

**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**

Стратегия развития атомной энергетики в Российской Федерации предусматривает переход к замкнутому ядерному топливному циклу и масштабному вовлечению в ядерный топливный цикл регенерированных урана, нептуния, плутония и трансплутониевых элементов, поэтому востребованность детального понимания химического поведения актинидов в различных фазовых состояниях не вызывает сомнений. Вопросы изменения степени окисления, локального координационного окружения и электронной структуры урана и нептуния имеют фундаментальное значение для понимания процессов переработки отработавшего ядерного топлива, синтеза рефабрицированного топлива и миграции актинидов в окружающей среде.

Экспериментальное исследование соединений актинидов представляет собой достаточно сложную задачу из-за множественности устойчивых степеней окисления и высокой чувствительности электронной структуры к химическому окружению, и дополнительно осложнено их радиоактивностью. Одним из информативных методов изучения локальной электронной и атомной структуры актинидов является рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS), прежде всего ближнекраевой области XANES.

В диссертационной работе Новичкова Д. А. решается актуальная научная задача — разработка комплексного подхода к анализу  $L_3$ -краевой структуры XANES-спектров соединений урана и нептуния с целью получения новой информации об их электронной структуре и локальном атомном окружении. Актуальность выбранной темы не вызывает сомнений и полностью соответствует современным направлениям развития радиохимии и

химии актинидов.

Диссертация изложена на 137 страницах, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, главы с результатами и их обсуждением, заключения, выводов, списка литературы (130 наименований) и трех приложений. Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

Обзор литературы демонстрирует глубокое знание автором современного состояния исследований в области электронной структуры и химии актинидов, а также теоретических и экспериментальных аспектов рентгеновской спектроскопии поглощения. В первой части обзора подробно рассмотрены особенности электронной структуры актинидов, обусловленные специфической природой 5f-электронов, их частичной локализацией и участием в химической связи, а также множественностью устойчивых степеней окисления.

Значительное внимание уделено теоретическим основам XAS, включая природу дипольных и квадрупольных переходов на L- и M-краях поглощения, механизмы формирования спектров поглощения (XANES) и осцилляций EXAFS, а также чувствительность спектров к изменению валентного состояния, координационного числа и геометрии первой координационной сферы.

В обзоре рассмотрены современные подходы к теоретическому моделированию XANES-спектров, включая методы многократного рассеяния и расчёты плотности электронных состояний, реализованные в программных пакетах FEFF и FDMNES. Отдельно обсуждаются ограничения и применимость данных методов к разным системам. Приведены примеры использования XANES для анализа актинидных систем, определения степени окисления и изучения координационных форм в растворах и твёрдых фазах.

Литературный обзор логически подводит к формулировке цели работы. Автор обоснованно показывает, что при наличии значительного числа

публикаций по  $L_3$  XANES актинидов остаются недостаточно изученными вопросы количественной интерпретации формы края, роли структурных факторов в формировании спектра, а также применения моделирования к многокомпонентным системам. Таким образом, обзор литературы выполняет не только информативную функцию, но формирует научную постановку задачи.

Одним из наиболее значимых результатов работы является создание лабораторного рентгеновского XANES-спектрометра, предназначенного для исследования  $L_3$ -краев актинидов непосредственно в условиях радиохимической лаборатории. Автором проведено сопоставление лабораторных спектров с синхротронными измерениями, показана их сопоставимость по форме края, положению максимумов и спектральным особенностям. Это имеет принципиальное значение, поскольку открывает возможность проведения «in situ» исследований радиоактивных материалов без необходимости транспортировки образцов на синхротронные установки. Следует отметить, что создание и апробация такого прибора для работы с актинидами представляет собой существенный вклад в развитие экспериментальной радиохимической инфраструктуры.

Значительный объём работы посвящён исследованию кислородосодержащих соединений урана и нептуния различной стехиометрии. Автором сформирована последовательность оксидов  $UO_2 \rightarrow U_4O_9 \rightarrow U_3O_7 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_3$ , позволяющая проследить систематическое смещение  $L_3$ -края в область более высоких энергий при увеличении средней степени окисления. Показано, что, несмотря на то что  $L_3$ -переход непосредственно детектирует  $6d$ -состояния, изменение числа  $5f$ -электронов через экранирующий эффект приводит к смещению энергии края поглощения. Теоретическое моделирование в рамках теории многократного рассеяния позволило воспроизвести форму экспериментальных спектров и выявить вклад различных координационных полиэдров в смешанновалентных фазах. Анализ парциальной плотности

электронных состояний продемонстрировал участие  $6d$ -орбиталей в металл-лигандном взаимодействии и частично ковалентный характер связи  $An-O$ , а также влияние понижения симметрии на перераспределение подуровней  $e_g$  и  $t_{2g}$ .

Исследование соединений нептуния выполнено столь же последовательно и методически строго. Для соединений с формальными степенями окисления  $Np(IV)-Np(VII)$ , показано систематическое смещение края поглощения на величину порядка 4 эВ при увеличении формальной степени окисления. Учитывая значительную естественную ширину  $L_3$ -края нептуния, автор корректно использует анализ первой производной спектров для точного определения положения края. Теоретическое моделирование позволило интерпретировать расщепление спектральных особенностей в соединении  $Np(VII)$  и связать их с особенностями локального координационного окружения и распределением  $6d$ -состояний.

Отдельного внимания заслуживает переход к фундаментальным аспектам актинидов. Был разработан алгоритм количественного определения параметра кристаллического поля в изоструктурном ряду диоксидов актинидов  $AnO_2$  ( $An = Th, U, Np, Pu, Am$ ). На основе анализа расщепления  $6d$ -состояний в рамках теории многократного рассеяния получены значения параметра кристаллического поля, согласующиеся с литературными данными. Показано, что величина расщепления определяется преимущественно геометрией координационного окружения и расстоянием  $An-O$ , а не формальным зарядом катиона. Сделанный вывод о необходимости перехода от теории кристаллического поля к теории поля лигандов с учётом  $5f-6d$ -гибридизации представляется обоснованным и методологически значимым.

Наиболее прикладной и одновременно сложной частью диссертации является исследование процессов жидкостной экстракции нептуния. Автором показано, что при переходе из водной в органическую фазу  $Np(IV)$  сохраняет степень окисления, тогда как  $Np(V)$  окисляется до  $Np(VI)$ . Экспериментально

исключено диспропорционирование как причина наблюдаемого эффекта, что свидетельствует об окислении под действием нитрат-ионов и координационной стабилизации шестивалентной формы в органической фазе. Проведённое моделирование нитратных и органических комплексов позволило установить чувствительность посткраевой структуры XANES к типу лигандного окружения. Показано, что характер второй посткраевой особенности отражает перераспределение нитратных и органических лигандов в первой координационной сфере нептуния. Таким образом, продемонстрирована возможность использовать  $L_3$ -XANES как инструмент анализа координационных форм нептуния в многокомпонентных экстракционных системах, что имеет непосредственное значение для технологий переработки отработавшего ядерного топлива.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных программных пакетов (FEFF, FDMNES, Demeter), сопоставлением лабораторных и синхротронных данных, воспроизводимостью экспериментов и согласованностью с литературными сведениями. Автор демонстрирует высокий уровень владения как экспериментальными, так и вычислительными методами. Основные результаты работы, положения и выводы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science и Scopus), а также в виде устных и стендовых докладов. В целом, по объему проведенных исследований, логике представления материала, обоснованности положений, вносимых на защиту и подтверждающих их выводов, работа является завершённым трудом и соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

В части замечаний и вопросов можно отметить следующие:

1. Подглавы, посвященные исследованиям оксидов нептуния и урана, представляют собой исследования стандартных образцов, где в итоге описываются характерные спектральные черты каждого соединения. Однако, на основе этих данных не обсуждается возможности определения

многофазных образцов – в частности механических смесей разновалентных оксидов или иных соединений урана и нептуния. Какое минимальное содержание одной фазы в другой возможно обнаружить?

2. Насколько предложенное моделирование устойчиво к изменению температуры? Если экспериментальные спектры были бы получены при больших температурах, характерных, например, для прокалки оксидов – возможно ли было бы провести моделирование?

3. Автор для демонстрации возможности проводить количественную оценку с использованием разработанного комбинированного подхода, оценивает энергию расщепления кристаллическим полем в серии диоксидов актинидов. Для нептуния, плутония и америция значения достаточно близки. Однако, без указания погрешности определения невозможно сделать вывод, что они одинаковые, или всё-таки отличаются, по крайней мере в случае нептуния и плутония

4. Возможно ли применение предложенных подходов для систем, которые имеют в своем составе два актинида – в частности для анализа степени окисления накопленного америция в диоксиде плутония?

5. Видит ли автор возможность провести аттестацию методик, предложенных в данной работе?

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 заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 - Радиохимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,  
старший научный сотрудник,  
заместитель директора – директор направления радиохимии  
частное учреждение по обеспечению научного развития атомной отрасли  
«Наука и инновации»

Шадрин Андрей Юрьевич

11.03.2026