

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Путкова Андрея Евгеньевича «**Электронное строение и структура рентгеновских фотоэлектронных спектров диоксидов актиноидов AnO_2 ($An = Th, Pa, Cm - Lr$)**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Исследование электронного строения и характера химической связи диоксидов актинидов до сих пор остается одной из важнейших проблем радиохимической науки. Результаты подобных работ интересны с одной стороны, как для общего понимания физико-химических свойств соединений актинидов, а с другой и при решении практических задач ядерно-химических технологий.

В настоящее время развитие современной приборной базы позволяет рассматривать прецизионные рентгеновские спектрометры как типичное лабораторное оборудование, но тем не менее его относительная доступность дает возможность при сравнительно небольших эксплуатационных затратах получать фундаментальные сведения об электронной структуре и некоторых важнейших свойствах таких непростых с точки зрения химизма элементов как актиниды, не прибегая при этом к ресурсоемким установкам, например, источникам синхротронного или нейтронного излучения. Традиционной информацией, получаемой методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при изучении вещества, является энергии связи электронов оставших уровней и интенсивности их линий. Характеристики сложной структуры спектров РФЭС валентных и оставных 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 между характеристиками сложной структуры спектров РФЭС и свойствами соединений является актуальной задачей. Использование сведений о сложной структуре спектров значительно расширяет границы и возможности применения метода РФЭС как физико-химического метода исследования. В настоящей работе основное внимание удалено расшифровке сложной структуры спектров РФЭС электронов низкоэнергетической области (в диапазоне энергий связи от 0 до ~ 50 эВ) и установлению влияния параметров сложной структуры на различные физико-химические свойства диоксидов актиноидов.

Целью работы, поставленной автором исследования, явилось установление 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 ($An = Th, U - Am$).

В своей работе автор нашел решение задач выразившееся:

1. в подтверждении на основе результатов EXAFS-спектроскопии нахождения ионов тория в муратитовой керамике в устойчивой фазе по отношению к выщелачиванию природными водами, что важно для захоронения РАО.
2. в построении на основе результатов расчетов (РДВ) схемы молекулярных орбиталей (МО) для диоксидов AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$), необходимых для понимания электронного строения и природы химической связи.
3. в определении решающего вклада МО в сложную структуру спектров РФЭС валентных электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~ 50 эВ диоксидов $Cm(Bk)O_2$ и доказательстве образования ВВМО в $Cm(Bk)O_2$.
4. в расчете спектров РФЭС валентных электронов AnO_2 ($An = Pa, Cm - Lr$) и построении их гистограммы, необходимой для понимания сложной структуры экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов AnO_2 .

Перечисленные результаты свидетельствуют о научной новизне и практической значимости диссертационной работы А.Е. Путкова.

В качестве замечаний по автореферату можно отметить следующее:

1. Не вполне ясно происхождение (источник материала и способ подготовки) образцов четырехвалентных актинидов;
2. Не до конца понятно, может ли наблюдаться восстановление четырехвалентных актинидов до более устойчивого трехвалентного состояния под действием электронного пучка в вакууме спектрометра и может ли этот процесс оказывать воздействие на спектроскопические исследования, представленные в работе;
3. Не представлено объяснение различий расчетных и экспериментальных значений энергии связи, приведенных в таблице 6.1.;
4. Таблицы и рисунки размещены в тексте не в соответствие с ГОСТ 7.32-2001, в котором указано, что рисунок и/или таблица должны приводиться непосредственно после текста, в котором они упоминаются впервые, а описание данных следует сразу после размещенного объекта.

Однако высказанные выше замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку автореферата и данной диссертационной работы в целом.

Автореферат написан четким научным языком, без излишеств. Выводы диссертационной работы, изложенные в автореферате, в полном объеме отражают результаты научных исследований и показывают высокий творческий потенциал соискателя. Оценивая работу в целом, считаю, что она является законченным научным исследованием, посвященным решению важной проблемы. Диссертация выполнена на

высоком теоретическом и экспериментальном уровне, с использованием целого ряда современных физико-химических методов анализа. Основные выводы диссертанта подтверждены экспериментальными данными.

Таким образом, по своему содержанию диссертационная работа соответствует пунктам 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор диссертации Путков Андрей Евгеньевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Велешко Александр Николаевич
лаборант-исследователь лаборатории радионуклидов и радиофармпрепаратов,
доктор химических наук по специальности 02.00.14 - радиохимия
тел.: +7 (499) 196-92-93, e-mail: Veleshko_AN@nrcki.ru



27 апреля 2023 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, г. Москва, пл. Ак. Курчатова д.1
Тел.: +7 (499) 196-95-39
www.nrcki.ru

Подпись Велешко Александра Николаевича заверяю:
главный ученый секретарь
НИЦ «Курчатовский институт»
Борисов Кирилл Евгеньевич

