

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Новичков Даниил Андреевич

**Спектроскопия рентгеновского поглощения соединений U и Np:
электронное строение и локальная атомная структура**

1.4.13 Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертационная работа подготовлена в лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды на кафедре радиохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель

– **Калмыков Степан Николаевич**,
доктор химических наук, доцент, академик РАН

Официальные оппоненты

– **Зубавичус Ян Витаутасович**, доктор физико-математических наук, Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», центр коллективного пользования "Сибирский кольцевой источник фотонов", главный научный сотрудник.

– **Гуржий Владислав Владимирович**, доктор геолого-минералогических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, кафедра кристаллографии, профессор.

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

Защита диссертации состоится «25» марта 2026 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр.10, ауд. 308.

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru (А.В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3802>

Автореферат разослан «___» февраля 2026 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

А. В. Северин

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Развитие ядерной энергетики в XXI веке ориентировано не только на повышение эффективности атомных электростанций, но и на внедрение замкнутого ядерного топливного цикла. Одним из ключевых направлений в этой стратегии является переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и селективное извлечение актинидов с целью их повторного использования или трансмутации. Особое внимание уделяется внедрению новых типов топлива — смешанных оксидов актинидов (МОКС), их нитридов и карбидов — обладающих повышенной плотностью энергии и теплопроводностью.

Актиниды представляют собой особую группу радиоактивных элементов с множественными устойчивыми степенями окисления и сложной электронной структурой. Такое сочетание свойств обуславливает их уникальную, но труднопрогнозируемую химию, а также накладывает серьезные ограничения на проведение экспериментов. Ситуация осложняется тем, что даже при нормальной эксплуатации ядерного топлива, а тем более в условиях аварий, возможны изменения валентного состояния и перестройка координационного окружения актинидов, что напрямую влияет на их миграцию, устойчивость и взаимодействие с компонентами окружающей среды. Таким образом, выбор урана и нептуния в качестве объектов исследования обусловлен как их фундаментальной научной значимостью, так и практической ролью в технологиях замкнутого ядерного топливного цикла и обращении с высокоактивными материалами.

Одним из наиболее информативных методов изучения валентного состояния структуры локального кристаллографического окружения атомов актинидов является рентгеновская спектроскопия поглощения вблизи края поглощения (XANES). К числу преимуществ данного метода относится возможность работы с разными количествами исследуемого вещества и исследовать как твердые фазы, так и растворы, применяя «гибкие» конструктивные возможности для радиоактивных образцов. Немаловажным фактором выступает инструментальная компактность XANES спектрометра, что позволяет использовать его непосредственно в радиохимической лаборатории, где возможно проводить *in-situ*, *ex-situ* исследования радиоактивных материалов, включая трансурановые элементы. Это устраняет необходимость транспортировки образцов на источники синхротронного излучения, позволяет работать с широким диапазоном активностей — от слабоактивных до высокоактивных соединений нептуния, плутония и америция — и проводить исследования в различных фазовых состояниях. Такая инфраструктура обеспечивает оперативные измерения в контролируемых условиях и значительно расширяет спектр доступных для изучения систем, к тому же ввиду радиотоксичности и сложности работы с актинидами, соединения актинидов остаются малоизученными как с фундаментальной точки зрения, так и с практической.

Степень разработанности темы исследования

Соединения урана и нептуния в различных степенях окисления активно изучаются в радиохимии в связи с их ролью в ядерном топливном цикле, процессах переработки ОЯТ и экстракционных технологиях. Для устойчивых степеней окисления урана и нептуния накоплен значительный объём экспериментальных и теоретических данных. В то же время смешанновалентные состояния, а также промежуточные стадии, реализующиеся в процессах окисления и восстановления актинидных соединений, остаются существенно менее изученными. Даже при известной стехиометрии соединения нередко сохраняется неопределённость в отношении реально реализующихся в системе степеней окисления — U(IV), U(V), U(VI) либо их сочетаний.

Наиболее доступным экспериментальным методом определения степени окисления и локального окружения урана и нептуния является XANES-спектроскопия на L_3 крае поглощения, интерпретация которой зачастую ограничивается анализом энергетических сдвигов. В то же время роль изменений локальной атомной структуры и их связь с окислительно-восстановительным поведением, в том числе в экстракционных системах с участием нептуния в органической фазе, остаётся недостаточно изученной.

Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка комплексного подхода к анализу L_3 краевой структуры спектров рентгеновского поглощения соединений U и Np, позволяющего получить качественно новую информацию о локальной кристаллической и электронной структуре рассматриваемых фаз.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Создать лабораторный спектрометр и провести его тестирование для измерения спектров соединения актинидов, сравнить характеристики получаемых спектров с соответствующими данными синхротронных измерений.
- На основании данных о кристаллической и электронной структуре провести теоретический расчет суммарной плотности электронных состояний (теоретический спектр).
- На основании модельных расчетов провести обработку и анализ L_3 краевой структуры спектров рентгеновского поглощения, выявить общие закономерности изменения электронного состояния в рассматриваемых фазах.
- Разработать и апробировать алгоритм определения параметра кристаллического поля для изоструктурных соединений актинидов на основе анализа экспериментальных и расчётных спектров рентгеновского L_3 -края поглощения.
- Провести моделирование XANES-спектров Np (IV, V, VI), в процессе экстракции полидентантными экстрагентами из водной в органическую фазу. Проанализировать

влияние структуры координационного окружения атома нептуния, валентное состояние и выделить признаки, отражающие изменение формы XANES-спектров для анализа многокомпонентных экстракционных систем.

Научная новизна:

- Впервые создан лабораторный XANES спектрометр, предназначенный для исследования валентных состояний, электронной структуры и локального окружения актинидов на L_3 краях поглощения в условиях радиохимической лаборатории.
- Впервые установлены закономерности влияния валентного состояния и локального атомного окружения в смешанновалентных оксидах урана и соединениях нептуния в твердой фазе на форму L_3 края поглощения XANES-спектров, выявленные на основе анализа экспериментальных данных и теоретических расчетов электронной структуры, которые в результате спектрального моделирования позволили установить характерные спектральные признаки и надежно идентифицировать различные степени окисления.
- Впервые предложен расчет количественного определения параметров кристаллического поля в диоксидах актинидов на основе анализа $6d$ -состояний с применением теории многократного рассеяния.
- Впервые осуществлено теоретическое XANES-моделирование нептуния в условиях жидкостной экстракции с участием полидентантных экстрагентов. Установлены спектральные особенности, отражающие изменение степени окисления и первой координационной сферы атома Np.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты работы расширяют представления о взаимосвязи электронной структуры, формальной степени окисления и локального координационного окружения урана и нептуния, устанавливаемой на основе анализа L_3 краевой структуры XANES-спектров. Разработанный подход вносит вклад в развитие методов интерпретации спектров рентгеновского поглощения актинидов с учётом структурных факторов. Практическая значимость определяется возможностью применения полученных результатов для анализа валентного состояния и координации нептуния в экстракционных системах, а также при интерпретации данных лабораторных и синхротронных XANES-измерений в задачах переработки ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами.

Методология и методы исследования:

В работе использовались общенаучные методы, а также специальные физико-химические и спектроскопические методы исследования. Экспериментальная часть включала лабораторную рентгеновскую спектроскопию поглощения (XANES) на L_3 краях актинидов, пробоподготовку радиоактивных образцов в твёрдой и жидкой фазах. Теоретическое моделирование и обработка

спектров выполнены с использованием программных комплексов FEFF, FDMNES, Demeter, а построение моделей - в пакете VESTA. Для подготовки расчётных моделей и визуализации использованы Gabedit и Origin. Часть вычислительных процедур и обработка данных реализованы автором на языке Python с привлечением специализированных научных библиотек.

Положения, выносимые на защиту

- Разработанный методический подход к регистрации XANES-спектров на лабораторном рентгеновском спектрометре обеспечивает измерение L_3 -краев поглощения урана и нептуния с точностью, достаточной для надёжной идентификации валентного состояния, анализа электронной структуры и локального атомного окружения.
- Установленные сдвиги основного края поглощения, а также особенности посткраевых осцилляций для смешановалентных оксидов урана и соединений нептуния в твердой фазе на L_3 крае поглощения XANES коррелируют с изменением эффективного заряда атома и локальной атомной координацией.
- В изоструктурном ряду диоксидов актинидов AnO_2 параметр кристаллического поля может быть количественно определён с использованием алгоритма, основанного на теории многократного рассеяния.
- Переход нептуния из водной в органическую фазу при комплексообразовании с полидентантными экстрагентами сопровождается детектируемым и воспроизводимым изменением XANES L_3 спектра, которое служит прямым спектроскопическим индикатором изменения формальной степени окисления и перестройки координационного атомного окружения.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.13 Радиохимия по следующим областям исследований: Соединения радиоактивных элементов. Строение. Свойства. Окислительно-восстановительные реакции радиоактивных элементов.

Степень достоверности

Достоверность результатов обеспечивается использованием апробированных теоретических методов и сертифицированных программных пакетов, проведением независимых повторных расчетов и экспериментальных измерений, а также согласованностью расчетных данных с экспериментальными спектрами. Корректность построенных моделей и выполненных спектральных расчетов подтверждена сопоставлением с данными литературы и результатами собственных экспериментов, выполненных при непосредственном участии автора.

Личный вклад автора состоит в обзоре литературных данных, установлении цели и задач исследования, подготовке образцов к измерениям, разработке методического подхода для измерения актинидов, проведении экспериментов по спектроскопии рентгеновского

поглощения, подборе оптимальных вычислительных алгоритмов к моделированию XANES-спектров, обработке и интерпретации полученных результатов, а также в формулировке научных выводов и обсуждении полученных результатов, написании текстов статей, тезисов конференций и текста диссертационной работы. Личный вклад автора в совместных публикациях основополагающий.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены в виде стендовых и устных докладов на следующих российских и международных научных конференциях: X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022», (Санкт-Петербург, Россия), 2022 (постерный доклад), XXI Всероссийская конференция "Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов", (Россия), 2022 (постерный доклад), XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2023" Секция "Химия", МГУ имени М.В.Ломоносова, (Москва, Россия), 2022 (устный доклад), V международная научная конференция всероссийский молодежный научный форум наука будущего — наука молодых (г. Орел, Россия), 2023, (устный доклад), Школа молодых ученых «Научные основы завершающих стадий ядерного топливного цикла», (МО, Коломенский район, Россия), 2023 (постерный доклад), XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, (Сириус, Россия), 2024 (постерный доклад), 2-я Школа молодых ученых «Научные основы завершающих стадий ядерного топливного цикла», (Московская область, Наро-Фоминский г.о., Россия), 2024 (постерный доклад), III International Conference Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials, (г. Томск, Россия), 2024, (постерный доклад).

Публикации

Основные результаты, положения и выводы изложены в 4х статьях общим объемом 3,1 п.л. в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности и отрасли науки.

Структура и объём работы

Диссертационная работа изложена на 137 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Список цитируемой литературы содержит 130 наименований. Работа содержит 8 таблиц, 37 рисунков и 3 приложения.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи, показаны научная новизна работы и её практическая значимость, а также изложены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 (Обзор литературы)

Содержит семь подразделов и посвящена анализу современного состояния исследований в области химии и спектроскопии рентгеновского поглощения актинидов. В первом подразделе рассмотрены особенности электронной структуры актинидов, определяющие сложность их химического поведения и многообразие реализуемых степеней окисления. Далее приведён обзор экспериментальных методов исследования локальной кристаллической и электронной структуры актинидных соединений. В третьем и четвёртом подразделах изложены теоретические основы спектроскопии рентгеновского XANES, рассмотрены механизмы формирования спектров и их чувствительность к изменению валентного состояния и координационного окружения атомов актинидов. Пятый подраздел посвящён методам теоретического моделирования спектров области XANES, включая описание вычислительных подходов, программного обеспечения и анализа плотностей электронных состояний. В шестом подразделе приведены примеры применения моделирования спектров рентгеновского поглощения к исследованию соединений актинидов. Седьмой подраздел посвящён лабораторным спектрометрам рентгеновского поглощения и особенностям проведения измерений соединений актинидов. В заключительном подразделе сформулированы основные выводы из литературного обзора.

Глава 2 (Экспериментальная часть)

Глава 2 посвящена описанию используемого экспериментального оборудования, методик синтеза исследуемых соединений и подготовки образцов для измерений. В первом подразделе приведено описание конструкции и принципов работы лабораторного рентгеновского спектрометра, применяемого для регистрации XANES-спектров. Во втором подразделе изложены методы синтеза соединений урана и нептуния, используемых в качестве модельных объектов при исследовании XANES-спектроскопией. Описаны подходы к получению оксидов урана и нептуния, а также соединений актинидов, применяемых в тестовых экспериментах. Отдельный подраздел посвящён получению образцов нептуния в водной и органической фазах с использованием методов жидкостной экстракции. В заключительном подразделе приведены методики подготовки образцов для измерений XANES-спектров, включая особенности работы с соединениями актинидов.

Глава 3 (Результаты и их обсуждение) включает: обсуждение экспериментальных и теоретических результатов исследования XANES-спектров соединений урана и нептуния на L_3 крае поглощения. Приведено сравнение данных, полученных на лабораторном рентгеновском спектрометре, с результатами синхротронных измерений. Далее представлены результаты экспериментального и теоретического исследования XANES-спектров оксидных систем урана, включая анализ влияния формальной степени окисления и смешанной валентности на форму спектров. Отдельное внимание уделено анализу плотностей электронных состояний и их вкладу в формирование спектральных особенностей. В третьем подразделе рассмотрены результаты исследования XANES-спектров оксидов нептуния, приведён анализ локального окружения атома

нептуния и соответствующих изменений электронной структуры. В последующем подразделе обсуждаются особенности расщепления 6d-уровней в соединениях типа AnO_2 . В заключительной части главы рассмотрено применение моделирования XANES-спектров к сложным системам нептуния, включая сравнение спектров в твёрдой, водной и органической фазах, анализ влияния координационного окружения, расстояния $Np=O$, координационного числа и комплексообразования с полидентатными экстрагентами на форму XANES-спектров.

Создание и устройство лабораторного рентгеновского спектрометра

Был создан лабораторный рентгеновский спектрометр, предназначенный для проведения измерений рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) в условиях радиохимической лаборатории. Тремя основными компонентами спектрометра являются источник рентгеновского излучения (3), сферически изогнутый кристалл-монохроматор (1) и детектор рентгеновского излучения (2) (рис.1).

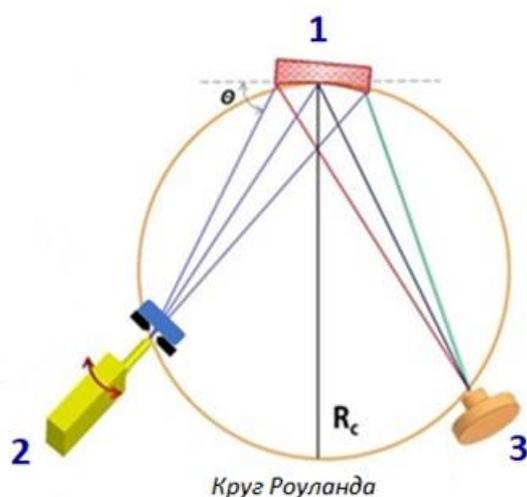


Рисунок 1 – Принципиальная схема лабораторного рентгеновского спектрометра LomonosovXAS

позволяет проводить измерения L-краёв поглощения актинидов в диапазоне энергий 14–20 кэВ, который является ключевым для исследования актинидов в различных степенях окисления.

Конструкция спектрометра предусматривает возможность энергетического сканирования за счёт синхронного перемещения монохроматора и детектора при фиксированном положении источника рентгеновского излучения, что обеспечивает соблюдение условий круга Роуланда во всём диапазоне измерений. Использование сферически изогнутых кристаллов-монохроматоров на основе кремния или германия позволяет оптимизировать угол Брэгга и энергетическое разрешение в зависимости от исследуемого края поглощения.

Для объективной оценки качества данных, регистрируемых с использованием лабораторного рентгеновского спектрометра, был проведен прямой сравнительный анализ с результатами синхротронных измерений. Были проведены XANES измерения на L_3 краях для

соединений ThO_2 , UO_2 , NpO_2^+ и PuO_2^{2+} . На рис. 2 показано, что во всех случаях воспроизводится положение и форма основного края поглощения, и область многократного рассеяния (электронный переход $2p_{3/2} \rightarrow 6d$).

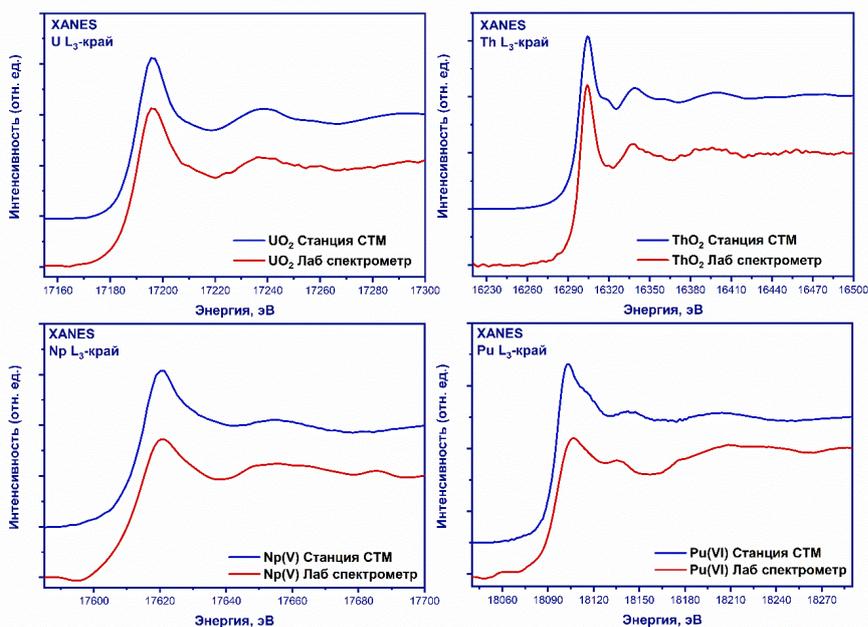


Рисунок 2 – Сравнение экспериментальных XANES-спектров UO_2 , ThO_2 , NpO_2^+ и PuO_2^{2+} , зарегистрированных на краях поглощения L_3 , с использованием лабораторного спектрометра (красный) и на синхротроне (синий).

Однако для корректной оценки спектров необходимо перейти к количественному сравнению. С этой целью была предложена модельная аппроксимация XANES-спектров с извлечением количественных параметров, главного края поглощения. Аппроксимация основана на комбинации функции Лоренца и функции арктангенса, что позволяет корректно сравнивать спектры:

$$I_{\text{подгонка}} = a * \arctan\left(\frac{E-E_0}{w}\right) + \frac{A*\gamma^2}{(E-x_0)^2+\gamma^2} \quad (1)$$

где E_0 — положение края поглощения, w - ширина края, x_0 - энергия края, γ - половинная ширина, a и A — амплитуды.

Подгонка параметров осуществлялась методом наименьших квадратов при одинаковой модели и энергетическом диапазоне для всех спектров. Сравнение результатов проводилось на основе воспроизводимости параметров γ , w и A при измерениях на различных экспериментальных установках; критерием согласия являлось совпадение их значений в пределах экспериментальной неопределённости и сохранение относительных соотношений между параметрами для разных соединений.

Извлеченные параметры (табл. 1) показали, что для UO_2 и ThO_2 значения ширины и амплитуды белой линии практически совпадают с синхротронными ($\gamma \approx 4,2-4,7$ эВ, $A \approx 0,47$). Для растворов Np(V) и Pu(VI) наблюдается некоторое уширение края и снижение амплитуды, что

связано с толщиной образцов и повышенным фоном, однако общая форма спектров и энергетическое положение края поглощения сохраняются.

Табл. 1. Параметры подгонки для спектров $\text{UO}_2(\text{ТВ})$, $\text{ThO}_2(\text{ТВ})$, $\text{NpO}_2^+(\text{раствор})$, $\text{PuO}_2^{2+}(\text{раствор})$

Соединение	Источник	γ (ширина пика)	w (ширина края)	A (амплитуда)
UO_2	СТМ	4,2	2,0	0,47
	Спектрометр	4,7	2,6	0,47
ThO_2	СТМ	4,2	2,7	0,47
	Спектрометр	4,2	2,7	0,48
NpO_2^+	СТМ	7,0	1,6	0,50
	Спектрометр	7,8	2,8	0,50
PuO_2^{2+}	СТМ	8,0	1,6	0,38
	Спектрометр	8,0	3,0	0,37

Таким образом, созданный лабораторный XANES-спектрометр обеспечивает регистрацию спектров, корректно воспроизводящих форму спектра, энергетическое положение края поглощения и характерные посткраевые особенности по сравнению с синхротронными данными. Количественные расхождения отдельных параметров не оказывают принципиального влияния на интерпретацию XANES-спектров и не ограничивают возможность определения валентного состояния и анализа особенностей локальной и электронной структуры соединений актинидов.

Экспериментальное и теоретическое исследование XANES кислородосодержащих соединений U и Np на L_3 краю поглощения

В качестве модельных объектов была выбрана серия оксидов урана, охватывающая диапазон формальных степеней окисления от U(IV) до U(VI). Дополнительно в исследование были включены смешанновалентные соединения урана (U_4O_9 , U_3O_7 , U_3O_8). Сформированный набор соединений позволил создать «линейку стандартов», используемую для надёжной идентификации степеней окисления урана в природных и техногенных образцах.

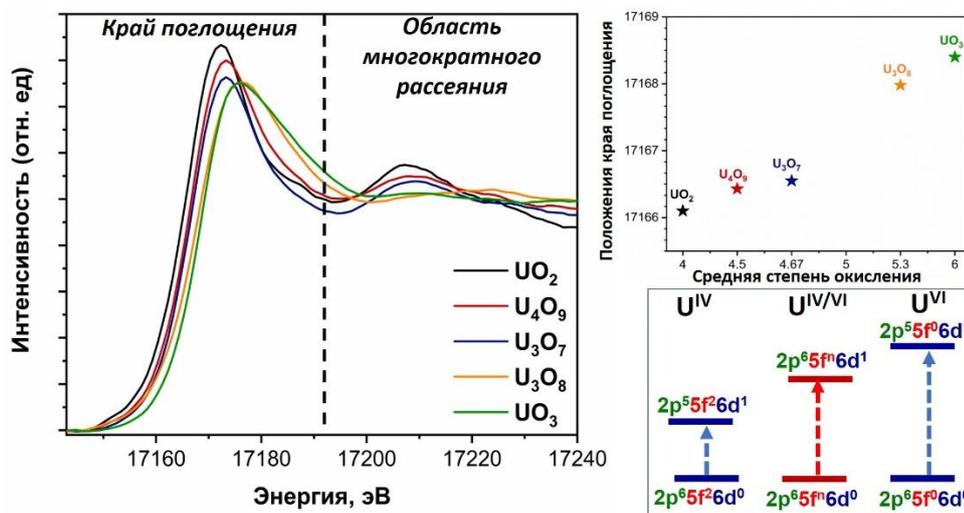


Рисунок 3 – Экспериментальные данные оксидов урана на L_3 крае поглощения

Исследование проводили на L_3 края поглощения, соответствующих электронному переходу $2p_{3/2} \rightarrow 6d$ (рис.3). Спектры XANES на L_3 -крае позволяют получить двойную информацию: с одной стороны, они чувствительны к средней формальной степени окисления, а с другой — к локальной структуре соединения. Несмотря на то, что данный электронный переход напрямую не зондирует f -оболочку, сдвиги края поглощения позволяют косвенно судить об изменении числа f -электронов. Это обусловлено экранирующим влиянием f -электронов на $6d$ -состояния: изменение их числа приводит к смещению энергии электронного перехода.

Следует отметить, что в случае L -краёв поглощения регистрируемый спектр отражает усреднённый эффект, особенно в смешанновалентных системах. Даже при одновременном присутствии нескольких степеней окисления спектр может демонстрировать один эффективный край поглощения. В то же время $6d$ -состояния несут информацию о формировании химической связи в актинидах, поэтому изменения формы спектра в области XANES отражают особенности локального атомного окружения.

Для интерпретации экспериментальных XANES-данных и извлечения информации о локальной структуре исследуемых соединений были выполнены теоретические расчёты в рамках теории многократного рассеяния [2]. В качестве структурных моделей использовали кристаллографические данные из открытых баз данных COD и ICSD. Для описания смешанновалентных соединений спектры рассчитывали отдельно для каждого типа атомов урана, соответствующих различным локальным координационным полиэдрам, после чего суммировались с учётом их стехиометрической кратности. В рамках моделирования ключевую роль играют геометрические параметры локального окружения атома. Такой подход позволил корректно воспроизвести особенности экспериментальных спектров. Сравнение экспериментальных и теоретических кривых (рис. 4) показало хорошее согласие как по форме, так и по положению основных спектральных особенностей, отмеченных буквами А и Б.

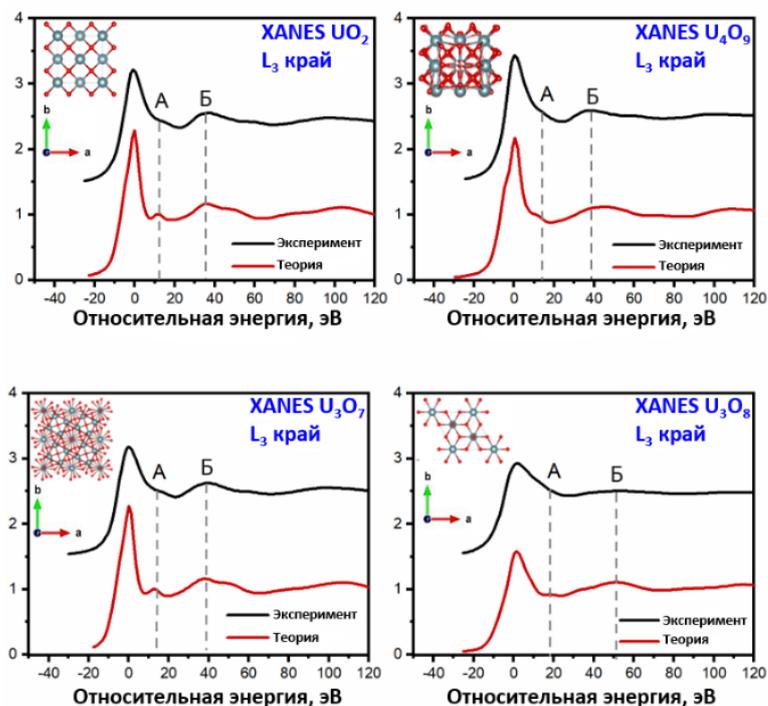


Рисунок 4 – Экспериментальные и теоретические спектры соединений урана

Кроме того, спектры XANES содержат информацию о распределении электронных состояний в исследуемых соединениях. Хотя плотность электронных состояний не может быть непосредственно получена из экспериментальных данных, она может быть извлечена с использованием теоретического моделирования. Анализ парциальной плотности состояний позволяет разделить вклады различных атомных орбиталей и проследить их изменение в зависимости от локальной структуры и химического окружения атома.

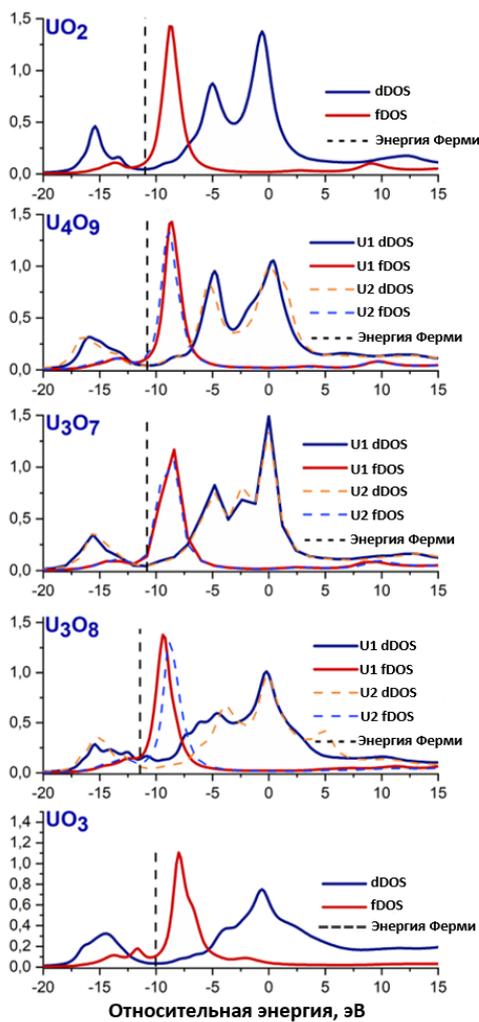


Рисунок 5 – Плотности электронных состояний d- и f-орбиталей урана

Анализ DOS на рис. 5, показывает, что локализованные f-состояния вблизи уровня Ферми экранируют незанятые 6d-состояния, определяя положение края поглощения при изменении степени окисления урана. 6d-состояния участвуют в химической связи за счёт смешивания с O 2p-орбиталями, а их энергетическая структура формируется кристаллическим полем. В UO_2 кубическая структура приводит к выраженному расщеплению 6d-состояний на e_g и t_{2g} подуровни, тогда как в более сложных оксидах (U_4O_9 , U_3O_7 , U_3O_8) понижение симметрии и сокращение расстояний U–O вызывают сближение подуровней, перераспределение интенсивностей и изменение формы края XANES. В UO_3 сильное U 6d–O 2p смешивание при коротких связях приводит к уширению зон и исчезновению различного расщепления 6d-состояний вследствие чего d-состояния больше не проявляются как отдельные пики.

На следующем этапе данный подход был расширен на более сложные системы нептуния. В отличие от урана, нептуний имеет больший диапазон степеней окисления (от +3 до +7), что существенно влияет на его электронную структуру и, как следствие, спектральные особенности. В рамках данной работы были исследованы соединения нептуния различного состава — NpO_2 , Np_2O_5 , $NpO_3 \cdot H_2O$ и $CsNpO_4$. Аналогично исследованиям урансодержащих соединений, для нептуния были проведены измерения XANES спектров L_3 края (рис. 6).

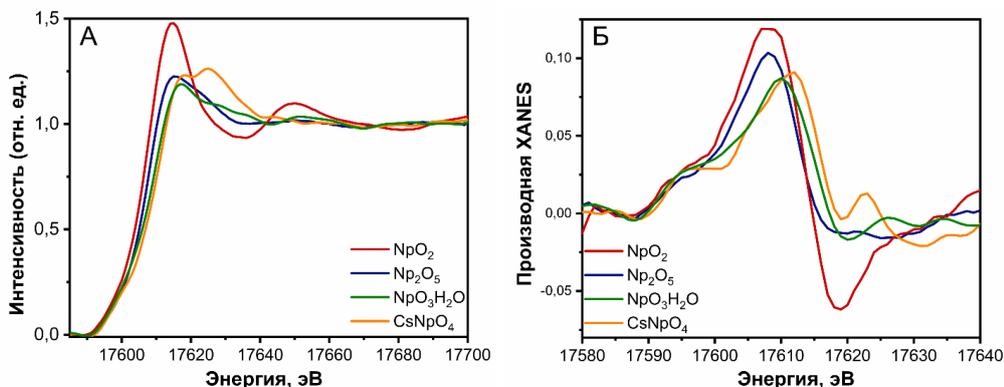


Рисунок 6 – Нормализованные экспериментальные спектры поглощения нептуния на L_3 крае и их первые производные

В работе представлены XANES-спектры соединений нептуния. Анализ полученных данных показал, что с увеличением формальной степени окисления нептуния край поглощения систематически смещается в область более высоких энергий, что отражает рост эффективного заряда на поглощающем атоме. Для соединений нептуния в диапазоне степеней окисления от Np(IV) до Np(VII) суммарная величина энергетического сдвига составляет около 4 эВ. Следует отметить, что для нептуния характерна увеличенная ширина L₃ края поглощения, связанная с большим временем жизни дырки на 2p-уровне (~8,3 эВ), что затрудняет точное определение положения максимума поглощения. В связи с этим для надёжной оценки положения края использовали анализ первой производной XANES-спектров.

Особый интерес представляет спектр соединений Np(VII), в котором в области края поглощения наблюдается выраженное расщепление спектральных особенностей. Для понимания природы наблюдаемых спектральных особенностей было привлечено теоретическое моделирование [3], позволяющее установить, связано ли расщепление края поглощения с кристаллическим расщеплением 6d-состояний либо определяется особенностями локальной структуры семивалентного нептуния.

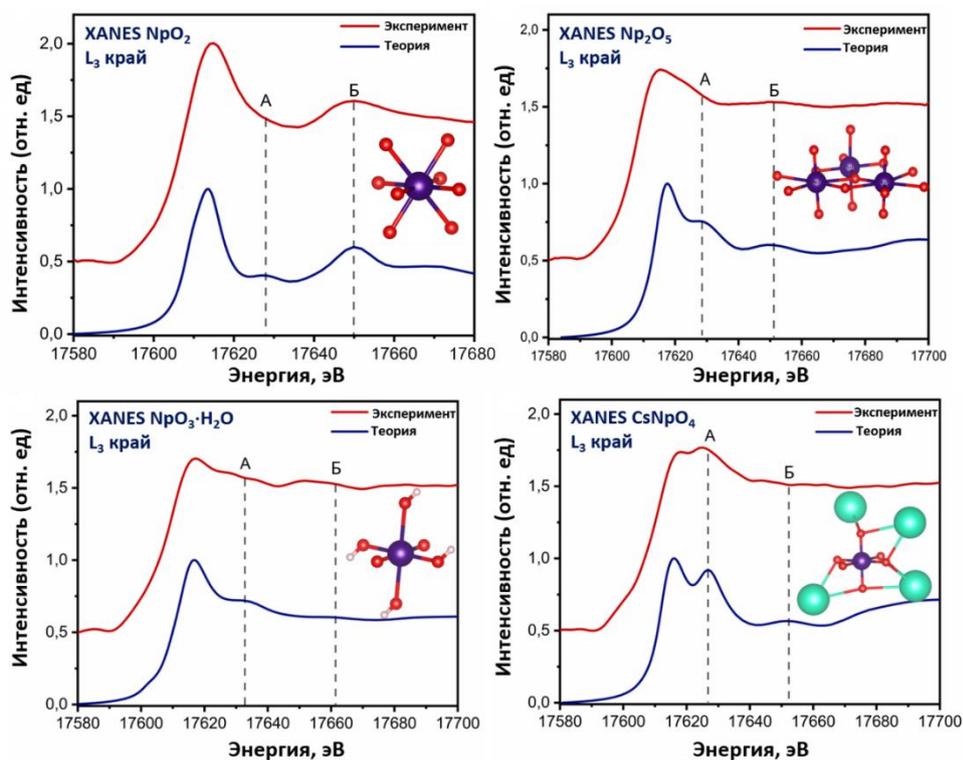


Рисунок 7 – Экспериментальные и теоретические спектры соединений нептуния

Вариации интенсивности посткраевых особенностей в XANES-спектрах обусловлены процессами многократного рассеяния фотоэлектронов на атомах первой координационной сферы. В спектрах нептуния выделяются две характерные посткраевые особенности (отмеченные буквами А и Б на рис. 7), связанные с различными длинами связей Np–O и отражающие локальное координационное окружение атома.

Показано, что в соединениях нептуния в степени окисления +7 наблюдается выраженное расщепление основных спектральных особенностей, которое воспроизводится в теоретических расчетах. Для понимания происхождения наблюдаемых спектральных особенностей был выполнен анализ парциальной плотности электронных состояний с разложением вкладов по орбиталям представленный на рис. 8, при этом основное внимание уделялось $6d$ -состояниям, формирующим край поглощения.

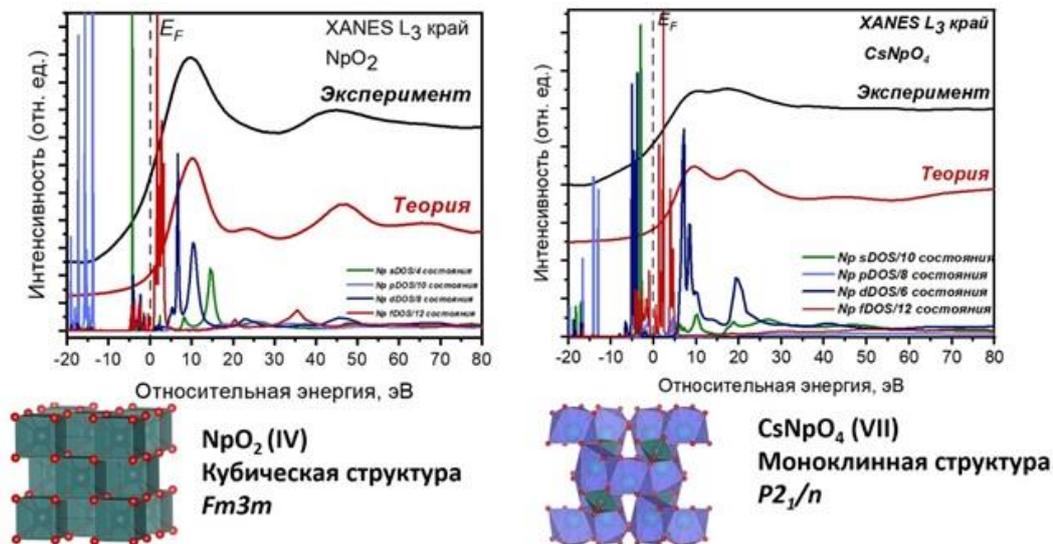


Рисунок 8 – Экспериментальные и теоретические спектры соединений нептуния, а также распределения плотностей электронных состояний

Анализ плотности электронных состояний нептуния показывает, что $5f$ -состояния сохраняют свой локализованный характер вблизи уровня Ферми. Основной вклад в формирование XANES-спектров вносят $7s$, $5f$ и $6d$, тогда как вклад p -орбиталей находится глубоко в валентной зоне [4]. Сравнение соединений нептуния в степенях окисления $Np(IV)$ и $Np(VII)$ показывает, что для NpO_2 характерно кристаллическое расщепление $6d$ -состояний. В соединении $CsNpO_4$, аналогично случаю NpO_2 , основной край поглощения формируется дипольными переходами $2p \rightarrow 6d$. При этом появление дополнительной интенсивности в посткраевой области, смещённой приблизительно на 10 эВ, связано не с прямыми электронными переходами, а с процессами многократного рассеяния фотоэлектрона на ближайшем координационном окружении, обусловленными укорочением связей $Np-O$ до $\sim 1,87 \text{ \AA}$.

Особенности расщепления $6d$ уровней в соединениях AnO_2

При интерпретации XANES-спектров анализ плотностей электронных состояний широко применяется, однако его количественная верификация затруднена. В работе оценен параметр кристаллического поля, обеспечивающий прямое сопоставление данных XANES с результатами других спектроскопических методов. В качестве объектов были выбраны изоструктурные диоксиды актинидов с кубической структурой AnO_2 ($An = Th, U, Np, Pu, Am$). Для определения параметра кристаллического поля использовали идеализированную кубическую симметрию, что

позволило однозначно выделить подуровни t_{2g} и e_g 6d-орбиталей и определить величину их энергетического расщепления.

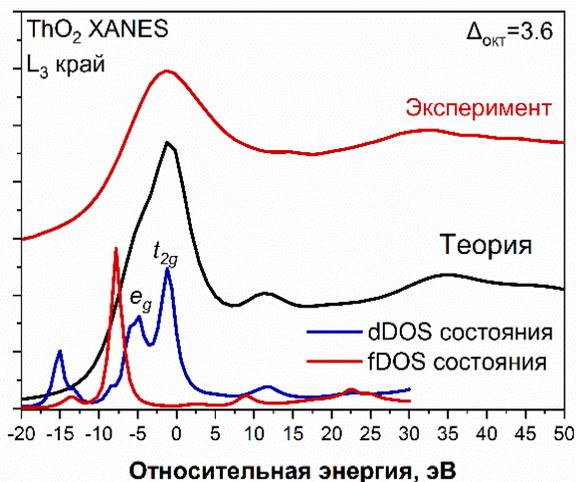


Рисунок 9 – Сопоставление экспериментального и теоретического L_3 -XANES спектра ThO_2 с расчётными плотностями электронных состояний (dDOS, fDOS)

Были проведены эксперименты по рентгеновскому поглощению, а также выполнено теоретическое моделирование с извлечением незанятых 6d-состояний (рис.9). Полученные d-состояния демонстрируют характерную двухпиковую структуру, соответствующую подуровням t_{2g} и e_g . Энергетическую разность между этими пиками использовали для определения теоретического значения параметра кристаллического поля. Полученные значения составили: ThO_2 — 3,6 эВ, UO_2 — 4,4 эВ, NpO_2 — 3,9 эВ, PuO_2 — 3,8 эВ, AmO_2 — 3,8 эВ, которые согласуются с

литературными данными [5],[6].

Анализ изменения параметра кристаллического поля на рис. 10, показывает, что для тория, не содержащего 5f-электронов, характерны наибольшие расстояния металл–лиганд, что соответствует минимальному значению параметра кристаллического расщепления. При переходе к урану расстояния An–O сокращаются, что приводит к увеличению перекрытия орбиталей и усилению смешивания p- и d-состояний; в этом случае вклад в расщепление 6d-уровней в основном определяется подуровнем t_{2g} .

При переходе от Np к Am расстояния металл–лиганд изменяются незначительно, и определяющую роль начинает играть e_g уровень, чувствительный к гибридизации локализованных 5f- и 6d-состояний. Усиление d–f-смешивания приводит к росту эффективного перекрытия, смещению e_g уровня по энергии и, как следствие, к изменению величины энергетического расщепления.

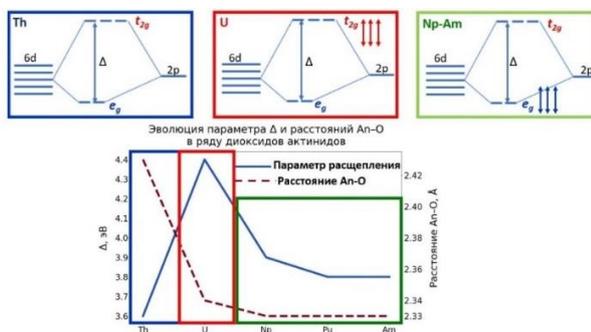


Рисунок 10 – Изменение параметра кристаллического и расстояний An–O в ряду изоструктурных диоксидов актинидов

В ряду диоксидов актинидов параметр кристаллического поля, действующего на 6d-орбитали, определяется преимущественно геометрией локального координационного окружения и расстояниями An–O, а не формальным увеличением заряда. Полученные результаты указывают на необходимость перехода от описания в рамках теории кристаллического поля к теории поля лигандов, учитывающим вклад 5f-электронов и характер металл–лигандного взаимодействия.

Применение XANES-моделирования к сложным системам нептуния и его координационных соединений

Далее методика была применена к исследованию реальных систем, а именно к процессам жидкостной экстракции. На предыдущих этапах все измерения проводили для твёрдых соединений с известной формальной степенью окисления и хорошо определённой кристаллической структурой. В отличие от этого, исследование жидких образцов представляет существенно более сложную задачу, поскольку в растворе одновременно могут реализовываться несколько координационных форм, а информация о локальном окружении поглощающего атома априори отсутствует.

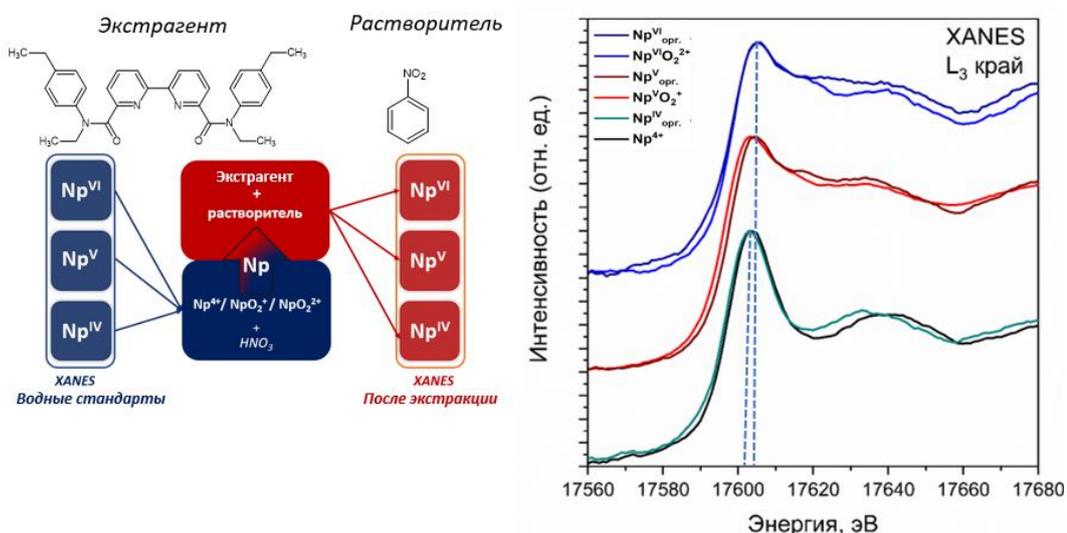


Рисунок 11 – Сравнение XANES-спектров поглощения нептуния в водной и органической фазах для различных степеней окисления: Np(IV), Np(V) и Np(VI)

Как показано на рис. 11, XANES-спектры L_3 края поглощения для исходного водного раствора Np(IV) демонстрируют характерное положение края без признаков присутствия Np(V) или Np(VI). После экстракции в органическую фазу, содержащую N,O-донорный экстрагент, нептуний полностью сохраняет степень окисления +4. При этом наблюдается отчётливое смещение посткраевого плеча в область более низких энергий, обусловленное изменением длин связей в первой координационной сфере, которые напрямую влияют на фазу и амплитуду рассеяния фотоэлектрона. Для Np(VI) положение края поглощения и форма XANES-спектров после экстракции полностью соответствуют спектру аква-иона NpO_2^{2+} , что подтверждает сохранение степени окисления +6.

В случае пятивалентного непутия в водной фазе он стабилен в виде актинильного иона NpO_2^+ . Однако при экстракции в органическую фазу под действием нитрат-ионов и координационной стабилизации со стороны экстрагента происходит окисление до Np(VI) . Включение экстрагента в первую координационную сферу приводит к снижению редокс-потенциала пары Np(VI)/Np(V) , вследствие чего шестивалентное состояние становится термодинамически предпочтительным в органической фазе. В результате в органической фазе наблюдается исключительно форма Np(VI) , тогда как спектральные признаки Np(V) отсутствуют или находятся ниже предела обнаружения. Сравнение XANES-спектров Np(V) с эталонными соединениями представлено на рис. 12.

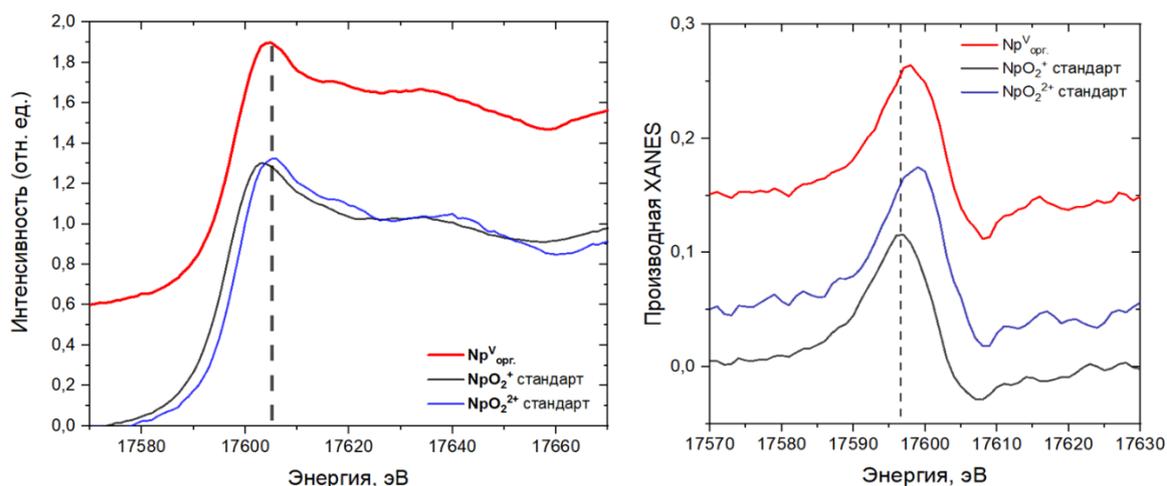


Рисунок 12 – Сравнение L_3 -XANES спектров экстрагированного Np с эталонами Np(V) и Np(VI)

Для Np(V) при экстракции возможны два механизма изменения степени окисления: диспропорционирование с образованием Np(IV)/Np(VI) [7] и окисление нитрат-ионами. Однако в органической фазе экспериментально наблюдается исключительно Np(VI) без признаков смешанновалентных состояний, что исключает диспропорционирование. Это указывает на окисление Np(V) с последующей координационной стабилизацией шестивалентного состояния в органической фазе [8].

С целью извлечения информации о локальной геометрии, было выполнено теоретическое моделирование, начатое с модельной системы Np(IV) . Полученные параметры моделирования были затем перенесены и использованы при анализе последующих соединений, что позволило обеспечить согласованность и сопоставимость результатов.

Выполнено моделирование XANES-спектров Np(VI) для различных модельных структур, расстояниями Np-O , включая аква- и нитратные комплексы. Сопоставление экспериментальных и расчётных спектров проводилось по форме и относительной интенсивности посткраевых особенностей (А и Б) представленных на рис. 13.

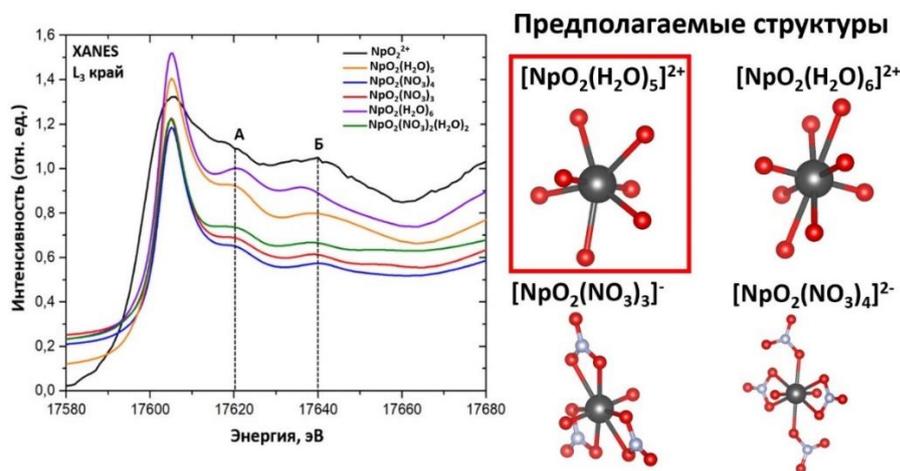


Рисунок 13 – Сравнение экспериментального XANES-спектра водного раствора Np(VI) (черная линия) с серией расчетных спектров для различных модельных комплексов.

Показано, что наилучшее согласие по энергетическому положению и соотношению интенсивностей посткраевых особенностей достигается для пятикоординированного аква-комплекса $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Остальные модельные структуры демонстрируют заметные отклонения в интенсивности и форме посткраевых осцилляций, что указывает на различие локального координационного окружения. На последующем этапе работы было расширено, переходя от аква-комплексов нептуния к более сложным органическим системам. Поскольку нептуний в растворе всегда находится в координации с лигандами, ключевым вопросом является возможность по форме XANES-спектра достоверно определить природу локального координационного окружения, а именно — установить, через какие атомы или функциональные группы лиганда осуществляется координация.

В качестве модельного механизма комплексообразования при экстракции Np(VI) в присутствии нитрат-ионов рассматривалось следующий механизм.



Который, отражал возможность образования в органической фазе как катионных комплексов с органическим экстрагентом, так и анионных нитратных комплексов. Задача заключалась в определении того, какая из этих форм реализуется в экспериментальных условиях, и возможно ли их различие на основе XANES-спектроскопии в сочетании с теоретическим моделированием. Для этого были рассмотрены три модельные структуры комплексов: нитратные комплексы $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ и $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$, а также органический комплекс $[\text{LNpO}_2(\text{NO}_3)]^+$. На основе расчётов установить, какая из моделей наиболее корректно воспроизводит экспериментальный XANES-спектр и, следовательно, соответствует реализуемой в системе форме комплекса

Результаты моделирования показывают, что посткраевая спектральная особенность Б, проявляющаяся в виде второго максимума интенсивности в XANES-спектре за основным краем поглощения, чувствительна к типу лигандного окружения нептуния и отражает характер его

координации. Наибольшая выраженность особенности Б наблюдается для анионных нитратных комплексов NpO_2^{2+} . Это указывает на то, что при изменении системы и концентрации нептуния в растворе происходит перераспределение типов комплексов в сторону форм с меньшим числом нитратных экстрагентов в координационной сфере. В частности, для органического комплекса Np(VI) *лиг* часть координационных позиций нептуния занята органическим лигандом, а доля нитратных групп снижается. Дополнительным индикатором формирования анионных нитратных комплексов служит уменьшение интенсивности первой посткраевой особенности Б, что согласно расчётам связано со снижением вклада комплекса типа Np(VI) *лиг* в растворе.

Заключение

Таким образом, **поставленная цель работы достигнута**. Получены следующие основные результаты. В работе показано, что созданный лабораторный XANES-спектрометр позволяет проводить исследования актинидов непосредственно в условиях радиохимической лаборатории и получать спектры, сопоставимые по качеству с синхротронными данными. Это обеспечивает надёжное определение степеней окисления соединений актинидов, включая смешанновалентные состояния, в том числе в многокомпонентных системах.

Комплексное использование спектроскопии и теоретического моделирования позволяет интерпретировать форму L_3 -края поглощения с учётом электронной структуры и извлекать информацию о локальной геометрии координационной сферы. Показана высокая чувствительность XANES к изменениям валентного состояния, координационного числа и симметрии ближайшего окружения, а также установлена связь спектральных особенностей с распределением $5f$ - и $6d$ -состояний. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых типов ядерного топлива, совершенствовании технологий переработки отработавшего ядерного топлива, а также при оценке физико-химических свойств и форм существования актинидов в объектах окружающей среды.

Выводы

1. Создан и протестирован лабораторный XANES спектрометр, позволяющий регистрировать L_3 -край рентгеновского поглощения соединений актинидов в диапазоне 14-20 кэВ. Показано, что основные параметры XANES спектров (ширина линий, разрешение и интенсивность), получаемых на лабораторном спектрометре, полностью воспроизводят соответствующие данные синхротронных измерений.

2. Выявлено систематическое смещение в область больших энергий L_3 -края XANES спектров при увеличении средней формальной степени окисления урана в ряду оксидов $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_3$, что позволяет использовать положение L_3 -края для анализа редокс-процессов в смешанновалентных фазах актинидов.

3. Предложен алгоритм моделирования пост-краевой структуры L_3 -края спектров XANES, основанный на построении плотности состояний (DOS) исследуемых фаз с использованием априорной информации об их структурных параметрах.

4. Анализ парциальных вкладов в DOS валентных $6d(An)$, $5f(An)$ и $2p(O)$ орбиталей для серии изоструктурных систем AnO_2 ($An = Th, U, Np, Pu, Am$) выявил частично ковалентный характер связей $An-O$ с участием $6d(An)$ -орбиталей и относительно локализованный характер $5f(An)$ -орбиталей. Установлено косвенное влияние степени заполнения $5f$ -состояний на энергию расщепления КП e_g/t_{2g} -орбиталей катионов An^{4+} в исследуемых оксидах.

5. Установлено, что в процессе экстракции из водной в органическую фазу катионные формы $Np(IV)$ и $Np(V)$ устойчивы к окислительно-восстановительным процессам. Напротив, нептунил-катионы NpO_2^+ , при переходе в органическую фазу, претерпевают окисление $Np(V) \rightarrow Np(VI)$. Отсутствие в продуктах окисления низковалентных форм нептуния позволяет исключить диспропорционирование $2Np(V) \rightarrow Np(VI) + Np(IV)$, как возможную причину наблюдаемых при экстракции редокс-процессов.

6. Проведенное моделирование L_3 -краевой структуры спектров XANES нитратных и органических комплексов $Np(VI)$ позволило предложить наиболее устойчивые конфигурации комплексов в жидкой органической фазе. Установлена корреляция между парциальными вкладами $6d(Np)/7s(Np)$ -состояний в DOS и интенсивностью L_3 -пост-краевых особенностей экспериментальных XANES спектров.

Публикации автора с соавторами по теме диссертации:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности и отрасли наук:

1. **Novichkov D.**, Laboratory-based X-ray spectrometer for actinide science / Novichkov D., Trigub A., Gerber E., Nevolin I., Romanchuk A., Matveev P., Kalmykov S. // Journal of Synchrotron Radiation. - 2023. - V. 30 - № 6. - pp. 1114–1126. EDN: FAHJVJ (Импакт-фактор 2,4 (JIF), **Q2**, 0,75 п.л./ 70%)
2. **Novichkov D.**, Experimental and Theoretical X-ray Absorption Near Edge Structure Study of UO_x Systems at the U L_3 Edge / Novichkov D., Poliakova T., Nevolin I., Averin A., Smirnova A., Matveev P., Kalmykov S. // The Journal of Physical Chemistry A. - 2024. - V. 128 - № 50. - pp. 10808–10817. EDN: YOEAEU (Импакт-фактор 2,6 (JIF), **Q2**, 0,62 п.л/ 65%)
3. Krot A., Redox transformations and cation-cation interactions of neptunium in organic solutions / Krot A., Borisova N., **Novichkov D.**, Trigub A., Fedoseev A., Sivolap A., Grigoriev M., Kalle P., Petrov V., Kalmykov S., Matveev P. // Inorganic chemistry frontiers. - 2025. - V. 12 - № 7. - pp. 2759–2771. EDN: DYEAIIF (Импакт-фактор 6,4 (JIF), **Q1**, 0,81 п.л. 30%)
4. **Novichkov D.**, The role of neptunium oxidation states and coordination in shaping XANES spectra at the Np L_3 absorption edge / Novichkov D., Poliakova T., Fedoseev A., Averin A.,

Matveev P., Mitrofanov A., Kalmykov S. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2026. - V 28. - № 3. - pp. 2711–2724. DOI: 10.1039/D5CP02139A (Импакт-фактор 2,9 (JIF), Q2, 0,87 п.л. 70%)

Список цитируемой в автореферате литературы

1. Johann H. H. Die Erzeugung lichtstarker Röntgenspektren mit Hilfe von Konkavkristallen // *Zeitschrift für Physik*. 1931. Т. 69, № 3–4. С. 185–206.
2. Kas J. J. и др. Advanced calculations of x-ray spectroscopies with FEFF10 and Corvus. 2021.
3. Johansson B. Nature of the 5f electrons in the actinide series // *Phys. Rev. B*. 1975. Т. 11, № 8. С. 2740–2743.
4. Bao H. и др. Uranium-Induced Changes in Crystal-Field and Covalency Effects of Th⁴⁺ in Th_{1-x}U_xO₂ Mixed Oxides Probed by High-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy // *Inorg. Chem*. 2018. Т. 57, № 18. С. 11404–11413.
5. Kvashnina K. O. и др. Sensitivity to Actinide Doping of Uranium Compounds by Resonant Inelastic X-ray Scattering at Uranium L3 Edge // *Anal. Chem*. 2015. Т. 87, № 17. С. 8772–8780.
6. Sarsfield M. J., Taylor R. J., Maher C. J. Neptunium(V) disproportionation and cation–cation interactions in TBP/kerosene solvent // *Radiochim. Acta*. 2007. Т. 95, № 12. С. 677–682.
7. Krot A. D. и др. Redox transformations and cation–cation interactions of neptunium in organic solutions // *Inorg. Chem. Front*. 2025. Т. 12, № 7. С. 2759–2771.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность научным руководителям — Степану Николаевичу Калмыкову и Кристине Олеговне Квашниной — за постоянное внимание к работе, профессиональное наставничество, ценные знания и формирование научного подхода. Особая благодарность Петру Игоревичу Матвееву за поддержку, опыт и значимый вклад в становление автора как исследователя.

За высокую вовлечённость, интеллектуальную поддержку и содержательные научные дискуссии автор искренне благодарит Игоря Александровича Преснякова.

Автор благодарит М.Г. Чернышеву и И.Э. Власову за внимательное рецензирование работы и ценные замечания, способствовавшие её улучшению.

За неоценимую помощь в проведении экспериментальных исследований и обработке полученных результатов автор выражает благодарность Александру Леонидовичу Тригубу, Александру Михайловичу Федосееву, Алексею Александровичу Аверину, Юрию Михайловичу Неволину, Анне Дмитриевне Крот и Татьяне Романовне Поляковой.

Автор признателен коллективу кафедры радиохимии МГУ за профессиональную и дружескую атмосферу. Особую благодарность выражает Е.А. Герберу, Т.В. Плаховой, А.С. Кузенковой, Е.А. Конопкиной, А.А. Митрофанову, А.А. Смирновой, К.С. Домникову, О.В. Дубовой, А.С. Семенковой и разумеется, А.Ю. Романчук и В.Г. Петрову за поддержку и готовность прийти на помощь.

Отдельная и самая тёплая благодарность — семье за неизменную веру, терпение и поддержку на всех этапах выполнения работы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (гранты № 075-15-2019-1891 и № 075-15-2022-1107).