

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию Путкова Андрея Евгеньевича
«Электронное строение и структура рентгеновских фотоэлектронных
спектров диоксидов актиноидов AnO₂ (An = Th, Pa, Cm – Lr)» на соискание
ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.13 – Радиохимия**

Актуальность диссертации Путкова А.Е. не вызывает сомнений, потому что сведения об электронном строении, физико-химических свойствах и характере химической связи диоксидов актиноидов могут быть использованы в ядерно-химических технологиях. При этом изучение соединений актиноидов сопряжено с рядом трудностей, обусловленных сложностью релятивистских квантово-химических расчетов, а также экспериментальной работы с такими соединениями из-за их радиоактивности. В настоящее время для исследования электронного строения соединений актиноидов широко используются рентгеновские методы (в частности, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)). Спектры РФЭС соединений актиноидов содержат сложную структуру; особенно это относится к низкоэнергетической области (диапазону энергий связи электронов 0 – ~50 эВ). Параметры сложной структуры коррелируют с различными физико-химическими свойствами (степенью окисления, строением ближайшего окружения ионов актиноидов, характером химической связи, числом неспаренных электронов и др.) таких соединений. По этим причинам расшифровка механизмов возникновения такой структуры и установление количественной связи ее параметров с физико-химическими свойствами соединений **представляет собой важную научную задачу.**

Представленная для оппонирования работа включает в себя разделы Введение, Обзор литературы (глава 1), Экспериментальную и расчетную часть (глава 2), Обсуждение результатов (главы 3 – 6), Выводы, Список цитируемой литературы. Материал изложен на 123 страницах, содержит 26 рисунков и 20 таблиц, в списке цитируемой литературы 120 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулировано научное направление, в рамках которого выполнена работа. Поставлена цель работы,

сформулированы задачи, научная новизна, обоснованы значение полученных результатов и практическая значимость работы. Перечислены основные положения, выносимые на защиту, приведены методология и методы исследований, указаны степень достоверности результатов проведенных исследований, личный вклад автора, сведения об апробации работы, публикации.

В обзоре литературы приведены данные об оксидах актиноидов, приведены сведения о матрицах для захоронения ВАО, рассмотрены теоретические основы методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской спектроскопии поглощения (РСП), а также перечислены механизмы возникновения сложной структуры в спектрах РФЭС. Изложены основы релятивистского метода РДВ и «метода расширенного кластера» моделирования граничных условий для кластера в кристалле. В заключении отмечены задачи для развития предшествующих исследований.

В главе 2 приведены методики получения, регистрации и калибровки спектров РФЭС валентных и остовных электронов кристаллической пленки ThO_2 ; обработки экспериментальных спектров РФЭС AnO_2 ($\text{An} = \text{Th}, \text{Cm}, \text{Bk}$); регистрации спектров РСП и обработки EXAFS-спектров L_{III}-края поглощения тория в пленке ThO_2 и образце минералоподобной (керамической) муратаитовой матрице, содержащей торий. Рассмотрена методика расчета методом РДВ с использованием программы «RDVwin1.0» электронного строения AnO_2 ($\text{An} = \text{Pa}, \text{Cm} - \text{Lr}$).

В главах 3 - 6 обсуждаются полученные результаты. В **главе 3** представлены результаты изучения сложной структуры спектров РФЭС и EXAFS кристаллической пленки ThO_2 в диапазоне энергий связи от 0 до ~1320 эВ, а также определения строения ближайшего окружения тория в муратаитовой керамике.

В главе 4 обсуждаются результаты расчетов методом РДВ электронного строения CmO_2 и BkO_2 и результаты сравнения экспериментальных и рассчитанных спектров валентных электронов этих диоксидов.

Глава 5 посвящена результатам расчетов методом РДВ электронного строения, спектров РФЭС валентных электронов AnO_2 ($An = Pa, Cf - Lr$), а **глава 6** – общим закономерностям формирования электронного строения, структуры спектров РФЭС и характера химической связи диоксидов AnO_2 ($An = Th - Lr$).

Научная новизна работы состоит в следующем. На основе анализа сложной структуры спектров РФЭС остовных электронов кристаллической пленки ThO_2 подтверждено, что структура спектров валентных электронов AnO_2 главным образом связана с образованием МО. Показано, что ионы тория в муратаитовой керамике находятся в центре куба, вершины которого образуют восемь ионов кислорода (симметрия D_{4h}). Диссертантом впервые методом РДВ рассчитано электронное строение и спектры РФЭС валентных электронов (от 0 до ~50 эВ) диоксидов AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$), построены схемы МО этих соединений, которые необходимы для расшифровки рентгеновских спектров (конверсионных, эмиссионных, поглощения и др.). В релятивистском приближении установлено, что в AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$) возникают внешние валентные (ВМО) и внутренние валентные молекулярные орбитали (ВВМО), эффективный заряд An меньше +4, а электроны ВВМО на ~30 % ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО. Показано, что в этих соединениях An бр- и O 2s-орбитали не являются атомными, а эффективно участвуют в химической связи. Расшифрована сложная структура экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов AnO_2 ($An = Cm, Bk$) и показано, что она связана с образованием ВМО и ВВМО. Проанализированы общие закономерности формирования электронного строения, сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов в ряду AnO_2 ($An = Th - Lr$) с использованием литературных данных для AnO_2 ($An = Th, U - Bk$).

Практическая значимость работы состоит в участии соискателя в создании «оконной» версии («RDVwin1.0») программы, позволяющей проводить расчет электронного строения молекул и кластеров любых элементов, включая актиноиды, методом РДВ. Кроме того, развитие методики расшифровки сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов (в

диапазоне энергий связи 0 – ~50 эВ) способствует развитию метода РФЭС как мощного аналитического метода для определения строения ближайшего окружения ионов актиноидов, природы химической связи и др.

Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного апробированного оборудования, грамотной обработкой спектров и высоким согласием результатов расчетов методом РДВ с экспериментальными данными. Все выводы, сделанные соискателем, обоснованы и подтверждены материалами диссертационной работы.

Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в рецензируемых отечественных журналах, сделано 12 докладов на российских и зарубежных конференциях. Соискатель является соавтором Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022619892, НИЦ «Курчатовский институт», 26 мая 2022 г.

По работе сделаны следующие замечания:

- Чем обусловлен выбор кластера AnO_8 симметрии D_{4h} для расчета электронного строения диоксидов AnO_2 ($An = Es - Lr$)?
- Какую информацию о химических свойствах диоксидов AnO_2 ($An = Th - Lr$) отражают эффективные заряды актиноидов, рассчитанные методом РДВ?
- В чем важность выявления зависимостей изменения электронного строения и структуры спектров РФЭС в полном ряду диоксидов актиноидов?
- Замечания к автореферату: некоторые рисунки, например, 4.1, 5.1, 6.3, представлены в мелком масштабе, что затрудняет восприятие полученных результатов; необычная для автореферата, несквозная нумерация рисунков и таблиц, при этом приведено всего 7 рисунков и 3 таблицы.

Указанные замечания не снижают значимости диссертационного исследования. 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, а сама работа 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 А.Е.** заслуживает **присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.**

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник Лаборатории радиохимии с возложением обязанностей заместителя директора по научной работе и заведующего Лабораторией радиохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Винокуров Сергей Евгеньевич

25.05.2023 г.

