

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Новичкова Даниила Андреевича
на тему: «Спектроскопия рентгеновского поглощения соединений U и Np:
электронное строение и локальная атомная структура»
по специальности 1.4.13. Радиохимия**

Диссертация Даниила Андреевича посвящена созданию лабораторного исследовательского комплекса на основе XANES спектрометра, способного работать с различным количеством и агрегатным состоянием радиоактивных образцов, что позволяет расположить его и использовать непосредственно в радиохимической лаборатории, решая тем самым насущную проблему транспортировки образцов и их последующей пробоподготовки для исследований на источниках синхротронного излучения. Немаловажным развитием первого этапа является разработка методик проведения исследований на созданном приборе. Предложенное диссертантом использование экспериментальных данных вместе с методами теоретического моделирования позволили надёжно и достоверно интерпретировать краевую структуру XANES спектров для получения информации о ближайшем окружении атомов актинидов. Методы колебательной спектроскопии и рентгенографии, имеющие, вероятно, наибольшее распространение в области диагностики строения веществ далеко не всегда могут дать достоверную информацию о форме нахождения (степени окисления и координации) различных ионов, содержащихся в пробах в небольшом количестве. Данный метод, в том числе, позволяет анализировать с хорошим разрешением и смешанновалентные формы актинидов, что крайне важно для изучения поведения радионуклидов в окружающей среде.

Диссертация Д.А. Новичкова обладает глубокой фундаментальной составляющей, но также в не меньшей степени имеет и явный практический вектор. Вместо более-менее рутинных изучений вновь полученных соединений и определения некоторых их свойств, характерных для большинства современных диссертационных исследований, предлагается во многом готовое решение для оснащения любой исследовательской лаборатории. Подобные результаты могут смело быть защищены по нескольким научным специальностям, но в полной мере

и, пожалуй, наиболее близко соответствуют именно радиохимическому направлению.

Диссертация Даниила Андреевича состоит из трёх основных глав: 1. Обзор литературы; 2. Экспериментальная часть; 3. Результаты и их обсуждение – и соответствует классической структуре диссертационной работы с описанием научной новизны проведённых исследований, кратким введением, заключением, объёмным списком литературы из 130 наименований и тремя приложениями, в которых приводятся результаты сопутствующих рентген-дифракционных, спектроскопических и квантово-химических исследований синтезированных соединений U и Np. В Выводах автор кратко и чётко формулирует 6 основных результатов, научное обоснование которых изложено в 4 статьях диссертанта, опубликованных в журналах, индексируемых наукометрическими базами Web of Science и Scopus, и входящими в Q1 и Q2. На основании полученных результатов, на защиту вынесены 4 положения, обоснованность которых не вызывает у оппонента существенных замечаний.

Вместе с тем, при знакомстве с диссертационной работой у оппонента возник ряд вопросов различной степени значимости.

1. Насколько подробно и детально в Главе 1 приводится обзор спектроскопии рентгеновского поглощения, настолько же обрывочно приводятся другие сведения. С одной стороны, понятно желание автора выделить только основное направление работы, но с другой – подобный подход несколько снижает целостное восприятие. Так, в названии диссертации использована фраза «атомная структура», поэтому присутствует ожидание обнаружения если и не главы, но по крайней мере раздела с описанием и иллюстрацией возможной локальной координации изучаемых актинидов для различных степеней окисления, указанием характерных межатомных контактов и их разброса, графическим представлением фрагментов структур и пр., на основании которого в Главе 3 уже будут обсуждаться полученные спектры. К сожалению, такой раздел в диссертации отсутствует. Конечно, определённые кристаллохимические характеристики приводятся в «Результатах», но в довольно разрозненном виде, а их графическое сопровождение не способствует лучшему восприятию материала.

2. В рентгеновских дифрактометрах для фокусировки рентгеновского луча используют так называемые зеркала (например, Гёбеля), которые представляют собой многослойную гетероструктуру на параболически изогнутой подложке. В Главе 2.1 говорится о склейке полосок Ge или Si. Не вызывает ли существенного снижения интенсивности (точности и др. характеристик) нарушение идеальной цилиндричности поверхности из-за наличия дефектов от швов между полосками? Или насколько будет улучшено качество данных от использования монолитных зеркал, например, выполненные из монокристалла?

3. Учитывая все сложности по разделению и учёту линий спектра, а также меньшую интенсивность пучка в сравнении с источником синхротронного излучения, возникает вопрос о вкладе пробоподготовки в погрешность измерений. Насколько использование материалов для герметизации таблеток, шайб и пр. объектов исследования, держателей образцов, может влиять на смещение пиков? Например, будет ли разница в регистрации спектров пробы, упакованной в 1, 2 или 3 слоя плёнки? Наблюдается ли смещение, уширение, изменение интенсивности линий спектра?

4. В отличие от рентгеноструктурного анализа, результатом которого является усреднённая модель межатомных взаимодействий, XANES спектроскопия может дать информацию о нарушениях идеализированного представления кристаллической структуры. Например, отклонение от идеальной флюоритовой симметрии для простых оксидов An(IV). Насколько велика сходимость межатомных контактов, получаемых из рентгеноструктурного эксперимента и по данным спектроскопии?

Стоит отметить, что в диссертации встречаются различные неточности и ошибки, как стилистического плана, так и фактические. Правда, это не сильно сказывается на восприятии текста.

Собственно, сама диссертация как раз и начинается с внезапно появившейся цифры «74» перед «Московским государственным университетом».

В тексте диссертации неоднократно соседствуют термины «лантаноиды» и «актиноиды». При этом термин «лантаниды» тоже встречается, а вот «актиноиды» – нет. Безусловно, все термина с разной частотой используются в научной литературе, но всё же лучше использовать одинаковые формы.

В Таблице 1 для ряда методов приводятся несколько грубоватые и устаревшие сведения. Например, говорить о том, что рентгеновская дифракция обладает низкой чувствительностью к «лёгким» элементам не очень корректно на протяжении последних лет 15. Современные приборы, при должном качестве кристаллов, позволяют «увидеть» даже позиции атомов Н на фоне тех же актинидов. Ну и в целом, здесь скорее описана дифракция на монокристаллах, тогда как исследования поликристаллических образцов имеют гораздо более широкое распространение, но для них должны быть указаны уже другие характеристики.

На сугубо «западный» манер приводится уравнение (21): закон Брэгга – хотя исторически правильнее было бы его называть уравнением Брэгга-Вульфа. Георгий (Юрий) Викторович Вульф немало потрудился, чтобы одновременно с нобелевским лауреатом прийти к тому же описанию основного уравнения дифракции. Данный «закон» фигурирует также в Табл. 1 и ещё в ряде мест Главы 2.1.

В Главе 2.1 говорится об использовании рентгеновской трубки с «хорошим разрешением дифракционных линий». В стандартных трубках разрешение всё-таки зависит не столько от самого источника, сколько от фильтров, монохроматоров, щелей и пр. компонентов системы, пропускающих и направляющих рентгеновские лучи.

На Рис. 12 отсутствуют подписи, поэтому схема прибора не является очевидной.

В Табл. 5, а также далее по тексту используется термин «рассеянье» вместо «рассеяние».

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования Даниила Андреевича. 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. Диссертационное исследование оформлено 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 Новичков Даниил Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13. Радиохимия.

Официальный оппонент:

Доктор геолого-минералогических наук,
профессор кафедры кристаллографии
Института наук о Земле
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

ГУРЖИЙ Владислав Владимирович

17 марта 2026 г.