

Заключение диссертационного совета МГУ.014.6
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук
Решение диссертационного совета от «07» июня 2023 г. № 90

О присуждении Путкову Андрею Евгеньевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электронное строение и структура рентгеновских фотоэлектронных спектров диоксидов актиноидов AnO_2 ($An = Th, Pa, Cm-Lr$)» по специальности 1.4.13 – «Радиохимия» (химические науки) принята к защите диссертационным советом «05» апреля 2023 года, протокол № 85.

Соискатель Путков Андрей Евгеньевич, 1995 года рождения, в 2018 году окончил специалитет химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», в 2022 г. окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на кафедре радиохимии химического факультета по направлению 04.06.01 – «Химические науки», специальность 1.4.13 – «Радиохимия» (химические науки).

Соискатель работает в Лаборатории прецизионной спектроскопии Отделения ядерной физики и пучковых технологий Отдела физики ядра Курчатовского ядерно-физического комплекса Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» в должности младшего научного сотрудника с 2022 г.

Диссертация выполнена в лаборатории Ядерно-химического материаловедения кафедры радиохимии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор **Тетерин Юрий Александрович**, начальник Лаборатории прецизионной спектроскопии Отделения ядерной физики и пучковых технологий Отдела физики ядра Курчатовского ядерно-физического комплекса Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова» (по совместительству).

Официальные оппоненты:

Сидоренко Георгий Васильевич – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Отдела ученого секретаря Акционерного общества «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 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);

Волыхов Андрей Александрович – кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории квантовой химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) – дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель Путьков А.Е. имеет 22 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 19 работ, из них 1 свидетельство о регистрации программного обеспечения и 6 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.13 – «Радиохимия».

1. **Путьков 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. **Путьков 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 SmO_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 SmO_2 // Radiochemistry. 2021. V. 63, № 4. P. 401 – 412*) (РИНЦ, Scopus, IF = 1.072, 1 п.л./вклад соискателя 60 %).

3. **Путьков 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 BkO_2 // Журнал физической 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 // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. V. 95, № 6. P. 1169-1176*) (РИНЦ, Scopus, IF = 0.791, 0.8 п.л./вклад соискателя 60 %).

4. Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., **Путьков 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 PaO_2 // Журнал неорганической 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 PaO_2 // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. V. 67, № 2. P. 881-887*) (РИНЦ, Scopus,

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 // Журнал структурной 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, 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 Communications. 2023. Vol. 33. P. 135–137. (Scopus, WoS, IF = 1.837, 0.3 п.л./вклад соискателя 60 %).

На автореферат поступило 8 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что Сидоренко Георгий Васильевич – специалист в области радиохимии; Винокуров Сергей Евгеньевич – специалист в области радиохимии, захоронения радиоактивных отходов; Волыхов Андрей Александрович – специалист в области квантовой химии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены вопросы, имеющие значение для развития радиохимии: **1.** На основе результатов спектроскопии EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) подтверждено, что ионы тория в муратаитовой керамике находятся в устойчивой фазе по отношению к выщелачиванию природными водами, что важно для захоронения радиоактивных отходов. **2.** На основе результатов расчетов релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ) построены схемы молекулярных орбиталей (МО) для диоксидов AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$), которые необходимы для понимания электронного строения и природы химической связи. **3.** Найдено, что сложная структура спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) валентных электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ диоксидов $Cm(Bk)O_2$ обусловлена главным образом образованием МО. **4.** Впервые методом РДВ с учетом сечений фотоэффекта рассчитаны интенсивности линий в спектрах РФЭС валентных электронов AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$) и построены гистограммы этих спектров, которые необходимы для понимания сложной структуры экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов этих диоксидов. **5.** На основе результатов расчетов методом РДВ установлено, что в ряду AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$) An бр- и O 2s-орбитали не являются атомными, а в значительной степени участвуют в образовании внутренних валентных молекулярных орбиталей, что характеризует особенность природы химической связи в этих диоксидах. **6.** Впервые методом 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 внутренних валентных МО (ВВМО) ослабляют связь на ~30%, обусловленную электронами внешних валентных МО (ВМО).

Практическая значимость работы Путкова А.Е. заключается в следующем: 1. Создана новая (адаптированная для широкого круга специалистов-химиков) версия («RDVwin1.0») программы, позволяющей проводить расчеты электронного строения молекул и кластеров любых элементов, включая актиноиды, методом РДВ. 2. Результаты расчетов электронного строения методом РДВ и схемы МО диоксидов актиноидов иллюстрируют характер химической связи и могут применяться 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 остовных 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.).

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку: 1. Сложная структура спектра РФЭС валентных электронов кристаллической пленки ThO_2 связана главным образом с образованием МО. В состав первой координационной сферы ионов Th в муратаитовой керамике входят 8 ионов кислорода. 2. В $Cm(Bk)O_2$ в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ происходит образование ВМО и ВВМО. $Cm(Bk)$ 5f- и 6p-электроны непосредственно участвуют в химической связи в $Cm(Bk)O_2$. Сложная структура в экспериментальных спектрах РФЭС в $Cm(Bk)O_2$ 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 ($An = Pa, Cf - Lr$) 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 ($An = Pa, Cf - Lr$). Рассчитаны гистограммы теоретических спектров РФЭС AnO_2 ($An = Pa, Cf - Lr$), в которых в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ наблюдается сложная структура, связанная с электронами ВМО и ВВМО. 4. 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 образовании ВВМО, а An 6d, 7s, 7p АО - в образовании как ВМО, так и ВВМО. В диоксидах AnO_2 ($An = Th - Lr$) наблюдается высокий вклад ковалентной составляющей в химическую связь, на основе результатов расчетов методом РДВ получены значения эффективного заряда ионов An, значения которых меньше +4. Электроны ВВМО в AnO_2 ($An = Th - Lr$) на ~30 % ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

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

На заседании «07» июня 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Путкову А.Е. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 4 доктора наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия» (химические науки), участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 16, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Заместитель председателя диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор

Черняев А.П.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Северин А.В.

07 июня 2023 года