

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 AnO₂ (An = Th, Pa,
Cm–Lr)» по специальности 1.4.13 – Радиохимия

Представленная диссертация носит прежде всего фундаментальный характер и связана с одной из наиболее ключевых проблем теоретической химии – природой химической связи. В качестве объектов исследования автором выбраны диоксиды ряда актиноидов, как реально существующие, так и гипотетические. Актуальность работы связана с рядом факторов: ролью диоксидов актиноидов в атомной энергетике, важностью понимания их поведения в процессах трансмутации элементов и захоронения радиоактивных отходов, а также использованием мишеней диоксидов для наработки дальних актинидных и трансактинидных элементов.

В диссертации экспериментальные исследования гармонично сочетаются с квантово-химическими расчетами. Основными экспериментальными методами в работе являются рентгеноэлектронная спектроскопия и рентгеновская спектроскопия поглощения (XANES, EXAFS). Данные методы эффективно дополняют друг друга. Рентгеноэлектронная спектроскопия позволяет исследовать тонкие слои веществ и анализировать структуру атомных и молекулярных орбиталей, а рентгеновская спектроскопия поглощения позволяет изучать вещества в объеме и оценивать геометрию ближнего окружения тех или иных атомов. В свою очередь, квантово-химические расчеты позволяют интерпретировать экспериментальные спектры более детально, а также предсказывать спектры и электронную структуру гипотетических соединений.

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Во введении дана общая характеристика диссертации, обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, элементы научной новизны, практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту. Указан личный вклад автора, приведены сведения об апробации работы. В главе 1 (литературный обзор) дана краткая

характеристика оксидов актинидов и матриц для захоронения ВАО, проанализированы литературные данные по рентгеноэлектронным спектрам и рентгеновским спектрам поглощения соединений актинидов, а также кратко описан используемый квантово-химический релятивистский метод дискретного варьирования. В главе 2 описаны процедуры приготовления образцов, измерения и анализа спектров, проведения квантово-химических расчетов. Глава 3 посвящена исследованию диоксида тория в виде тонкой пленки и в составе муратаитовой керамики. В главе 4 сопоставляются экспериментальные и расчетные данные для диоксидов кюрия и берклия, анализируются особенности электронного строения данных соединений. Глава 5 посвящена квантово-химическим расчетам электронного строения и рентгеноэлектронных спектров диоксидов актинидов, для которых отсутствуют соответствующие экспериментальные данные. Рассмотрены как реально существующие (для Pa, Cf), так и гипотетические (для Es–Lr) диоксиды. Глава 6 посвящена обсуждению общих закономерностей и особенностей формирования электронного строения, структуры спектров РФЭС валентных электронов и характера химической связи диоксидов AnO_2 ($An = Th–Lr$).

Научная новизна работы связана прежде всего с проведением релятивистских расчетов электронного строения и рентгеноэлектронных спектров диоксидов актинидов и выявлением закономерностей формирования электронного строения, сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов и особенностей химической связи в ряду диоксидов актинидов. Детально проанализирована роль внутренних валентных молекулярных орбиталей в образовании химических связей, построены схемы молекулярных орбиталей, на основании расчетов эффективного заряда атомов установлен значительный вклад ковалентной составляющей в связи $An–O$. В процессе работы автором создана новая версия компьютерной программы, позволяющая проводить расчеты электронного строения молекул и кластеров любых элементов, включая актиниды, релятивистским методом дискретного варьирования.

Хотя работа носит выраженный фундаментальный характер, она имеет и практическое значение. Оно связано прежде всего с тем, что результаты работы позволят глубже понять состояние и соответственно поведение

актинилов в матрицах для захоронения радиоактивных отходов, окажутся полезны для предсказания поведения актинидов.

Достоверность результатов работы определяется использованием современных экспериментальных и расчетных методов, тщательностью проведения спектроскопических измерений, взаимным согласием результатов, полученных различными методами. Выносимые на защиту положения и выводы убедительно подтверждены экспериментальными данными и результатами расчетов. Основные результаты и выводы диссертации полностью соответствуют поставленным задачам.

При общей высокой оценке работы по ней можно сделать ряд замечаний. Главное замечание связано с выбором диоксидов транскальфорниевых элементов в качестве объектов расчетных исследований. В выводах из литературного обзора автор указывает: «В литературе не найдены экспериментальные спектры РФЭС диоксидов AnO_2 ($An = Pa, Cf-Lr$)». А могут ли такие спектры и вообще сами диоксиды быть получены в принципе? Если диоксиды элементов от тория до калифорния реально существуют и охарактеризованы, то после калифорния четырехвалентное состояние становится неустойчивым, и достоверные данные о самой возможности образования соответствующих диоксидов оппоненту неизвестны. Более того, говорить о возможности получения каких-либо индивидуальных веществ, образующих собственную фазу, хотя бы на субмикrogramмовом уровне для последующего исследования спектроскопическими методами, можно только, если период полураспада исчисляется годами или хотя бы месяцами. При более коротком периоде полураспада, даже если удастся наработать достаточные количества нуклидов, можно вести речь в лучшем случае о химии растворов или вообще только об экспрессных термохроматографических экспериментах. Несуществующие химические формы в принципе могут быть предметом квантово-химического анализа, но тогда хотелось бы, чтобы автор на основании результатов расчета сделал выводы о неустойчивости диоксидов транскальфорниевых элементов, проанализировал тенденции изменения устойчивости диоксидов по ряду актинидов. Такие выводы значительно бы обогатили работу, привлекли бы к ней внимание более широкого круга химиков.

Более частные замечания.

1. Таблица 2.1: как проводилась экстраполяция ионных радиусов? По первым членам ряда видно, что зависимость ионного радиуса от Z нелинейная. Кроме того, на мой взгляд, предпочтительнее использовать более современную систему ионных радиусов Шеннона, учитывающую зависимость ионного радиуса от координационного числа (<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>).
2. Для лучшего понимания содержания главы 3 было бы полезно изобразить схематично структуру муратаитовой керамики. Кроме того, в данной главе автором рассмотрены только варианты, когда вторая координационная сфера построена из элементов одного вида, хотя скорее всего туда будут входить атомы разных элементов в той или иной пропорции. Необходимо при этом учитывать предпочтительность заселения неэквивалентных позиций ионами тория и других металлов.
3. Не очень понятна фраза: «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». Связь между спектральными характеристиками и устойчивостью к выщелачиванию не очевидна.
4. Встречаются отдельные ошибки в построении фраз, например, на с. 42: «Разрешение спектрометра, измеренное как полная ширина на полувысоте (Γ) линии Au $4f_{7/2}$ -электронов, не превышала 0.7 эВ» (правильнее сказать: было не хуже 0.7 эВ). Хотя в целом диссертация оформлена весьма аккуратно, подобных ошибок совсем немного.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы и не снижают ее научной и практической ценности. Работа является завершенным научным исследованием, поставленные научные задачи полностью решены. В процессе работы автор проявил себя зрелым специалистом, владеющим широким кругом современных методов исследования и способным ставить и решать сложные научные задачи. Результаты работы прошли апробацию на ряде российских и международных конференций. Автореферат и публикации по теме адекватно отражают содержание диссертации. Диссертация отвечает 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 также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация 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:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Отдела ученого секретаря Акционерного общества «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»

Сидоренко Георгий Васильевич

25.04.2023 г.



Подпись Г.В. Сидоренко удостоверяю:

Заместитель Генерального директора Акционерного общества «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина» по науке



Д.В. Рябков