

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Путков Андрей Евгеньевич

**Электронное строение и структура рентгеновских
фотоэлектронных спектров диоксидов актиноидов AnO_2
($An = Th, Pa, Cm - Lr$)**

1.4.13 – Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2023

Диссертация подготовлена в лаборатории Ядерно-химического материаловедения кафедры радиохимии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Научный руководитель: Тетерин Юрий Александрович – доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: Сидоренко Георгий Васильевич – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Отдела ученого секретаря АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

Винокуров Сергей Евгеньевич – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории радиохимии с возложением обязанностей заместителя директора по научной работе и заведующего Лабораторией радиохимии Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Волыхов Андрей Александрович – кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории квантовой химии Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Защита диссертации состоится «7» июня 2023 г. в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 10, ауд. 308.

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru (А.В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6); andrei.putkov@mail.ru (А.Е. Путков, соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.6/2479>.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Северин Александр Валерьевич

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Результаты исследования электронного строения, физико-химических свойств и характера химической связи диоксидов актиноидов необходимы для развития ядерно-химических технологий, так как сведения о свойствах оксидов актиноидов используются на всех этапах получения атомной энергии – от поиска и разработки урановых месторождений до трансмутации элементов в отработавшем ядерном топливе (ОЯТ) и захоронения радиоактивных отходов (РАО). Оксиды актиноидов также используются в качестве радиоизотопных источников энергии и мишеней при синтезе сверхтяжелых элементов.

Благодаря научно-техническому прогрессу в настоящее время созданы дорогостоящие прецизионные рентгеновские спектрометры и источники рентгеновского излучения, включая синхротроны. Традиционной информацией при использовании метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при изучении вещества являются энергии связи электронов основных уровней и интенсивности их линий. В случае соединений переходных элементов (в частности, 3d-, 4f-, 5f-элементов) трудно получить корректную информацию об энергиях связи основных электронов и интенсивностях их линий. Это связано с тем, что спектры РФЭС электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~1250 эВ, обычно используемом для исследования электронного строения, содержат сложную структуру. Особенно это относится к низкоэнергетическому диапазону энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ. Поэтому этот диапазон ограниченно используется при исследовании вещества методом РФЭС. Однако, характеристики сложной структуры спектров РФЭС валентных и основных электронов коррелируют с различными физико-химическими свойствами (строением ближайшего окружения, длиной связи, степенью окисления ионов, числом неспаренных электронов, характером химической связи и др.) рассматриваемых веществ. Поэтому установление корреляции характеристик сложной структуры спектров РФЭС со свойствами соединений актуально. Использование характеристик сложной структуры спектров значительно расширяет границы и возможности применения метода РФЭС как физико-химического метода исследования. В настоящей работе основное внимание уделено расшифровке сложной структуры спектров РФЭС электронов низкоэнергетической области (в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ) и установлению корреляции параметров сложной структуры с различными физико-химическими свойствами диоксидов актиноидов.

Для расшифровки структуры спектров РФЭС валентных электронов диоксидов актиноидов необходимы сведения о механизмах возникновения сложной структуры спектров остовных электронов и результаты расчета электронного строения в релятивистском приближении. Поскольку в отличие от внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) образование внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО) в диоксидах актиноидов носит локальный характер, в настоящей работе расчеты электронного строения выполнены в кластерном приближении релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ), предложенным D.E. Ellis et al. [1]. С целью упрощения использования метода РДВ при расчетах в настоящей работе требовалось создать «оконную» версию («RDVwin1.0») компьютерной программы для расчета молекул и кластеров методом РДВ.

Согласие экспериментальных и теоретических спектров РФЭС, полученных ранее на основе расчета электронного строения методом РДВ диоксидов AnO_2 ($An = Th, U - Am$) [2–6], позволяет предположить, что рассчитанные спектры РФЭС валентных электронов диоксидов AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$) будут соответствовать экспериментальным спектрам. Это дает возможность с учетом характеристик известных спектров РФЭС валентных электронов AnO_2 ($An = Th, U - Bk$) [2–7] установить общие закономерности формирования электронного строения, сложной структуры спектров РФЭС и особенностей характера химической связи в ряду диоксидов AnO_2 ($An = Th - Lr$).

Настоящая работа выполнялась в рамках **научного направления**, которое занимается анализом фундаментальных закономерностей формирования электронного строения, физико-химических свойств и характера химической связи соединений актиноидов на основе результатов расшифровки сложной структуры рентгеновских спектров и релятивистских расчетов.

Цель настоящей работы состояла в установлении общих закономерностей формирования электронного строения и сложной структуры рентгеновских фотоэлектронных спектров валентных электронов диоксидов актиноидов AnO_2 ($An = Th - Lr$) с учетом литературных данных для AnO_2 ($An = Th, U - Am$).

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Получить прецизионные экспериментальные спектры РФЭС в диапазоне энергий от 0 до ~1320 эВ кристаллической пленки ThO_2 с поверхностной ориентацией (001) на подложке Si (100) толщиной ~250 нм и

спектры EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) L_{III}-края поглощения Th образцов кристаллической пленки ThO₂ и муратаитовой керамики с торием (Al, Ca, Ti, Mn, Fe, Zr, Th)O_x.

2. Создать «оконную» версию («RDVwin1.0») компьютерной программы для проведения расчетов методом РДВ электронного строения и структуры спектров РФЭС валентных электронов диоксидов актиноидов.

3. Используя результаты расчета методом РДВ, построить количественные схемы валентных молекулярных орбиталей (МО), а также рассчитать и построить гистограммы спектров РФЭС валентных электронов AnO₂ (An = Pa, Cm – Lr) с учетом сечений фотоэффекта.

4. Провести сравнение структуры рассчитанных и экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ диоксидов Cm(Bk)O₂.

5. В релятивистском приближении методом РДВ рассчитать эффективные заряды ионов An на основе величин состава МО и значения величин заселенностей перекрывания связей по Малликену для различных МО в AnO₂ (An = Pa, Cm – Lr).

6. Провести анализ общих закономерностей формирования электронного строения, сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов и характера химической связи диоксидов актиноидов в ряду AnO₂ (An = Th – Lr).

Объектами исследования в работе служили: диоксиды актиноидов AnO₂ (An = Th, Pa, Cm – Lr); спектры РФЭС валентных электронов Cm(Bk)O₂, известные из литературы [7]; кристаллическая пленка ThO₂ и муратаитовая керамика с торием.

Научная новизна и значение полученных результатов

Впервые релятивистским методом дискретного варьирования проведены расчеты электронного строения AnO₂ (An = Pa, Cm – Lr) и рассчитаны спектры РФЭС валентных электронов этих диоксидов. Проанализированы общие закономерности формирования электронного строения, сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов и особенностей химической связи в ряду диоксидов актиноидов AnO₂ (An = Th – Lr) с учетом ранее известных экспериментальных и рассчитанных методом РДВ спектров диоксидов AnO₂ (An = Th, U – Am).

Были получены следующие оригинальные результаты:

1. На основе результатов EXAFS-спектроскопии подтверждено, что ионы тория в муратаитовой керамике находятся в устойчивой фазе по отношению к выщелачиванию природными водами, что важно для захоронения РАО.

2. На основе результатов расчетов (РДВ) построены схемы МО для диоксидов AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$), которые необходимы для понимания электронного строения и природы химической связи.

3. Найдено, что сложная структура в спектрах РФЭС валентных электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~ 50 эВ диоксидов $Cm(Vk)O_2$ обусловлена главным образом образованием МО. Это является одним из экспериментальных доказательств образования ВМО в $Cm(Vk)O_2$.

4. Впервые с учетом сечений фотоэффекта рассчитаны спектры РФЭС валентных электронов AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$) и построены их гистограммы, которые необходимы для понимания сложной структуры экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов этих диоксидов.

5. В релятивистском приближении (РДВ) установлено, что в ряду AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$) An $6p$ - и O $2s$ -орбитали не являются атомными, а эффективно (наблюдается в эксперименте) участвуют в образовании внутренних валентных молекулярных орбиталей, что характеризует особенность природы химической связи в этих диоксидах.

6. Впервые в релятивистском приближении (РДВ) на основе величин состава МО рассчитаны эффективные заряды ионов An в AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$), значения которых меньше $+4$, принимаемого в ионном приближении, что свидетельствует о высоком вкладе ковалентной составляющей в химическую связь.

7. На основании рассчитанных (РДВ) величин заселенностей перекрывания связей по Малликену для различных МО в AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$) найдено, что электроны ВМО ослабляют связь на $\sim 30\%$, обусловленную электронами ВМО.

Практическая значимость работы

1. Создана «оконная» версия «RDVwin1.0» (СВИДЕТЕЛЬСТВО о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022619892. НИЦ «КИ», 26 мая 2022 г.) компьютерной программы, позволяющей проводить расчеты электронного строения молекул и кластеров любых элементов, включая актиноиды, релятивистским методом дискретного варьирования.

2. Результаты расчетов электронного строения методом РДВ и схемы МО диоксидов актиноидов необходимы для понимания характера химической связи и для расшифровки сложной структуры рентгеновских (фотоэлектронных, эмиссионных, поглощения, конверсионных и др.) спектров AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$).

3. Расшифровка сложной структуры спектров РФЭС валентных и основных электронов диоксидов актиноидов расширяет возможности применения метода РФЭС при изучении свойств соединений актиноидов

(степени окисления ионов, строения их ближайшего окружения, характера химической связи и др.).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Сложная структура спектра РФЭС валентных электронов кристаллической пленки ThO_2 связана главным образом с образованием МО. Ионы Th в муратаитовой керамике находятся в центре куба, вершины которого образуют восемь ионов кислорода.

2. В $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$ в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ происходит образование ВМО и ВВМО. $\text{Sm}(\text{Bk})$ 5f- и 6p-электроны непосредственно участвуют в химической связи в $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$. Сложная структура в экспериментальных спектрах РФЭС в $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$ в диапазоне энергий связи от 0 до ~15 эВ связана с образованием ВМО, а в диапазоне энергий связи от ~15 эВ до ~50 эВ – ВВМО.

3. В AnO_2 ($\text{An} = \text{Pa}, \text{Cf} - \text{Lr}$) в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ происходит образование ВМО и ВВМО. An 5f- и 6p-электроны непосредственно участвуют в химической связи в AnO_2 ($\text{An} = \text{Pa}, \text{Cf} - \text{Lr}$). В экспериментальных спектрах РФЭС AnO_2 ($\text{An} = \text{Pa}, \text{Cf} - \text{Lr}$) должна наблюдаться сложная структура, связанная с образованием ВМО и ВВМО.

4. В ряду AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$) An 5f и O 2p АО преимущественно участвуют в образовании ВМО, An 6p АО и O 2s – в образовании ВВМО, а An 6d, 7s, 7p АО – в образовании как ВМО, так и ВВМО. В диоксидах AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$) наблюдается высокий вклад ковалентной составляющей в химическую связь, значения эффективного заряда ионов An меньше +4. Электроны ВВМО в AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$) на ~30 % ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

Методология и методы исследований

Проанализированы закономерности формирования электронного строения, физико-химических свойств и характера химической связи диоксидов актиноидов в ряду AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$) на основе результатов расшифровки сложной структуры спектров РФЭС для AnO_2 ($\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Bk}$) и расчетов методом РДВ с использованием программы «RDVwin1.0». Строение ближайшего окружения ионов тория, иммобилизованных в муратаитовой керамике, и ионов тория в кристаллической пленке ThO_2 определено из EXAFS-спектров.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Мерой достоверности результатов расчетов электронного строения диоксидов актиноидов методом РДВ является степень их согласия с экспериментальными данными. В частности, удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов

диоксидов AnO_2 ($An = Th, U - Bk$), наблюдаемое в настоящей работе и другими авторами [2–6], подтверждает достоверность результатов, полученных методом РДВ.

Так, в настоящей работе для получения спектров РФЭС диоксид ThO_2 был специально приготовлен в виде кристаллической пленки и охарактеризован методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), EXAFS. Также установлено удовлетворительное согласие между теоретическим и экспериментальным спектрами РФЭС. Из EXAFS-спектра кристаллической пленки ThO_2 найдено, что ион тория имеет строение ближайшего окружения и длины связей, согласующиеся с данными РФА.

Достоверность экспериментальных результатов исследования обеспечена использованием современного апробированного оборудования и методик для получения экспериментальных результатов, а также программ их обработки.

Личный вклад автора заключается в создании «оконной» версии («RDVwin1.0») программы для расчета электронного строения молекул и кластеров релятивистским методом дискретного варьирования; критическом обзоре литературных данных; участии в проведении экспериментальных работ по получению спектров РСП (рентгеновской спектроскопии поглощения) и РФЭС, расшифровке сложной структуры EXAFS-спектров и спектров РФЭС изученных образцов; участии в расчетах и анализе результатов расчетов электронного строения AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$) с использованием программы «RDVwin1.0»; участии в обобщении и систематизации результатов, а также подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались и докладывались на следующих конференциях: Всероссийская школа молодых ученых «КоМУ-2020» (Ижевск, 2020); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021» (Москва, 2021); XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «КоМУ-2021» (Ижевск, 2021); 45th Scientific basis for nuclear waste management symposium (Virtual Conference, 2021); 64-ая Всероссийская научная конференция МФТИ (Долгопрудный, 2021); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022» (Москва, 2022); X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 2022).

Публикации. Основные результаты диссертации отражены в 19 научных работах, в том числе в 6 статьях, опубликованных в международных рецензируемых научных изданиях, которые индексируются международными базами данных (RSCI, Web of Science и Scopus), в 1 свидетельстве о государственной регистрации программы для ЭВМ, а также в 12 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной и расчетной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3 – 6), выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 123 страницах, содержит 26 рисунков и 20 таблиц, в списке цитируемой литературы 120 наименований.

Основное содержание работы

Во введении представлены общая характеристика работы, включая актуальность темы и объекты исследования, цель работы, научная новизна, практическая значимость результатов, личный вклад автора, сведения об апробации работы и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. В обзоре литературы рассмотрены матрицы для захоронения ВАО, теоретические основы методов РФЭС и РСП, результаты исследования электронного строения и структуры спектров РФЭС соединений (главным образом оксидов) актиноидов, применение метода РСП для исследования соединений актиноидов, а также основы используемого в настоящей работе для расчета электронного строения AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$) релятивистского метода РДВ и «метода расширенного кластера» моделирования граничных условий для кластера в кристалле, приведены выводы по результатам обзора литературы.

Глава 2. В экспериментальной и расчетной части рассмотрены методики получения, регистрации и калибровки спектров РФЭС валентных и остовных электронов кристаллической пленки ThO_2 с поверхностной ориентацией (001) на подложке Si (100). Приведены методики обработки спектров РФЭС AnO_2 ($An = Th, Cm, Bk$), регистрации спектров РСП и обработки EXAFS-спектров L_{III}-края поглощения тория кристаллической пленки ThO_2 и муратаитовой керамики с торием. Рассмотрена методика расчета электронного строения AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$) методом РДВ с использованием программы «RDVwin1.0».

Глава 3. Структура спектров РФЭС и РСП кристаллической пленки ThO₂ и строение ближайшего окружения ионов тория в муратаитовой керамике

В работе впервые изучены спектры РФЭС кристаллической пленки ThO₂ в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~1250 эВ. В результате уточнены данные о сложной структуре спектров валентных и остовных Th 5s- и 5p-электронов. Установлено, что усложнение структуры этих остовных электронов в большой степени возникает вследствие динамического эффекта, причем линия Th 5s-электронов практически не наблюдается в спектре, а спектр Th 4p_{3/2}-электронов накладывается на спектр KLL-оже-электронов кислорода.

Наименее сложную структуру имеет спектр остовных Th 4f_{7/2}-электронов с энергией связи E_b(Th 4f_{7/2}) = 334.4 эВ. Это позволяет использовать линию Th 4f_{7/2}-электронов для построения энергетических схем молекулярных орбиталей ThO₂. Результаты анализа механизмов возникновения сложной структуры (мультиплетное расщепление, shake-up-сателлиты, динамический эффект и др.) в спектрах остовных электронов позволили подтвердить сделанное ранее предположение [2], что сложная структура в спектрах РФЭС ThO₂ от 0 до ~50 эВ в основном связана с электронами валентных МО.

В работе впервые получен спектр РСП L_{III}-края поглощения Th для кристаллической пленки ThO₂. В соответствии с дипольными правилами отбора этот спектр в области XANES должен отражать главным образом переходы Th 2p_{3/2} → Th 6d_{3/2} и Th 2p_{3/2} → Th 6d_{5/2}. На рис. 3.1 а приведены спектры РФЭС и XANES Th L_{III}-края поглощения в ThO₂ в единой шкале, где энергии связи E_b(O 1s) = 529.9 эВ и E_b(O 2s) = 21.6 эВ, а интенсивности линий в спектрах не нормализованы. Вертикальными линиями под экспериментальными спектрами РФЭС и РСП ThO₂ отмечены рассчитанные РДВ парциальные плотности состояний заполненных (сплошные линии) и вакантных (штриховые линии) Th 6d-состояний для основного состояния ThO₂ (РДВ).

Из результатов сравнения спектра XANES ThO₂ и парциальной плотности состояний Th 6d-электронов (РДВ) найдено, что результаты расчетов вакантных состояний методом РДВ для основного состояния ThO₂ находятся в качественном согласии с экспериментальным спектром поглощения.

На рис. 3.1 б приведены радиальные структурные функции F(R) = |FT(k³χ(k))| (модули Фурье-трансформанты) ионов тория в муратаитовой керамике: эксперимент (I) и результаты моделирования в предположении,

что вторая координационная сфера ионов тория образована 12 ионами титана (2), железа (3), марганца (4). Найдено, что ионы тория, как и в эталонной кристаллической пленке ThO_2 , окружены восемью ионами кислорода. Длина связи Th-O в образце керамики $r_{\text{Th-O}} = 2.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$, а вторая координационная сфера ионов тория ($r_{\text{Th-Me}} \sim 3.5 \text{ \AA}$) может быть образована 3d-металлами (Me): титаном (0.008), железом (0.004) или марганцем (0.004), где в скобках приведены R-факторы (R_f).

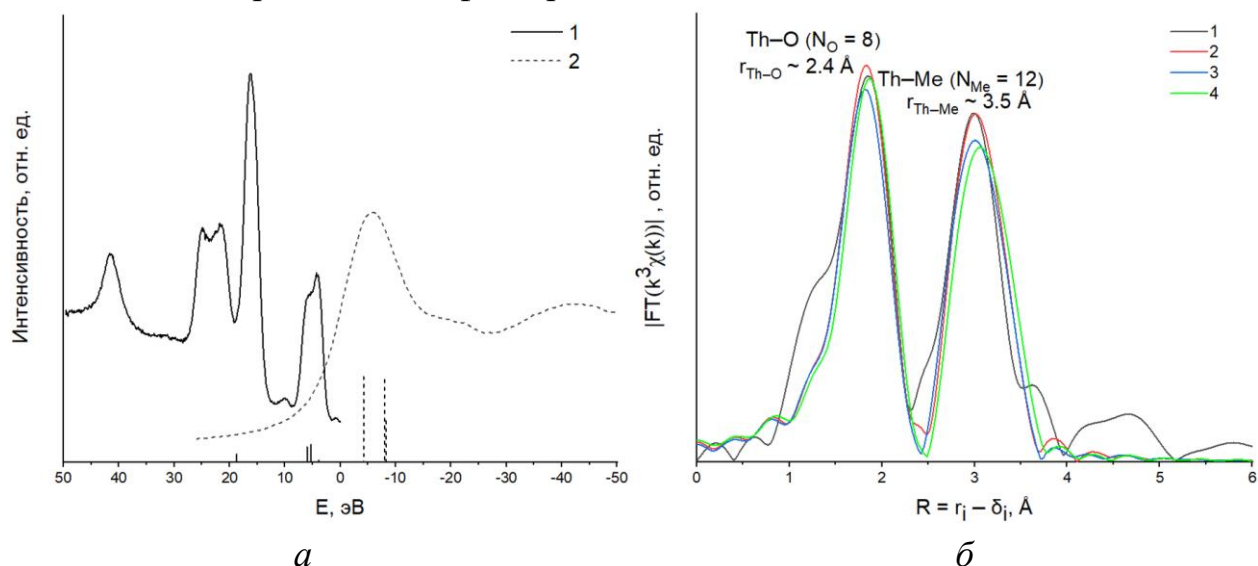


Рисунок 3.1. Спектр РФЭС (1) валентных электронов ThO_2 и спектр XANES Th L_{III}-края поглощения (2) в ThO_2 (а); радиальные структурные функции ионов тория $F(R)$ в муратаитовой керамике (б); r_i – длина связи, Å ; δ_i – линейная по k часть фазового сдвига, где k – волновой вектор, Å^{-1} .

Таким образом, на основе анализа сложной структуры спектров РФЭС основных электронов кристаллической пленки ThO_2 подтверждено, что структура спектров валентных электронов главным образом связана с образованием МО. Из результатов расшифровки спектра EXAFS образца муратаитовой керамики с торием можно сделать вывод, что ионы тория в керамике находятся в устойчивой фазе по отношению к выщелачиванию природными водами. Эти ионы Th расположены в центре куба, вершины которого образуют 8 ионов кислорода (симметрия D_{4h}), а вторая координационная сфера ионов тория может быть образована 3d-металлами (Me).

Глава 4. Электронное строение диоксидов SmO_2 и VbO_2 , результаты сравнения рассчитанных и экспериментальных спектров РФЭС и особенности характера химической связи

На основании результатов расчетов полностью релятивистским методом РДВ найдено, что в диоксидах Sm(Vb)O_2 в диапазоне от 0 до ~ 50 эВ образуются МО, в формировании которых в основном участвуют $\text{Sm(Vb) } 6p$,

6d, 5f, 7s, 7p и O 2s, 2p АО. Построены количественные схемы МО с учетом теоретических и экспериментальных данных (схема SmO_2 приведена на рис. 4.1 а, энергетический масштаб не выдержан) и рассчитаны спектры РФЭС (рис. 4.1 б, в). Экспериментальные спектры РФЭС валентных электронов $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$ приведены на рис. 4.1 б, в соответственно. Показано разделение спектров на отдельные компоненты. Обозначены соответствующие МО (так же, как и на рис. 4.1 а) и сателлиты (S), внизу приведены гистограммы рассчитанных спектров (РДВ) (черным отмечен вклад $\text{Sm}(\text{Bk})$ 5f-электронов, красным – $\text{Sm}(\text{Bk})$ бр-электронов в интенсивность).

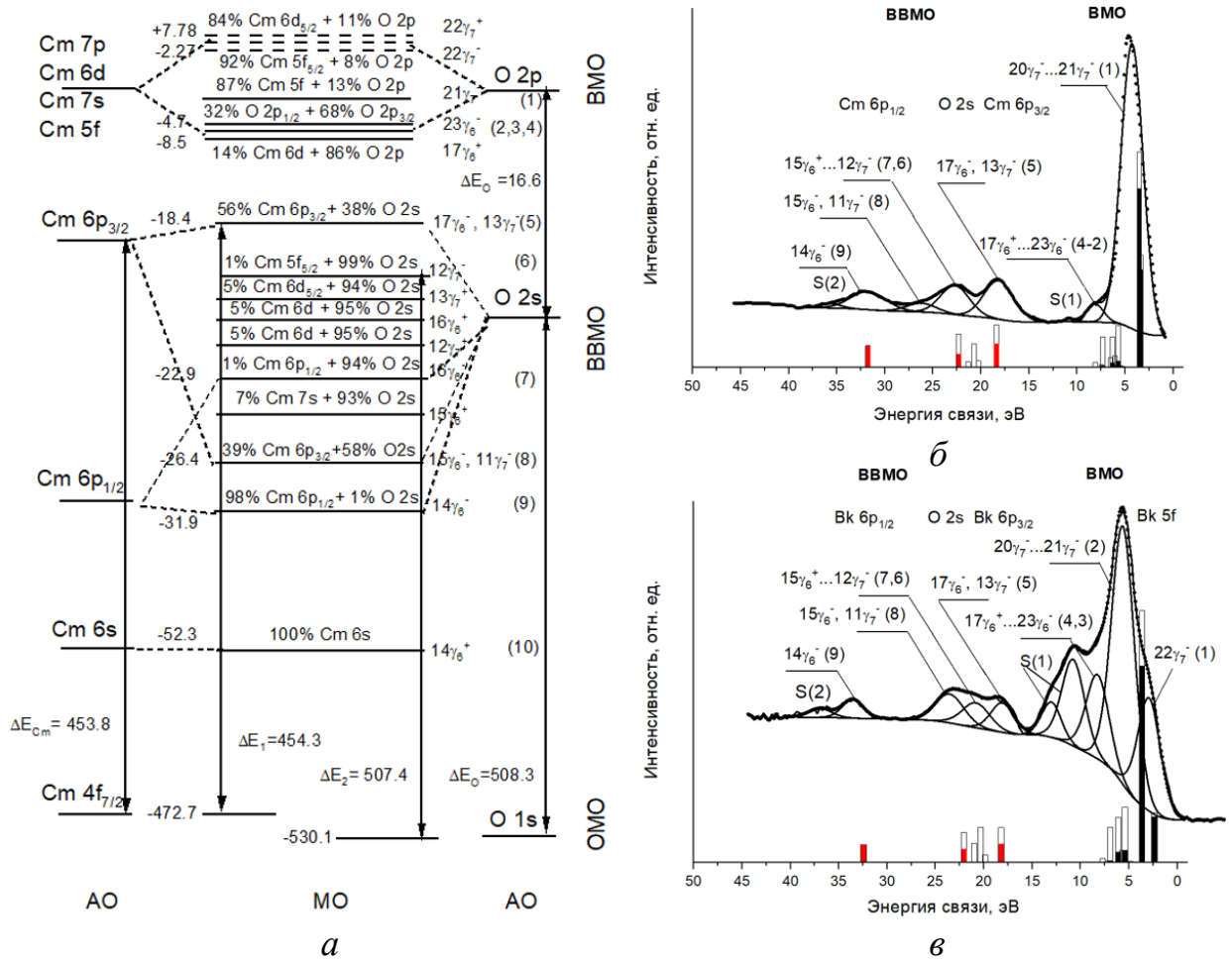


Рисунок 4.1. Схема МО SmO_2 (а) и спектры РФЭС валентных электронов SmO_2 (б) и BkO_2 (в).

Установлено, что в основном в образовании МО участвуют $\text{Sm}(\text{Bk})$ бр, 6d, 5f АО. $\text{Sm}(\text{Bk})$ 7s и 7p АО участвуют в меньшей степени, а $\text{Sm}(\text{Bk})$ 6s АО слабо участвуют в образовании МО в рассматриваемых диоксидах. Эти данные свидетельствуют о значительной степени ковалентности связи в диоксидах кюрия и берклия.

На основе величин заселенностей МО валентных электронов с учетом соответствующих сечений фотоэффекта рассчитаны теоретические спектры

РФЭС $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$, которые находятся в согласии с экспериментальными спектрами (рис. 4.1 б, в).

Спектры РФЭС валентных электронов $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$ в диапазоне от 0 до ~50 эВ можно разделить на две части (рис. 4.1 б, в). Структура в первой части этого спектра (от 0 до ~15 эВ) связана с электронами ВМО, которые в основном образованы из $\text{Sm}(\text{Vк}) 5f, 6d, 7s, 7p$ и $\text{O } 2p$ АО соседних ионов.

Во второй части спектра в диапазоне энергий от ~15 до ~50 эВ наблюдается структура, связанная с электронами ВВМО. Основной вклад в образование ВВМО $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$ вносят главным образом $\text{Sm}(\text{Vк}) 6p_{3/2}$ - и $\text{O } 2s$ -орбитали. Сателлит $S(2)$ может быть связан с многоэлектронными процессами, а сателлиты $S(1)$ (в спектре VкO_2) – с примесями в образце.

В Табл. 4.1 приведены рассчитанные и экспериментальные величины ширины зон ВМО и ВВМО ($\Gamma_{\text{ВМО}}, \Gamma_{\text{ВВМО}}$), а также интенсивности $I_{\text{ВМО}}$ и $I_{\text{ВВМО}}$ (%) спектров электронов ВМО и ВВМО диоксидов кюрия и берклия. Из данных Табл. 4.1 следует, что наблюдается удовлетворительное качественное и в некоторых случаях количественное согласие между рассчитанными и экспериментальными характеристиками спектров РФЭС валентных электронов $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$.

Таблица 4.1. Теоретические и экспериментальные значения ширины зон Γ (эВ) и интенсивностей I (%) ВМО и ВВМО для $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$.

Ширина (Γ) и интенсивность (I) зон ВМО и ВВМО	SmO_2		VкO_2	
	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.
$\Gamma_{\text{ВМО}}$	4.71	3.8	5.35	5.3 ¹⁾
$\Gamma_{\text{ВВМО}}$	13.36	13.5	14.25	15.7
$I_{\text{ВМО}}$	77.8	69.2	80.4	79.1 ¹⁾
$I_{\text{ВВМО}}$	22.2	30.8	19.6	20.9

¹⁾ Величины измерены без учета сателлитов $S(1)$ в спектре РФЭС VкO_2 .

Следует отметить, что в $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$ $\text{An } 5f$ -электроны могут частично возбуждаться на $\text{An } 6d$ -уровень и затем участвовать в образовании химической связи, а могут непосредственно в ней участвовать, не теряя своего f -характера. Потеря f -характера $5f$ -электронами при образовании валентных МО в $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$ должна приводить к уменьшению величины отношения интенсивностей электронов ВМО к ВВМО.

Относительную интенсивность полосы ВМО ($I_{\text{ВМО/ВВМО}}$) диоксида AnO_2 можно оценить с использованием соотношения (1), полученного в атомном приближении ($I_{\text{ат.}}$) [8]:

$$I_{\text{ат.}} = \frac{n_{5f}\sigma_{5f} + n_{6d}\sigma_{6d} + n_{7s}\sigma_{7s} + \nu n_{O2p}\sigma_{O2p}}{n_{6p}\sigma_{6p} + \nu n_{O2s}\sigma_{O2s}}, \quad (1)$$

где n_{nl} и σ_{nl} – целое число электронов и соответствующее сечение фотоэффекта, а ν – число атомов кислорода ($\nu = 2$ для AnO_2).

Экспериментальное значение $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$ для VкO_2 , равное 4.71, близко по величине рассчитанному в атомном приближении ($I_{\text{ат.}}$) значению 4.57 и выше значения 4.10 для конфигурации иона Vк , полученного из результата расчета методом РДВ ($\Gamma_{\text{РДВ}}$). Однако, если предположить, что сателлиты $\text{S}(1)$ высокой интенсивности (рис. 4.1 в), которые наблюдались только в спектрах VкO_2 и не наблюдались в спектрах диоксидов AnO_2 ($\text{An} = \text{U} - \text{Cm}$) принадлежат примесям, то относительная интенсивность спектра ВМО становится равной ~ 3.78 . Эта величина ближе к значению 4.10, найденным из расчета (РДВ). Поэтому, высокое экспериментальное значение $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}} = 4.71$ может быть вызвано примесью в образце $\text{Vк}_2\text{O}_3$. Таким образом, на примере VкO_2 показано, что $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$ является важной характеристикой степени окисления ионов An в AnO_2 ($\text{Th} - \text{Lr}$) и чистоты образца.

Полученные данные согласуются с предположением о том, что в Cm(Vк)O_2 5f-электроны непосредственно участвуют в химической связи и могут частично терять свой f-характер за счет промотирования Cm(Vк) 5f-электронов на 6d-оболочки при образовании валентных МО в Cm(Vк)O_2 , а также нефелоуксетического эффекта.

Поскольку интенсивности и энергетическое положение линий рассчитанных методом РДВ теоретических спектров РФЭС валентных электронов AnO_2 ($\text{An} = \text{Th}, \text{Cm}, \text{Vк}$) и AnO_2 ($\text{An} = \text{U} - \text{Am}$) [3–6] находятся в согласии с экспериментальными спектрами, можно предположить, что рассчитанные методом РДВ теоретические спектры РФЭС валентных электронов AnO_2 ($\text{An} = \text{Pa}, \text{Cf} - \text{Lr}$) будут отражать реальные экспериментальные спектры РФЭС таких диоксидов.

Глава 5. Электронное строение и моделирование спектров РФЭС валентных электронов PaO_2 , $\text{CfO}_2 - \text{LrO}_2$ в диапазоне энергий связи от 0 до ~ 50 эВ

Из результатов расчетов методом РДВ найдено, что в диоксидах AnO_2 ($\text{Pa}, \text{Cf} - \text{Lr}$) в диапазоне от 0 до ~ 50 эВ образуются МО (ВМО и ВВМО), в формировании которых участвуют в основном An 6p, 6d, 5f, 7s, 7p и O 2s, 2p АО. Показано, что в наибольшей степени в образовании МО участвуют An 6p, 6d, 5f АО, An 7s и 7p АО участвуют в меньшей степени, а An 6s АО слабо участвуют в образовании МО в рассматриваемых диоксидах. Данные о составе МО свидетельствуют о значительной степени ковалентности связи в диоксидах актиноидов AnO_2 ($\text{Pa}, \text{Cf} - \text{Lr}$).

На основе составов МО построены их количественные схемы для AnO_2 ($An = Pa, Cf - Lr$), и с учетом значений сечений фотоэффекта рассчитаны гистограммы (рис. 5.1) теоретических спектров РФЭС AnO_2 ($An = Pa, Cf - Lr$), представленных в единой энергетической шкале, в которой энергия квазиатомной $12\gamma_7^-$ МО равна 21.6 эВ.

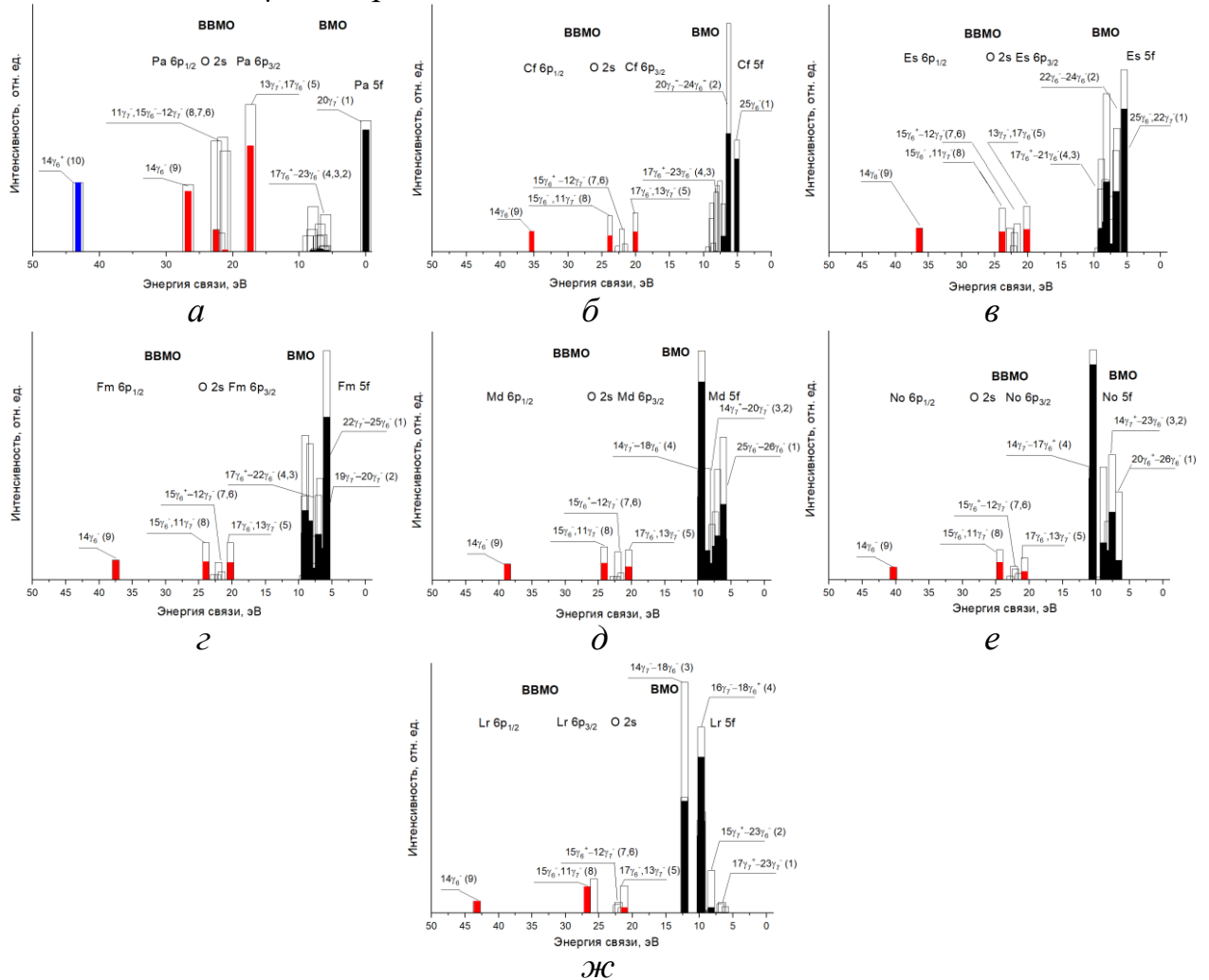


Рисунок 5.1. Гистограммы рассчитанных методом РДВ спектров РФЭС валентных электронов AnO_2 ($Pa, Cf - Lr$) (а–ж): черным отмечен вклад $An 5f$ -электронов; красным – $An 6p$ -электронов; синим – $An 6s$ -электронов в интенсивность. МО обозначены в соответствии со схемами.

Интерполяцией и экстраполяцией экспериментальных данных определены энергии связи $An 4f_{7/2}$ -электронов в AnO_2 ($An = Pa, Es - Lr$) и величины спин-орбитального расщепления $An 4f$ -электронов ($\Delta E_{sl}(An 4f)$) в AnO_2 ($An = Pa, Cf - Lr$) с погрешностью ± 0.4 эВ и ± 0.3 эВ соответственно (рис. 5.2).

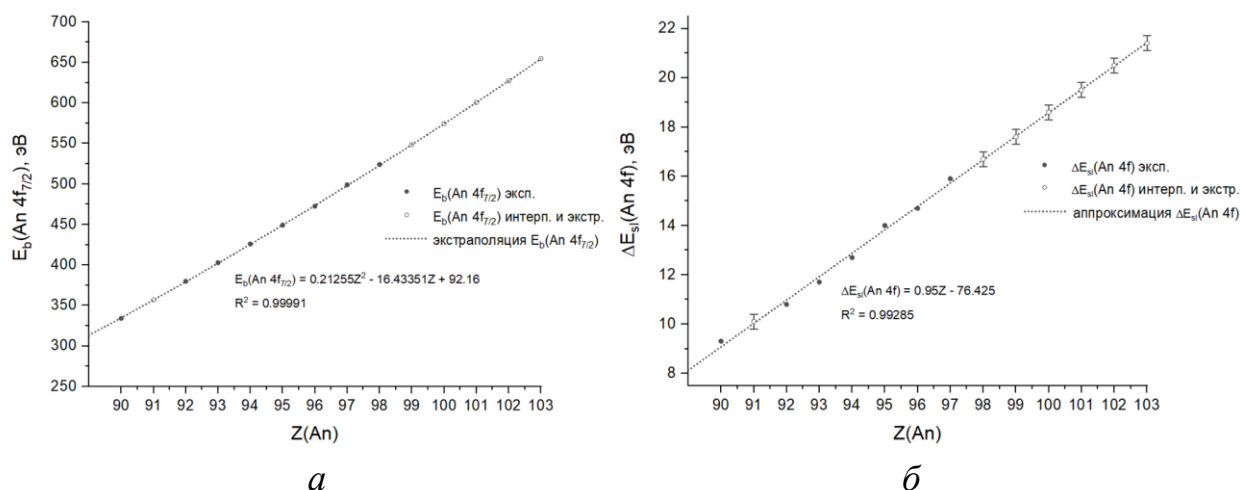


Рисунок 5.2. Зависимости энергии связи An $4f_{7/2}$ -электронов ($E_b(\text{An } 4f_{7/2})$, эВ) (а) и величины спин-орбитального расщепления An $4f$ -электронов ($\Delta E_{sl}(\text{An } 4f)$, эВ) (б) от заряда ядер An ($Z(\text{An})$) в AnO_2 (An = Th – Lr). • – экспериментальные величины, приведенные относительно $E_b(\text{O } 1s)$; ◦ – значения, полученные в результате интерполяции и экстраполяции известных экспериментальных величин.

Таким образом, на основе результатов расчетов методом РДВ AnO_2 (Pa, Cf – Lr) получены данные об электронном строении, структуре спектров РФЭС валентных электронов и характере химической связи в этих диоксидах. Эти данные необходимы для установления общих закономерностей формирования электронного строения, структуры спектров РФЭС и характера химической связи в ряду диоксидов актиноидов AnO_2 (Th – Lr).

Глава 6. Общие закономерности и особенности формирования электронного строения, структуры спектров РФЭС валентных электронов и характера химической связи диоксидов AnO_2 (An = Th – Lr)

Для сравнения рассчитанных и экспериментальных величин энергий связи валентных электронов диоксидов AnO_2 (An = Th – Lr) все рассчитанные и экспериментальные спектры, полученные в настоящей работе и известные из литературы, были приведены к единой энергетической шкале, в которой рассчитанная величина энергии O $2s$ -электронов квазиатомной $E(12\gamma_7^- \text{ MO } (6)) = 21.6$ эВ, экспериментальное значение $E_b(\text{O } 1s) = 529.9$ эВ и $\Delta E_b(\text{O } 1s \text{ и O } 2s) = 508.3$ эВ.

Найдено, что в ряду AnO_2 (An = Th – Lr) An $5f$ и O $2p$ АО преимущественно участвуют в образовании ВМО, An $6p$ АО и O $2s$ – в ВВМО, а An $6d$, $7s$, $7p$ АО участвуют в образовании как ВМО, так и ВВМО. Следует отметить, что состав ВМО с участием An $6d$, $7s$ и $7p$ АО в AnO_2 мало изменяется в ряду от ThO_2 до LrO_2 . Эти орбитали вместе с O $2s$ и O $2p$ АО образуют «жесткий каркас», в котором перемещаются МО, содержащие

вклады An 5f АО. Это связано с тем, что энергии An 6d, 7s и 7p АО в ряду Th – Lr слабо изменяются с увеличением порядкового номера Z.

На рис. 6.1 (а) приведена зависимость рассчитанных методом РДВ энергий связи электронов ВМО и ВВМО в AnO₂ (An = Th – Lr) от Z.

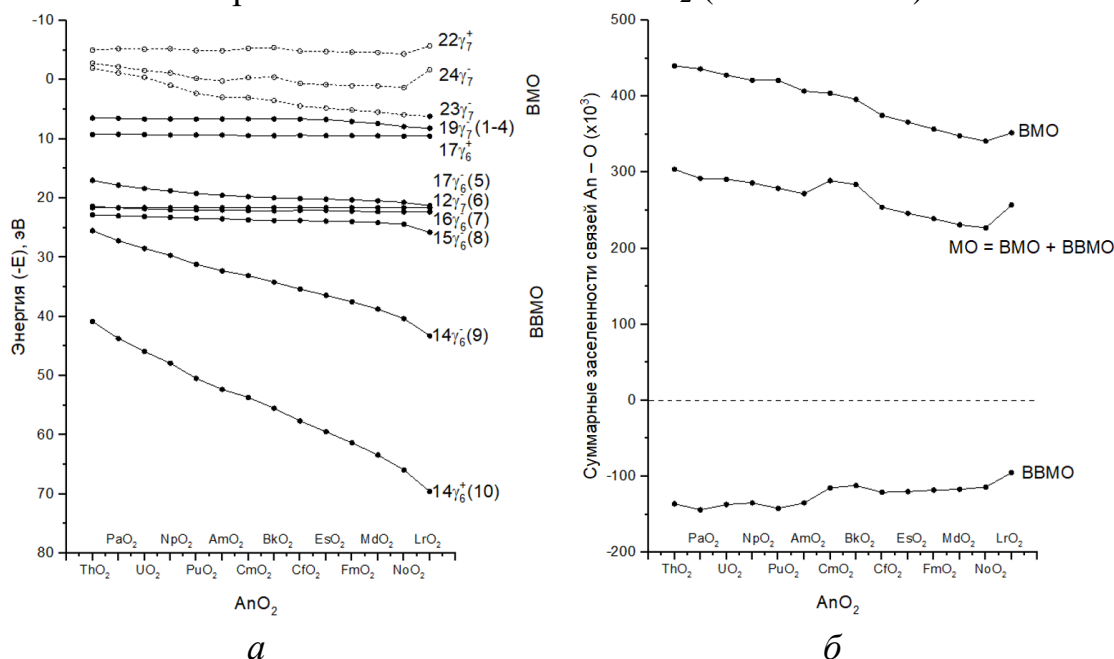


Рисунок 6.1. Рассчитанные энергии связи валентных электронов (-E, эВ) в AnO₂ (An = Th – Lr): ○ - вакантные МО, ● - заполненные МО, (1 – 4) – заполненная зона ВМО (а); в скобках приведены номера МО такие же, как и на рис. 5.1. Суммарные заселенности (на один лиганд, ×10³) связей ВМО, ВВМО и МО = ВМО + ВВМО для AnO₂ (An = Th – Lr) (б).

Слабая зависимость энергий электронов валентных МО (5 – 8) (рис. 6.1 а), содержащих An бр и O 2s АО, от Z подтверждает тот факт, что An бр и O 2s АО имеют валентный характер. Увеличение энергии 14γ₆⁻ (9) МО с ростом Z связано с ростом величины спин-орбитального расщепления An бр-электронов. Значительное возрастание энергии 14γ₆⁺ (10) МО характеризует квазиатомный характер этой орбитали.

Рассчитанные и экспериментальные энергии связи валентных и остовных электронов диоксидов актиноидов находятся в удовлетворительном согласии друг с другом и приведены в Табл. 6.1.

С учетом литературных данных [2–6] для AnO₂ (Th, U – Am), проанализированы эффективные заряды ионов An (рис. 6.2), найденные на основании расчета электронных конфигураций ионов An в ряду AnO₂ (An = Th – Lr) (Табл. 6.2). Найдено, что для всех ионов An (An = Th – Lr) значение эффективного заряда существенно меньше +4, принимаемого в ионном приближении. Это согласуется с величинами химических сдвигов линий An 4f-электронов в спектрах РФЭС диоксидов по сравнению с металлами. Анализ зависимости заряда An от Z показывает, что наиболее ионный

характер химической связи следует ожидать у AnO_2 ($An = Th - Np, Cm$), а наиболее ковалентный – у AnO_2 ($An = Pu, Cf - No$).

Таблица 6.1. Рассчитанные (РДВ) и экспериментальные (РФЭС) энергии связи E^1 (эВ) валентных и остовных электронов в AnO_2 .

$zAnO_2$		ВМО		ВВМО						ОМО		Лит.
		ВЗМО ²⁾	$17\gamma_6^+$ (4)	$17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5)	$16\gamma_6^-$ (7)	$12\gamma_7^-$ (6)	$15\gamma_6^-$, $11\gamma_7^-$ (8)	$14\gamma_6^-$ (9)	$14\gamma_6^+$ (10)	$An4f_{7/2}$	$\Delta E_{sl}(An4f)^3$	
90ThO ₂	расч.	6.44	9.26	16.98	21.39	21.60	22.79	25.50	40.84			[9]
	экс.	4.1	9.0	16.5	21.6	21.8	23.5	25.3	41.6	334.1	9.3	
91PaO ₂	расч.	0.48	9.20	17.82	21.62	21.60	22.97	27.20	43.71			
	интер	-	(9.0) ⁴⁾	(16.7)	(20.8)	(22.1)	(23.4)	(26.7)	(44.3)	(356.8 ± 0.4)	(10.1 ± 0.3)	
92UO ₂	расч.	1.61	9.26	18.38	21.77	21.60	23.09	28.49	45.90			[3]
	экс.	1.1	8.9	17.2	20.0	22.3	23.3	28.0	46.9	379.7	10.8	
93NpO ₂	расч.	3.07	9.33	18.77	21.94	21.60	23.25	29.66	47.88			[4]
	экс.	1.9	9.1	17.2	21.0	21.9	25.7	29.1	46.9	402.8	11.7	
94PuO ₂	расч.	4.01	9.31	19.21	21.95	21.60	23.38	31.18	50.45			[5]
	экс.	2.4	9.6	17.7	19.9	22.2	24.3	29.9	49.9	425.9	12.7	
95AmO ₂	расч.	4.67	9.32	19.50	22.01	21.60	23.49	32.27	52.30			[6]
	экс.	3.1	9.7	18.2	20.3	21.9	25.0	31.7	50.7	449.1	14.0	
96CmO ₂	расч.	4.72	9.43	19.74	22.08	21.60	23.65	33.10	53.64			
	экс.	4.7	9.4	18.2	22.5	22.5	25.3	34.6	-	472.5	14.7	
97BkO ₂	расч.	4.10	9.45	19.94	22.13	21.60	23.79	34.19	55.48			
	экс.	4.1	9.4	18.7	22.1	22.8	25.4	34.4	-	498.9	15.9	
98CfO ₂ 5)	расч.	5.10	9.38	20.05	22.05	21.60	23.78	35.36	57.65			
	экстр	-	-	20.0	-	21.6	25.3	35.5	-	523.9 ± 0.4	(16.7 ± 0.3)	
99EsO ₂	расч.	5.46	9.41	20.16	22.05	21.60	23.88	36.39	59.45			
	экстр	-	-	-	-	21.6	-	(37.1)	-	(548.4 ± 0.4)	(17.6 ± 0.3)	
100FmO ₂ 2	расч.	5.82	9.43	20.29	22.21	21.60	23.96	37.49	61.33			
	экстр	-	-	-	-	21.6	-	(38.4)	-	(574.3 ± 0.4)	(18.6 ± 0.3)	
101MdO ₂ 2	расч.	6.14	9.61	20.45	22.25	21.60	24.13	38.73	63.38			
	экстр	-	-	-	-	21.6	-	(39.7)	-	(600.6 ± 0.4)	(19.5 ± 0.3)	
102NoO ₂	расч.	6.59	10.58	20.71	22.29	21.60	24.41	40.35	65.90			
	экстр	-	-	-	-	21.6	-	(40.1)	-	(627.3 ± 0.4)	(20.5 ± 0.3)	
103LrO ₂	расч.	6.16	12.26	21.25	22.32	21.60	25.76	43.25	69.56			
	экстр	-	-	-	-	21.6	-	(42.2)	-	(654.5 ± 0.4)	(21.4 ± 0.3)	

¹⁾ Энергии в шкале, в которой $E_b(O\ 1s) = 529.9$ эВ; ²⁾ ВЗМО – верхняя заполненная МО; ³⁾ $\Delta E_{sl}(An\ 4f)$ – величины спин-орбитального расщепления; ⁴⁾ в скобках приведены величины, полученные в результате интерполяции и экстраполяции соответствующих экспериментальных данных (см. рис. 5.2); ⁵⁾ энергии связи для CfO_2 оценены с учетом данных для Cf_2O_3 [7].

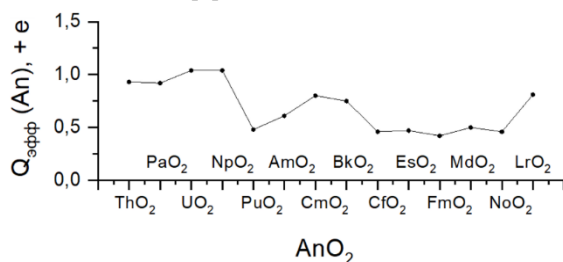


Рисунок 6.2. Эффективные заряды ионов актиноидов ($Q_{эфф}(An), + e$) в AnO_2 ($An = Th - Lr$).

Таблица 6.2. Валентные электронные конфигурации и эффективные заряды ионов An ($Q_{\text{эфф}}(\text{An}), + e$) в AnO_2 ($\text{An} = \text{Th}, \text{Pu}, \text{Cm}, \text{Fm}, \text{Lr}$).

Электронные конфигурации An в AnO_2 (РДВ)	$Q_{\text{эфф}}(\text{An}), + e$
$\text{Th}6s^26p^{5.91}5f^{0.70}6d^{1.68}7s^{0.26}7p^{0.52}$	+ 0.93
$\text{Pu}6s^26p^{6.5f^{5.26}6d^{1.54}7s^{0.22}7p^{0.50}}$	+ 0.48
$\text{Cm}6s^26p^{6.5f^{6.84}6d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.54}}$	+ 0.80
$\text{Fm}6s^26p^{6.5f^{11.44}6d^{1.32}7s^{0.24}7p^{0.58}}$	+ 0.42
$\text{Lr}6s^26p^{6.5f^{13.89}6d^{1.52}7s^{0.34}7p^{0.44}}$	+ 0.81

В настоящей работе проведен сравнительный анализ теоретических спектров РФЭС в ряду AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$) (см., например, рис. 4.1 б, в, рис. 5.1). Найдено, что интенсивность полосы ВМО в основном связана с An 5f- и 6d-электронами, так как сечение фотоэффекта для этих электронов значительно больше, чем у An 7s-, 7p- и O 2p-электронов. В области спектра электронов ВВМО от ~15 до ~50 эВ наблюдается структура, которая возникает из-за сильного перекрытия An 6p и O 2s АО ближайших атомов и, как правило, относительно хорошо разрешена.

На основе сравнения рассчитанных и экспериментальных значений отношения интенсивностей спектров РФЭС электронов ВМО и ВВМО ($I_{\text{ВМО/ВВМО}}$) можно заключить, что An 5f-электроны принимают как непосредственное участие в химической связи, так и могут частично терять f-характер за счет промотирования An 5f-электронов на An 6d-оболочки при образовании валентных МО в AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$), а также за счет нефеллоауксетического эффекта (рис. 6.3 а). На рис. 6.3 а приведены теоретические (РДВ, \circ) и экспериментальные (\bullet) значения $I_{\text{ВМО/ВВМО}}$ AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$); для VcO_2 данные приведены с (\bullet) и без (\square) учета интенсивностей линий S(1) (см. рис. 4.1 в).

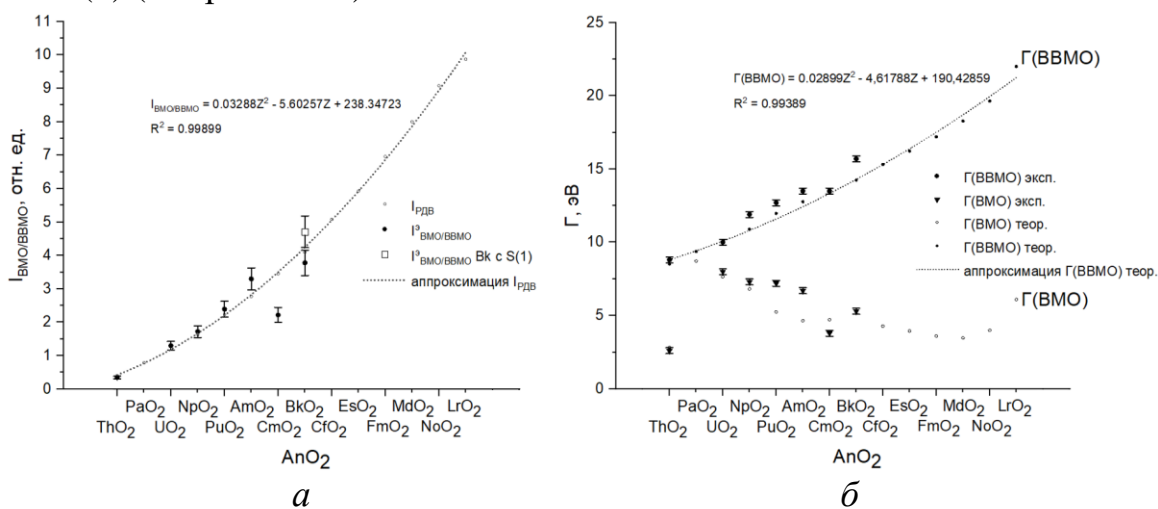


Рисунок 6.3. Теоретические (РДВ, \circ) и экспериментальные (\bullet) значения $I_{\text{ВМО/ВВМО}}$ (а), значения ширины зон (Γ) ВМО и ВВМО без учета вклада $14\gamma_6^+$ МО для AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$) (б); Z – заряд ядра An, R – коэффициент корреляции.

Из результатов сравнения рассчитанных (РДВ) и экспериментальных величин ширины зон ВМО и ВВМО в ряду AnO_2 ($An = Th - Lr$) найдено, что теоретические значения ширины зон ВМО и ВВМО находятся в согласии с экспериментом (рис. 6.3 б). На рис. 6.3 б приведены значения ширины зон (Γ) для AnO_2 ($An = Th - Lr$) без учета вклада $14\gamma_6^+$ МО: теоретические для ВМО (\circ) и ВВМО (\bullet); экспериментальные для ВМО (\blacktriangledown) и ВВМО (\bullet). Снижение значения ширины зоны ВМО в ряду $An = Pa - Lr$ обусловлено сдвигом высоких парциальных плотностей An 5f-состояний ко дну зоны ВМО. Наблюдаемое увеличение ширины зоны электронов ВВМО в ряду AnO_2 ($An = Th - Lr$) с ростом атомного номера Z в большой степени связано с возрастанием величины спин-орбитального расщепления $\Delta E_{sl}(An \text{ бр})$ An бр-электронов.

На основе рассчитанных в работе методом РДВ величин заселенностей перекрывания по Малликену для различных МО в AnO_2 ($An = Th, Pa, Np - Lr$) и учета литературных данных для UO_2 проведена оценка вклада электронов различных МО в ковалентную составляющую химической связи. В результате найдено, что электроны ВМО усиливают, а электроны ВВМО ослабляют связь в AnO_2 ($An = Th - Lr$) (рис. 6.1 б). Наибольший вклад в усиление связи в AnO_2 вносят электроны An 6d – O 2p, а для начала ряда – An 5f – O 2p. Наибольший вклад в ослабление связи вносят электроны An бр_{3/2} – O 2p. В совокупности электроны ВВМО на ~30% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

Основные результаты и выводы

1. Создана «оконная» версия («RDVwin1.0») программы для расчета электронного строения молекул и кластеров любых элементов, включая актиноиды, релятивистским методом дискретного варьирования.

2. На основе результатов анализа сложной структуры спектров РФЭС валентных и остовных электронов кристаллической пленки ThO_2 и результатов расчетов электронного строения $Sm(Bk)O_2$ методом РДВ подтверждено, что сложная структура спектров валентных электронов диоксидов актиноидов главным образом связана с образованием МО.

3. На основе результатов EXAFS-спектроскопии для кристаллической пленки ThO_2 и муратаитовой керамики с торием установлено, что ионы тория в керамике находятся в устойчивой фазе по отношению к выщелачиванию природными водами. Эти ионы Th расположены в центре куба, вершины которого образуют восемь ионов кислорода (симметрия D_{4h}).

4. Рассчитаны электронное строение, структура спектров РФЭС валентных электронов и построены схемы МО AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$), которые необходимы для понимания природы химической связи в диоксидах актиноидов и расшифровки сложной структуры рентгеновских (фотоэлектронных, эмиссионных, поглощения, резонансных, конверсионных и др.) спектров AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$). В релятивистском приближении установлено участие $An 5f$, бр АО в химической связи в AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$).

5. С учетом литературных данных для AnO_2 ($An = Th, U - Am$) установлено, что в ряду AnO_2 ($An = Th - Lr$) возникают ВМО и ВВМО, значения эффективных зарядов ионов An ($An = Th - Lr$) меньше +4. Это свидетельствует о высоком вкладе ковалентной составляющей в химическую связь в этих диоксидах. Показано, что в AnO_2 ($An = Th - Lr$) электроны ВВМО на ~30% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

Публикации автора с соавторами по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus

1. **Путков А.Е.**, Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Структура спектров РФЭС кристаллической пленки ThO_2 // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 2. С. 133–142 (*Putkov A.E., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. Structure of the XPS spectra of a ThO_2 crystal film // Radiochemistry. 2022. V. 64, № 2. P. 133 – 142*). РИНЦ, Scopus, IF = 1.072, 0.8 п.л./вклад соискателя – 50 %.

2. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Структура спектров РФЭС валентных электронов и природа химической связи в CmO_2 // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 4. С. 309–320 (*Putkov A.E., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. The valence XPS structure and the nature of chemical bond in CmO_2 // Radiochemistry. 2021. V. 63, № 4. P. 401 – 412*). РИНЦ, Scopus, IF = 1.072, 1 п.л./вклад соискателя – 60 %.

3. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Тетерин А.Ю., Маслаков К.И., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Электронное строение и природа химической связи в VkO_2 // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. С. 908–915 (*Putkov A.E., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Maslakov K.I., Ivanov K.E.,*

Kalmykov S.N., Petrov V.G. Electronic structure and nature of chemical bonds in BkO_2 // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95, № 6. P. 1169–1176). РИНЦ, Scopus, WoS, IF = 0.791, 0.8 п.л./вклад соискателя – 60 %.

4. Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., **Путков А.Е.**, Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Природа химической связи и структура рентгеновского фотоэлектронного спектра PuO_2 // Журн. неорг. химии. 2022. Т. 67, № 2. С. 817 – 824 (Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., **Putkov A.E.**, Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. Chemical bond nature and structure of X-ray photoelectron spectrum of PuO_2 // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67, № 6. P. 881–887). РИНЦ, Scopus, WoS, IF = 1.667, 0.7 п.л./вклад соискателя – 60 %.

5. **Путков А.Е.**, Маслаков К.И., Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Электронное строение диоксида CfO_2 // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62 № 12. С. 1963 – 1974 (**Putkov A.E.**, Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. Electronic structure of dioxide CfO_2 // Journal of Structural Chemistry. 2022. V. 62, № 12. P. 1846–1856). РИНЦ, Scopus, WoS, IF = 1.004, 0.8 п.л./вклад соискателя – 60 %.

6. **Putkov A.E.**, Teterin Yu.A., Trigub A.L., Yudinsev S.V., Stefanovskaya O.I., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. XAS study of murataite-based ceramics and crystalline film of ThO_2 // Mendeleev Commun. 2023. Vol. 33. P. 135–137. РИНЦ, Scopus, WoS, IF = 1.837, 0.3 п.л./вклад соискателя – 60 %.

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

7. Тетерин Ю.А., **Путков А.Е.** Программа для расчета электронного строения молекул и кластеров релятивистским методом дискретного варьирования. Оконная версия. «RDVwin1.0». СВИДЕТЕЛЬСТВО о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022619892. НИЦ «Курчатовский институт», 26 мая 2022 г.

Прочие публикации

8. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Структура спектра РФЭС валентных электронов и природа химической связи в диоксиде кюрия // XII конференция молодых ученых "КоМУ-2020". Ижевск. 15 октября 2020. С. 151–153.

9. **Путков А.Е.** Интерпретация структуры спектра РФЭС эпитаксиальной пленки диоксида тория // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021». XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 12–23 апреля 2021.

10. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Тетерин А.Ю., Маслаков К.И., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Природа химической связи в VbO_2 // Материалы XIII-ой Всероссийской школы-конференции молодых ученых "КоМУ-2021". Ижевск. 18–22 октября 2021. С. 41–42.
11. **Putkov A.E.**, Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Maslakov K.I., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. XPS spectrum structure of VbO_2 // 45th Symposium on scientific basis for nuclear waste management (SBNWM2021). Virtual Conference. October 24–28 2021. P. 61.
12. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Тетерин А.Ю., Маслаков К.И., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Структура спектра РФЭС валентных электронов и природа химической связи в диоксиде берклия // Труды 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ. Московская область, Долгопрудный. 29 ноября–3 декабря 2021. С. 46.
13. **Путков А.Е.** Исследование локального окружения тория, иммобилизованного в титано-цирконатную керамику на основе муратаита // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2022». XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 11–22 апреля 2022.
14. **Путков А.Е.**, Маслаков К.И., Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Природа химической связи в CfO_2 // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». Санкт-Петербург. 26–30 сентября 2022. С. 41.
15. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Электронное строение PaO_2 // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». Санкт-Петербург. 26–30 сентября 2022. С. 42.
16. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Электронное строение SmO_2 // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». Санкт-Петербург. 26–30 сентября 2022. С. 43.
17. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Спектр РФЭС валентных электронов VbO_2 // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». Санкт-Петербург. 26–30 сентября 2022. С. 45.
18. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Тригуб А.Л., Юдинцев С.В., Стефановская О.И., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Исследование муратаитовой керамики с торием методом РСП // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». Санкт-Петербург. 26–30 сентября 2022. С. 443.

19. Путьков А.Е., Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Общие закономерности формирования электронного строения в ряду AnO_2 ($An = Th - Cf$) // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». Санкт-Петербург. 26–30 сентября 2022. С. 44.

Список цитируемой литературы

1. Rosen A., Ellis D.E. Relativistic molecular calculations in the Dirac-Slater model // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 62, № 8. P. 3039–3049.
2. Teterin A. Yu, Ryzhkov M.V., Teterin Y.A., Vukcevic L., Terekhov V.A., Maslakov K.I., Ivanov K.E. Valence electronic state density in thorium dioxide // Nucl. Technol. Radiat. Prot. 2008. Vol. 23, № 2. P. 34–42.
3. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Farnan I. The nature of the chemical bond in UO_2 // Int. J. Quantum Chem. 2019. Vol. 119, № 24. e26040.
4. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Maslakov K.I., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Enina D.A. X-ray photoelectron spectra structure and chemical bond nature in NpO_2 // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 89. 035102.
5. Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Petrov V.G., Enina D.A., Kalmykov St.N. Electronic structure and chemical bonding in PuO_2 // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 87. 245108.
6. Teterin Y.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V., Teterin A.Y., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. X-ray photoelectron spectra structure and chemical bonding in AmO_2 // Nucl. Technol. Radiat. Prot. 2015. Vol. 30, № 2. P. 83–98.
7. Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R. X-ray photoelectron spectroscopy study of oxides of the transuranium elements Np, Pu, Am, Cm, Bk and Cf // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15, № 6. P. 2929 – 2942.
8. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. Structure of X-ray photoelectron spectra of light actinide compounds // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. P. 541 – 580.
9. Тетерин Ю.А., Баев А.С., Гагарин С.Г., Климов В.Д. // Структура рентгеноэлектронных спектров соединений тория // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 1. С. 3–13.

Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность руководителю Ю.А. Тетерину; коллегам С.Н. Калмыкову, М.В. Рыжкову, А.Ю. Тетерину, К.И. Маслакову, В.Г. Петрову, К.Е. Иванову, С.В. Юдинцеву, А.Л. Тригубу, Е.В.

Храмову и всем тем, кто советами и участием помог выполнить данную работу. Также автор выражает искреннюю благодарность официальным оппонентам – Г.В. Сидоренко, С.Е. Винокурову и А.А. Волыхову.