования, формулирует цель и задачи исследования, описывает его новизну, практическую значимость, а также формулирует выносимые на защиту положения.

В **обзоре литературы** (первой главе) автор рассматривает матрицы для захоронения радиоактивных отходов, приводит теоретические основы методов РФЭС и РСП и литературные данные об их применении для исследования актиноидов, описывает основы теоретического метода РДВ и «метода расширенного кластера».

Во **второй главе** описаны экспериментальные и расчётные методики исследования, а именно реализации методов РФЭС и EXAFS для кристаллической плёнки  $ThO_2$  и муратаитовой керамики с торием, а также

методика расчета электронного строения актиноид-содержащих кластеров методом РДВ с использованием программы «RDVwin1.0».

В **третьей главе** приводятся результаты экспериментального исследования структуры спектров РФЭС и РСП кристаллической пленки  $\text{ThO}_2$ , а также определенное на их основании строение ближайшего окружения тория в муратаитовой керамике  $(\text{Al}, \text{Ca}, \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Th})\text{O}_x$ .

В **четвёртой главе** содержатся результаты определения электронного строения диоксидов  $\text{SmO}_2$  и  $\text{VcO}_2$ , а также результаты сравнения рассчитанных и экспериментальных спектров РФЭС, выявления особенностей характера химической связи в указанных соединениях.

В **пятой главе** представлены результаты моделирования электронного строения и спектров РФЭС валентных электронов  $\text{PaO}_2$ ,  $\text{CfO}_2$  –  $\text{LrO}_2$  в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ.

В **шестой главе** приводятся установленные в работе общие закономерности и особенности формирования электронного строения, структуры спектров РФЭС валентных электронов и характера химической связи диоксидов  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ).

**Актуальность** проведённого исследования состоит в том, что детальное знание свойств оксидов актиноидов необходимо для различных стадий производства атомной энергии – от поиска урановых месторождений до переработки отработанного ядерного топлива и захоронения ядерных отходов.

**Достоверность** приведённых в работе экспериментальных и расчётных данных, полученных с использованием современных методов исследования и квантово-химического моделирования, не вызывают сомнений. Полученные результаты всесторонне обсуждаются. Представленный экспериментальный материал и его анализ свидетельствуют о хорошей подготовке аспиранта и надёжности полученных результатов и выводов.

В результате проведенных исследований были получены следующие результаты, отражающие **новизну** данной работы:

1. На основе результатов EXAFS-спектроскопии подтверждено, что атом тория надёжно иммобилизуется в устойчивой фазе в муратаитовой керамике.

2. С учетом результатов расчетов (РДВ) построены схемы МО для диоксидов  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cm - Lr$ ).

3. Найдено, что сложная структура в спектрах РФЭС валентных электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ диоксидов  $CmO_2$  и  $VkO_2$  обусловлена, главным образом, образованием молекулярных орбиталей, что является доказательством образования МО в  $CmO_2$  и  $VkO_2$ .

4. Впервые с учетом сечений фотоэффекта рассчитаны спектры РФЭС валентных электронов  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cm - Lr$ ) и построены их гистограммы.

5. Показано в релятивистском приближении (РДВ), что в ряду  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cm - Lr$ )  $An$  6p и O 2s орбитали не являются основными, а эффективно участвуют в образовании внутренних валентных молекулярных орбиталей.

6. Впервые в релятивистском приближении метода РДВ на основе количественного состава МО рассчитаны эффективные заряды  $An$  в  $AnO_2$ , на основании которых сделаны выводы о высокой ковалентной составляющей в химической связи.

7. На основании рассчитанных (РДВ) величин заселённости связей по Малликену найдено, что электроны ВМО разрыхляют связь в  $AnO_2$ , обусловленную электронами ВМО, на ~30 %.

На защиту выносятся четыре основных **положения**, относящихся к расчётной структуре молекулярных орбиталей и характеру химической связи. Они представляются вполне **обоснованными** благодаря используемой методологии расчёта, которая была верифицирована путём сопоставления с известными из литературы РФЭ спектрами  $CmO_2$  и  $VkO_2$ , между ними достигнуто хорошее согласие. Кроме того, изученные в работе экспериментальные спектры РФЭС и XANES  $ThO_2$  также коррелируют с

известными данными, что дополнительно подтверждает обоснованность выводов.

В работе достигнуто хорошее согласие теоретических спектров  $\text{SmO}_2$  и  $\text{VcO}_2$ , полученных в рамках метода РДВ, и экспериментальных спектров, взятых из литературы. Сделаны выводы о характере химической связи в указанных соединениях, охарактеризован ковалентный вклад в химическую связь. Особенно интересным представляется характеристика вклада конкретных предвалентных орбиталей атомов в химическую связь, в особенности орбитали O 2s, формирования с их участием внутренних валентных молекулярных орбиталей, а также выводы об изменении характера этих связей в ряду оксидов актиноидов.

Экспериментальный вывод об иммобилизации иона тория в муратаитовой керамике имеет практическое значение. Полезным результатом является разработка новой версии расчётной программы «RDVwin1.0».

Работа написана хорошим, понятным языком, в ней в достаточной степени проведены логические связи между различными частями, литературный обзор и изложенные особенности методик отвечают нуждам экспериментально-расчётной части работы.

Однако к работе могут быть предъявлены следующие **замечания**.

1. Представляется недостаточно обоснованным для рамок данной работы выбор объектов для экспериментального исследования (плёнок  $\text{ThO}_2$ , муратаитовой керамики с торием). Не разъяснено, являются ли данные объекты типичными для рассматриваемого класса соединений. Хотя работа в целом посвящена сравнению разных актиноидов, в экспериментальной части рассмотрены только соединения тория. При этом расчёта молекулярных орбиталей для диоксида тория не проводилось.

2. Обработка спектров РФЭС проводилась в общеспектроскопической, а не в специализированной программе. Не указана процедура обработки фона, которая играет важнейшую роль в спектрах РФЭС из-за вклада неупругого рассеяния. Произвольно выбрано соотношение функций Гаусса и

Лоренца для обработки пиков (кроме того, в современных программах используется не линейная комбинация, а свёртка функций Гаусса и Лоренца). Это могло привести к некоторым неточностям в определении положения пиков, их интенсивности и выделения спектральных компонент.

3. Вывод о том, что эффективные заряды в  $AnO_2$  отличаются от +4, не представляется новым, он вполне ожидаем для данных соединений из общехимических соображений (разности электроотрицательностей составляющих элементов, например). Вместе с тем представляют интерес конкретные значения установленных зарядов и вклады ковалентной составляющей.

4. Соображение о том, что предложенная экспериментально-расчётная характеристика, выражаемая как соотношение интенсивностей спектров валентных и внутренних валентных МО, связана со степенью окисления катиона и чистотой образца, не обосновано в достаточной степени. Оно предложено как объяснение возможного несоответствия этой величины с расчётным значением для спектров  $VkO_2$ , но не верифицировано анализом соответствующих спектров прочих оксидов (как в степени окисления +4, так и в низших степенях окисления).

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает всем требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.13 – Радиохимия(по химическим наукам), а именно следующим её направлениям: «Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства. Окислительно-восстановительные реакции радиоактивных элементов», «Определение радиоактивных элементов и изотопов. Методы радиохимического анализа. Авторадиография. Аналитический контроль радиохимических производств. Радиохимические аспекты радиационной безопасности», «Формы существования и миграции радионуклидов в природных средах. Естественные и техногенные

радионуклиды в биосфере. Определение радионуклидов в объектах окружающей среды. Радиоактивное загрязнение окружающей среды и возможности современной радиохимии в области мониторинга. Реабилитация территорий, загрязненных радионуклидами» а также критериям, определённым пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных 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 Путков Андрей Евгеньевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,  
научный сотрудник лаборатории  
квантовой химии  
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»

ВОЛЫХОВ Андрей Александрович



24.05.2023