

**ОТЗЫВ официального оппонента  
на диссертацию на соискание ученой степени  
кандидата химических наук Новичкова Даниила Андреевича  
на тему: «Спектроскопия рентгеновского поглощения соединений U и  
№: электронное строение и локальная атомная структура»  
по специальности 1.4.13 Радиохимия**

Диссертационная работа Д.А. Новичкова посвящена разработке лабораторного спектрометра, процедур измерения, а также количественного анализа XANES-спектров соединений урана и нептуния на  $L_3$ -краях поглощения (включая теоретические расчеты электронной структуры и расчетное моделирование) с целью выявления максимально полной информации о валентном состоянии и локальной атомной структуре соединений актинидов в радиохимически-значимых системах.

В современной радиохимии особую важность имеет получение объективной информации о валентных состояниях актинидов в условиях фазовых превращений, редокс-процессов, реакций лигандного обмена и комплексообразования в ходе экстракционного обогащения или разделения компонентов отработавшего ядерного топлива. Для решения подобных задач традиционный анализ XANES-спектров, основанный преимущественно на точном измерении энергетического положения края поглощения и его сравнении со стандартными образцами, оказывается недостаточным. Сдвиг края отражает лишь изменение эффективного заряда атома и не позволяет в полной мере учесть вклад локальной геометрии, координационного числа, симметрии и особенностей гибридизации электронных состояний. Особую значимость и сложность решение данной задачи приобретает для смешанно-валентных состояний актинидов.

Данная работа направлена именно на повышение информативности, всесторонности и объективности в интерпретации околокраевой тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (XANES) соединений актинидов.

Диссертация изложена на 137 страницах, включает введение, три главы, заключение, выводы и список литературы (130 источников). Построение диссертации вполне логично. Поставленные задачи сформулированы корректно, они логически вытекают из общей цели исследования. Изложение экспериментальных и теоретических результатов последовательно, в достаточной мере детально. Полученные результаты и выводы убедительно обоснованы представленным иллюстративным материалом.

**В первой главе** представлен обстоятельный литературный обзор, касающийся химии актинидов, особенностей их электронной структуры и методов исследования. Автор демонстрирует уверенное владение как физическими основами рентгеноабсорбционной спектроскопии XAS с ее различными методическими разновидностями, так и современными вычислительными методами квантовой химии и спектрального моделирования.

**Во второй главе** описана конструкция лабораторного рентгеновского спектрометра LomonosovXAS и подробно изложена методика проведения измерений L<sub>3</sub>-краев поглощения актинидов, включая пробоподготовку с радиохимической спецификой. Особо следует отметить, что диссертант принимал активное участие в разработке и оптимизации различных инструментально-методических аспектов работы со спектрометром.

**Третья глава** содержит ключевые экспериментальные и теоретические результаты по интерпретации спектров рентгеновского поглощения обширных рядов соединений урана и нептуния. В том числе, проведена верификация методики использования спектрометра LomonosovXAS путем систематического сопоставления лабораторных и синхротронных спектров L<sub>3</sub>-краев поглощения для идентично приготовленных реперных образцов. При этом показано, что энергетическое разрешение, а также точность и воспроизводимость энергетической шкалы в случае лабораторных измерений достаточны для анализа валентных состояний актинидов.

Далее выполнено экспериментально-теоретическое исследование XANES-спектров смешанно-валентных оксидов урана во всем диапазоне характерных степеней окисления. При проведении анализа диссертант акцентирует внимание не только на точном положении края поглощения, но и на особенностях посткраевых областей спектров, связывая их с вкладом  $6d$ -состояний и изменением плотности электронных состояний.

Особый интерес представляет раздел, посвящённый расщеплению  $6d$ -состояний в кристаллическом поле для ряда изоструктурных соединений  $AnO_2$  ( $An = Th, U, Np, Pu, Am$ ). Предложен алгоритм количественного определения параметра кристаллического поля  $10Dq$  на основе расчетов в рамках теории многократного рассеяния.

С точки зрения практической значимости наиболее важен заключительный раздел третьей главы (3.5), посвященный моделированию XANES-спектров координационных соединений нептуния в водных и органических растворителях в условиях, моделирующих жидкостную экстракцию полидентатными комплексонами. Диссертант показывает, что переход нептуния из водной фазы в органическую сопровождается значимым изменением формы спектров XANES. Эти изменения можно надежно связать с изменением координационных чисел, вариацией расстояний  $Np-O$ , перестройкой симметрии координационного полиэдра.

В целом, в диссертационной работе наглядно продемонстрировано, что XANES в сочетании с теоретическим моделированием позволяет получать информацию о локальной геометрии актинидов в различных системах, в том числе в растворах, для которых неприменимы кристаллографические методы. Данный результат имеет не только фундаментальное значение для координационной химии нептуния, но и прикладную ценность для повышения эффективности экстракционных процессов на базе управления процессами сосуществования и взаимного превращения зарядовых и лиганд-связывающих форм нептуния в радиохимически-значимых и технологических системах.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечиваются комплексностью и методологической корректностью подхода. Экспериментальные данные, полученные на лабораторном спектрометре LomonosovXAS, сопоставлены с результатами независимых измерений на источнике синхротронного излучения для тех же образцов. Спектральное моделирование выполнено с использованием двух современных теоретических подходов, реализованных в программных комплексах FEFF и FDMNES на базе полного учета многократного рассеяния в ограниченном muffin-tin и более точном полном потенциале. Близость расчетных спектров между собой и их соответствие экспериментальным подтверждают корректность выбранных структурных моделей и параметров расчета.

Несмотря на очень благоприятное впечатление от работы, к ней имеется ряд замечаний:

1. В литературном обзоре было бы целесообразно выделить отдельный раздел с кратким кристаллографическим описанием исследуемых соединений U, Np с указанием сингонии и пространственной группы, наличия кристаллографически неэквивалентных позиций катионов, соответствующих координационных полиэдров и диапазонов межатомных расстояний. Хотя следует признать, что фрагменты подобных описаний частично разбросаны по главе «Результаты и их обсуждение».
2. По экспериментальной части. На Рис. 11 приведены схемы лабораторного рентгеновского спектрометра LomonosovXAS в двух экспериментальных конфигурациях. «XES конфигурация» не описана и далее по тексту ни разу не упоминается. Хотелось бы увидеть иллюстрации применения процедуры учета фонового сигнала для получения корректных спектров поглощения. Кроме того, были бы полезны чертежи или фотографии сконструированных кювет (защитной

ванны) для твердых и жидких образцов, а также описание процедур дозиметрического контроля их полной герметичности.

3. На Рис. 14, судя по подписи, должны быть приведены спектры XANES для  $Mn_2O_3$ . Но энергетическая ширина экспериментальных спектров, а также демонстрация Фурье-трансформант указывает, что речь скорее идет об EXAFS.
4. На Рис. 33-36 на диаграммах молекулярной геометрии комплексов Np для расчета спектров XANES координированные молекулы воды изображены без атомов водорода. Как реально проводился расчет? Если эффектами многократного рассеяния фотоэлектрона на атомах водорода действительно можно пренебречь, роль учета протонов для баланса зарядов и корректного построения электростатического потенциала может оказаться значимой. Необходимо пояснение.
5. В тексте диссертации встречаются отдельные стилистические и терминологические неточности, а также опечатки, например:  
на стр. 57  $1 \text{ кэВ} = 12,984 \text{ \AA}$  (правильно –  $1 \text{ кэВ} = 12,3984 \text{ \AA}$ ).  
на стр. 67 изготавливался Пуассон (правильно – пуансон);  
на стр. 68 при мощности трубки 10 кВ (правильно – при напряжении на аноде 10 кВ);  
на стр. 89 что соответствует времени жизни  $\sim 8 \text{ эВ}$  (правильно – что соответствует естественному уширению  $\sim 8 \text{ эВ}$ );  
на стр. 92 пространственная группа  $F\bar{m}3m$  (правильно –  $Fm\bar{3}m$ );  
на стр. 119  $[Np(NO_3)_3]^-$  (правильно –  $[NpO_2(NO_3)_3]^-$ );  
на стр. 135 урна (правильно – урана).

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют 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. 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, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 Радиохимия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,  
Главный научный сотрудник  
Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ЦКП «СКИФ»)

Зубавичус Ян Витаутасович

13.03.2026