

74МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
Химический факультет

На правах рукописи

Новичков Даниил Андреевич

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

1.4.13 Радиохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент, академик РАН
Калмыков Степан Николаевич

Москва – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Обзор литературы.....	10
1.1 Особенности химии актинидов.....	10
1.2. Методы структурных и электронных исследований актинидов.....	12
1.3. Теория спектроскопии рентгеновского поглощения XAS.....	19
1.4 Рентгеновская спектроскопия XANES.....	23
1.5 Теоретическое моделирование спектров области XANES.....	26
1.5.2 Программное обеспечение FDMNES код.....	37
1.5.3 Плотности электронных состояний в спектроскопии рентгеновского поглощения ...	40
1.6 Применение моделирования спектров рентгеновского поглощения к изучению актинидных соединений.....	43
1.7. Лабораторные спектрометры для измерения спектроскопии рентгеновского поглощения, особенности измерения актинидов.....	49
1.8 Выводы из литературного обзора.....	53
2. Экспериментальная часть.....	55
2.1 Конструкция и устройство лабораторного рентгеновского спектрометра.....	55
2.2 Синтез соединений для исследования XANES спектроскопией.....	62
2.2.1 Синтез оксидов урана.....	62
2.2.2 Синтез оксидов нептуния.....	63
2.2.3 Получение соединений актинидов, применяемых в тестовых экспериментах.....	64
2.2.4 Получение образцов нептуния в органической фазе и водной фазе с использованием жидкостной экстракции.....	64
2.3 Подготовка образцов для измерения XANES.....	64
Глава 3. Результаты и их обсуждение.....	68
3.1 Сравнение данных лабораторных и синхротронных измерений.....	68
3.2 Экспериментальное и теоретическое исследование XANES систем UO_x на L_3 крае поглощения урана.....	77
3.2.2 Анализ плотностей электронных состояний для смешанных оксидов урана.....	83
3.3. Экспериментальное и теоретическое исследование XANES-спектров оксидов нептуния на L_3 крае поглощения.....	89
3.3.1 Анализ локального окружения нептуния по данным XANES-спектроскопии.....	91
3.3.2 Анализ плотностей электронных состояний для оксидов нептуния.....	94
3.4 Особенности расщепления $6d$ уровней в соединениях AnO_2	103

3.5 Применение XANES-моделирования к сложным системам нептуния и его координационных соединений.....	106
3.5.1 Анализ различий XANES-спектров нептуния в твердой и водной фазах	107
3.5.3 XANES-спектры Np^{IV} как стандартная модель для интерпретации экспериментальных данных	112
3.5.4 Анализ влияния расстояния $Np=O$ на XANES-спектры Np^V	114
3.5.5 Изучение влияния координационного числа на форму XANES-спектров Np^V	116
3.5.6 Влияние структуры координационного окружения на XANES-спектры Np^{VI}	118
3.5.7 Влияние комплексообразования с полидентатными лигандами на особенности XANES-спектров Np^{VI}	119
Заключение.....	123
Выводы	124
Список литературы.....	125
Приложение 1.....	135
Приложение 2.....	136
Приложение 3.....	137

Список сокращений и условных обозначений

- XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) РФЭС – Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) – Рентгеновская спектроскопия поглощения
- XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) – Ближнекраевая структура края рентгеновского поглощения
- EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) – Спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения
- HERFD-XANES (High-Energy Resolution Fluorescence-Detected) – Флуоресцентная спектроскопия рентгеновского поглощения с высокой разрешающей способностью
- RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering) – Резонансное неупругое рассеяние рентгеновских лучей
- EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) – Спектроскопия потерь энергии электронов
- EDX / EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) – Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- SEM (Scanning Electron Microscopy) СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия
- TEM (Transmission Electron Microscopy) ПЭМ – Просвечивающая электронная микроскопия
- STM (Scanning Tunneling Microscopy) СТМ – Сканирующая туннельная микроскопия
- AFM (Atomic Force Microscopy) АСМ – Атомно-силовая микроскопия
- Raman (Raman Spectroscopy) КР – Спектроскопия комбинационного рассеяния
- IR (Infrared / Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) ИК – Инфракрасная спектроскопия
- SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) МУРР – Малоугловое рентгеновское рассеяние
- XRD (X-ray Diffraction) РФА – Рентгенофазовый анализ
- ED (Electron Diffraction) ЭД – Электронная дифракция
- CN (Coordination Number) КЧ – Координационное число
- DOS (Density of States) – Плотность электронных состояний
- ITFA (Iterative Target Factor Analysis) – Итерационный факторный анализ с заданными компонентами
- SNF (Spent Nuclear Fuel) ОЯТ – Отработавшее ядерное топливо
- MOX (Mixed Oxide Fuel) МОКС – Смешанное оксидное ядерное топливо
- CAD (Computer-Aided Design) САПР – Система автоматизированного проектирования

Введение

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.

Целью данной 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**:

1. Создать лабораторный спектрометр и провести его тестирование для измерения спектров соединения актинидов, сравнить характеристики получаемых спектров с соответствующими данными синхротронных измерений.
2. На основании данных о кристаллической и электронной структуре провести теоретический расчет суммарной плотности электронных состояний (теоретический спектр).
3. На основании модельных расчетов провести обработку и анализ L_3 краевой структуры спектров рентгеновского поглощения, выявить общие закономерности изменения электронного состояния в рассматриваемых фазах.
4. Разработать и апробировать алгоритм определения параметра кристаллического поля для изоструктурных соединений актинидов на основе анализа экспериментальных и расчётных спектров рентгеновского L_3 -края поглощения.
5. 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 работы

- 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 определен 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.

Объектами исследования в данной работе являются смешанновалентные оксидные соединения урана, а также оксиды и координационные соединения нептуния в различных степенях окисления.

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 x 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.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Особенности химии актинидов

Актиниды характеризуются уникальными физико-химическими свойствами, обусловленными спецификой их электронной структуры [1]. В химическом строении этих элементов принимают участие 5f-орбитали, что придает актинидам свойства, сочетающие черты как переходных металлов, так и лантаноидов. Однако в отличие от 4f-орбиталей лантаноидов, 5f-орбитали сильнее перекрываются с орбиталями соседних атомов, что усиливает их вклад в химическую связь и делает электронную структуру более чувствительной к окружению.

Электронная структура актинидов остается предметом интенсивных исследований, что обусловлено сложным взаимодействием ряда взаимосвязанных факторов: сильной электронной корреляцией 5f-состояний, особенностями их радиального распределения, степенью гибридизации с орбиталями окружающих лигандов (L), а также параметром ковалентной связи $An-L$. При этом 5f- и 6d-электроны в соединениях актинидов проявляют как локализованный, так и делокализованный характер, что существенно влияет на их химические свойства [2].

По мере продвижения вдоль ряда актинидов характер поведения 5f-электронов существенно изменяется. Это обусловлено увеличением эффективного заряда ядра, действующего на валентные электроны, что приводит к постепенному изменению степени локализации 5f-состояний и их участия в химической связи. У представителей начала ряда, таких как уран и нептуний, 5f-электроны остаются относительно делокализованными и активно участвуют в химическом связывании. Однако, начиная с америция и далее по ряду, происходит резкое увеличение степени локализации 5f-орбиталей, их пространственное «сжатие» и сближение по своим свойствам с внутренними 4f-орбиталями лантаноидов. Это приводит к значительному снижению участия 5f-электронов в образовании химических связей, а электронные свойства тяжелых актинидов начинают во многом напоминать свойства лантаноидов. Актинидное сжатие проявляется в уменьшении межатомных расстояний в их соединениях. На ранних этапах ряда делокализованные 5f-электроны усиливают межатомные связи, тогда как их локализация у тяжелых элементов ослабляет эти взаимодействия. В водных растворах и координационных соединениях эта тенденция выражается в сокращении длин связей $An-O$ и снижении координационных чисел по мере роста порядкового номера элемента.

Разный характер радиальной протяженности 5f-орбиталей заметно изменяется вдоль ряда актинидов, что напрямую влияет на степень их участия в химической связи и, как следствие, определяет широким диапазоном степеней окисления - от +2 до +7, среди

которых наиболее характерны +3, +4, +5 и +6. Уран стабильно образует соединения в степенях окисления +4 и +6, реже встречаются состояния +3 и +5. Нептуний демонстрирует наибольшее разнообразие степеней окисления (от +2 до +7), что делает его одним из химически наиболее активным элементом актиноидного ряда [3]. Плутоний стабильно проявляет степени окисления от +3 до +6, в редких условиях достигая +7. У более тяжёлых актиноидов (Am, Cm, Bk) наиболее устойчивы состояния +3 и +4, что, как уже было отмечено ранее, обусловлено усилением локализации 5f-электронов и снижением их вклада в химическое связывание. Несмотря на внешнее сходство, лантаноиды и актиноиды существенно различаются электронной структурой, что определяет их химическое поведение и доступность степеней окисления. У лантаноидов 4f-орбитали глубоко локализованы, экранированы внешними оболочками и практически не участвуют в химической связи. В результате для большинства соединений устойчивой является степень окисления +3, тогда как достижение более высоких степеней окисления энергетически затруднено из-за слабой вовлечённости 4f-электронов в химические взаимодействия [4].

Изменение формальной степени окисления актиноидов оказывает значительное влияние на их изначальную кристаллическую структуру. С ростом заряда катиона уменьшается его ионный радиус, то есть сокращаются длины связей металл–лиганд. В низших степенях окисления (например, +3) актиноиды способны координировать большее количество лигандов (до 10), что связано с их сравнительно крупными радиусами. В более высоких степенях окисления (до +6-7) координационные числа уменьшаются, а расстояния металл–лиганд сокращаются вследствие усиления электростатического взаимодействия, сокращение длины связи также способствует росту ковалентной составляющей в An–L взаимодействии. Эти закономерности находят подтверждение в структурных данных актиноидов.

Современные представления о химии актиноидов и их соединений требуют дальнейшего углублённого изучения их электронной структуры, особенностей поведения 5f-электронов, кристаллохимических характеристик и закономерностей изменения степеней окисления. Это напрямую определяют физические свойства актиноидов. Неотъемлемым свойством всех актиноидов является их радиоактивность — все изотопы этих элементов нестабильны и испытывают самопроизвольный ядерный распад, сопровождающийся ионизирующим излучением. Это свойство определяет как условия их обращения во время экспериментов, так и особенности их поведения в различных физических и химических процессах. С учетом сложности и многообразия поведения актиноидов особенно актуальным становится применение современных экспериментальных и теоретических методов. Комплексное изучение этих аспектов имеет ключевое значение

как для фундаментального понимания химии актинидов, так и для практических задач, связанных с ядерной энергетикой, радиохимией и разработкой новых функциональных материалов.

1.2. Методы структурных и электронных исследований актинидов

Методы, основанные на различных физических процессах взаимодействия излучения с веществом, предоставляют различную структурную информацию, степени окисления и их электронную структуру, что существенно зависит от выбранной методики. Применимость каждого метода определяется конкретной задачей, и часто различные методы эффективно дополняют друг друга.

Методы исследования актинидов, несмотря на их разнообразие, обладают как преимуществами, так и ограничениями, что делает выбор подходящей методики важным аспектом в исследовании этих элементов. Каждый метод предоставляет уникальную информацию, однако их эффективность и применимость зависят от конкретных задач и условий эксперимента (рис. 1).

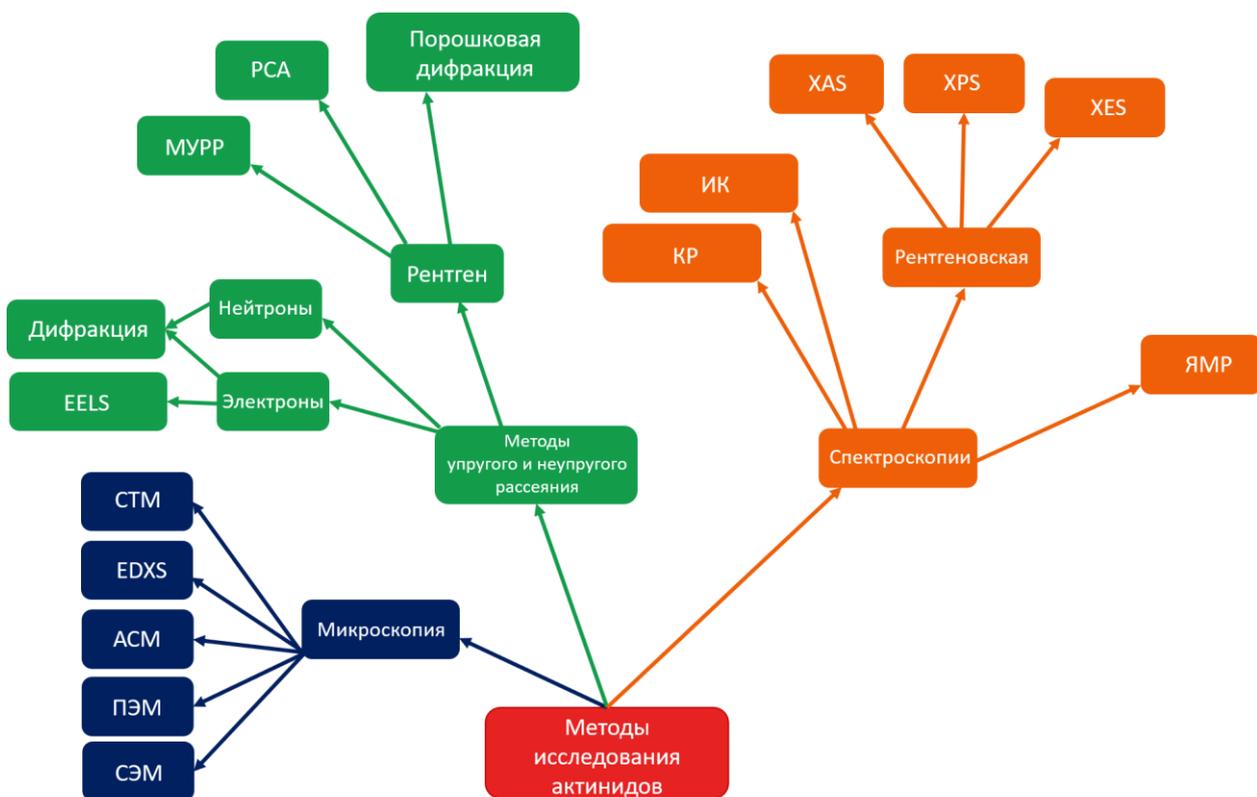


Рис. 1. Классификация основных методов исследования физико-химических свойств актинидов и их соединений, основанных на их взаимодействии излучения с веществом.

Основными методами для получения точных данных о кристаллической структуре соединений актинидов являются рентгеновская и нейтронная дифракция [5],[6]. Рентгеновская дифракция позволяет определить атомные координаты в кристаллических

решетках, но ее чувствительность к легким элементам, таким как водород, может быть ограничена. Нейтронная дифракция, напротив, обладает повышенной чувствительностью к лёгким атомам. Наличие у нейтрона магнитного момента приводит к тому, что он рассеивается как вследствие взаимодействия с атомными ядрами, так и с электронными оболочками, обладающими магнитными моментами. С помощью дифракции на нейтронах возможно одновременно исследовать атомную и магнитную структуру вещества, что делает данный метод особенно ценным для комплексного подхода к анализу сложных систем. Однако применение нейтронной дифракции связано с рядом технических и инструментальных ограничений: необходим мощный источник нейтронов для измерений образцов и достаточно большое количество вещества.

Важную роль играет малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР), которое предоставляет ценную информацию о наноструктурах, позволяя исследовать небольшие молекулы, геометрия которых определяется по данным РСА (рентгеноструктурный анализ), что эффективно для анализа сложных актинидных систем [7]. Однако чувствительность метода ограничена в случае крупных структур.

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (EELS) является эффективным методом получения информации о химических свойствах, степенях окисления и электронных состояниях актинидов. Особенно ценным является применение EELS на O- и Р-краях, которые соответствуют возбуждению электронов из внешних оболочек и позволяют детально исследовать локальную электронную структуру, тип химической связи и координационное окружение атомов. Эти данные могут напрямую сопоставляться с результатами рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS), обеспечивая взаимодополняющее понимание распределения электронной плотности в соединениях актинидов [8]. С другой стороны, этот метод требует сложной подготовки образцов и работы с тонкими пленками, что может ограничивать его применение для объемных материалов.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDXS) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) позволяют создавать химические карты образцов, но ограничены анализом только поверхностных слоев. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) в статическом и сканирующем режимах обеспечивает высокоразрешенные изображения атомных структур. Методы сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) дают возможность исследовать поверхность актинидных материалов на атомарном уровне, предоставляя данные о топографии и локальных электронных состояниях, но они также ограничены поверхностным анализом и требуют работы в условиях высокого вакуума.

Колебательная спектроскопия, включая инфракрасную (ИК) спектроскопию и спектроскопию КР (спектроскопия комбинационного рассеяния) предоставляют важную информацию о колебательных состояниях молекул и химических связях в актинидных соединениях. Эти методы эффективны для исследования геометрии и химической связи, выявления изменений в симметрии, а также не требуют сложной подготовки образцов. Однако они обладают рядом ограничений. Спектроскопия КР может быть сложной для интерпретации при наличии множества перекрывающихся пиков, особенно в сложных системах с металлическими компонентами, и, помимо этого, является поверхностным методом, что ограничивает её применимость при анализе объемных материалов. Это делает метод менее пригодным для исследования гетерогенных систем или материалов, где важна информация о структуре в глубине образца [9].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является мощным инструментом для анализа химического состояния поверхности актинидов и определения их степеней окисления, а также исследовать химические связи. Однако основное ограничение данного метода связано с невозможностью точного анализа атомов в объеме кристаллов исследуемых образцов, так как метод исследует только поверхность. Кроме того, точное определение валентного состояния актинидов, таких как U(V), может быть затруднено из-за небольших химических сдвигов между различными состояниями окисления, что увеличивает неопределенность анализа. Хотя такая проблема характерна не только для РФЭС, в целом для ряда аналитических методов определение валентного состояния. Наконец следует учитывать возможность химического взаимодействия поверхностных атомов с молекулами веществ находящиеся в газовой атмосфере. Для предотвращения подобного взаимодействия измерения проводятся в условиях вакуума, что не является естественной средой для актинидов [10].

Особое место среди методов занимает рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS), которая подразделяется на два взаимодополняющих режима: XANES — ближнекраевая структура поглощения и EXAFS — протяжённая тонкая структура поглощения. XAS является эффективным методом для изучения валентного состояния, характера химических связей и электронной структуры соединений. Одним из ключевых преимуществ этого метода является высокая элементная селективность: спектр формируется преимущественно за счёт электронных переходов на поглощающем атоме, поэтому измерение можно настроить на конкретный элемент даже в многокомпонентных или гетерогенных системах. Дополнительным преимуществом XAS является то, что метод не требует сложной подготовки образца и, в большинстве случаев, является неразрушающим. Однако при работе с чувствительными материалами необходимо

контролировать условия облучения, чтобы избежать изменений образца в результате длительного воздействия рентгеновского пучка.

Для наглядного сравнения возможностей различных экспериментальных подходов к исследованию актинидов в табл. 1 приведены основные физические принципы, исследуемые параметры, требования к пробоподготовке, а также преимущества и ограничения каждого метода, что позволяет обосновать выбор рентгеновской спектроскопии поглощения в качестве ключевого инструмента данной работы.

Табл. 1. Сравнительная характеристика основных методов исследования актинидов.

Метод	Физический принцип	Что устанавливается	Пробоподготовка	Преимущества	Ограничения
Рентгеновская дифракция	Дифракция рентгеновских лучей на атомной кристаллической решетке (закон Брэгга)	Положение атомов в кристалле, параметры решетки	Высококачественные монокристаллы или порошки	Высокая точность атомных координат, определение симметрии и фаз	Низкая чувствительность к легким элементам (O, N), плохо для аморфных материалов
Нейтронная дифракция	Дифракция нейтронов на атомных ядрах	Положение легких атомов (O, N, H), магнитная структура	Крупные образцы; работа с мощными нейтронными источниками	Высокая чувствительность к легким элементам; определение магнитной структуры	Большое количество образца по массе
Малоугловое рентгеновское рассеяние	Упругое рассеяние рентгеновского излучения при малых углах	Размер и форма наночастиц, пористость	Порошки, суспензии, растворы	Анализ наноструктур, фазовых изменений	Ограничено для больших структур; усреднение по объему
EELS	Потери энергии быстрых электронов при неупругом рассеянии	Локальная электронная структура, степень окисления, тип связи	Тонкие пленки (<100 нм), ПЭМ-сетка	Высокое энергетическое разрешение, элементная чувствительность	Требует тонких образцов; малый анализируемый объем
EDXS/СЭМ	Характеристическое рентгеновское излучение (энергия эмиссии рентгеновского	Элементный состав, карта распределения	Минимальная, возможна работа с массивными образцами	Быстрый элементный анализ	Ограничен поверхностным слоем, низкая

	спектра) при бомбардировке электронами				чувствительность к легким элементам
ПЭМ	Прохождение электронов через образец и их рассеяние	Атомная структура, дефекты	Тонкие образцы, подготовка в FIB (сфокусированный ионный пучок)	Высокое пространственное разрешение (Å)	Малообъемный анализ, сложная пробоподготовка
СТМ/АСМ	Туннелирование электронов (СТМ) или контакт зонда с поверхностью (АСМ)	Топография поверхности, локальные электронные состояния	Проводящие или полупроводящие поверхности	Атомарное разрешение	Анализ только поверхности материала
ИК-спектроскопия	Поглощение ИК-излучения при колебательных переходах	Колебательные частоты, типы связей	Порошки, пленки, растворы	Простая подготовка, информация о химических связях	Перекрытие пиков, чувствительность к воде
КР-спектроскопия	Неупругое рассеяние фотонов (комбинационное рассеяние)	Колебательные моды, симметрия	Порошки, кристаллы, жидкости	Идентификация фаз, изменений структуры	Поверхностный метод
РФЭС	Фотоэффект: выбивание электронов под действием рентгена или УФ	Химическое состояние поверхности, валентность, электронная структура, элементный состав	Вакуум, плоские, тонкие образцы	Высокая чувствительность к химическим сдвигам	Анализ только поверхности, сложная интерпретация для близких СО

<p>XAS (XANES/EXAFS)</p>	<p>Поглощение рентгеновского излучения при возбуждении внутренних электронов и их рассеяние на соседних атомах</p>	<p>Локальная структура, электронная структура, определение формальной степени окисления</p>	<p>Минимальная, порошки, растворы, пленки</p>	<p>Элементная селективность, применимость к любым агрегатным состояниям, неразрушающий метод</p>	<p>Для высокой интенсивности излучения необходим синхротрон; сложность моделирования XANES области спектра поглощения</p>
------------------------------	--	---	---	--	---

1.3. Теория спектроскопии рентгеновского поглощения XAS

Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS) — это универсальный метод исследования локальной атомной и электронной структуры вещества. Метод применим к широкому кругу объектов, включая кристаллические и аморфные твёрдые тела, стекла, растворы и газообразные молекулярные системы [11]. Благодаря этому XAS активно используется в различных областях науки, включая физику, химию, биологию, материаловедение, геологию, инженерные и экологические исследования.

Основной измеряемый параметр в спектроскопии рентгеновского поглощения — это линейный коэффициент поглощения рентгеновского излучения $\mu(E)$, зависящий от энергии фотонов E . Этот коэффициент количественно описывает вероятность поглощения рентгеновского кванта веществом при данной энергии. В широком диапазоне энергий зависимость $\mu(E)$ аппроксимируется степенным законом:

$$\mu(E) \propto \frac{1}{E^3} \quad (1)$$

Такое поведение обусловлено ростом проникающей способности рентгеновского излучения с увеличением его энергии. Вблизи краев поглощения — характерных энергий, соответствующих ионизации электронов с определенных внутренних оболочек атома (например, K, L₁, L₂, L₃), эта плавная зависимость нарушается, и появляются резкие скачки поглощения $\mu(E)$ (рис. 3).

Для однородного изотропного материала существует универсальное выражение экспоненциального ослабления исходной интенсивности излучения I_0 и интенсивности прошедшего пучка I в зависимости от толщины образца x из-за поглощения (Рис. 2):

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2)$$

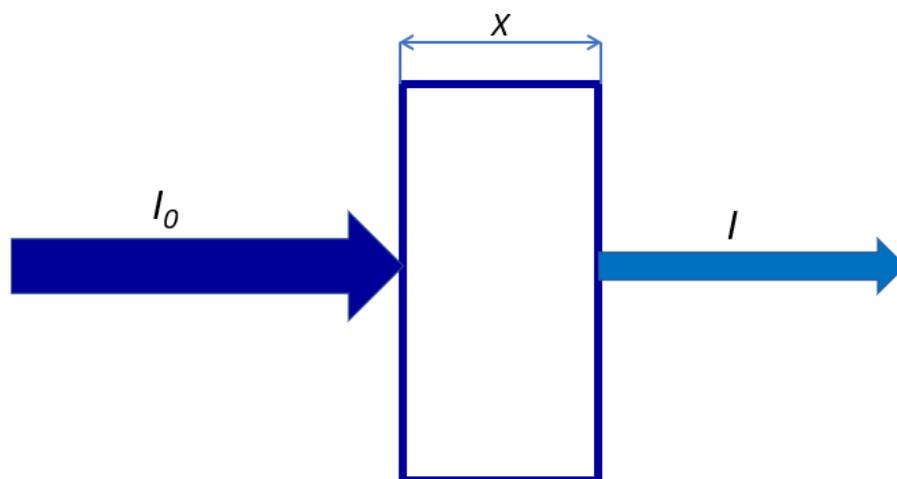


Рис. 2. Схематическое изображение поглощения рентгеновских лучей. I_0 — интенсивность входящего рентгеновского пучка, I интенсивность пучка прошедшего через образец толщиной X .

Это уравнение, эквивалентное закону Бугера-Ламберта-Бера ($\ln(I_0/I) = \mu x$) для оптических спектров, вводит полный линейный коэффициент поглощения μ . Этот коэффициент для кристаллического твердого тела связан с поперечным сечением поглощения σ_i в разных химических элементах элементарной ячейки [12]:

$$\mu = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \sigma_i \quad (3)$$

где V — объем элементарной ячейки. Поперечное сечение поглощения обычно выражается в квадратных сантиметрах или в мегабарнах ($1 \text{ Мбарн} = 10^{-18} \text{ см}^2$) [13].

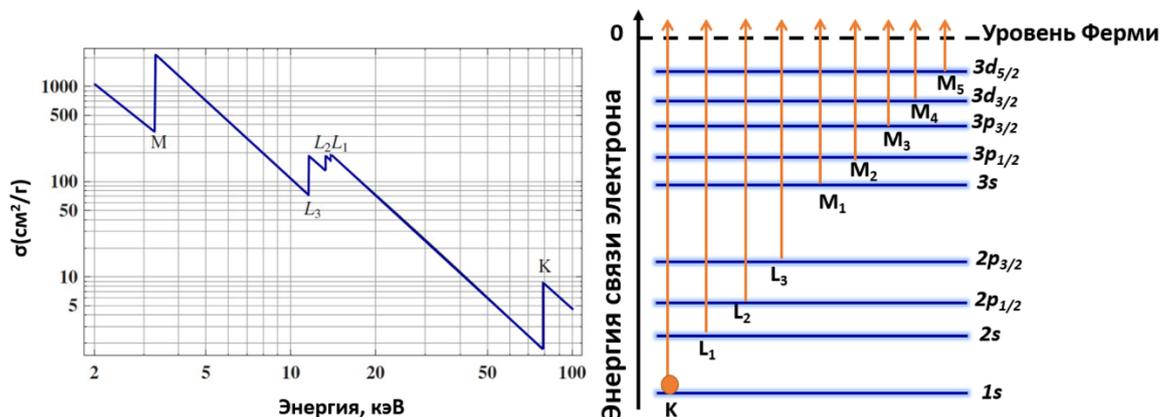


Рис. 3. Логарифмический график сечения поглощения рентгеновских лучей платиной ($Z=78$) в зависимости от энергии рентгеновских лучей. Показаны края К, L_1 , L_2 , L_3 и М.

При некоторых значениях энергии наблюдается резкое и значительное увеличение сечения поглощения, соответствующее определенному электронному переходу из внутренней оболочки атома на свободные или слабо связанные состояния. Например, на Рис. 3 показан диапазон энергий 2–100 кэВ для металлической платиновой фольги. Видны три края, обозначенные как L_1 , L_2 и L_3 . Буква в обозначении края относится к первому атомному квантовому числу n , где К, L, M, N, O соответствуют $n = 1, 2, 3, 4, 5$ соответственно. Индекс 1 обозначает $\ell = 0$; для $\ell = 1$ используются индексы 2 и 3, а для $\ell = 2$ — индексы 4 и 5. Для $\ell \neq 1$ края часто разделены на два из-за сильного спин-орбитального взаимодействия в основных состояниях. Каждый такой край возникает, когда энергия падающих фотонов как раз достаточна для возбуждения основного электрона поглощающего атома до состояния континуума, т. е. для образования фотоэлектрона. Энергии поглощенного излучения на этих краях соответствуют энергиям связи электронов в оболочках К, L, M и т. д. поглощающих элементов [14].

При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом возможны дипольные и квадрупольные электронные переходы. Дипольные переходы являются наиболее вероятными и обусловлены взаимодействием электрической компоненты рентгеновского

фотона с электронами атома. Их вероятность определяется матричным элементом дипольным оператором перехода, который отличен от нуля, если изменяется орбитальное квантовое число на единицу ($\Delta\ell=0$, если $\ell \neq 0$ $\Delta j=0\pm 1$ $\Delta\ell=\ell_f-\ell_i$). В XAS дипольные переходы между состояниями $2p \rightarrow 3d$ (например, для элементов 3d-металлов) являются наиболее интенсивными. В большинстве случаев дипольные переходы ($\Delta\ell=\pm 1$ $\Delta j=\pm 1$) составляют основной вклад в формирование спектров на K- и L-краях поглощения. В спектре рентгеновского поглощения эти переходы характеризуются высокой интенсивностью, а электронные переходы чувствительностью к локальной симметрии атомов и их валентному состоянию.

Квадрупольные переходы являются менее интенсивными, но могут вносить заметный вклад в спектр. Эти переходы связаны с взаимодействием электронов с квадрупольным полем рентгеновского фотона и изменением орбитального квантового числа на $\Delta\ell=\pm 2$ (электронный переход $2p \rightarrow 5f$ или $1s \rightarrow 3d$ для K-края). Хотя дипольные переходы являются основным вкладом в интенсивность XANES, квадрупольные переходы менее жёстко ограничены правилами отбора ($\Delta\ell=0, \pm 1, \pm 2$), что делает возможным возбуждение электронов на орбитали, недоступные при чисто дипольном переходе. В спектрах актинидов и лантанидов квадрупольные переходы возникают между $2p \rightarrow 4/5f$. Дипольные переходы доминируют в спектрах поглощения большинства элементов, но квадрупольные переходы становятся значимыми для элементов с большими атомными номерами или в случаях, когда симметрия локального окружения приводит к ослаблению дипольных переходов. На экспериментальных спектрах это проявляется следующим образом: в области до основного края поглощения может наблюдаться слабая пред-краевая интенсивность, которая обусловлена квадрупольными переходами. Основной резкий скачок на спектре (край поглощения) соответствует дипольным переходам. Край поглощения представляет собой не просто скачкообразное увеличение коэффициента поглощения, а сложную структуру, формируемую вкладом различных электронных переходов и взаимодействий фотоэлектрона с окружающими атомами. Различие в поведении фотоэлектронов с разной энергией при рассеянии приводит к разделению спектров поглощения на две области (рис. 4).

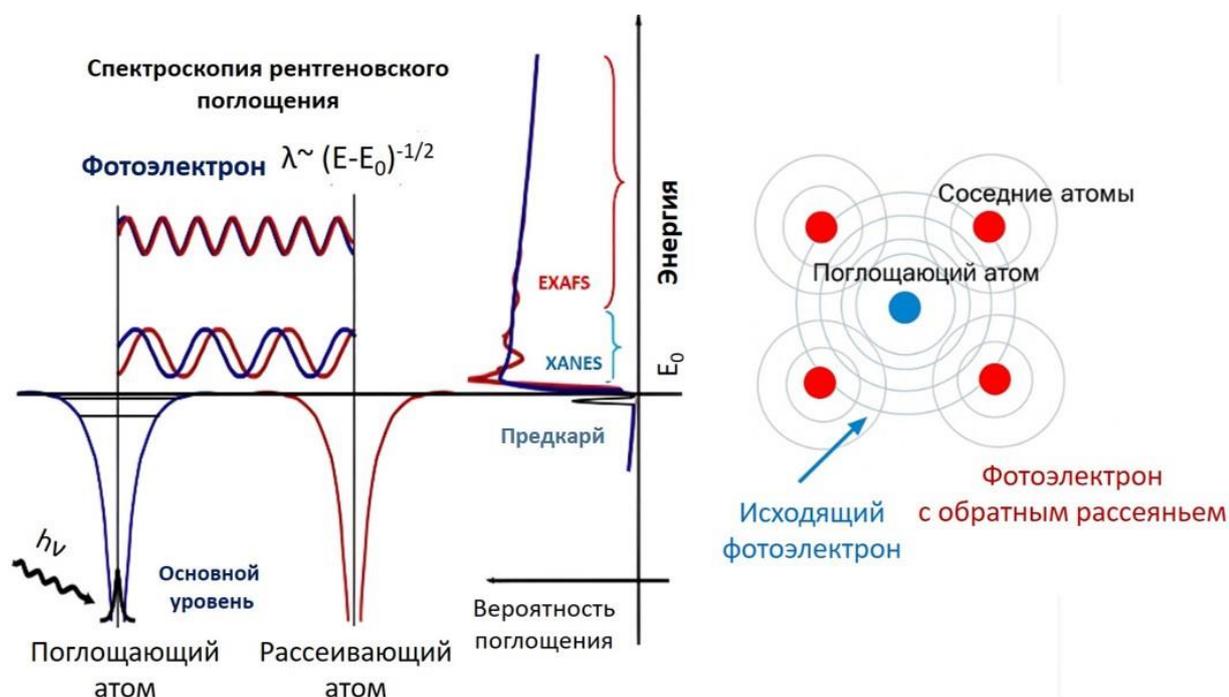


Рис. 4. Иллюстрация физических процессов, определяющих XANES и EXAFS области спектра рентгеновского поглощения.

Первая — это низкоэнергетическая область XANES, соответствующая энергиям фотоэлектронов до 30–50 эВ. В этой области поглощение обусловлено переходами электронов с основных уровней на незанятые связанные электронные состояния, расположенные вблизи уровня Ферми. (Рис. 3 – справа). Из-за высокой вероятности таких переходов наблюдается резкий скачок поглощения. Выбитые фотоэлектроны имеют низкую кинетическую энергию ($E - E_0$ невелико) и испытывают сильное многократное рассеяние на первой и даже более дальних координационных оболочках, что дает им длинный свободный пробег. Помимо этого, в области XANES влияние тепловых колебаний атомов (фактор Дебай–Валлера) выражено значительно слабее, поскольку здесь фотоэлектрон обладает малой кинетической энергией и небольшим волновым вектором k . Зависимость этого фактора от энергии описывается экспонентой $\exp(-2k^2\sigma^2)$, где σ^2 характеризует степень динамического или статического беспорядка. В области XANES, при малых значениях k , этот вклад минимален и практически не влияет на интенсивность спектра [15].

Вторая область соответствует высокоэнергетической EXAFS-области, в которой спектр поглощения характеризуется колебательным поведением, обусловленным интерференцией выходящей и рассеянной фотоэлектронной волны. Основной вклад в формирование EXAFS-осцилляций вносят процессы однократного рассеяния фотоэлектрона на ближайших координационных оболочках, тогда как многократное

рассеяние может давать дополнительный вклад, преимущественно в системах с высокой симметрией или линейными фрагментами, однако, как правило, является вторичным [16].

Области XANES и EXAFS дают разную информацию: XANES чувствительна к степени окисления и локальной геометрии, а также позволяет извлечь электронную информацию, но обычно не подвергается количественному анализу, в то время как EXAFS используется для количественного определения длины связи и координационного числа окружающих атомов.

1.4 Рентгеновская спектроскопия XANES

Само по себе значение энергии края поглощения имеет ограниченную информативность, за исключением случаев, когда оно используется для идентификации степени окисления элемента на основе сдвига положения края, обусловленного изменением эффективного заряда ядра и энергии связи внутренних электронов. Однако при детальном анализе формы края поглощения (рис. 5) можно получить информацию о локальном окружении атома, химических связях, симметрии окружения и распределении плотности электронных состояний, что значительно расширяет возможности метода.

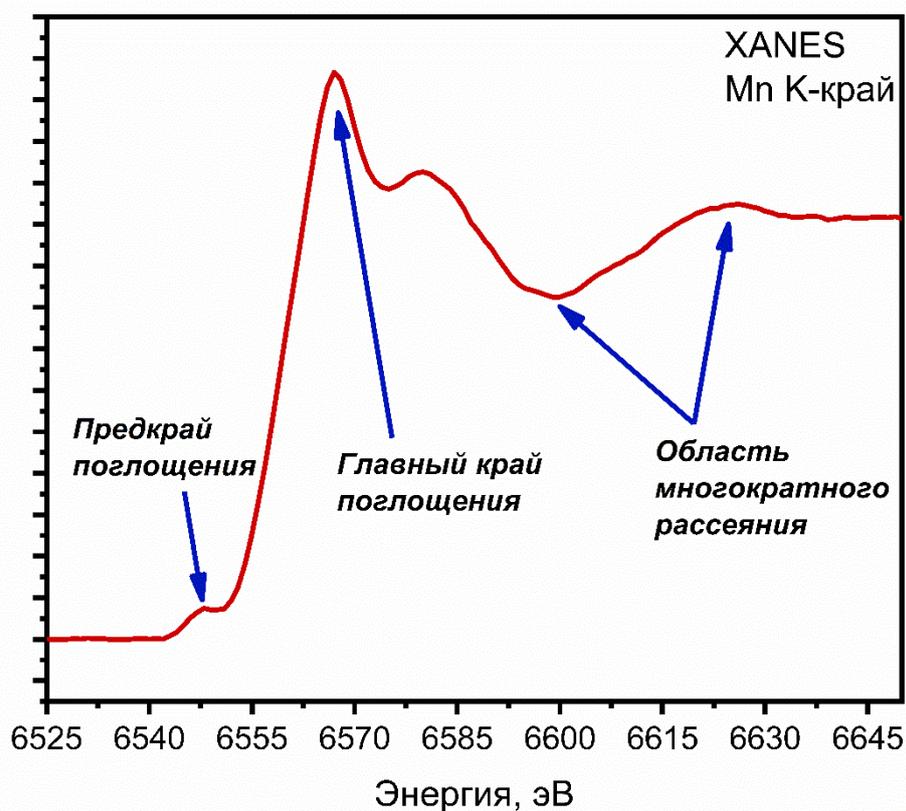


Рис. 5. Иллюстрация энергетического диапазона XANES и его разделение на диапазоны.

Область XANES можно подразделить на предкраевую область, главный край и посткраевые особенности спектра. Предкраевая область К края поглощения для 3d

переходных металлов обусловлена переходом электрона с 1s орбитали (K-оболочка) на 3d орбиталь (M-оболочка). В простейшем приближении, в котором не учитывается p-d-смешивание, переход описывается как локальный квадрупольный $1s \rightarrow 3d$. Локальное p-d-смешивание означает гибридизацию орбиталей p и d на одном и том же атоме, тогда как нелокальное (межатомное) p-d-смешивание связано с перекрыванием орбиталей соседних атомов через химическую связь. Однако на практике локальное p/d- и нелокальное орбитальное смешивание между металлом и лигандом могут быть значительными, что делает предкраевую область чувствительным к электронной структуре системы [17][18][19]. Это особенно важно в координационной химии, где электронная структура и заполнение валентных оболочек играют ключевую роль [20].

Для f-электронных систем чаще всего исследуется L_3 край поглощения, и предкраевые особенности спектра не всегда явно выражены, что, однако, не означает их отсутствие. Прямые переходы на 4f уровень на L_3 краю лантаноидов запрещены в рамках дипольного приближения взаимодействия фотона с электронами атома. Однако ряд авторов наблюдали слабые спектральные особенности перед началом основного L_3 края, которые были связаны с квадрупольными переходами $2p \rightarrow 4f$ [21],[22]. Например, квадрупольные переходы на L_3 краю церия соответствуют переходу $2p \rightarrow 4f$ и могут использоваться для оценки степени окисления. Следует отметить, что квадрупольные $2p \rightarrow 4f$ переходы значительно слабее дипольных вкладов [23]. Для исследования предкраевых особенностей спектра часто применяются методы, такие как HERFD (рентгеновская флуоресценция с высоким энергетическим разрешением) и RIXS (Резонансное неупругое рассеяние рентгеновского излучения) [24].

K край поглощения для 3d переходных металлов связан с локальным дипольным переходом $1s \rightarrow 4p$, а при более высоких энергиях фотонов — с переходами в континуум [25],[26]. В случае f-электронных систем аналогичный дипольный переход сопровождается выбиванием электрона с 2p уровня на 6d уровень [27]. Определение степени окисления обычно проводится по положению края поглощения. Точное значение энергии края поглощения не является четко фиксированным и может быть определен как значение энергии на половине высоты края или, что более распространено, как максимум первой производной по энергии. Энергия края, как правило, возрастает с увеличением степени окисления атома-поглотителя, что объясняется электростатической моделью: атомы с более высокой степенью окисления обладают большим зарядом, поэтому для выбивания электрона с основного уровня требуется более высокая энергия рентгеновского излучения.

Возможность проводить качественные сравнения спектров XANES по методу «отпечатков пальцев» играет важную роль в исследовании материалов. При наличии

репрезентативной библиотеки эталонных спектров целевого элемента, спектральное сопоставление может быть использовано для идентификации неизвестных образцов. Благодаря достижениям в области статистической обработки спектральных данных, анализ главных компонент [28], [29] дал возможность количественной оценки вклада в спектры от разных компонент. Наиболее часто используемый подход реализован в программном обеспечении Athena [30]. Однако для точного определения вкладов различных степеней окисления необходимо иметь спектры соединений, соответствующих моновалентным состояниям. Это представляет значительные трудности и иногда оказывается невозможным. Существенный прогресс был достигнут благодаря итеративному анализу факторов трансформации (ITFA) [31], который позволяет определить точный состав системы без необходимости использования только чистых соединений.

Многочратное рассеяние вносит вклад как в область XANES, так и в EXAFS, однако вблизи края поглощения его влияние существенно возрастает. Это делает XANES особенно чувствительным к изменениям в локальной структуре поглощающего атома. Более того, существуют примеры, когда исследуемые объекты имеют практически идентичные спектры EXAFS, но демонстрируют заметные различия в XANES [32]. Такая повышенная чувствительность XANES объясняется тем, что геометрические различия между объектами изменяют пути многократного рассеяния, влияя на структуру и интенсивность спектра вблизи края поглощения. Несмотря на трудности интерпретации чувствительность XANES к многократному рассеянию открывает возможности для извлечения информации о локальной структуре окружения атома исследуемого элемента.

Несмотря на значительный прогресс в интерпретации спектров XANES, достигнутый в последние годы, согласие между рассчитанными и экспериментально наблюдаемыми спектрами во многих случаях остается недостаточным. Это связано с тем, что XANES чувствителен не только к дальним, но и к очень коротким межатомным расстояниям (первой и частично второй координационной сферы), где вклад от нескольких близко расположенных атомов искажает простую картину, обычно учитываемую в EXAFS. Такая чувствительность обусловлена физической природой процесса: вблизи края поглощения фотоэлектрон имеет относительно большую длину волны (малый волновой вектор k), что усиливает интерференцию между однократными и многократно рассеянными волнами от близко расположенных атомов. В результате даже небольшие изменения геометрии, симметрии окружения или электронной структуры вызывают заметные вариации интенсивности и формы спектра. Для корректного моделирования XANES требуется учитывать большое количество взаимодействий и сложные пути многократного рассеяния фотоэлектрона, что существенно усложняет расчеты.

1.5 Теоретическое моделирование спектров области XANES

Выбор метода теоретического моделирования спектров рентгеновского поглощения (XANES) определяется как физической природой изучаемого края поглощения (K, L_{1,2,3}), так и характером валентных состояний исследуемого материала. Для корректного воспроизведения экспериментальных спектров рентгеновского поглощения важно учитывать, что на разных краях поглощения (K, L, M) – могут доминировать разные физические процессы: в одних случаях определяющую роль играют локальные мультиплетные эффекты, кристаллическое поле и гибридизация с орбиталями лигандов, в других — распределение плотности электронных состояний и многократное рассеяние фотоэлектрона. В простейшем смысле моделирование начинается с Золотого правила Ферми, волновая функция начального состояния переписывается как функция внутреннего электрона, а волновая функция конечного состояния (ϵ) — как функция валентного электрона (ν). Это подразумевает, что все остальные электроны не участвуют в переходе, вызванном рентгеновским излучением. В этой аппроксимации правило Ферми записывается следующим образом:

$$\mu(E) \propto |\langle \epsilon | \hat{r} | \nu \rangle|^2 \rho(E) \quad (4)$$

Здесь XANES охватывает всю ближнекраевую область спектра, включая белую линию как её наиболее интенсивную особенность. Формула так же показывает, что интенсивность XANES пропорциональна нескольким ключевым величинам. Волновая функция ϵ описывает исходное состояние фотона с энергией E , оператор положения \hat{r} представляет собой дипольное приближение, который пропорционален оператору электрического дипольного момента, а волновая функция ν характеризует конечное состояние системы после поглощения энергии электроном.

Плотность состояний $\rho(E)$ на энергии ν определяет количество доступных электронных состояний для перехода, что важно для описания возможных состояний конечной системы. Этот матричный элемент определяет вероятность перехода электрона из одного состояния в другое под воздействием фотона.

Правила отбора для рентгеновского поглощения требуют, чтобы дипольный матричный элемент был отличен от нуля при условии, что орбитальный квантовый номер конечного состояния отличается на единицу от начального ($\Delta L = \pm 1$; например, $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$ и т. д.), при этом сохраняется спин ($\Delta S = 0$). Таким образом дипольной аппроксимации спектр поглощения отражает частичную плотность незанятых состояний, то есть количество доступных свободных электронных уровней определенного типа (s, p, d, f) на конкретном атоме в материале, которые не заполнены электронами и могут принимать электрон при возбуждении ($\Delta L = \pm 1$) проецированной на поглощающий атом.

Для корректного сравнения с экспериментом необходимо выполнить свёртку полученного спектра с Лоренцианом. Свёртка спектров выполняется для учета двух механизмов уширения: физического (естественного, связанного с временем жизни внутренней дырки (τ)) и приборного (определяемого энергетическим разрешением экспериментальной установки), поскольку теоретический спектр рассчитывается без этих эффектов и содержит несоразмерно узкие линии. Согласно принципу неопределённости Гейзенберга, время жизни возбуждённого состояния (τ) и неопределённость его энергии, проявляющаяся как естественная ширина спектральной линии, связаны соотношением:

$$\Gamma \sim \frac{\hbar}{\tau} \quad (5)$$

Это означает, что чем короче время жизни электронного состояния, тем больше неопределённость его энергии и тем шире линия в спектре. Для основных уровней, таких как 1s или 2p, характерное время жизни очень мало ($\approx 10^{-15}$ – 10^{-16} с), что приводит к заметному уширению спектрального края в XANES. Такая ширина называется естественным уширением и является фундаментальным ограничением энергетического разрешения спектра, не зависящим от аппаратных характеристик.

Как уже было отмечено в области XANES кинетическая энергия фотоэлектронов мала, что приводит к увеличению амплитуды многократного рассеяния и высокой чувствительности спектра к локальному атомному окружению. Поэтому моделирование XANES требует учета эффектов многократного рассеяния, возбужденных состояний, а также корректного описания атомного потенциала и неупругих потерь. Далее рассматриваются основные приближения, применяемые при теоретическом расчёте спектров поглощения.

Для краев $L_{2,3}$ переходных металлов ($2p \rightarrow 3d$ или же $1s \rightarrow 3d$) характерно сильное кулоновское взаимодействие между 2p дыркой и валентными 3d электронами. Это приводит к образованию мультиплетной структуры конечных состояний, которую необходимо учитывать в расчетах. Мультиплетное расщепление обусловлено электростатическим кулоновским взаимодействием, описываемым интегралами Слейтера-Кондона F^k , G^k , а также спин-орбитальным взаимодействием:

$$\hat{H} = \hat{H}_{coulomb} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{CF} + \hat{H}_{ST} \quad (6)$$

Где $\hat{H}_{coulomb}$ — член полного гамильтониана, отвечающий за кулоновское взаимодействие между электронами внутренних и валентных оболочек; \hat{H}_{SO} — вклад спин-орбитального взаимодействия, описывающий расщепление энергетических уровней в результате взаимодействия спинового и орбитального моментов электрона; \hat{H}_{CF} — член, учитывающий влияние кристаллического поля на расщепление уровней валентных

орбиталей; \hat{H}_{CT} — взаимодействие переноса заряда между центральным атомом и окружающими лигандами.

Кулоновское взаимодействие $\hat{H}_{coulomb}$ обычно записывается с использованием интегралов Слейтера-Кондона F_k, G_k , определяющих силы прямого и обменного взаимодействия между оболочечными электронами. Спин-орбитальное взаимодействие описывается стандартным оператором $\hat{H}_{SO} = \zeta \cdot L \cdot S$, где ζ — константа спин-орбитального взаимодействия, а L и S — операторы орбитального и спинового моментов.

Кристаллическое поле в октаэдрической координации, как правило, характеризуется параметром $10Dq$, определяющим расщепление орбиталей t_{2g} и e_g . Перенос заряда \hat{H}_{CT} описывает смешение конфигураций $3d^n$ и $3d^{n+1}L$ с характерными параметрами энергии переноса Δ и матричным элементом гибридизации V :

$$\hat{H}_{CT} = \Delta |3d^{n+1}L\rangle\langle 3d^{n+1}| + V(|3d^n\rangle\langle 3d^{n+1}L| + h.c.) \quad (7)$$

В случае таких краев наиболее адекватны полуэмпирические мультиплетные модели, заложенные в пакеты программного обеспечения (THOLE, XCLAIM, TANAKA, QUANTY). Эти программы позволяют учитывать конфигурационное смешение, спин-орбитальное взаимодействие и расщепление уровней кристаллическим полем. Они незаменимы в задачах интерпретации симметрии, локального кристаллического окружения и параметров кристаллического поля, характера валентного состояния и наличия эффекта переноса заряда. Для локализованных 3d-металлов они дают достоверные результаты, согласующиеся с экспериментом.

Однако эти подходы малоприменимы для краёв, связанных с более делокализованными состояниями, например для L_3 края тяжелых элементов (актинидов), где основной переход $2p \rightarrow 6d$, а мультиплетные эффекты ослаблены за счёт сильной сильной гибридизацией валентных орбиталей металла (прежде всего 5f и 6d) с p-орбиталями лигандов (например, O 2p), что приводит к делокализации электронов, снижению эффективных кулоновских корреляций и подавлению мультиплетного расщепления. Дополнительный сглаживающий вклад в спектральную форму вносит значительное спин-орбитальное расщепление, характерное для тяжёлых атомов. В этих случаях основная структура спектра формируется не столько локальными электронными корреляциями, сколько зонной структурой материала, гибридизацией и рассеянием фотоэлектрона в ближнем и дальнем окружении.

Для расчета спектров XANES в системах с тяжёлыми элементами, включая актиниды, где мультиплетные эффекты выражены слабо, а основную роль играет структура ближнего и дальнего порядка, применяются программы, основанные на теории

многократного рассеяния (FEFF, FDMNES). Эти методы реализуют так называемый кластерный подход, в рамках которого моделирование спектра XANES осуществляется с учётом реальной кристаллографической структуры материала. В данных методах фотоэлектрон описывается с использованием функции Грина, позволяющей учесть все возможные процессы рассеяния фотоэлектрона на атомах окружения. Функция Грина имеет следующий вид:

$$H(G) = [E - H - \Sigma(E)]^{-1} \quad (8)$$

где H — гамильтониан кластера, описывающий эффективное потенциальное поле системы, а $\Sigma(E)$ — самосогласованная энергия, учитывающая конечное время жизни состояний, ширину уровней и эффекты экранирования.

Кластерный подход обладает рядом преимуществ, поскольку позволяет учесть уникальное локальное окружение поглощающего атома, включая ближний и дальний порядок. Однако размер моделируемого кластера должен быть достаточно большим, чтобы адекватно описывать все значимые пути рассеяния фотоэлектрона. Вблизи края поглощения (область XANES), особенно для полупроводников, эффективный радиус такого кластера может быть значительным, однако для большинства кристаллических материалов радиуса порядка 6–7 Å обычно оказывается достаточно для получения сходящегося результата. В области EXAFS, где длина свободного пробега фотоэлектрона меньше, допустимо использование меньших кластеров.

Для расчетов зонной структуры (плотности состояний, оптических спектров, проекций на орбитали) применяются коды Wien2k, Xspectra (Quantum ESPRESSO). Эти программы работают в приближении трехмерной периодичности (DFT) и позволяют получить проекции незанятых состояний, гибридизацию орбиталей, которые затем могут быть использованы в более сложных моделях (например, построение гамильтониана для QUANTY). Однако они не учитывают явно мультиплетные взаимодействия и подходят для оценки зонной структуры, но не для спектров поглощения.

Некоторые из данных методов специально адаптированы для вычисления сечений поглощения, иногда это дополнительный функционал более общих расчётов электронной структуры или структуры материалов общего назначения. В других случаях код разрабатывается специально для расчетов спектров рентгеновского поглощения.

Сравнительный анализ возможностей основных программных комплексов, применяемых для расчета спектров XANES, приведен в табл. 2. В ней обобщены физическая природа реализуемых моделей, методологический подход каждого программного пакета, их основные преимущества и ограничения, а также наиболее целесообразные области применения в зависимости от задачи моделирования.

Табл. 2. Программное обеспечение для расчетов электронной структуры и спектров рентгеновского поглощения

Программа	Физический смысл модели	Подход	Плюсы	Минусы	Оптимальная область применения
THOLE [33]	Атомоподобные мультиплетные взаимодействия + кристаллическое поле	Полуэмпирический подход	Быстрая работа, наглядный результат	Учитываются только локальные эффекты, требует высокой симметрии	L _{2,3} края 3d-металлов (октаэдрическое окружение)
XCLAIM [34]	Мультиплетные взаимодействия + произвольное кристаллическое поле	Полуэмпирический подход	Гибкость по симметрии, расчет орбитальных моментов	Слабо учитывает ковалентность и гибридизацию	L _{2,3} края 3d-металлов, низкая симметрия окружения
TANAKA [35]	Модель Андерсона: мультиплеты + перенос заряда	Полуэмпирический подход	Учитывает перенос заряда металл-лиганд	Ограничен числом орбиталей, требует больших ресурсов	Оксиды 3d-металлов с выраженной ковалентностью
QUANTY [36]	Мультиплетные взаимодействия, гибридизация	Полуэмпирический подход / ab initio	Универсальность, совместим с расчетами DFT	Сложный синтаксис, требует высокого уровня подготовки	L _{2,3} края 3d-металлов, связка с DFT для f-элементов
FEFF [37]	Теория многократного рассеяния (MST)	Ab initio, кластерный подход	Быстрые расчеты, учитывает реальную структуру	Не учитывает мультиплетные взаимодействия явно	K, L ₁ , L ₂ , L ₃ и т.д. EXAFS, XANES
FDMNES [38]	Многократное рассеяние + метод конечных разностей	Ab initio, кластерный подход	Чувствительность к локальной структуре, доступность	Не учитывает явно конфигурационные взаимодействия	K, L ₁ , L ₂ , L ₃ и т. д., XANES

Wien2k [39]	Зонная структура, проекция на орбитали	DFT, метод зонной структуры	Ab initio расчёт зонной структуры, PDOS, гибридизации	Не учитывает мультиплетные взаимодействия	K, L ₁ , L ₂ , L ₃ и т. д. края, оптические свойства, общая электронная структура
Xspectra [40]	DFT + расчет спектров XANES	DFT, метод зонной структуры	Удобная интеграция с Quantum ESPRESSO	Не учитывает явно мультиплетные эффекты	K, L ₁ , L ₂ , L ₃ и т. края, XANES для зонной структуры
Continuum [41]	Локальный кластер	Ab initio, кластерный подход	Учет локальной структуры, расчет XANES.	Ограничен размером кластера, не моделирует дальний порядок	Аморфные материалы, сложные структуры

1.5.1 Программное обеспечение FEFF код

Современным подходом к расчету спектров XAS является метод функции Грина в реальном пространстве, который реализуется в программе FEFF. Название программы FEFF происходит от **F**ull **m**ultiple-scattering **E**xtended **F**ine structure **F**ormalism. Обычно расчеты FEFF разбиты на несколько независимых шагов или модулей, которые используются последовательно для расчета различных свойств системы. Основные шаги расчета:

1. Расчет атомов Дирака-Фока — определение атомных волновых функций и энергий в релятивистском приближении.
2. Потенциалы и плотности — построение самосогласованного потенциала для кластера атомов и электронной плотности в его пределах.
3. Встроенные атомные сечения и фазовые сдвиги — расчет сечений и фазовых сдвигов для рассеяния фотоэлектрона на отдельных атомах.
4. Расчет функции Грина многократного рассеяния — определение вклада различных путей рассеяния фотоэлектрона в спектр, включая эффекты многократного рассеяния.
5. Спектральные расчеты — формирование теоретического XAS-спектра с учетом экспериментального разрешения, времени жизни возбуждённых состояний и выбранного энергетического диапазона.

На каждом из этих шагов вычисляются различные параметры: полные потенциалы, плотности, сдвиги фаз рассеяния и т.д., которые затем используются для расчета окончательного спектра (блок-схема программы FEFF представлена на рис.6).



Рис. 6. Функциональная блок схема программы FEFF.

Ниже будет описан каждый шаг расчета, с указанием основных приближения и то, как полученные параметры влияют на итоговый модельный спектр

Первым шагом моделирования спектров XANES является расчёт атомных свойств каждого из указанным пользователем уникальных атомов в исходной структуре. Для этого решается релятивистское уравнение Дирака в приближении Дирака–Фока — обобщение уравнения Шрёдингера, в котором релятивистские эффекты учитываются с помощью четырехкомпонентных спиноров, а электрон-электронное взаимодействие описывается в рамках самосогласованного поля. Значение имеют полные атомные энергии, атомные плотности и волновые функции заселённых состояний. Кроме того, выполняется дополнительный расчёт для поглощающего атома, в котором учитывается наличие дырки (пустой орбитали) на одной из внутренних (основных) электронных оболочек (K, L₁, L₂, L₃ и т. д.). Полные атомные энергии используются для аппроксимации положения края поглощения и автоматически включают вклад спин-орбитального взаимодействия, который учитывается на уровне атомных состояний, а не только в рамках моделируемого

электронного перехода, формирующего XANES-спектр. Энергия края поглощения определяется как разность между полной энергией атома в основном состоянии и полной энергией атома с основной вакансией, образующейся после возбуждения одного из основных электронов (K-, L- и др. уровней) на незанятые валентные состояния с учётом релаксации, то есть процесс перераспределения оставшихся электронов после образования основной дырки, направленный на частичное экранирование положительного заряда вакансии и снижение общей энергии системы.

Получение на первом этапе атомные электронные плотности используются на втором этапе для получения МТ (muffin-tin)-потенциалов, а волновые функции основных уровней используются при расчете встроенных атомных сечений фотопоглощения — то есть сечений поглощения рентгеновского излучения для отдельных атомов в кластере, с учетом влияния окружения на их электронную структуру.

На втором этапе основной расчет направлен на получение потенциалов, используемых для описания рассеяния валентных электронов и фотоэлектрона. Расчет выполняется путем самосогласованного решения уравнения Дирака в рамках приближения локальной электронной плотности (DOS) с использованием подхода функции Грина многократного рассеяния в реальном пространстве [42] и правила конечного состояния (FSR) для дырки ядра. В частности, полный потенциал может быть рассчитан с учетом кулоновских потенциалов атомных ядер и полной электронной плотности $\rho(r)$, которая связана с функцией Грина соотношением:

$$\rho(r) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\int_{-\infty}^{\mu} dE G(r, r; E) \right] \quad (9)$$

где $\rho(r)$ — это плотность электронов в точке r , μ — потенциал, а $G(r, r; E)$ — это одноэлектронная функция Грина, которая зависит от координаты r и энергии E . Данное выражение позволяет связать распределение электронной плотности с мнимой частью функции Грина, интегрированной по энергии от минус бесконечности до уровня Ферми.

В данной формуле интегрирование проводится до уровня Ферми, который соответствует химическому потенциалу электронов в основном состоянии и определяет границу между занятыми и незанятыми энергетическими состояниями.

Функция Грина $G(r, r; E)$, в свою очередь, описывает поведение электронов в системе, характеризуя вероятность нахождения электрона в точке r при энергии E . Мнимая часть функции Грина непосредственно связана с локальной плотностью электронных состояний (DOS) поэтому именно она используется для вычисления электронной плотности. Расчет выполняется до тех пор, пока плотность не станет самосогласованной, то есть одинаковой (в пределах указанного радиуса) для двух последовательных итераций.

Цикл самосогласования в коде FEFF начинается с начальной оценки плотности, основанной на перекрывающихся атомных плотностях. В процессе расчета используется сферическое приближение МТ-потенциал (или Muffin-tin), которое, хотя и эффективно с вычислительной точки зрения, может вносить ошибки в расчет XANES. Поэтому для получения точных результатов требуется дополнительная проверка сходимости цикла и корректности приближения. После того, как самосогласованные потенциалы найдены, мы можем перейти к третьему шагу, который заключается в вычислении сечений внедренных атомов и фазовых сдвигов. Для этого шага уравнение Дирака решается еще раз для каждого внедренного атома, т.е. для каждого самосогласованно определенного МТ-потенциала.

Почти все практические расчеты XAS в настоящее время основываются на выбранной геометрии МТ-потенциала, которая определяется сферическим рассеивающим потенциалом, центрированным на каждом атоме, и постоянного значения потенциалов в междоузельной области между атомами.

В расчетах локальный потенциал атома часто определяется в пределах многогранника Вигнера–Зейтца (рис. 7), который представляет собой область пространства, ограниченную геометрической поверхностью, находящейся на равном расстоянии от рассматриваемого атома и его ближайших соседей. Иными словами, это ячейка, внутри которой каждая точка расположена ближе к выбранному атому, чем к любому другому узлу кристаллической решётки. Такая конструкция естественным образом отражает локальную симметрию и окружение атома в твёрдом теле и используется для построения одноцентрового потенциала в методах электронной структуры и многократного рассеяния.

В XANES расчётах точная форма многогранника часто заменяется сферическим приближением Вигнера–Зейтца, при котором реальный многогранный объём заменяется сферой эквивалентного объёма. Это позволяет значительно упростить численную реализацию локального потенциала и матриц рассеяния, не внося существенной погрешности в описание ближнего атомного окружения, которое доминирует в формировании спектральных особенностей XANES.

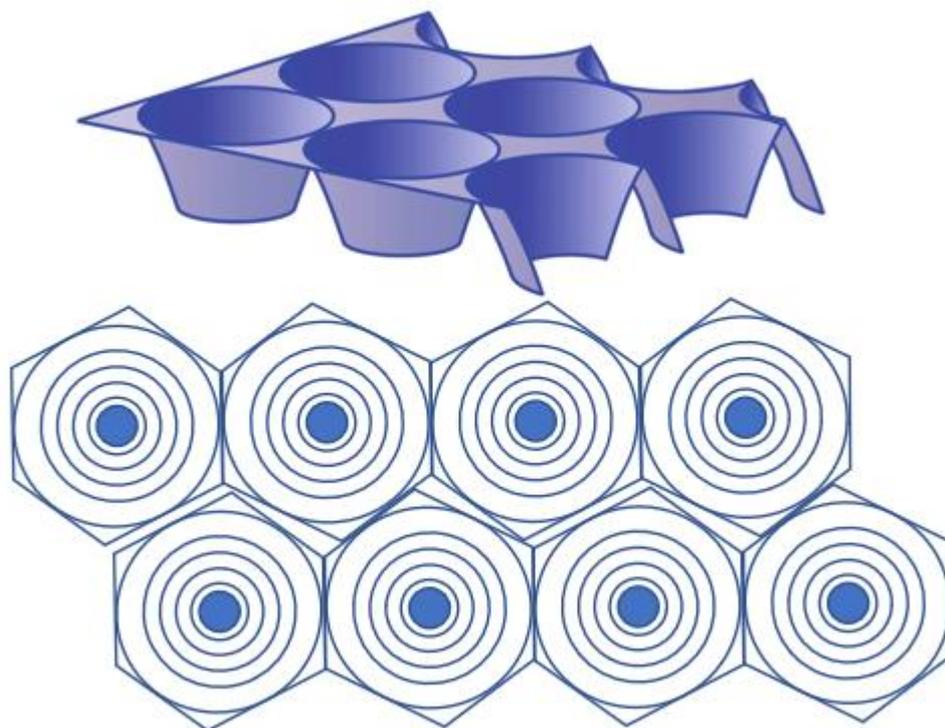


Рис. 7. Схематическое изображение двумерного сферического приближения внутри многогранника Вигнера-Зейтца, центрированного вокруг каждого атома. Это иллюстрация эффекта сферических приближений для реальных кристаллов.

В теории многократного рассеяния, которая напрямую опирается на локальную атомную структуру вещества, потенциал в рамках МТ-приближения задаётся совокупностью атомных центров рассеяния, каждый из которых описывается фазовыми сдвигами, рассчитанными на основе сферически-симметричных атомоподобных потенциалов внутри кластера. Для соединения этих центров рассеяния используются функции Грина. Точность расчетов зависит от качества рассчитанных потенциалов, поскольку именно они определяют амплитуду (силу) рассеяния фотоэлектрона в каждой области. Фактический потенциал в материале (твердом теле или кластере атомов), конечно, более сложен.

Во внешних областях атома и между атомами связывающие свойства материала определяют распределение заряда, и потенциал, как правило, анизотропен. Степень анизотропии зависит от типа присутствующей связи (ионная, ковалентная или металлическая) и типов связывающихся атомов. В металлах электронная плотность существенно делокализована: электроны не привязаны к отдельным атомам или конкретным химическим связям, а распределены по всему кристаллу, формируя практически однородное и изотропное электронное «облако». Благодаря сильному

перекрытию валентных орбиталей соседних атомов, свойства электронного газа в металлах мало зависят от направления в пространстве. В оксидных, молекулярных и других структурно менее плотных системах ситуация иная: электроны локализованы вблизи определённых атомов или межатомных связей, что приводит к выраженным пространственным вариациям электронной плотности и делает химическую связь направленной.

В спектроскопии EXAFS кинетическая энергия возбужденного электрона велика, и электрон менее чувствителен к деталям потенциала на внешних краях атома и в областях между атомами. Электрон в основном рассеивается внутренними частями атомного потенциала и движется более или менее свободно в среднем потенциале в пределах плоской межатомной области. Именно по этой причине сферический потенциал работает так хорошо. В области ближнего края (XANES) и для расчетов полной энергии основного состояния детали формы межатомного потенциала гораздо важнее.

На последнем этапе, после завершения самосогласованного цикла, выполняются спектральные расчеты EXAFS или XANES, в зависимости от выбранных пользователем параметров. К ним относятся, дополнительное уширение спектра, связанное с конечным временем жизни основной дырки, которое в соответствии с соотношением неопределённостей определяет естественную спектральную ширину спектра, а также выбранный размер атомного кластера. Для расчетов XANES используется метод полного многократного рассеяния (FMS), который учитывает все пути рассеяния в пределах кластера, обычно состоящего из порядка 150 атомов.

1.5.2 Программное обеспечение FDMNES код

Пространственно-групповой анализ симметрии в FDMNES (Finite Difference Method for Near Edge Structure) осуществляется в реальном пространстве. Это означает, что независимо от того, идет ли речь о молекуле или периодической структуре, FDMNES строит кластер атомов вокруг атома-поглотителя. Если в кластере присутствуют два или более неэквивалентных атома (с точки зрения симметрии пространственной группы) одного и того же элемента, выполняются несколько отдельных расчетов, и результаты затем суммируются относительно их кладов.



Рис. 8. Функциональная блок схема программного кода FDMNES.

FDMNES учитывает симметрию атомного кластера, построенного вокруг поглощающего атома. Благодаря этому расчёт выполняется не для каждого атома по отдельности, а только для тех, которые являются неэквивалентными с точки зрения симметрии. То есть, если несколько атомов находятся в одинаковом положении относительно центрального (поглощающего) атома и связаны с ним одинаково, они считаются симметрично эквивалентными - и их вклад в расчёт учитывается один раз, без повторного вычисления. Электронная структура остальных атомов не рассчитывается заново, а определяется из уже полученных данных путём применения операций симметрии — поворотов, отражений или трансляций — которые сохраняют геометрию и электронное окружение. Такой подход позволяет существенно сократить время расчетов, причем эффект особенно заметен для высокосимметричных структур. Следует отметить, что этот анализ симметрии выполняется отдельно от первого этапа симметричного упрощения и применяется непосредственно на стадии расчета электронной структуры.

В случае магнитно упорядоченных материалов необходимо также добавить информацию о направлениях спинов. Сначала выполняется самосогласованный расчет методом Дирака-Фока для атомных плотностей и энергий всех химических элементов, входящих в кластер. Атомный расчет используется для определения начального состояния, то есть волновой функции основного уровня. Поскольку такие состояния располагаются далеко ниже уровня Ферми и локализованными уровнями, эффективного перекрытия между ними для соседних атомов не происходит. Поэтому мы можем описывать начальные уровни с использованием атомных волновых функций, так как для них не характерно наличие зонной структуры.

Вдобавок к этому при моделировании XANES является учет самосогласованности электронной плотности в системе, что позволяет более точно описывать взаимодействие рентгеновских фотонов с атомами и окружающими их электронными облаками. Основной принцип самосогласованного расчета заключается в том, что электронная плотность и потенциалы должны рассчитываться на каждом шаге итерационного процесса до тех пор, пока не будет достигнута сходимость. Это включает несколько шагов, начиная с расчета первоначальной электронной плотности, решения уравнения Шрёдингера и корректировки потенциального поля. Сечение рентгеновского поглощения описывается следующим выражением:

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 a h \omega \sum_j \sum_{f,g} \left| \langle \varphi_f | \hat{O} | \varphi_g^{(j)} \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - (E_f - E_g^{(j)})) \quad (10)$$

где: $\hbar\omega$ — энергия фотона, φ_f и $\varphi_g^{(j)}$ — волновые функции финальных и начальных состояний, $E_f - E_g^{(j)}$ — энергии финальных и начальных состояний соответственно.

Данная формула описывает вероятность перехода системы из начального состояния в финальное состояние с энергией E при поглощении фотона с энергией $\hbar\omega$. Матричный элемент определяет вероятность этого перехода, а дельта-функция учитывает закон сохранения энергии.

Электрон-фотонное взаимодействие описывается оператором поля \hat{O} , который в дипольном приближении имеет вид:

$$\hat{O} = \epsilon \cdot r \left(1 + \frac{i}{2} k \cdot r \right) \quad (11)$$

Оператор учитывает как основное дипольное взаимодействие, так и квадрупольные поправки, которые становятся значимыми при увеличении энергии.

Процесс самосогласованных расчетов состоит из нескольких этапов. Вначале проводится расчет плотности электронов в атомных состояниях, после чего решается уравнение Пуассона для получения кулоновского потенциала:

$$\nabla^2 V_c(r) = -4\pi\rho(r) \quad (12)$$

где $V_c(r)$ — кулоновский потенциал, а $\rho(r)$ — электронная плотность. Затем с использованием скорректированного потенциала решается уравнение Шрёдингера:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_f(r) = E_f \psi_f(r) \quad (13)$$

где $V_{eff}(r)$ включает вклад потенциала обмена-корреляции, который рассчитывается с использованием подходов Пердюю-Ванга или Хедина-Лундквиста.

Существуют несколько подходов самосогласованного расчета в коде FDMNES: первый, когда электронная плотность рассчитывается для невозбужденного состояния

атома, и на протяжении всех итераций атом сохраняет свою первоначальную конфигурацию. Второй подход, когда атом считается возбужденным с дыркой на внутренней оболочке, и дополнительный электрон помещается на первое доступное валентное состояние. И третий тип считается как, гибридный подход, при котором самосогласованность выполняется для невозбужденного атома, а затем на этапе расчета спектра поглощения, учитывается возмущение, вызванное дыркой на внутренней оболочке.

Одним из важных аспектов расчета XANES является учет уширения линий спектра, вызванного конечной шириной внутренних уровней и конечной длиной жизни финальных состояний. Для этого используется процедура свертки, которая выполняется с Лоренцианом, имеющим энергозависимую ширину $\Gamma(\omega)$. Полный спектр поглощения с учетом свертки можно выразить следующим образом:

$$\sigma_{conv}(\omega) = \int_{E_F}^{\infty} dE \frac{\sigma_{nonconv}(E) \cdot \Gamma(\omega)}{\pi \cdot \Gamma(\omega)^2 + (E - h\omega)^2} \quad (14)$$

Процедура свертки важна для того, чтобы обеспечить правильное воспроизведение экспериментальных данных, так как без свертки расчетный спектр будет слишком острым и не будет согласован с экспериментальными измерениями, которые всегда включают эффекты уширения.

1.5.3 Плотности электронных состояний в спектроскопии рентгеновского поглощения

Плотность электронных состояний (DOS) наиболее полезна для интерпретации спектров XANES в целом, поскольку она дает информацию о том, какие орбитали участвуют в электронных переходах.

Плотность электронных состояний $g(E)$ описывает количество электронных состояний, доступных на единицу энергии на единицу объема в материале. В квантовой механике, когда мы говорим о DOS, мы подразумеваем распределение состояний, которое определяет, сколько электронов может находиться на каждом энергетическом уровне.

Для бесконечного 3D кристалла с одноэлектронными уровнями энергии, плотность состояний $g(E)$ можно выразить как:

$$g(E) = \frac{1}{V} \sum_k^N \delta(E - E(k)) \quad (15)$$

V — объем кристалла, k — волновой вектор числа, $E(k)$ — дисперсионное соотношение, которое определяет энергию состояния при данном k , $\delta(E - E(k))$ — дельта-функция Дирака, которая "сжимает" суммы до тех k , где энергия равна E .

В случае, если закон дисперсии $E(k)$ может быть аппроксимирован параболической функцией, зонная структура считается параболической. Тогда плотность состояний для трёхмерного кристалла вблизи минимума зоны приближённо описывается выражением:

$$g(E) = \frac{m^* \cdot \sqrt{2m^* \cdot (E - E_c)}}{2\pi^2 \hbar^3} \quad (16)$$

m^* — эффективная масса электрона, E_c — энергия дна зоны проводимости, \hbar — редуцированная постоянная Планка.

Электронные состояния распределены по энергетическим уровням и могут быть как занятыми, так и незанятыми. В плотности состояний (DOS) разделение этих состояний происходит по уровню Ферми: состояния ниже уровня Ферми заняты электронами, тогда как состояния выше уровня Ферми остаются незанятыми. Незанятые состояния не заполнены до тех пор, пока электроны не переходят на эти уровни под воздействием внешних факторов, например, при поглощении фотонов в спектроскопии XANES.

Распределение электронов между занятыми и незанятыми состояниями определяется статистикой Ферми-Дирака:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E - E_F)/k_B T} + 1} \quad (17)$$

$f(E)$ — функция распределения Ферми-Дирака, E_F — уровень Ферми, энергетический уровень, при котором вероятность нахождения электрона равна $1/2$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура в кельвинах.

Для изучения как занятых, так и незанятых состояний можно использовать комбинацию спектроскопических методов XAS, XES, XPS. В спектроскопии рентгеновского поглощения фотоэлектрон переходит с основного энергетического уровня на первое незанятое состояние. Однако образовавшаяся при этом дырка в ядре является крайне нестабильной и быстро заполняется электроном с других уровней. Рентгеновские фотоны, испускаемые в процессе заполнения этой дырки, фиксируются с помощью рентгеновской эмиссионной спектроскопии (XES), схематично представлено на рис.9 [43],[44].

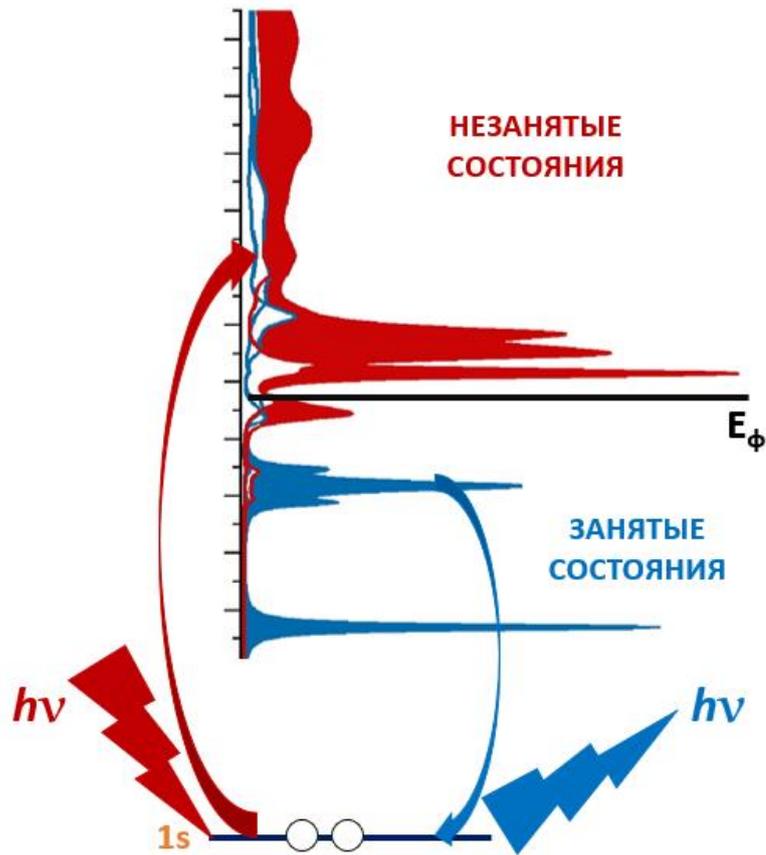


Рис. 9. Схематическое изображение рентгеновской спектроскопии (XAS) и эмиссионной спектроскопии (XES).

Для количественного описания спектральной интенсивности XANES используется квантово-механический формализм вероятности электронного перехода, задаваемый золотым правилом Ферми:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (18)$$

где H' - оператор взаимодействия основного электрона с электромагнитным полем падающего рентгеновского фотона, а $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ обеспечивает выполнение закона сохранения энергии при возбуждении.

Поскольку финальные электронные состояния образуют непрерывный энергетический спектр, суммирование по переходам заменяют интегрированием по плотности незанятых состояний $\rho(E)$. В этом случае спектральная интенсивность поглощения приобретает вид:

$$I(\hbar\omega) \propto |\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho(E_f) \quad (19)$$

Что отражает фундаментальный принцип: интенсивность XANES определяется не только вероятностью электронного перехода (матричным элементом), но и числом доступных свободных электронных уровней при данной энергии.

Полная плотность электронных состояний, представляющая собой энергетическое распределение всех электронных уровней в кристалле без разделения по атомам и типам орбиталей, отражает только обобщённую картину электронного спектра. В актинидных системах, где электронная структура определяется сочетанием локализованных 5f-состояний и более делокализованных 6d- а также лигандных орбиталей, такой подход оказывается недостаточным. Суммарная DOS не позволяет выделить вклад отдельных состояний определённой симметрии и не даёт возможности установить, какие именно орбитальные компоненты ответственны за наблюдаемые спектральные особенности.

Локальная плотность электронных состояний (LDOS), напротив, представляет собой разложение полной DOS по атомам и угловым моментам (s, p, d, f). Такое представление существенно более информативно, поскольку позволяет количественно отделить вклад 5f-орбиталей от вкладов 6d-состояний и лигандных 2p-уровней. LDOS непосредственно показывает степень гибридизации An–L, характер переноса заряда и распределение электронной плотности в химической связи, что невозможно получить из анализа только полной DOS. Локальная плотность электронных состояний (LDOS), выражается как:

$$\rho_i^A(E) = \sum_k |\langle A, l | \psi_k \rangle|^2 (E - E_k) \quad (20)$$

где ψ_k - одноэлектронные состояния системы, а A, l — локальные орбитальные функции (например, d-состояния для L_3 края актинидов или, в переходных металлах край поглощения, часто соответствует 1s на p-орбитали [45]). В дипольном приближении ($\Delta l = \pm 1$) интенсивность XANES становится пропорциональной проекции именно на те орбитали, которые участвуют в процессе возбуждения.

1.6 Применение моделирования спектров рентгеновского поглощения к изучению актинидных соединений

За последние десять лет было опубликовано большое количество статей, посвященных рентгеновской спектроскопии поглощения, а именно ближнекраевой структуре спектра (XANES) для исследования электронной структуры элементов f-блока.

Электронная структура актинидных материалов, как известно, трудно поддается точному моделированию необходим учет релятивистских эффектов, сильного спин-орбитального взаимодействия. Релятивистские эффекты существенно изменяют распределение и энергии электронных уровней, особенно для тяжелых ядер, а спин-орбитальное взаимодействие приводит к сложному расщеплению и смешиванию состояний, что требует учета большого числа переходов при моделировании спектров. Несмотря на эти трудности, достижения в расчетах электронной структуры с использованием XAS для актинидов дают ценную информацию об их свойствах и

поведении. Все эти усилия, безусловно, способствуют более глубокому пониманию механизмов химических реакций с участием актинидов на атомном уровне.

Существуют различные края поглощения и испускания, которые могут быть зарегистрированы в диапазонах жесткого и мягкого рентгеновского излучения. В зависимости от выбранного края поглощения и типа электронного перехода рентгеновская спектроскопия позволяет получать различную информацию об электронной структуре актинидов.

Измерения на краях $M_{4,5}$ (переходы $3d \rightarrow 5f$, область энергий 3500–4000 эВ) обеспечивают прямое исследование $5f$ -состояний, которые определяют химические и магнитные свойства актинидов. Поскольку возбуждение на краях $M_{4,5}$ затрагивает непосредственно $5f$ -электроны, соответствующие спектры поглощения дают надежные сведения о валентном состоянии и степени локализации $5f$ -оболочки [46], [47]. Характерной особенностью этих краёв является выраженная мультиплетная структура: взаимодействие возбужденного $5f$ -электрона с дыркой на $3d$ -уровне (кулоновское и обменное) приводит к расщеплению конечных состояний. Поэтому в идеализированном случае XANES на краях M_4 и M_5 представляют собой последовательность острых пиков, отражающих мультиплеты конфигурации $3d^9 5f^{m+1}$. Так, для соединений $U(IV)$ ($5f^2$) и $U(V)$ ($5f^1$) расчёты показывают различный набор линий и их относительных интенсивностей именно из-за отличий в числе $5f$ -электронов и степени их локализации [48].

Практическая реализация таких измерений осложняется значительной естественной шириной $3d$ -дырки (несколько эВ), а также ограничениями энергетического разрешения детекторов, что приводит к сглаживанию тонкой структуры. Поэтому в ранних работах спектры M -краёв часто демонстрировали лишь слабовыраженные особенности или плечи. Существенный прогресс был достигнут благодаря методам высокоразрешающей спектроскопии, прежде всего регистрации флуоресценции рентгеновского поглощения с высокой разрешающей способностью (HERFD). Первые такие исследования, выполненные на синхротронных источниках, показали, что использование специализированных рентгеновских эмиссионных спектрометров позволяет значительно уменьшить эффективное уширение линий - вплоть до значений, меньших естественной ширины состояний [49], [50].

Современные спектры M_5 края поглощения урана, нептуния и плутония, полученные методами высокоразрешающей спектроскопии, демонстрируют четкие характерные особенности, различимые для разных соединений и степеней окисления [51], [52]. Интенсивность основного пика на M_5 крае и отношение площадей пиков $M_5:M_4$ служат индикаторами конфигурации $5f$ -оболочки. Эти параметры также отражают спин-

орбитальное расщепление 5f-уровней и число 5f-электронов. В отсутствие взаимодействий ожидаемое статистическое отношение интенсивностей составляло бы 3:2, однако реальные спектры показывают отклонения. Так, для соединений с более локализованными 5f-электронами (поздние актиниды и высокие степени окисления) отношение интенсивностей увеличивается, что свидетельствует о преимущественном заполнении подуровня $j = 5/2$ [53].

Анализ спектров $M_{4,5}$ позволяет количественно оценивать степень локализации 5f-электронов, спин-орбитальное взаимодействие и особенности электронной структуры актинидных соединений. В сочетании с мультиплетными расчётами спектры M краев дают сведения о валентном состоянии (через число 5f-электронов), симметрии кристаллического поля (по характеру расщепления) и ковалентности связей (по величине сдвигов и уширения линий). Несмотря на очевидную информативность, исследования M-краев осложняются тем, что энергия фотонов находится в области «мягкого» рентгена. Это требует работы в атмосфере гелия. Тем не менее сочетание высокой яркости синхротронного излучения и современных детекторов обеспечивает получение спектров высокого качества, благодаря чему $M_{4,5}$ края рассматриваются как один из наиболее информативных инструментов изучения электронной структуры актинидов

Ещё более чувствительными к 5f-состояниям являются края $N_{4,5}$ поглощения соответствуют дипольно разрешённым электронным переходам $4d \rightarrow 5f$ (область энергий 700–900 эВ для актинидов) [54]. Эти переходы, так же, как и на M-краях, непосредственно зондируют 5f-состояния, но обладают ещё более высоким потенциальным энергетическим разрешением. Это обусловлено меньшей естественной шириной 4d-дырки, что позволяет наблюдать предельно узкие резонансные линии, чувствительные к мультиплетному расщеплению и спин-орбитальным эффектам. Поскольку эти энергии лежат в области мягкого рентгена, поглощение фотонов воздухом становится чрезвычайно сильным, что требует проведения экспериментов в условиях ультравысокого вакуума. Кроме того, глубина проникновения при регистрации выходных электронов ограничена десятками нанометров, поэтому спектры $N_{4,5}$ чувствительны к поверхности образца [55].

Из-за трудностей прямых рентгеновских измерений основным источником экспериментальных данных об N краях актинидов являются исследования потерь энергии электронов (EELS), выполняемые на электронных микроскопах высокого разрешения. Эти спектры позволяют регистрировать те же переходы $4d \rightarrow 5f$ и обладают очень высоким энергетическим разрешением. В многочисленных работах показано, что N_5 край обычно является доминирующим, а N_4 расположен на 10–20 эВ выше. Отношение их

интенсивностей систематически изменяется вдоль ряда актинидов, отражая увеличение числа 5f-электронов и особенности спин-орбитального расщепления [56].

По спектрам EELS на краях $N_{4,5}$ удалось выявить различия между α - и δ -фазами металлического плутония: δ -Pu характеризуется более широкой линией вследствие большей делокализации 5f-электронов, тогда как α -Pu проявляет узкий резонанс, типичный для локализованных состояний. Аналогичные данные получены и для кюрия, где особенности N_5 края отражают магнитное упорядочение $5f^7$ конфигурации [57].

Края $O_{4,5}$ поглощения соответствуют переходам $5d \rightarrow 5f$ (энергии около 100–200 эВ для актинидов) и занимают ещё более низкоэнергетическую область спектра. Естественная ширина 5d-дырки значительно меньше ширины 4d- или 3d-дырки, поэтому $O_{4,5}$ спектры обладают наивысшим энергетическим разрешением среди всех внутренних краёв актинидов, а их мультиплетная структура выражена особенно отчетливо. Прямые рентгеновские измерения в области 90–150 эВ чрезвычайно сложны: фотоны столь низкой энергии поглощаются даже остаточными газами и имеют минимальную длину пробега в твёрдом веществе. Поэтому для актинидов прямых XAS-экспериментов на $O_{4,5}$ краях практически нет. Основная информация получена на основе спектров EELS, где возбуждение переходов $5d \rightarrow 5f$ происходит в электронном пучке [58].

В работе Баттерфилда и соавторов был использован EELS для регистрации спектров $O_{4,5}$ края поглощения актинидных металлов во всем ряду. Они представили данные по Th, U, Np, Pu, Am и Cm в их металлических формах. Эти спектры четко продемонстрировали структурированные особенности поглощения O-края (множественные пики) для каждого элемента. Объединив с теоретическими мультиплетными расчетами, они смогли интерпретировать тенденции в форме спектра вдоль ряда [59].

Характерной особенностью спектров на $O_{4,5}$ краях актинидов является развитая мультиплетная структура: вместо одного широкого максимума, как на более высокоэнергетических краях, переходы $5d \rightarrow 5f$ дают серию узких пиков. При возбуждении 5d-электрона система переходит в конфигурацию $5d^9 5f^{m+1}$, и совместное влияние спин-орбитального взаимодействия в 5d- и 5f-оболочках и сильных кулоновских $5d-5f$ и $5f-5f$ взаимодействий приводит к разбиению интенсивности поглощения на множество переходов, растянутых примерно на 20 эВ. При этом спин-орбитальное расщепление 5d между краями O_5 ($5d_{5/2}$) и O_4 ($5d_{3/2}$) невелико (~3,2 эВ для U), поэтому соответствующие компоненты сильно перекрываются. В одноэлектронной картине ожидалось бы лишь два края, но большое электростатическое взаимодействие ($F^2 \sim 10$ эВ) приводит к множеству мультиплетных линий [60].

Мультиплетные расчёты предсказывают, что важным параметром является «отношение ветвления» — относительная интенсивность компонентов с $j = 5/2$ и $j = 3/2$. В статистическом случае для иона без 5f-электронов оно должно быть близко к 5:3, однако у актинидов это соотношение систематически нарушается из-за мультиплетных и обменных эффектов. Дополнительную сложность вносит появление предкраевых пиков (например, у Th, U, Np), которые раньше относили к краю O_5 , но теперь интерпретируют как отдельные спин-запрещённые экситонные переходы ($\Delta S = 1$) и не учитывают при определении отношения ветвления. Отклонения от статистического значения несут информацию о конфигурации 5f-оболочки, характере спин-орбитального сцепления и ковалентности.

Спектры на $O_{4,5}$ краях чрезвычайно чувствительны к числу 5f-электронов и степени их локализации. В целом более локализованные 5f-конфигурации дают более резкую и развитую мультиплетную структуру, тогда как делокализация и сильное экранирование приводят к уширению и сглаживанию спектра. Показателен ряд оксидов урана: U(IV) в UO_2 ($5f^2$) демонстрирует отчётливое плечо/предпик примерно на 7 эВ ниже основного края, в U(V) эта особенность заметно ослаблена, а в U(VI) ($5f^0$) полностью исчезает, и спектр сводится к одному широкому резонансу. Дополнительный низкоэнергетический пик связывают с переходом в высокоспиновое конечное состояние, которое возможно для локализованной конфигурации $5f^2$ и исчезает при уменьшении числа 5f-электронов.

Аналогичные различия ожидаются между металлическим Pu (номинально $\sim 5f^6$, частично делокализованные 5f) и соединениями Pu(III) ($5f^5$), более локализованные 5f): в ионных соединениях линии должны быть более узкими и структурированными, тогда как в металле — более широкими и смещёнными за счёт сильного экранирования. Таким образом, форма и мультиплетная структура $O_{4,5}$ спектров служат чувствительным индикатором числа и локализации 5f-электронов [61].

Таким образом такие края поглощения служат для фундаментального понимания строения 5f-оболочки и редко используются в прикладных исследованиях сложных материалов. Высокие требования к вакууму, малая глубина проникновения и сложная интерпретация спектров делают малоприспособными для рутинного анализа.

Спектроскопия на краю L_3 (переход $2p_{3/2} \rightarrow 6d$, энергии 14 000–18 000 эВ) является наиболее широко используемым краем поглощения актинидов. Поскольку диапазон находится в области жёсткого рентгеновского излучения, глубина проникновения излучения значительна, что позволяет проводить измерения материалах в обычной атмосфере или в защитных капсулах. Это делает L_3 край основным инструментом лабораторной и синхротронной спектроскопии актинидов. Переход $2p \rightarrow 6d$ исследует преимущественно 6d-орбитали, по положению края поглощения и форме посткраевой

области можно определить степень окисления, локальное атомное окружение. Сравнение относительных положений L_3 краёв в рядах соединений часто позволяет выявить изменения эффективного заряда катиона, а также влияние различий в координационных структурах. Значительная часть структурной информации связана именно с формой посткраевой области и её зависимостью от окружения поглощающего атома [62].

Так, в работе К. Фийо и соавторов [63] совмещение экспериментальных данных с моделированием (FEFF8.2, FDMNES) позволило корректно описать спектры различных урановых соединений и органометаллических комплексов, выявив особенности координационного окружения и электронной структуры. Аналогично, исследования Такуми Йомогида показал [64], что применение HERFD-XANES на L_3 крае позволяет наблюдать тонкое расщепление $6d$ -орбиталей урана в $FeUO_4$, недоступное для стандартных XANES. Моделирование в FDMNES подтвердило происхождение расщепления и его специфичность для соединений $U(V)$.

Работа Лючии Амидани и соавторов [65] продемонстрировала влияние морфологии наночастиц ThO_2 на форму L_3 XANES: уменьшение координации поверхностных атомов приводит к исчезновению части посткраевых особенностей спектра. Вычислительное моделирование наночастиц различной формы подтвердило существенную роль поверхностных атомов Th и гибридизации $6d$ -орбиталей.

Наконец, исследования Квашниной и соавторов [66] на основе DFT+U показали, что замещение урана плутонием в оксидах $U_{0,75}Pu_{0,25}O_2$ существенно изменяет плотность электронных состояний, сужает запрещённую зону и изменяет параметры кристаллического расщепления $6d$ -уровней. Эти результаты демонстрируют, что теоретическое моделирование позволяет не только воспроизводить экспериментальные XANES спектры, но и раскрывать влияние легирования на электронную структуру и свойства актинидных материалов.

Сравнение различных краёв поглощения показывает, что каждый из них даёт комплементарную информацию о электронной структуре актинидов. Края $M_{4,5}$ обладают наибольшей чувствительностью к $5f$ -оболочке и позволяют надёжно определять валентность и степень локализации $5f$ -электронов. Края $N_{4,5}$ обеспечивают ещё более детальное рассмотрение мультиплетных эффектов и гибридизации $5f$ -лиганд, но требовательны к вакууму и качеству образцов. Самые низкоэнергетические края $O_{4,5}$ дают ценную информацию о влиянии кристаллического поля и симметрии, однако чрезвычайно трудны для практического использования. В отличие от них, край L_3 технически наиболее доступен, обеспечивая данные о валентности и координации, хотя его чувствительность к $5f$ -состояниям носит косвенный характер. Вместе эти края формируют полный набор

инструментов, позволяющий гибко выбирать оптимальный метод для решения конкретной спектроскопической задачи.

Табл. 3. Сводная таблица электронных переходов и спектроскопической чувствительности краёв поглощения актинидов.

Край поглощения	Электронный переход	Основная информация
L ₃	2p→6d	Степень окисления, локальное атомное окружение.
M _{4,5}	3d→5f	Степень окисления, ковалентность, мультиплеты.
N _{4,5}	4d→5f	Мультиплеты, взаимодействие 5f с окружающими лигандами.
O _{4,5}	5d→5f	Параметры кристаллического поля, мультиплеты.

Сопоставление возможностей различных краёв поглощения ясно показывает, что исследования электронной структуры актинидов невозможны без сочетания эксперимента и моделирования. Высокая чувствительность M_{4,5}, N_{4,5} и O_{4,5} краёв к 5f-оболочке, мультиплетному расщеплению и параметрам кристаллического поля требует точного теоретического описания, поскольку многие особенности спектров невозможно интерпретировать без расчётов. На этом фоне наличие лабораторного рентгеновского спектрометра, работающего на L₃ крае, является важным преимуществом. Такой подход позволяет получать воспроизводимые XANES данные для радиоактивных образцов без зависимости от синхротронных установок, что упрощает изучение валентных состояний, координации и общих тенденций в электронной структуре актинидных соединений.

Однако выполнение таких экспериментов на синхротронах сопряжено с рядом методологических затруднений: ограниченной доступностью экспериментального времени, строгими требованиями к обращению с радиоактивными материалами и сложной организацией измерений. В этой связи наличие лабораторного рентгеновского спектрометра представляет собой существенное преимущество.

1.7. Лабораторные спектрометры для измерения спектроскопии рентгеновского поглощения, особенности измерения актинидов

За последние десятилетия область рентгеновской спектроскопии претерпела существенные изменения, произошли огромные изменения и технологические усовершенствования, как экспериментальные, так и технические.

В настоящее время существуют различные виды источников рентгеновского излучения. Хотя основное внимание в данной работе уделено лабораторным источникам, нельзя не упомянуть ключевую роль современных источников синхротронного излучения третьего и четвертого поколений. Эти чрезвычайно яркие источники рентгеновского излучения света стали значительным шагом вперед в развитии рентгеновской спектроскопии высокого разрешения, открыв новые возможности для исследований в рентгеновском диапазоне энергий. Благодаря достижениям в этой области стало возможным успешно применять рентгеновские методы как на синхротроне, так и в лабораторных условиях. Одним из преимуществ использования лабораторных рентгеновских спектрометров в области актинидов является то, что время, отведенное на эксперимент, не ограничено, как на синхротронном источнике, что ограничивает многие научные исследования, которые необходимо провести в сжатые сроки.

Исследования актинидов на синхротроне требуют выделенных линий пучка и специальных разрешений. Кроме того, высокая стоимость транспортировки радиоактивных образцов и ограниченное количество выделенных линий пучка сильно ограничивают экспериментальные возможности. В Европе только несколько экспериментальных станций четко посвящены исследованиям актинидов: MARS [67] на французской экспериментальной станции синхротронного излучения SOLEIL (Сент-Обен, Франция), ROBL [68] на Европейском комплексе синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция) и INE [69], CAT-ACT [70] на комплексе синхротронного излучения ANKA в Карлсруэ. В России на данный момент отсутствует специализированная экспериментальная станция синхротронного излучения, предназначенная для исследования актинидов.

Подходы к XAS с использованием лабораторных источников, рентгеновской оптики были описаны с начала 1980-х годов. [71], [72]. С инструментальной точки зрения лабораторный спектрометр состоит из кристалла-монокроматора, детектора и рентгеновской трубки. Эти элементы могут быть реализованы в различных оптических геометриях, наиболее распространенной из которых является Йоханссон [73], Иоганн [74] и фон Хамос [75] (рис.10).

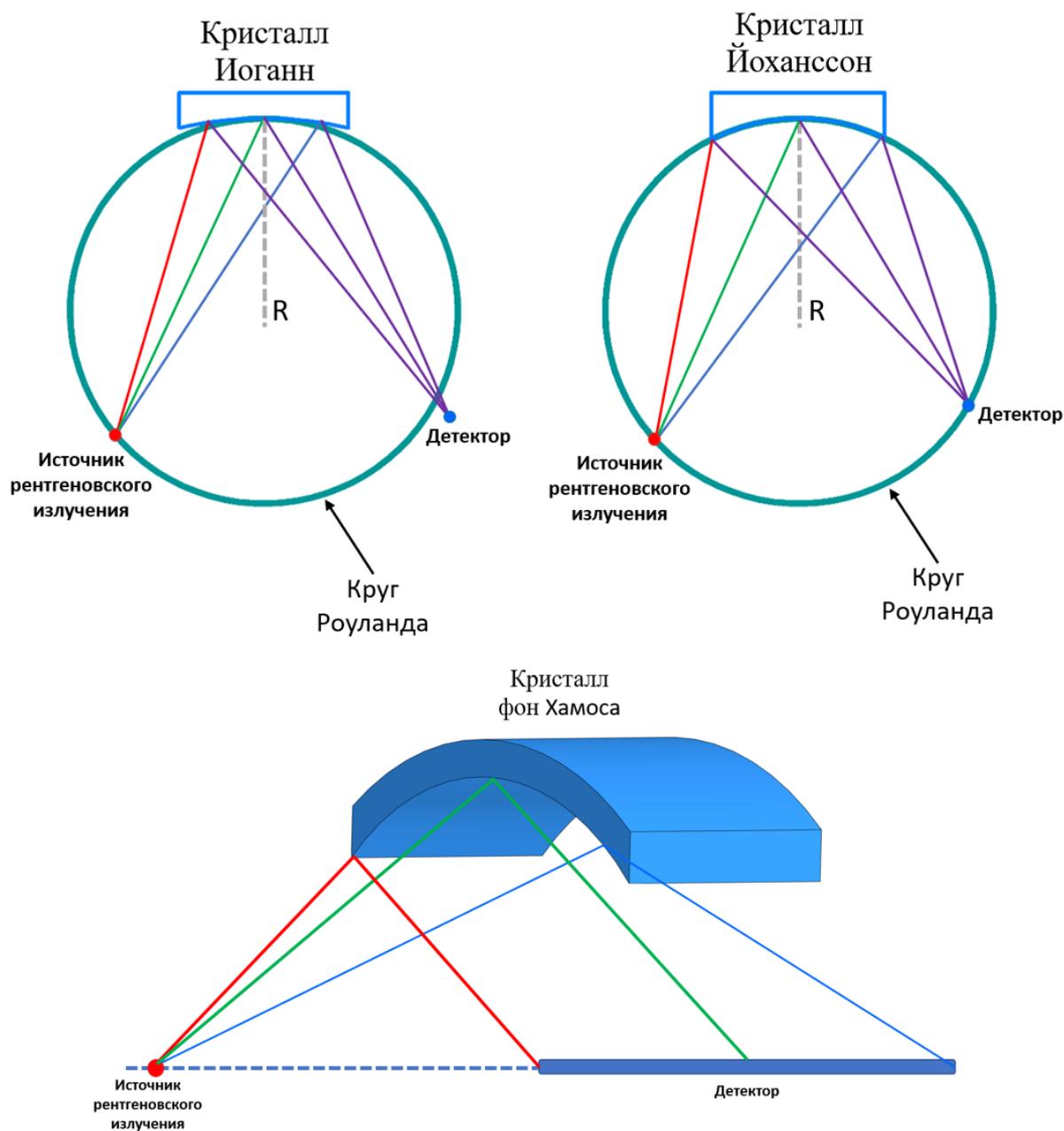


Рис. 10. Геометрии Иогана, Йоханссона и фон Хамоса, используемые в лабораторных спектрометрах.

Большинство лабораторных установок для спектроскопии рентгеновского поглощения покрывают диапазон энергий от 5 до 12 кэВ, что не позволяет исследовать M- и L-края актиноидов. Тем не менее, в литературе встречаются примеры успешных измерений K краев других элементов в более высоком энергетическом диапазоне: например, K-край молибдена (около 20 кэВ), полученный с помощью спектрометра с изогнутым кристаллом типа Лауэ [76], или измеренный также K-край циркония (около 18 кэВ), в режиме пропускания-дисперсии лабораторного спектрометра [77]. Это показывает, что, в принципе, актиноидные L-края поглощения доступны для лабораторных исследований.

Ключевым требованием для проведения лабораторных исследований актинидов является наличие источника, способного охватить диапазон энергий жесткого рентгеновского излучения, необходимого для изучения соединений актинидов (от 14 до 18 кэВ). Для изучения актинидов необходима стабильная и в то же время мощная рентгеновская трубка. Классические рентгеновские трубки, использующие различные анодные материалы, несмотря на свою простоту, остаются эффективными инструментами для получения жесткого рентгеновского излучения, особенно благодаря их современным усовершенствованиям. Известно, что рентгеновские трубки преобразуют лишь около 1% энергии, подводимой к аноду, в рентгеновское излучение, в то время как 99% теряется в виде тепловой энергии. Например, трубка мощностью 100 Вт, производит лишь около 1 Вт рентгеновского излучения, распределенного по всему спектру. Это количество соответствует приблизительно 10^{12} фотонов в секунду, интегрированных по всему диапазону энергий. Одним из подходящих материалов для анода является серебряный анод, так как он не имеет характерных эмиссионных линий в диапазоне энергий от 4 до 20 кэВ. Это делает его подходящим для исследований актинидов, поскольку отсутствие мешающих эмиссионных линий позволяет получать более чистые спектры и избегать наложений, что важно для измерения актинидных соединений.

Другим ключевым элементом в спектрометре является детектор рентгеновского излучения. В условиях низкого потока фотонов особенно важно высокое энергетическое разрешение детектора, которое позволяет эффективно отсекать лишние гармоники и шум, отделяя полезный сигнал. Одним из подходящих материалов для детектора является CdTe. Такой материал используется в детекторе (Amptek XR-100 T) с активной площадью около 3 мм в диаметре. Также используется кремниевый дрейфовый детектор с толщиной чипа 500 мкм и активной площадью 70 мм². Эти детекторы обеспечивают энергетическое разрешение порядка 150 эВ, что позволяет эффективно отсеивать нежелательные гармоники - кратные частоты излучения монохроматора, возникающие из-за дифракции более высокого порядка - и большую часть фоновой флуоресценции, обеспечивая высокую точность измерений.

Не менее важным элементом лабораторного XAS-спектрометра, особенно при работе с актинидными образцами, являются специальные держатели (холдеры). Поскольку такие материалы относятся к радиоактивным, холдеры должны обеспечивать полную герметичность и соответствовать требованиям к работе с закрытыми источниками, исключая риск утечки вещества. Конструкция холдера должна быть адаптирована для интеграции в лабораторные спектрометры: соответствовать геометрии измерительной оптической схемы, которое должно обеспечивать точное и повторяемое позиционирование

образца и не затенять пучок. Окна холдера (из алюминия или тонких полимерных пленок) подбираются так, чтобы минимизировать поглощение рентгеновского излучения в рабочем диапазоне энергий и не вносить дополнительных спектральных искажений.

В лабораторных условиях важна также механическая надежность конструкции, позволяющая выдерживать многократные циклы установки и извлечения образцов. В ряде случаев целесообразно использовать холдеры, изготовленные с помощью 3D-печати: после работы с радиоактивным веществом такие держатели можно утилизировать и заменить новыми, что упрощает эксплуатацию и повышает безопасность. При этом конструкция должна оставаться максимально простой и надежной. Интеграция холдеров в систему спектрометра должна учитывать расположение детектора, источника излучения и оптических элементов, чтобы избежать паразитных отражений, снизить фон и обеспечить максимальный выход полезного сигнала. Таким образом, грамотно спроектированный холдер является не только элементом радиационной защиты, но и ключевым компонентом, напрямую влияющим на качество получаемых XANES-данных.

1.8 Выводы из литературного обзора

Актиниды представляют собой особую группу элементов, отличающихся сложной электронной структурой, множественностью степеней окисления и выраженной радиоактивностью. Эти свойства обуславливают как их важность в ядерной энергетике и радиохимии, так и необходимость применения физико-химических методов для их исследования.

Рентгеновская спектроскопия поглощения, в частности ближнекраевая структура (XANES), является одним из наиболее информативных методов для изучения актинидов, поскольку позволяет одновременно получать данные о степени окисления, локальном структурном окружении и электронной структуре. Высокая элементная селективность XAS, неразрушающий образцы метод и возможность работы с малыми и большими количествами вещества делают метод особенно ценным в радиохимических исследованиях, где обращение с материалами может быть ограничено радиационной безопасностью.

Различные края поглощения в XAS позволяют получать взаимодополняющую информацию об актинидах. Край $M_{4,5}$ дают прямые сведения о валентности, заселённости и локализации $5f$ -электронов благодаря высокой чувствительности к мультиплетной структуре. Край $N_{4,5}$ позволяют детально изучать гибридизацию $5f$ -лиганд и тонкие многоэлектронные эффекты. Край $O_{4,5}$ отражает влияние кристаллического поля и симметрии, проявляя наиболее развитую мультиплетную структуру. Край L_3 обеспечивает данные о валентности, координационном окружении и локальной геометрии, оставаясь при этом самым доступным для актинидных соединений. В совокупности XAS на разных краях

формирует целостное представление об электронной структуре, координации и химической природе актинидов.

Существующие вычислительные программные коды (FEFF, FDMNES и др.) продемонстрировали способность воспроизводить XANES-спектры актинидов, что позволяет надежно интерпретировать экспериментальные данные, получать количественные оценки локальной структуры и выявлять особенности электронной плотности. Моделирование, в сочетании с экспериментом, дает возможность проводить структурно-электронный анализ даже для сложных многокомпонентных систем.

В условиях радиохимических лабораторий особое значение имеет наличие лабораторного XAS-спектрометра с диапазоном энергий, перекрывающим края поглощения актинидов, и возможностью интеграции специализированных герметичных держателей для радиоактивных образцов — как жидких, так и твердых. В рамках данной работы был разработан и протестирован такой спектрометр, а его данные успешно валидированы путем сравнения с результатами, полученными на синхротронных источниках излучения.

2. Экспериментальная часть

2.1 Конструкция и устройство лабораторного рентгеновского спектрометра

Все использованные в работе экспериментальные данные по спектроскопии поглощения были получены на лабораторном рентгеновском спектрометре LomonosovXAS [78] за исключением спектров сравнения, зарегистрированных на станции СТМ КИСИ. Схема экспериментальной установки представлена на рис.11.

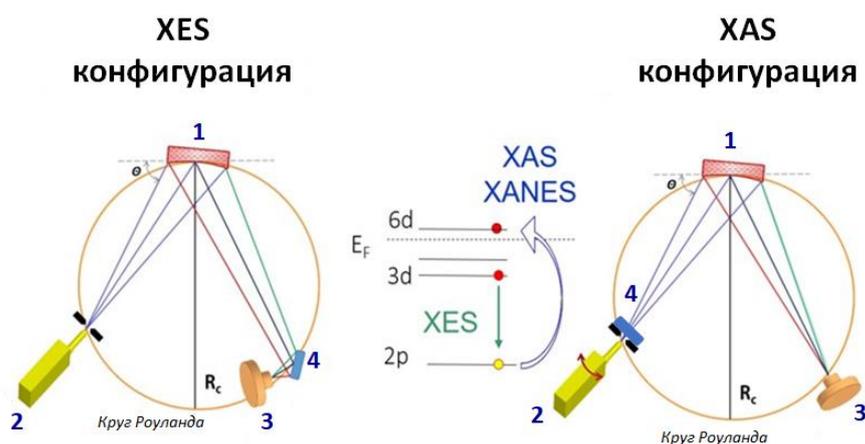


Рис. 11. Принципиальная схема лабораторного рентгеновского спектрометра LomonosovXAS в двух конфигурациях измерения XAS и XES спектроскопии, а также иллюстрация процессов электронных переходов в этих режимах.

Тремя основными компонентами спектрометра являются источник рентгеновского излучения (3), сферически изогнутый кристалл-монохроматор (1) и детектор рентгеновского излучения (2), расположенные на круге Роуланда [79] с радиусом 0,5 м или 1 м (R_c). В качестве источника рентгеновского излучения используется стеклянная дифракционная рентгеновская трубка (производство XRD Eigenmann GmbH) с острым фокусом, высокой интенсивностью и хорошим разрешением дифракционных линий. Рентгеновская трубка имеет фокусное пятно 6° под углом падения, что обеспечивает точечный фокус размером пятна $0,4 \text{ мм} \times 0,8 \text{ мм}$. Мощность трубки составляет 1,5 кВт, а материал анода выбран из серебра из-за отсутствия характеристического рентгеновского излучения в диапазоне энергий 3–22 кэВ. В качестве выходного окна используется бериллиевая фольга толщиной 250 мкм, подавляющая излучение ниже 4 кэВ, и поэтому идеально подходящая для диапазона энергий тормозного излучения 4–20 кэВ.

Следующим элементом спектрометра является сферически изогнутый кристалл-монохроматор, диаметром 100 мм и радиусом изгиба 0,5 или 1,0 м (хотя чаще всего используется вариант 0,5 м), который отражает и монохроматизирует рентгеновские лучи от рентгеновской трубки к детектору, и таким образом, оптическая система позволяет

устанавливать образец как на выходе рентгеновской трубки, так и на входе в детектор. Кристаллы-монокроматоры состоят из тонкой полоски Si или Ge, разрезанной на полоски шириной 15 мм и наклеенной на изогнутую подложку радиусом $2R_c$. Для выбора угла отражения относительно падающего пучка кристалл-монокроматор поворачивается так, чтобы отражать соответствующую спектральную компоненту в соответствии с законом Брэгга.

Для регистрации спектров XAS используется кремниевый дрейфовый детектор (компания Amptek Inc.) со встроенной электронной обработкой сигнала. Такие детекторы сегодня широко используются в рентгеновских спектрометрах в качестве счетчиков анализируемого рентгеновского сигнала. Вся установка детектора упакована в алюминиевый корпус ($7 \text{ см} \times 10 \text{ см} \times 2,5 \text{ см}$) с толщиной чипа 500 мкм (активная площадь 70 мм^2). Энергетическое разрешение 150 эВ позволяет легко отбрасывать любые гармоники и большую часть фоновой флуоресценции для высокоточных измерений.

Основной принцип получения спектра заключается в том, что кристалл-монокроматор вырезает энергию поглощения, а затем часть пучка отражается и фокусируется в соответствии с законом Брэгга [80].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (21)$$

где θ — угол Брэгга, d — межплоскостное расстояние, n — положительное целое число, а λ — длина волны падающей волны. Межплоскостное расстояние можно рассчитать из индексов Миллера кристаллографических плоскостей (h, k, l) и параметра решетки a

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (22)$$

Данная формула применяется к кристаллам, которые традиционно используются в качестве монокроматоров для выделения или анализа рентгеновского излучения определенной длины волны. Такие кристаллы способны формировать монокроматические рентгеновские пучки за счет отражения или прохождения излучения под определенными углами Брэгга.

Однако в рентгеновской спектроскопии также применяются энергодисперсионные кристаллы, которые позволяют разделять рентгеновское излучение по энергии или длине волны. В отличие от традиционных монокроматоров, они диспергируют рентгеновское излучение в широком диапазоне энергий, а не выбирают строго определенную длину волны. В целом, кубические кристаллы (например, Si и Ge) используются преимущественно для монокроматизации или вырезания определенных длин волн, в то время как диспергирующие кристаллы применяются для энергодисперсионного анализа рентгеновских спектров.

Табличные значения межплоскостного расстояния d для кристаллов кремния (Si) и германия (Ge) составляют 5,4309 Å и 5,6574 Å соответственно.

Соответствие между длиной волны λ (Å) и энергией фотона E (кэВ) можно получить из уравнения:

$$E = \frac{12,39842}{\lambda} \quad (23)$$

где 12,3984 — это преобразование 1 кэВ = 12,984 Å. В этом случае закон Брэгга можно записать как

$$\sin \theta = \frac{12,39842n}{2Ed} = \arcsin = \frac{6,19926n}{Ed} \quad (24)$$

При планировании эксперимента необходимо выбрать кристалл-монохроматор таким образом, чтобы обеспечить максимально возможный угол Брэгга, поскольку это приводит к улучшению энергетического разрешения. Например, для измерений нептуния возможно применение кристалла германия с ориентацией [16 0 0], при которой угол Брэгга составляет $\Theta=84,62^\circ$, что является предпочтительным вариантом. Альтернативная ориентация Ge [999] дает угол $\Theta=75,93^\circ$, однако при этом энергетическое разрешение ухудшается приблизительно в 2,66 раза, что следует из соотношения:

$$\frac{\cot 75,93^\circ}{\cot 84,62^\circ} \approx 2,66 \quad (25)$$

Следует учитывать, что изогнутые кристаллы-монохроматоры подвержены aberrациям. Проведение измерений в геометрии Иоганна приводит к снижению энергетического разрешения при малых углах Брэгга по сравнению с геометрией Йоханссона. Основным типом aberrации в этом случае является астигматизм, при котором отраженный от кристалла рентгеновский пучок становится вытянутым и искривленным. Это приводит к снижению как интенсивности сигнала, так и энергетического разрешения на детекторе [81]. При увеличении угла Брэгга влияние aberrаций становится минимальным, и общее энергетическое разрешение установки возрастает. Собственное энергетическое разрешение кристаллического монохроматора ΔE_a определяется исходной энергией E_i , угловой шириной отражения кристалла (так называемой дарвиновской шириной W) и самим углом Брэгга Θ :

$$\Delta E_a = WE_i \cot(\theta) \quad (26)$$

где Θ — угол Брэгга (падающий), а E_i — энергия падающих фотонов. Для Ge[16 0 0] $W=4,28$ мкрад, а для Si[999] $W=1,29$ мкрад [82]. Видно, что энергетическое разрешение такого кристалла монохроматора наилучшее для отражений с малыми дарвиновскими ширинами и условий, близких к обратному рассеянию, где угол Брэгга близок к 90° , а котангенс, следовательно, стремится к нулю [83].

На рис. 12 показана САПР – модель лабораторного рентгеновского спектрометра. В данной экспериментальной установке положение источника рентгеновского излучения зафиксировано. Для соблюдения геометрии круга Роуланда в процессе энергетического сканирования осуществляется синхронное перемещение кристалла-монокроматора и детектора.

Все основные узлы спектрометра (монокроматор и детектор) смонтированы на моторизованных платформах. Управление осуществляется при помощи пяти шаговых двигателей, произведенных компанией xHuber Diffractionstechnik. При изменении угла Брэгга, соответствующего оси $m\theta$, изменяется также расстояние от монокроматора до источника, обозначенное как ρ это приводит к смещению фокусного пятна рентгеновского пучка в пространстве.

Для того чтобы детектор отслеживал положение фокуса при всех значениях угла Брэгга, предусмотрено его перемещение в двух взаимно перпендикулярных направлениях, управляемое моторами $detx$ и $dety$. Кроме того, мотор $detrot$ обеспечивает поворот детектора таким образом, чтобы он всегда был ориентирован на центр кристалла-монокроматора. При этом угол поворота детектора всегда равен удвоенному углу Брэгга (2θ), что необходимо для соблюдения условия зеркального отражения пучка.

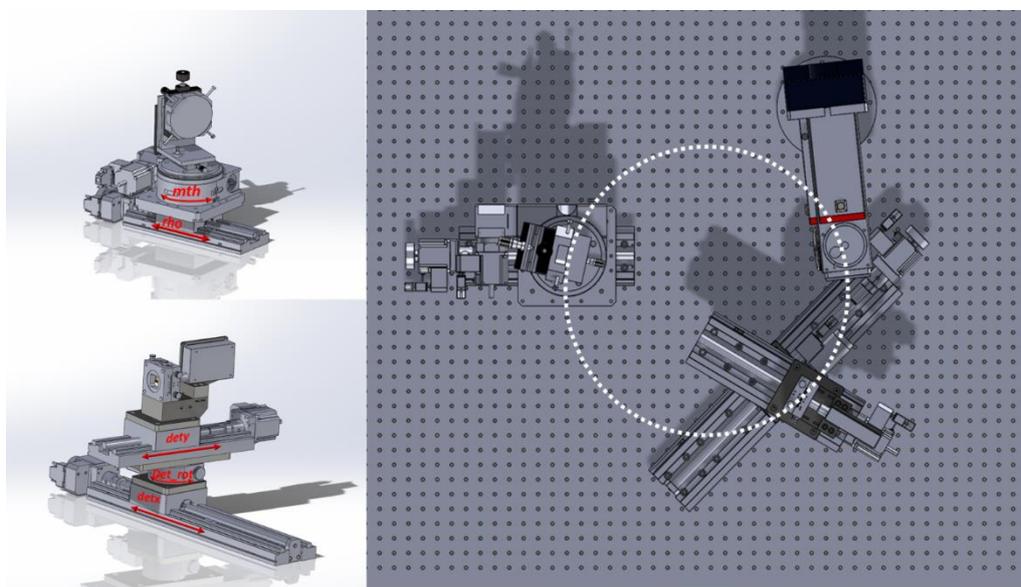


Рис. 12. САПР-модель рентгеновского спектрометра с рентгеновской трубкой, кристаллом-монокроматором и детектором.

Управление всеми исполнительными механизмами осуществляется с помощью управляющего компьютера под операционной системой Linux. Для организации сканирования и сбора данных используется программное обеспечение SPEC от компании Certified Scientific Software, широко применяемое в области рентгеновской спектроскопии.

Основные технические характеристики лабораторного рентгеновского спектрометра приведены в табл. 4.

Табл. 4. Перечень основных параметров спектрометра.

Параметр	Диапазон
Энергия фотона (кэВ)	4–20
Угол Брэгга Θ (°)	65–85
Расстояние от кристалла монохроматора до источника радиуса кривизны, 0,5м (мм)	450–500
диапазон привода $detx$ (мм)	0–400
Диапазон привода $dety$ (мм)	0–200
Диапазон вращения $detrot\ 2\Theta$ (мм)	130–172

Для корректного получения спектров XAS с использованием лабораторного рентгеновского спектрометра необходимо проведение четырех сканирований монохроматора: два — с образцом (измерение основного сигнала I , а также фонового сигнала I_{bkg}) и два — без образца (соответственно I_0 и $I_{0,bkg}$). Фоновое измерение выполняется путем смещения детектора, как правило, на 10 мм относительно положения фокуса, после чего производится сканирование того же диапазона энергий, что и при измерениях I и I_0 . Спектры фона I_{bkg} и $I_{0,bkg}$, как правило, не содержат спектральных особенностей и используются исключительно для коррекции сигнала. После вычитания фона линейный коэффициент поглощения рассчитывается по формуле:

$$\mu d = \log \left(\frac{I_0 - I_{0,bkg}}{I - I_{bkg}} \right) \quad (27)$$

В связи с нелинейной зависимостью произведения μx (где μ — коэффициент линейного поглощения, а x — толщина материала) от плотности рентгеновского пучка, возникает необходимость точного определения и вычитания фоновых значений из измеренных сигналов. Фоновый сигнал обусловлен в основном рассеянием рентгеновского излучения в воздухе, а также рассеянием (упругим и неупругим), возникающим на элементах спектрометра, включая окна, фильтры и элементы держателя образца.

Дополнительно следует учитывать, что конструктивные особенности держателей образцов могут по-разному влиять на величину фона, регистрируемого детектором. Для получения корректной оценки фонового сигнала в области фокусировки рентгеновского пучка производится серия измерений с смещением детектора сначала в одну сторону от фокуса, затем в другую. Полученные фоновые значения усредняются и аппроксимируются полиномом низкой степени, после чего итоговый фоновый сигнал (обозначаемый как bkg) вычитается из экспериментальных данных I и I_0 .

В последние годы пытаются оптимизировать измерения, например в недавней работе Бес и соавторов [84] была предложена альтернативная методика одновременного измерения сигналов I и I_0 , основанная на использовании гармоник, которые естественным образом возникают при работе с кристаллами-монокроторами. Такой подход позволяет избежать необходимости в отдельном измерении I_0 , что особенно актуально в условиях ограниченного времени эксперимента или нестабильной работы источника, поскольку два независимых измерения (с образцом и без него) увеличивают продолжительность сбора данных и повышают вероятность появления артефактов, связанных с нестабильностью сигнала I_0 .

Лабораторный рентгеновский спектрометр LomonosovXAS оснащен индивидуальным модулем радиационной защиты, специально разработанным для обеспечения безопасности персонала при проведении экспериментов (рис. 13А). Конструкция защитного кожуха обеспечивает непрерывное экранирование по всей внешней поверхности установки, исключая утечки рентгеновского излучения.

Модуль оснащен раздвижной рентгенозащитной дверью, выполненной из свинцового стекла (рентгенозащитного плексигласа) с эквивалентной толщиной 0,5 мм Pb. Система двери снабжена электромеханическими замками, концевыми выключателями, блоком управления, сигнальными лампами, а также системой вентиляции с аварийной активацией. На тыльной стороне защитного кожуха предусмотрены пять лабиринтных каналов, предназначенных для безопасного ввода и подключения различного оборудования — электронных кабелей, газовых линий, систем охлаждения и подачи воды (правая часть рис. 13А). Такая конструкция позволяет обеспечить надежную защиту от ионизирующего излучения при работе с высоковольтными рентгеновскими трубками, сохраняя при этом удобство эксплуатации и доступ к системам управления.

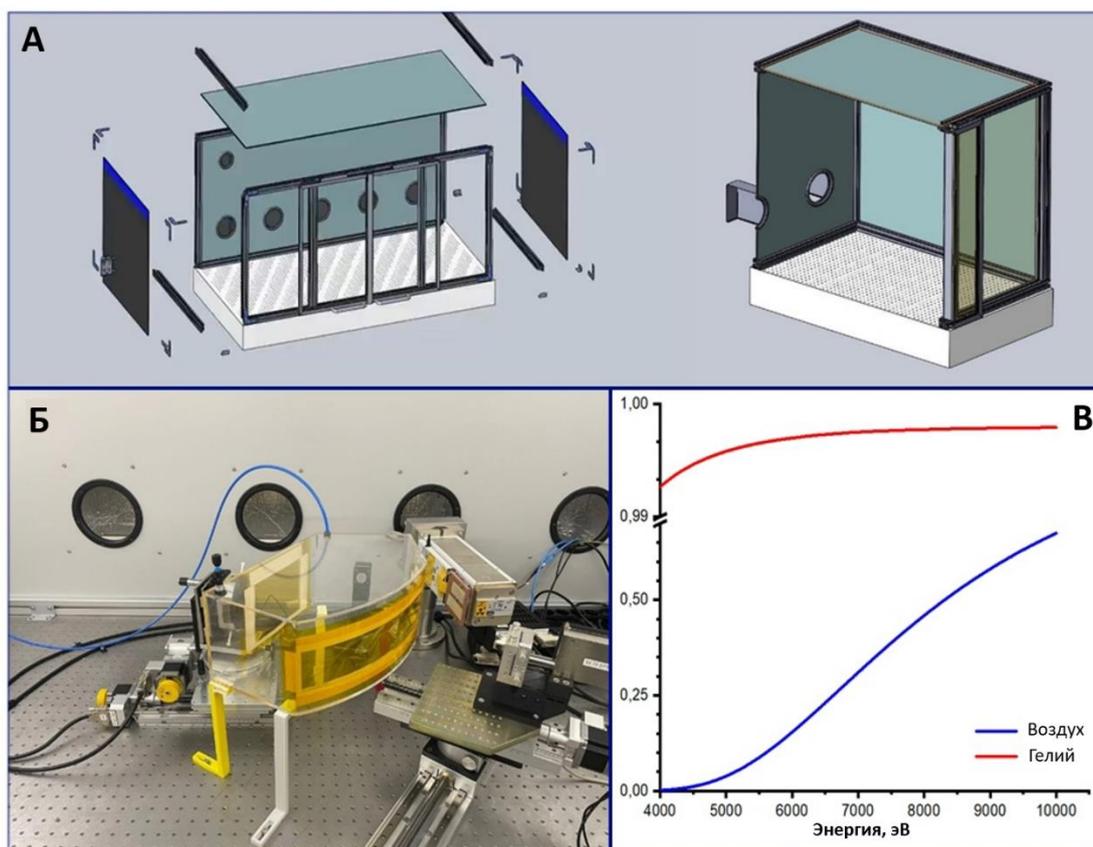


Рис. 13. (А) CAD-модель защитного модуля, в которой левая часть рисунка показывает отдельные детали в сборе, а правая часть представляет собой разрез вводного канала лабиринтного типа. (Б) Гелиевая камера. (В) Моделирование прохождения рентгеновского пучка через воздух и гелий.

Для повышения пропускания рентгеновского излучения в низкоэнергетическом диапазоне (4–10 кэВ) лабораторный спектрометр LomonosovXAS оснащен герметичной гелиевой камерой (рис. 13Б), предназначенной для снижения поглощения излучения на участке прохождения пучка через воздух.

Камера выполнена в виде закрытого объема с несколькими окнами: на передней стенке расположены прорезы, ориентированные по высоте на рентгеновскую трубку и детектор, а прямоугольный вырез на противоположной стенке позволяет пучку проходить к кристаллу-монокроматору. Каждое окно покрыто полимерной пленкой из Kapton®, которая герметично закреплена на раме камеры и обладает высокой прозрачностью для рентгеновского излучения.

На рис. 13В приведено сравнение результатов численного моделирования прохождения рентгеновского пучка через воздух и через гелий. В расчетах использовалось оптическое плечо длиной 1 м, соответствующее расстоянию от трубки до кристалла-монокроматора (0,5 м) и от кристалла до детектора (еще 0,5 м). Однако следует отметить,

что реальная длина, перекрываемая гелиевой камерой, составляет всего 0,3 м, что приводит к частичным потерям интенсивности. Поэтому моделирование проводилось для фактической длины прохождения пучка через гелий.

Для уменьшения потерь интенсивности возможно использование надувных гелиевых мешков, позволяющих закрыть практически весь оптический путь между рентгеновской трубкой, монохроматором и детектором.

Расчеты выполнены с использованием онлайн-инструмента CXRO (Center for X-ray Optics), разработанного Хенке и соавт. [85], который позволяет моделировать эффективность пропускания рентгеновского излучения как в твердых телах (на основе химического состава, плотности и толщины), так и в газах (на основе давления, температуры, длины пути и состава). Согласно полученным данным, замена воздуха на гелий значительно повышает пропускание рентгеновского излучения в диапазоне 4–10 кэВ, что особенно критично для высокоточного анализа в области мягких рентгеновских энергий.

2.2 Синтез соединений для исследования XANES спектроскопией

В работе исследуются разные составы актинидных фаз урана и нептуния, синтезированных и переданные автору для последующего спектроскопического анализа. Синтез каждой серии образцов выполнялся в рамках ранее опубликованных или совместно выполнявшихся проектов, ниже кратко приводятся соответствующие методики.

2.2.1 Синтез оксидов урана

Образцы оксидов урана UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 , $\gamma\text{-UO}_3$ синтезированы так же, как и в предыдущих исследованиях [86]. В качестве исходного вещества для синтеза оксидов урана применялся порошок обедненного диоксида урана с составом $\text{UO}_{2,05}$, предоставленный АО «Машиностроительный завод» (г. Электросталь, Россия). Данный материал представляет собой побочный продукт обогащения урана и отличается частичной окисленностью вследствие длительного хранения на воздухе. Для получения стехиометрического диоксида урана использовали метод восстановительного отжига. Порошок $\text{UO}_{2,05}$ подвергали термической обработке в течение нескольких часов в атмосфере газовой смеси 7 % водорода и аргона при температуре 1900°C. Полученный продукт использовался в качестве исходного вещества для последующего синтеза оксидов с более высокой степенью окисления.

Синтез β -фазы U_4O_9 осуществлялся нагревом эквимольной смеси порошков UO_2 и U_3O_8 . Соединение U_3O_8 предварительно получали методом термического разложения уранилнитрата-гексагидрата при 625°C. Смесь оксидов помещали в кварцевую ампулу,

которую вакуумировали, герметично запаивали и нагревали до 1050°C с последующей выдержкой для стабилизации метастабильной β -фазы [87].

Соединение γ -UO₃ получали по методике, основанной на термическом разложении уранилпероксида при 525 °С. Уранилпероксид синтезировали путем взаимодействия раствора уранилнитрата с водным раствором перекиси водорода. Полученный после разложения γ -UO₃ представляет собой оксид урана с максимальной степенью окисления (U⁶⁺), стабильный при комнатной температуре [88].

Фаза U₃O₇ получена путем окисления порошка UO_{2,05} в воздушной атмосфере при температуре 250°C со скоростью нагрева 5 °С/мин. Изотермическая выдержка составляла 7 часов. После термообработки образцы охлаждали в двух режимах: контролируемом (10 °С/мин) и свободном на воздухе [89]. Различие режимов охлаждения не оказало влияния на кристаллическую структуру материала, что подтверждено последующим анализом.

Все синтезированные оксиды урана охарактеризованы методами рентгеновской порошковой дифракции (Panalytical Aерis, излучение Cu K α) и КР-спектроскопии. Результаты подтвердили фазовую чистоту и соответствие заявленному составу. (Приложение 1)

2.2.2 Синтез оксидов нептуния

Диоксид нептуния использовалась в настоящей работе без дополнительной очистки в том виде, в котором он был приобретен у ГК «Росатом».

Соединение NpO₂(ОН)₂ получали методом озонирования водной суспензии Np(C₂O₄)₂·6Н₂O в воде. Озон-кислородную смесь, содержащую около 4 об.% озона, пропускали через водные суспензии и растворы со скоростью 10–15 л/ч [90]. Синтез CsNpO₄ осуществляли барботированием озон-кислородной смеси (3–7 об.% O₃) при комнатной температуре через раствор Np^{VI} в 2 М растворе гидроксида калия (KOH) [91]. Оксид Np₂O₅ получали термическим разложением твердого пероксида нептуния (NpO₄) в контролируемых условиях.

Раствор нептуния (IV) готовили растворением кристаллической соли Cs₂[Np(NO₃)₆] в 1 М растворе перхлорной кислоты. Раствор нептунилы (V) получали растворением гидроксодвуокиси нептунилы (NpO₂ОН) в 0,1 М растворе перхлорной кислоты.

Раствор нептуния (VI) готовили выпариванием аликвоты 0,2 М раствора нептунилы в 3 М растворе азотной кислоты до сухого остатка, с последующим растворением образовавшегося остатка в 0,1 М растворе хлорной кислоты.

Для подтверждения состава синтезированных оксидов была использована КР-спектроскопия (Приложение 2).

2.2.3 Получение соединений актинидов, применяемых в тестовых экспериментах

Диоксид тория был получен методом осаждения гидроксида из 1 М раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ с добавлением 3 М раствора аммиака, последующим многократным промыванием, сушкой при 40 °С и последующим отжигом в муфельной печи при 1000 °С в течение 12 часов при скорости нагрева 10 °С/мин.

Раствор PuO_2^{2+} , содержащий изотопы ^{239}Pu и ^{238}Pu , получен путем многократного выпаривания исходного нитратного раствора в концентрированной HClO_4 с последующим растворением остатка до прозрачного раствора с характерной окраской $\text{Pu}(\text{VI})$.

Дополнительно раствор NpO_2^+ готовили восстановлением $\text{Np}(\text{VI})$ с помощью небольшого количества NaNO_2 в кислой среде.

Степени окисления актинидов в полученных растворах подтверждались методами УФ–видимой спектроскопии (прибор Shimadzu UV-1900i), по характерным полосам d–f-переходов, присущих каждому валентному состоянию.

2.2.4 Получение образцов нептуния в органической фазе и водной фазе с использованием жидкостной экстракции

Образцы для исследований физико-химических форм нептуния в органической фазе были получены с помощью жидкостной экстракции. Органическая фаза представляла собой раствор диамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в растворителе Ф-3, водная – 3 моль/л раствор азотной кислоты, содержащий нептуний-237 в фиксированной валентности (IV, V, VI) с концентрацией порядка 0,01 моль/л. Контакт фаз осуществлялся в течении 30 минут при комнатной температуре. Переход нептуния в органическую фазу контролировался с помощью гамма-спектрометрии.

2.3 Подготовка образцов для измерения XANES

Методика подготовки и размещения проб для проведения измерений определяется как физико-химическими свойствами образцов и уровнем их радиоактивности, так и спецификой предполагаемого эксперимента и требованиями радиационной безопасности, действующими в конкретной лаборатории или на экспериментальной станции источника синхротронного излучения. В зависимости от класса радиационной опасности, определяемого активностью и агрегатным состоянием вещества, количество требуемых барьеров герметизации может существенно варьироваться. Основное требование заключается в получении однородного по составу образца, что особенно важно при выполнении стандартных XAS экспериментов.

Жидкие пробы помещались в герметично закрытые емкости (например, флаконы с завинчивающимися крышками или специализированные кюветы с окнами для прохождения, падающего и прошедшего пучков, а также держатели, напечатанные с помощью аддитивных технологий). Объем таких держателей варьировались, чтобы обеспечить необходимую оптическую толщину образца d , которая определяется концентрацией актинида в растворе. Для получения скачка поглощения порядка единицы на краю поглощения (что позволяет избежать чрезмерных толщин) оптимальная концентрация рассчитывалась по формуле:

$$[An] = \frac{1}{d \cdot \Delta\mu \cdot M} \quad (28)$$

где $\Delta\mu$ — изменение массового коэффициента поглощения на краю (для L_3 краев поглощения актинидов — порядка 50–65 см²/г), M — атомная масса актинида. Следует учитывать, что данная формула не включает вклад матрицы раствора и возможных сопоглощающих компонентов (базу данных рентгеновских сечений можно найти в Интернете [92]). Тем не менее, в условиях измерений на L- и K-краях, обладающих высокой энергией фотонов и, соответственно, глубокой проникающей способностью, вклад поглощения матрицы не является критичным для экспериментов в режиме пропускания.

Твердые образцы готовились путем тщательного измельчения. Полученный порошок либо наносился тонким слоем между слоями поликарбонатной, лавсановой (Mylar) или Kapton® ленты, и смешивался с инертной матрицей (полиэтилен, тефлон, нитрид бора, целлюлоза) и далее прессовался в таблетки. Для получения скачка на краю поглощения порядка единицы масса вещества в таблетке m определяли через ее площадь A и изменение коэффициента поглощения:

$$m \frac{A}{\Delta\mu} \quad (29)$$

Готовые таблетки, герметично упаковывались в специализируемую пленку или оборачивали лентой, выполняющей роль первичного барьера герметизации.

Для работы с актинидными соединениями обычно используют несколько уровней защиты. Первичный барьер — это контейнер (флакон, таблетка в пленке), предотвращающий утечку радиоактивного вещества. При необходимости вторичного барьера, образец помещали в дополнительный герметичный контейнер или специализированный держатель, оснащенный окнами для прохождения падающего, прошедшего или флуоресцентного излучения. Такие держатели могут также выполнять транспортные функции и обеспечивать необходимую безопасность эксперимента. В

некоторых случаях требовалось размещение под образцом дополнительного поддона для защиты от протечек.

В зависимости от физико-химических свойств и уровня радиоактивности исследуемых соединений для подготовки твердых образцов к измерениям спектроскопии рентгеновского поглощения применялись две различные методики. Для веществ, не обладающих радиоактивностью либо характеризующихся низким уровнем активности (например, соединения урана или церия), использовался классический метод холодного прессования с применением лабораторного пресса.

В случае трансурановых соединений, обладающих выраженной, альфа-активностью (например, соединений нептуния), пробоподготовка выполнялась по специальной методике прессования непосредственно в герметичный держатель, изготовленный методом 3D-печати, что обеспечивало как радиационную безопасность, так и стабильность геометрии образца при измерениях.

Для подготовки твердых образцов в форме таблеток использовался метод холодного одностороннего прессования с применением лабораторного ручного гидравлического пресса ПЛГ-12. Исходные порошки тщательно смешивались с микрокристаллической целлюлозой в соотношении 1:5 по массе. Смесь предварительно гомогенизировалась в агатовой ступке в течение 10–15 минут до получения равномерного распределения компонентов. Внутренний диаметр цилиндрической пресс формы составлял 10 мм, что определяло диаметр получаемой таблетки. Сила прессования составляла 100 бар (≈ 10 МПа) с последующим удержанием давления в течение 1 мин для стабилизации формы таблетки. Полученные таблетки имели массу от 20 до 30 мг, и толщину в пределах 0,7–1,0 мм, что обеспечивало скачок коэффициента поглощения на L_3 крае порядка единицы. После прессования каждая таблетка вынималась и герметизировалась двумя слоями Картон® пленки толщиной 25 мкм. Такая конструкция обеспечивала не только требуемую геометрию и прочность при измерениях.

Трансурановые соединения готовили по следующей унифицированной методике. В качестве первичного держателя использовалась шайба диаметром 10 мм и толщиной 2 мм, изготовленная методом 3D-печати из фотополимерного материала на принтере (Anycubic Photon M3 Max). На одну сторону шайбы вручную наклеивался слой Картон® скотча, выполняющий функцию рентгенопрозрачного дна и первичного герметизирующего барьера.

Затем во внутреннюю полость шайбы вручную засыпался необходимый объем порошкообразного соединения нептуния, предварительно смешанный с микрокристаллической целлюлозой в соотношении $\sim 1:5$ (мас.). После заполнения, из того

же фотополимерного материала, что и сама шайба, изготавливался Пуассон, который вставлялся в шайбу, где уже находился образец и прижималась вручную с умеренным усилием, обеспечивая плотное прессование порошковой смеси. Далее верхняя часть шайбы герметизировалась так же слоем Kapton® скотча. Для повышения надежности и предотвращения отклеивания, вся шайба дополнительно оборачивалась ещё одним слоем Kapton® скотча, обеспечивая двойную герметизацию и устойчивость к механическому воздействию при транспортировке и установке в держатели для измерений.

Часть исследуемых образцов в рамках настоящей работы была представлена в жидкой фазе. Для их измерений были разработаны индивидуальные герметичные кюветы, изготовленные так же методом 3D-печати из фотополимерного материала. Конструкция каждой кюветы включала два оптических окна, которые с обеих сторон герметизировались рентгенопрозрачной пленкой Kapton®. Крепление окон к корпусу кюветы осуществлялось с использованием цианоакрилатного клея AkFix 715, устойчивого к воздействию агрессивных сред и обеспечивающего долговременную герметичность. После заливки раствора внутрь кюветы, сверху устанавливалась герметичная крышка, также напечатанная на 3D-принтере, которая плотно прижималась к корпусу, исключая утечку содержимого.

Объем каждой жидкой ячейки составлял приблизительно 50 мкл, что было достаточным для регистрации сигнала. Концентрация исследуемых соединений во всех случаях составляла 1×10^{-2} моль/л (10 мМ).

Для дополнительной защиты в процессе измерений кювета устанавливалась на держатель с аварийной защитной ванной, расположенный в зоне детектора. Такая компоновка позволяла предотвратить повреждение кюветы при длительном воздействии рентгеновского пучка, а также обеспечить прохождение к образцу исключительно монохроматического излучения, отраженного от кристалла-монокроматора.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Сравнение данных лабораторных и синхротронных измерений

Для объективной оценки качества данных, регистрируемых с использованием лабораторного рентгеновского спектрометра LomonosovXAS, был проведен прямой сравнительный анализ с результатами синхротронных измерений. В качестве модельного объекта использовался оксид марганца (Mn_2O_3), для которого были записаны XANES и EXAFS спектры на К-крае марганца (рис. 14). Данные, полученные в лаборатории, сравнивались с результатами, измеренными на станции СТМ Курчатовского центра синхротронного излучения Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [93]. В синхротронном эксперименте в качестве источника излучения использовался поворотный магнит (1,7 Тл) с энергией пучка 2,5 ГэВ и средним током 70 мА; монохроматизация осуществлялась с использованием кристалла Si[111].

Лабораторные измерения проводились при мощности трубки 10 кВ и токе 4 мА. Для XANES-анализа использовался кристалл Si[440] с изменением угла Брэгга в диапазоне от $82,04^\circ$ до $70,50^\circ$. Спектры были получены в диапазоне энергий 6520–6850 эВ с шагом 1 эВ и временем накопления 4 секунды на каждую точку. Для каждого образца проводилось четыре независимых измерения, которые затем усреднялись; полное время одного эксперимента составляло 5 часов.

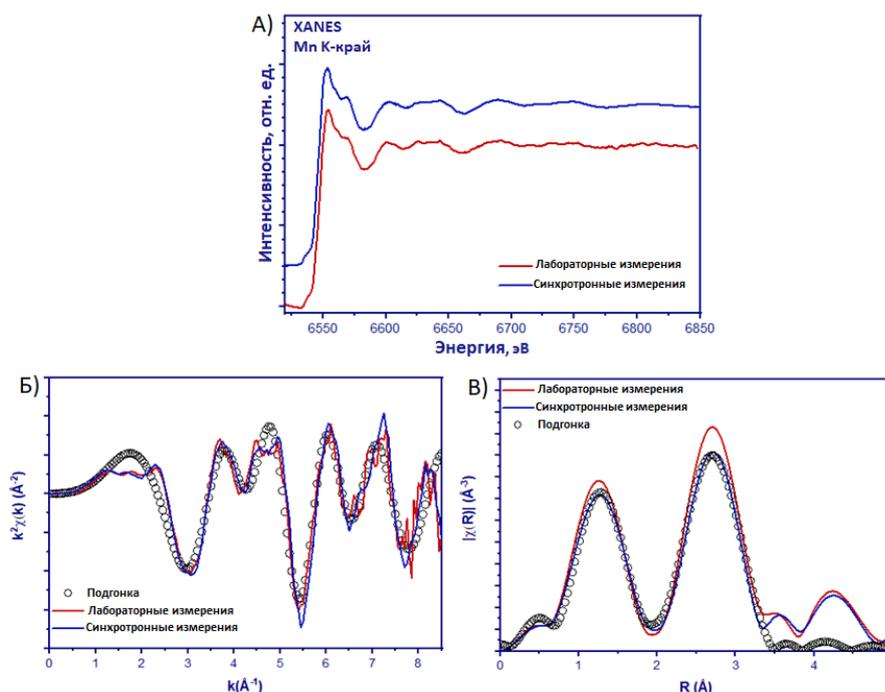


Рис. 14. А) Сравнение XANES-спектров на К-края марганца для Mn_2O_3 , полученных на лабораторном спектрометре (красный цвет) и с использованием синхротронного

излучения (синий цвет, измерения выполнены на станции СТМ Курчатовского научного центра). Б) Осциллирующие части и преобразования Фурье рентгеновских спектров Mn_2O_3 В) Преобразования Фурье рентгеновских спектров Mn_2O_3

EXAFS-анализ включал стандартные этапы обработки: вычитание фона, нормализацию, преобразование в волновое пространство (k-пространство) и последующее преобразование Фурье в R-пространство. Аппроксимация экспериментальных данных осуществлялась методом нелинейных наименьших квадратов с использованием программы Artemis (IFEFFIT-пакет [94]). Подгонка модели проводилась в интервалах 2–8 \AA^{-1} по k и 1–3,2 \AA по R пространству. В результате были определены основные структурные параметры: координационное число (КЧ), расстояние до ближайших атомов (R) и фактор Дебая–Валлера (σ).

Табл. 5. Метрические параметры, извлеченные с помощью анализа наименьших квадратов спектров EXAFS K -края Mn (R-фактор=0,05).

Путь рассеяния	R, \AA		σ^2		КЧ
	Лабораторные измерения	Синхротронные измерения	Лабораторные измерения	Синхротронные измерения	
Mn-O	1,91	1,90	0,003	0,002	4
Mn-O	2,16	2,15	0,002	0,002	2
Mn-Mn	3,09	3,07	0,007	0,007	6
Mn-Mn	3,66	3,61	0,012	0,012	6

Полученные структурные параметры — межатомные расстояния R, факторы Дебая–Валлера σ^2 и координационные числа — хорошо согласуются между двумя методами (табл. 5). Для ближайших Mn–O связей лабораторные и синхротронные данные дают совпадающие значения. Разница между методами измерений в этой области не превышает типичных статистических погрешностей EXAFS-анализа, составляющих $\Delta R \approx \pm 0,01–0,02$ \AA для Mn K-края при k-диапазоне до 8 \AA^{-1} [95]. Результаты обоих измерений находятся в пределах ожидаемой точности и воспроизводят известные структурные параметры координированного марганца.

Для более дальних координационных сфер Mn–Mn наблюдаются небольшие различия. Эти отклонения остаются в пределах стандартной ошибки метода ($\Delta R \approx \pm 0,03–0,05$ \AA для путей выше 3 \AA), что описано в работах Кёнигсбергера [96]. Увеличение погрешности на больших расстояниях обусловлено несколькими факторами, затухание амплитуды $\chi(k)$ с ростом расстояния ($e^{-2R/\lambda}$), что уменьшает вклад дальних путей в спектр и снижает точность извлечения R. Еще одним фактором является, большее перекрытие

вкладов разных путей рассеяния, что усиливает корреляции параметров R и σ^2 при подгонке, а так же повышенная чувствительность дальних путей к статическим и динамическим беспорядкам, которые более значимыми, чем для первой координационной сферы. В совокупности эти факторы естественным образом приводят к небольшим расхождениям между лабораторными и синхротронными значениями для путей M_n-M_n , однако разница остаётся в пределах ожидаемой методической неопределённости и не свидетельствует о реальное структурное отличие образца.

С целью определения спектроскопических возможностей лабораторного рентгеновского спектрометра LomonosovXAS при работе с актинидными соединениями была проведена серия XANES-измерений на L_3 краях поглощения элементов Th, U, Np и Pu. Исследования проводились в режиме пропускания, с использованием оптимизированной конфигурации прибора: для каждого элемента подбирался соответствующий кристалл-монокроматор и рассчитывался оптимальный угол Брэгга, что позволяло достичь наилучшего энергетического разрешения в заданном диапазоне.

Все эксперименты были выполнены при комнатной температуре с соблюдением регламентированных условий работы с радиоактивными материалами. Полученные спектры были сопоставлены с синхротронными данными на тех же образцах (рис. 15). Такое сравнение позволило всесторонне охарактеризовать качество лабораторных данных, в том числе воспроизводимость характерных спектральных особенностей, энергетическую точность и стабильность измерений.

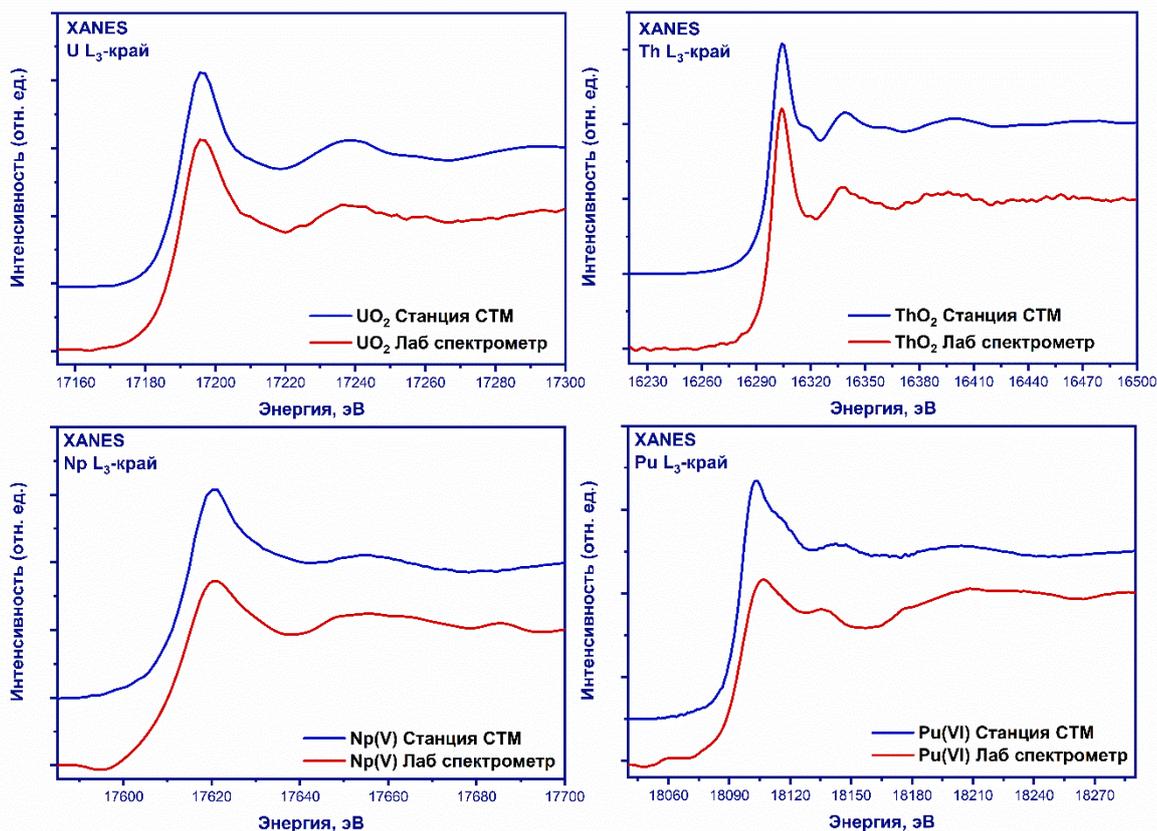


Рис.15. Сравнение экспериментальных XANES-спектров UO_2 , ThO_2 , NpO_2^+ и PuO_2^{2+} , зарегистрированных на краях поглощения L_3 , с использованием лабораторного спектрометра (красный) и на синхротроне (синий).

Для каждого исследованного образца были проведены измерения XANES-спектров на соответствующем L_3 крае с использованием индивидуально подобранных кристаллов монохроматора и геометрии эксперимента. В каждом случае применялись собственные параметры сканирования и конфигурации измерений, оптимизированные под энергию края поглощения и агрегатное состояние вещества. Подробная информация о типе кристалла, диапазоне энергий, диапазоне сканирования, времени накопления и особенностях представлена в табл. 6.

Табл. 6. Обзор параметров эксперимента XAS на L_3 краях поглощения U, Th, Np и Pu.

Образец	Энергия, кэВ	Параметры трубки	Кристалл	Угол Брэгга, °	Кол-во сканов	Время на точку, с	Кол-во точек	Общее время
ThO_2	16,283	28 кВ, 10 мА	Si [10 10 0]	82,47	4	10	300	13 ч
UO_2	17,166	30 кВ, 10 мА	Ge [999]	84,31	4	10	200	9 ч

NpO_2^+	17,610	35 кВ, 10 мА	Ge [16 0 0]	84,62	10	20	220	48 ч
PuO_2^{2+}	18,057	35 кВ, 10 мА	Si [999]	80,2	10	20	300	66 ч

Проведенные экспериментальные измерения на L_3 краях поглощения актинидов позволяют сделать вывод о применимости лабораторного рентгеновского спектрометра при работе с соединениями актинидов. Сравнение полученных XANES-спектров с синхротронными данными показывает, что лабораторная установка обеспечивает регистрацию не только резкого скачка коэффициента поглощения на краю, но и основных тонких особенностей посткраевой области. В обоих типах измерений воспроизводятся ключевые спектральные элементы, включая главный максимум — «белую линию», возникающую при переходе $2p_{3/2} \rightarrow 6d$.

Определение положения белой линии выполнялось после нормализации спектров: предкраевая область аппроксимировалась линейной функцией, посткраевая — полиномом, после чего положение максимума E_0 определялось как максимум интенсивности первой производной. Полученные значения E_0 для лабораторных и синхротронных измерений совпадают в пределах погрешности (около $\pm 0,2-0,3$ эВ), что подтверждает корректность энергетической калибровки и стабильную работу лабораторного спектрометра.

Такое совпадение критически важно для анализа валентного состояния актинидов, поскольку сдвиг края порядка ~ 1 эВ соответствует изменению степени окисления примерно на единицу, и отсутствие систематических отклонений между лабораторными и синхротронными данными гарантирует надёжность интерпретации и при анализе спектров.

Это подтверждает, что лабораторный спектрометр способен регистрировать спектры с информативностью, достаточной для оценки локального окружения, степени окисления и электронной структуры - главная задача XANES-анализа.

Для полноценного и объективного сравнения XANES-спектров, полученных на лабораторном рентгеновском спектрометре и на синхротроне, важным этапом является не только визуальная оценка их формы и положения края поглощения, но и количественный анализ. В качестве основы для такого анализа был использован подход, ранее предложенный Линьцзюань Чжан с соавторами [97], где форма края поглощения XANES-спектра описывается функцией Псевдо-Фойгт, а сам край поглощения аппроксимируется арктангенс-функцией, позволяющей отразить скачкообразный рост поглощения при возбуждении электрона с уровня $2p$.

На Рис. 16 представлены XANES-спектры для соединений актинидов (UO_2 , ThO_2 , NpO_2^+ , PuO_2^{2+}), измеренные как на синхротроне так в лаборатории, а также результат их

аппроксимации с использованием комбинации арктангенса и лоренцевой функций. Красной линией обозначены экспериментальные данные, пунктиром — итоговая подгонка, а синим и зеленым цветами — вклад лоренцевой и функцией арктангенса соответственно.

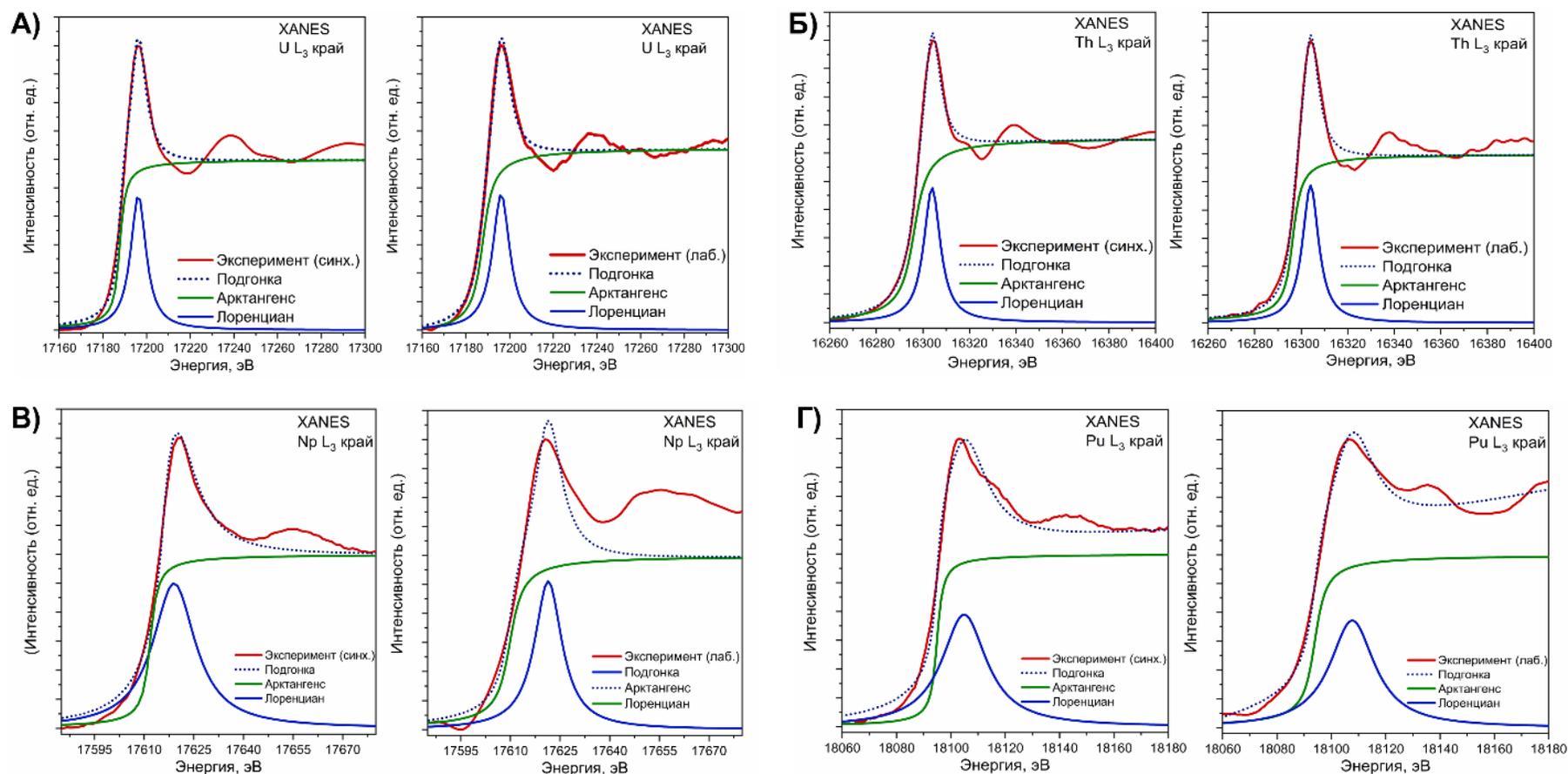


Рис. 16. XANES-спектры соединений актинидов (UO_2 , ThO_2 , NpO_2^+ , PuO_2^{2+}), полученные как с использованием синхротронного излучения, так и на лабораторном спектрометре. Также приведены результаты аппроксимации экспериментальных данных с использованием комбинации арктангенциальной и лоренцевой функций. Экспериментальные данные обозначены красной линией, итоговая аппроксимация — пунктирной линией, вклад лоренцевой функции показан синим цветом, вклад арктангенциальной функции — зеленым.

Первая компонента представляет собой так называемый край, аппроксимируемый функцией арктангенса:

$$E_{\text{край}}(E) = a * \arctan\left(\frac{E-E_0}{w}\right) \quad (30)$$

Где a – амплитуда края поглощения, характеризующая его высоту; E_0 - положение края поглощения (энергия начала резкого увеличения интенсивности); w – параметр, отвечающий за ширину на полувысоте.

Форма арктангенса используется для имитации плавного увеличения интенсивности вблизи энергетического края поглощения и хорошо соответствует экспериментальной структуре спектра.

Вторая компонента — функция Лоренца:

$$P(E) = \frac{A*\gamma^2}{(E-x_0)^2+\gamma^2} \quad (31)$$

где A - Амплитуда пика; x_0 - энергия максимума (положение белой линии) γ - половинная ширина Лоренца.

Полная модель описания XANES спектров имеет следующий вид:

$$I_{\text{подгонка}} = a * \arctan\left(\frac{E-E_0}{w}\right) + \frac{A*\gamma^2}{(E-x_0)^2+\gamma^2} \quad (32)$$

Подбор параметров a , E_0 , w , A , x_0 , γ осуществляется методом нелинейной оптимизации (алгоритм наименьших квадратов, реализованный в библиотеке SciPy в программной среде Python, версия 3.13.5) Целевой функцией служила сумма квадратов отклонений между экспериментальными данными $I_{\text{эксперимент}}(E_i)$ и аппроксимирующей моделью $I_{\text{подгонка}}(E_i)$

Подобный подход позволяет более строго определить параметры, характеризующие форму края: ширину пика (γ), ширину края (w) и амплитуду лоренцевой составляющей (A). Эти параметры приведены в табл. 7 и дают численное представление о качестве полученных спектров.

Табл. 7. 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

Подгонка XANES-спектров UO₂, полученных на синхротронном источнике и с использованием лабораторного спектрометра, показывает весьма близкие параметры. Ширина пика белой линии составляет $\gamma = 4,2 \pm 0,2$ эВ для синхротронных данных и $\gamma = 4,7 \pm 0,3$ эВ для лабораторных. Разница находится на границе статистической значимости, однако амплитуда пика совпадает в пределах погрешности ($A = 0,47 \pm 0,02$), что подтверждает соответствие формы и интенсивности спектров. Увеличение ширины края (w) с $2,0 \pm 0,2$ до $2,6 \pm 0,3$ эВ в лабораторных данных согласуется с более крупным шагом по энергии (1 эВ), приводящим к снижению эффективного энергетического разрешения.

Для ThO₂ наблюдается практически полное совпадение параметров. Ширина пика $\gamma = 4,2 \pm 0,2$ эВ одинакова для синхротронных и лабораторных измерений; ширина края также совпадает ($w = 2,7 \pm 0,3$ эВ для обоих случаев). Амплитуда белой линии составляет 0,48 в лабораторных данных и 0,47 в синхротронных, и это различие статистически незначимо (\leq погрешности A). Незначительно повышенный уровень шума, наблюдаемый в спектре Th, связан с низкой концентрацией соединения (около 6 мас.%) и уменьшенной интенсивностью плеча после белой линии, что согласуется с эффектами, описанными Амидани и соавторами *et al.*, где подчёркивается влияние размера частиц на XANES-структуру.

Для NpO₂⁺ фиксируется более заметное различие: ширина края увеличивается с $7,0 \pm 0,3$ эВ (лаборатория) до $7,8 \pm 0,3$ эВ (синхротрон). В данном случае расхождение выходит за пределы чисто статистической ошибки и объясняется физическими причинами — в лабораторном режиме использовался чрезмерно толстый образец в геометрии пропускания, что приводило к существенному поглощению и снижению энергетического разрешения. Амплитуда белой линии также ниже ($A = 0,45 \pm 0,02$ против $0,50 \pm 0,02$), что типично для жидких образцов и согласуется с потерей контраста вследствие увеличенного фона. Спектр PuO₂²⁺ демонстрирует аналогичные особенности. При одинаковой ширине пика ($\gamma = 8,0 \pm 0,3$ эВ) амплитуда лабораторного сигнала значительно ниже ($A = 0,37 \pm 0,02$ против $0,50 \pm 0,02$), что указывает на вклад фонового сигнала жидкостной ячейки. Расхождения в посткраевой области также объясняются влиянием материалов держателя; применение

усовершенствованных ячеек и дополнительного экранирования позволит устранить этот эффект.

Уровень статистических шумов в дальней посткраевой области (более +100 эВ от края) закономерно выше в лабораторных данных. Это связано с меньшей интенсивностью рентгеновского излучения и ограниченной возможностью регистрации EXAFS-сигнала. Тем не менее, даже при наличии шумов удаётся получать воспроизводимые XANES-спектры, пригодные для количественного анализа. Анализ результатов для UO_2 , ThO_2 , NpO_2^+ и PuO_2^{2+} показывает, что большинство расхождений между лабораторными и синхротронными измерениями находятся в пределах погрешности подгонки, а выявленные отличия имеют чёткие экспериментальные причины (толщина образца, геометрия ячейки, концентрация, материал держателя). Полученные данные демонстрируют, что при оптимальной настройке оптики и достаточном времени накопления лабораторный спектрометр обеспечивает качественные XANES-спектры, сопоставимые с синхротронными по форме, положению белой линии и энергетическим параметрам, что подтверждает его пригодность для исследований актинидов.

3.2 Экспериментальное и теоретическое исследование XANES систем UO_x на L_3 крае поглощения урана

Переходя от описания возможностей рентгеновского лабораторного спектрометра, следует подчеркнуть его ключевую роль в изучении валентного состояния актинидов. В частности, важным направлением становится измерение серии оксидов, в которых уран имеет разную степень окисления от U(IV) до U(VI). Такая "линейка" оксидов позволяет не только калибровать энергетические шкалы и интерпретировать тонкую структуру спектров, но и служит фундаментом для надежной идентификации степеней окисления урана в сложных техногенных и природных образцах. Уран в этом отношении представляет собой наиболее удобный объект среди актинидов: он сравнительно легко доступен, стабилен при работе, что делает его идеальным модельным элементом для отработки методик и сравнения с более редкими и сложными элементами, такими как нептуний, плутоний или америций.

Для исследования электронной структуры и локального окружения атомов урана в оксидных соединениях с различной формальной степенью окисления были проведены измерения XANES-спектров в области L_3 края поглощения U (~17166 эВ). В качестве объектов исследования выбраны оксиды урана UO_2 , U_4O_9 , U_3O_7 , U_3O_8 и UO_3 , охватывающие диапазон степеней окисления от U(IV) до U(VI). Экспериментальные спектры были зарегистрированы с использованием лабораторного рентгеновского

спектрометра в режиме пропускания. Для интерпретации полученных данных и анализа валентных состояний были выполнены теоретические расчеты XANES-спектров методом FEFF, основанным на теории многократного рассеяния. Кроме того, для оценки вклада различных электронных орбиталей в формирование наблюдаемых спектральных особенностей был проведён анализ суммарной плотности электронных состояний (DOS) с учётом соответствующих парциальных вкладов. Энергетическое разрешение лабораторного спектрометра, использованного в данной работе, оказалось достаточным для надёжной идентификации не только индивидуальных соединений урана с различными формальными степенями окисления, но и смешеновалентных оксидных фаз. Это особенно важно при изучении систем, содержащих уран в промежуточных или нестабильных валентных состояниях, например, U(IV)/U(V) или U(V)/U(VI), для которых определение положения края поглощения и формы его формы является надёжным критерием при валидации валентной модели.

Измерения L_3 края поглощения для соединений урана (~17166 эВ) соответствуют электронному переходу с уровня $2p$ на уровень $6d$. Типичный XANES-спектр в этой области содержит один интенсивный пик края поглощения, а также может включать предкраевую структуру (в наших экспериментах она не наблюдается). Посткраевые особенности, проявляющиеся в виде «плеч» и осцилляций, обусловлены многократным рассеянием фотоэлектрона с уровня $2p_{3/2}$ на атомах кислорода. В связи с этим, в ряде случаев XANES-спектр условно делят на три области и анализируют их отдельно.

Измерения в области L_3 края проводятся с целью исследования локальной и электронной структуры атомов урана, а также для определения степени окисления урана в различных соединениях. Несмотря на значительное уширение уровня $2p$ (ширина ~7,4 эВ), связанное с временем жизни дырки, возможно детектировать сдвиг «белой линии» при помощи анализа первой производной спектра.

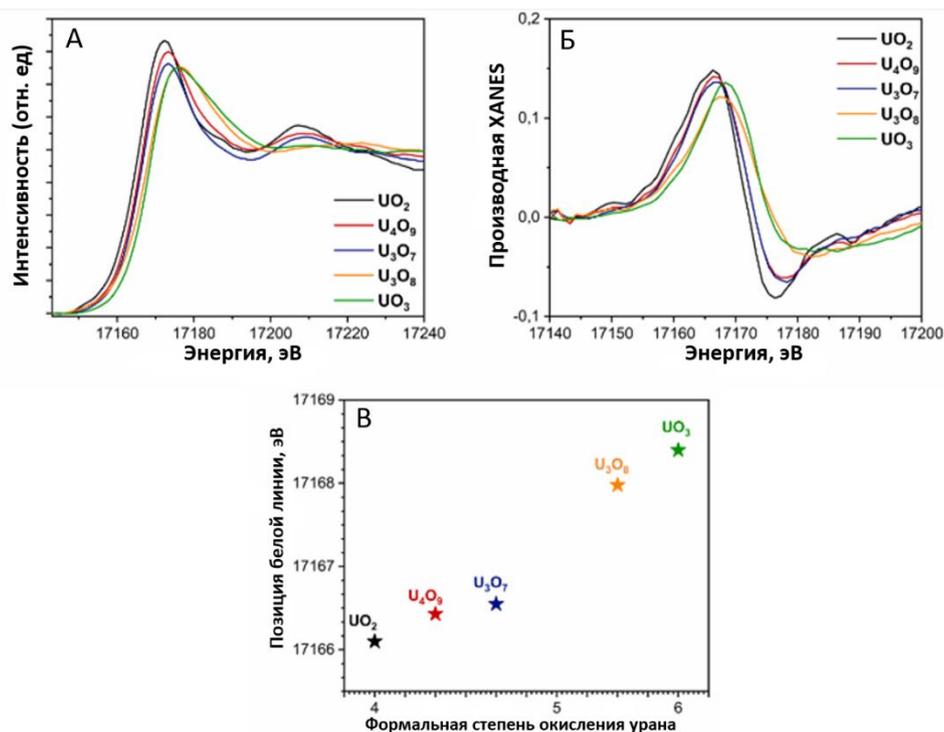


Рис. 17. Нормализованные экспериментальные спектры L_3 края поглощения оксидов урана, зарегистрированные на лабораторном спектрометре (А), их соответствующие первые производные (Б) и формальная степень окисления урана как функция энергии белой линии $U L_3$ XANES (В).

На рис. 17 А представлены нормализованные XANES-спектры для UO_2 , U_4O_9 , U_3O_7 , U_3O_8 и UO_3 , а на рис. 17 Б - их первые производные. Отмечается закономерный сдвиг края в область более высоких энергий с увеличением формальной степени окисления урана. Такой сдвиг соответствует росту эффективного заряда ядра, приводящему к более сильному кулоновскому притяжению между ядром и электронами внешних оболочек и, соответственно, к увеличению энергии, необходимой для ионизации электронов. Разница в положении края между соединениями $U(VI)$ и $U(IV)$ составляет порядка 2,5 эВ, что подтверждает переход к более высокой валентности (рис. 17 В)

3.2.1 Анализ локального окружения урана по данным XANES-спектроскопии

При расчете XANES-спектров необходимо учитывать взаимодействие между поглощающим атомом и его ближайшим окружением. В связи с этим в расчётах XANES использовались несколько поглощающих атомов, поскольку в исследуемых структурах локальная координация и симметрия различаются для разных атомных позиций. Эти центры обладают отличающимися наборами межатомных расстояний и путей

многократного рассеяния, что приводит к различиям в их индивидуальные вклады в XANES-спектр.

Для структур с единственным типом локального окружения, таких как UO_2 с флюоритоподобной кристаллической решёткой, все атомы урана кристаллографически эквивалентны. Поэтому в этом случае расчёт XANES выполняется с использованием одного поглощающего атома, поскольку дополнительные центры не вносят независимых спектральных вкладов.

В случае смешановалентных соединений, содержащих несколько неэквивалентных атомов U в структуре, целесообразно рассчитывать спектры поглощения отдельно для каждого типа атома, а затем суммировать их с учетом их долей в общем составе. Например, для структуры U_4O_9 с соотношением $\text{U(IV)}/\text{U(V)} = 1:1$, итоговый спектр поглощения строится как сумма 50% спектра от атомов U(IV) и 50% от атомов U(V). Такой подход позволяет более точно учитывать вклад каждого типа уранового атома в формирование XANES-спектра и корректно описывать спектральные особенности смешанных оксидов урана.

Для расчетов использовался самосогласованный потенциал с радиусом кластера 5 Å, а также полное многократное рассеяние в пределах атомного кластера радиусом 6 Å. Основные особенности XANES-спектров удавалось воспроизвести для кластеров, содержащих от 140 до 180 атомов (в зависимости от соединения). Увеличение размера кластера сверх этого значения не приводило к значимым изменениям спектра.

Для корректного описания электронной структуры актинидных соединений в расчётах XANES было необходимо включение 5f-состояний в самосогласованную процедуру. В коде FEFF это достигается использованием карты UNFREEZE, которая переводит 5f-орбитали из фиксированного атомного состояния на валентный уровень, вследствие чего они участвуют в перераспределении электронной плотности и в расчёте многократного рассеяния. Учитывая, что 5f-электроны урана взаимодействуют существенно с орбиталями ближайших лигандов и могут так же определять форму края поглощения, такая процедура является необходимой для получения физически обоснованных XANES спектров.

Наилучшее соответствие экспериментальным данным достигалось при использовании обменно-корреляционного потенциала Хедина–Лундквиста в приближении конечного состояния, что обеспечивает более корректное описание взаимодействия дырки в 2p-уровне с валентными электронами. Для улучшения согласия теоретической и экспериментальной кривой, время жизни $2p_{3/2}$ дырки была скорректирована путем уменьшения параметра уширения в модуле EXCHANGE. Данная корректировка

компенсирует избыточное уширение, присущее стандартным значениям, и позволяет точнее воспроизводить экспериментальную ширину и асимметрию пика. Кроме дипольных переходов, в расчётах учитывались квадрупольные вклады ($\Delta l=2$), что является обязательным условием для актинидов, поскольку 5f-состояния частично проявляются через квадрупольные переходы и оказывают существенное влияние на интенсивность и область пред краем поглощения [98]. Все параметры, использованные в расчетах, приведены в табл. 8.

Табл. 8. Входные параметры в программу FEFF10 для расчетов U L₃ края XANES.

Соединение	Параметры самосогласованного потенциала (SCF)*	Радиус полного многократного рассеяния, Å	Число атомов входящих в кластер
UO ₂	5,0 0 50 0,05 10	6	143
U ₄ O ₉			142
U ₃ O ₇			168
U ₃ O ₈			141
UO ₃	5,0 0 50 0,01 10		182

*Параметр самосогласованного потенциала (SCF): радиус SCF-кластера, максимальный радиус расчета, число атомов в кластере, критерии сходимости по плотности и энергии, а также используемые приближения и учет релаксации после образования дырки в ядре.

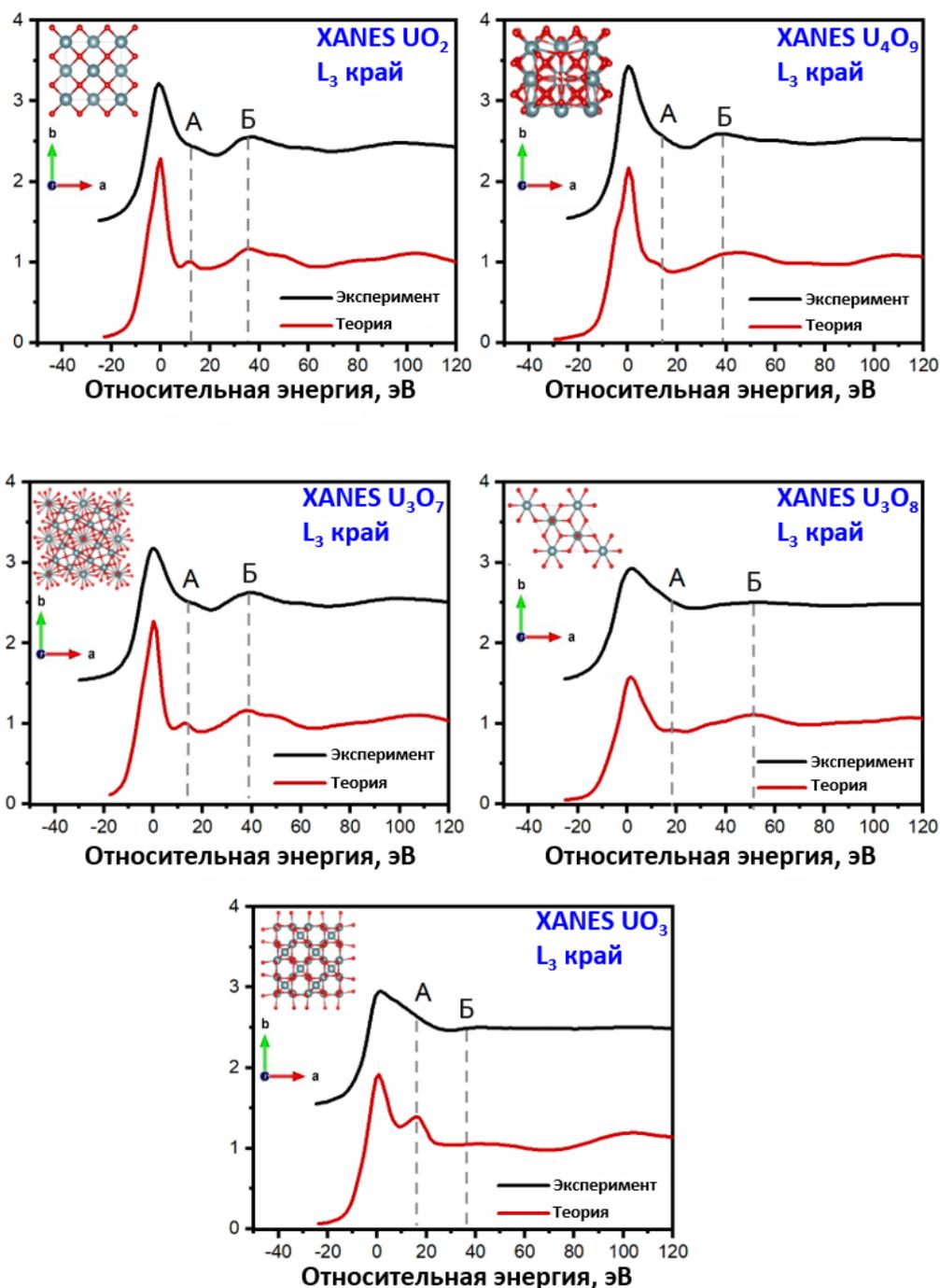


Рис. 18. Экспериментальные и теоретические спектры поглощения рентгеновских лучей на краю поглощения U L₃ для соединений UO₂, U₄O₉, U₃O₇, U₃O₈ и UO₃.

Экспериментальные данные, полученные с использованием лабораторного рентгеновского спектрометра, показаны черной кривой, а теоретически рассчитанные спектры — красной.

На рис. 18 представлено сравнение экспериментальных и теоретических XANES-спектров смешанных оксидов урана в области L₃ края поглощения. В верхней части рисунка представлены кристаллические структуры исследуемых соединений, где атомы урана (U)

изображены серым цветом, а атомы кислорода (O) — красным. Направления кристаллографических осей a, b и c обозначены стрелками.

Вертикальные линии А и Б отмечают ключевые области интенсивности в посткраевой части спектра. Несмотря на общее соответствие между экспериментальными и теоретическими спектрами, в посткраевой области наблюдаются различия по интенсивности: расчетные спектры демонстрируют более выраженные посткраевые особенности. Это расхождение объясняется ограниченным энергетическим разрешением экспериментальной установки, тогда как в теоретических расчетах использовалось уменьшение уширения, связанного со временем жизни дырки на уровне $2p_{3/2}$, что позволило достичь более высокого разрешения и выявить дополнительные спектральные особенности, предсказанные моделью. Для корректного сопоставления энергетических шкал теоретических и экспериментальных спектров было применено постоянное смещение энергии на ~ 1 эВ. Это обусловлено известной неопределенностью положения уровня Ферми в расчетах методом FEFF. Несмотря на указанные расхождения, общее согласие между теоретическими и экспериментальными спектрами остается высоким - в первую очередь по форме спектральных особенностей и относительным интенсивностям на L_3 крае урана для всех исследованных соединений.

3.2.2 Анализ плотностей электронных состояний для смешанных оксидов урана

Для понимания природы наблюдаемых спектральных особенностей были построены проекции плотности электронных состояний (DOS). Полученные распределения позволяют проанализировать вклад различных орбиталей в формирование спектров: представлены плотности электронных состояний по s-, p-, d- и f-орбиталям поглощающего и рассеивающего атома урана, а также s- и p-DOS атомов кислорода (рис.19).

На энергетической шкале пунктирная вертикальная линия соответствует уровню Ферми. Незначительные вариации положения уровня Ферми, наблюдаемые для различных урановых оксидов, объясняются различием в их кристаллической структуре и, как следствие, - в электронной конфигурации и локальной плотности состояний.

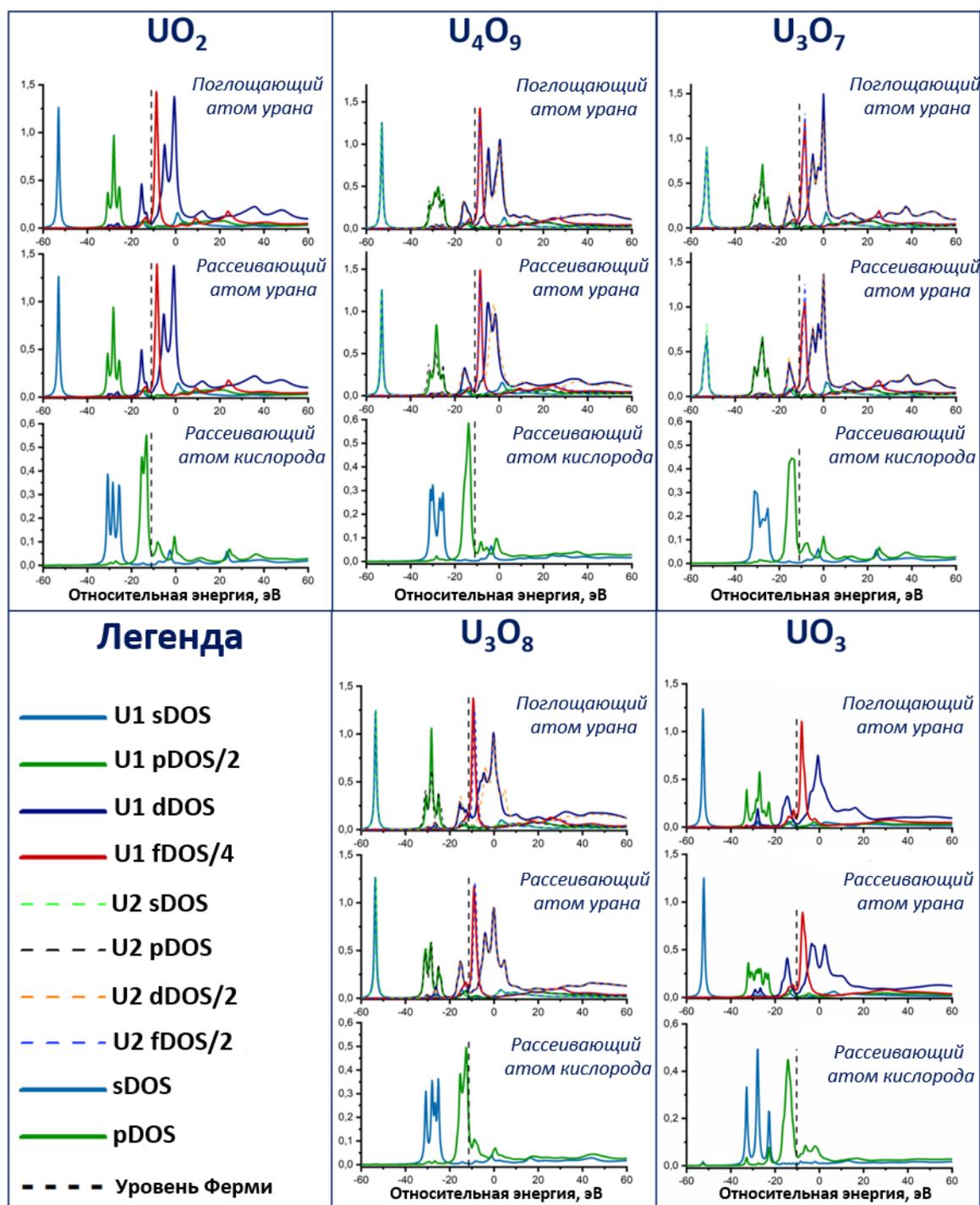


Рис. 19. Плотность электронных состояний для всех смешанных оксидов урана.

Анализ плотности электронных состояний, рассчитанной с помощью кода FEFF для смешанных оксидов урана, позволил визуально разделить энергетический спектр на две области: левая часть отражает занятые состояния в интервале от уровня Ферми до -60 эВ, правая — незанятые состояния от уровня Ферми до $+60$ эВ.

Для интерпретации электронной структуры смешанных оксидов урана ключевое значение имеет распределение U $6d$ -состояний, поскольку именно незанятые $6d$ -орбитали образуют финальные состояния для дипольных переходов $2p_{3/2} \rightarrow 6d$, определяющих форму

XANES на L_3 крае. В области занятых состояний ($-18...-12$ эВ) расчёты плотности состояний демонстрируют выраженный вклад U 6d-орбиталей, возникающий вследствие их межатомного смешивания с O 2p-состояниями. Под смешиванием понимается квантово-механическое перекрытие орбиталей урана и кислорода, приводящее к формированию распределённых (U–O) состояний. Усиление U 6d–O 2p смешивания при уменьшении расстояния U–O свидетельствует о росте ковалентного компонента в химической связи.

В области незанятых состояний основную роль играют U 5f-орбитали, расположенные вблизи уровня Ферми и демонстрирующие слабое, но заметное смешивание с O 2p-состояниями. Их энергетическая близость к уровню Ферми делает 5f-состояния особенно чувствительными к изменениям локальной структуры и координационного окружения. При этом расчёты показывают, что 6d-орбитали урана взаимодействуют с 5f-состояниями значительно слабее, чем с 2p-орбиталями кислорода, что отражает различную степень локализованности соответствующих электронных подсистем. Анализ DOS предоставляет важную химическую информацию: он позволяет оценить степень связи U–O (по величине межатомного U 6d–O 2p смешивания), характер распределения и локализованности 5f-состояний, их чувствительность к изменениям локального окружения, а также относительное положение 5f- и 6d-орбиталей, определяющее тонкие особенности XANES-спектров вблизи L_3 края.

Более подробный анализ изменений профиля 6d-состояний представлен на рис. 20, где показаны увеличенные DOS для 6d- и 5f-состояний урана, а также s- и p-состояний кислорода во всех исследуемых соединениях.

Плотности электронных состояний урана

Плотности электронных состояний кислорода

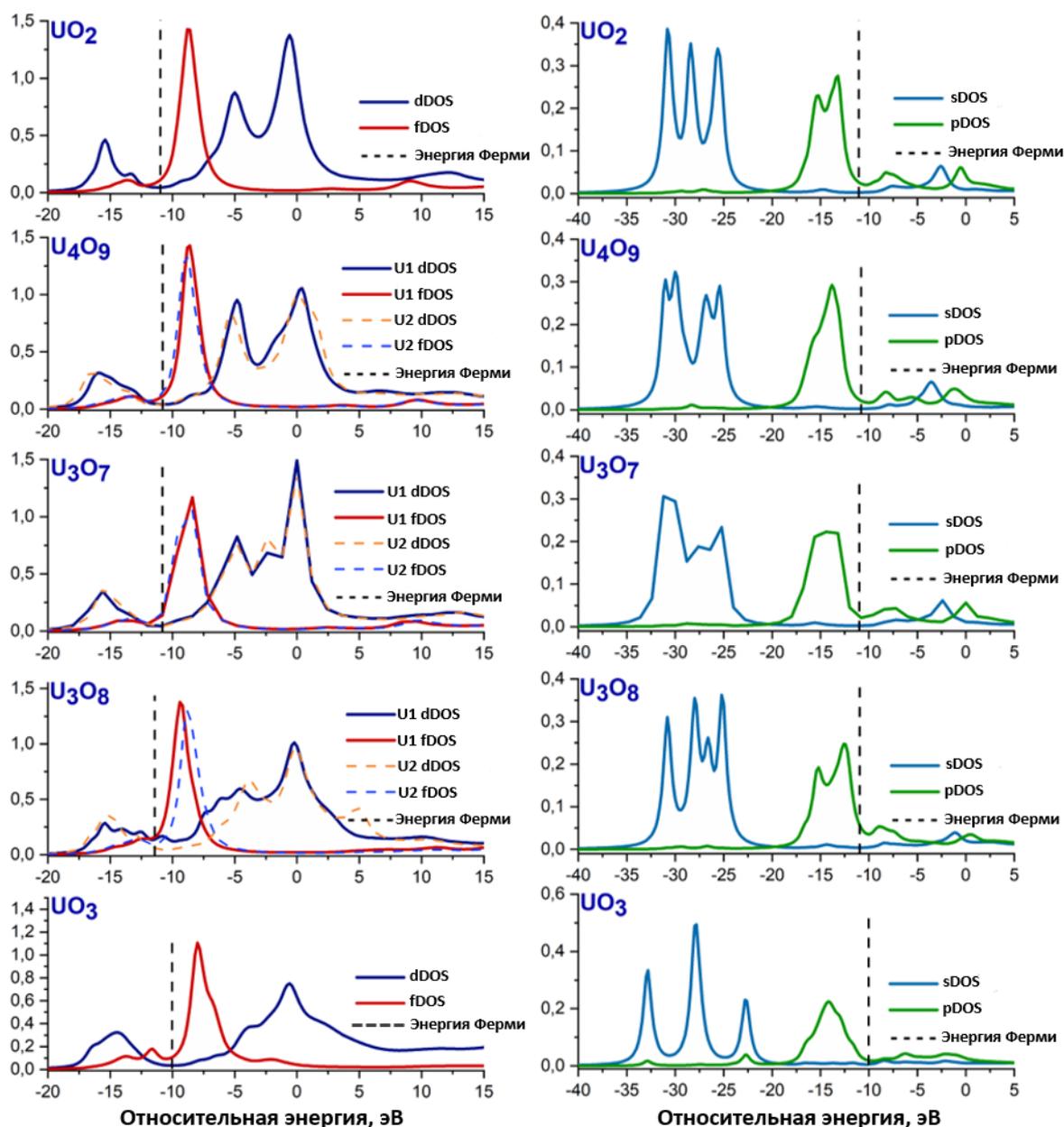


Рис. 20. Увеличенная плотность электронных состояний, где левая панель отображает d- и f-состояния урана, а правая панель отображает s- и p-состояния кислорода.

В случае UO_2 , обладающего кубической кристаллической структурой, плотность электронных состояний (DOS) демонстрирует наличие двух интенсивных максимумов в области незаполненных состояний: первый пик при энергии ~ 5 эВ, второй — при $\sim -0,6$ эВ. Наличие кислородных лигандов в окружении ионов урана создает кристаллическое поле, которое приводит к расщеплению d-орбиталей на энергетически неэквивалентные уровни, обозначаемые как e_g (нижний уровень) и t_{2g} (более высокий уровень). При этом орбитали

t_{2g} , находясь на более высокой энергии, стабилизируются сильнее под действием кристаллического поля. Рассчитанное нами энергетическое расщепление $\Delta(e_g-t_{2g})$ составляет 4,4 эВ. Согласно литературным данным, это значение может варьироваться от 2,8 до 4,8 эВ. Например, измерения спектров поглощения на краях $N_{6,7}$ для UO_2 , выполненные Буториным и др. [99], дают значение 3,70 эВ, а данные по краю M_3 из работы Го и др. [100] дают 4,40 эВ. Таким образом, полученное значение 4,40 эВ согласуется с опубликованными данными. Посткраевой максимум, наблюдаемый в теоретическом спектре при энергии $\sim 12,5$ эВ, также проявляется в d-состояниях и связан с расстоянием до ближайших атомов кислорода в структуре UO_2 , составляющим 2,37 Å.

При переходе от UO_2 к U_4O_9 происходит понижение симметрии полиэдров, формируя кубооктаэдрические кластеры кислорода. В результате структура включает как кубические, так и искаженные полиэдры, что существенно влияет на проекцию d-состояний как на поглощающий, так и на рассеивающий атомы. Ближайшие расстояния до атомов кислорода сокращаются до 2,24 Å, более удаленные составляют 2,32 Å. Вследствие этого посткраевой максимум смещается в область более высоких энергий (~ 13 эВ). Также наблюдается изменение формы и распределения интенсивности в d-состояниях: возрастает интенсивность в области -4,8 эВ, а пик при 0,4 эВ становится менее выраженным и расширяется.

Кристаллическая структура U_3O_7 не имеет однозначного описания в литературе и рассматривается как дефектная, основанная на искаженных кубооктаэдрических кластерах кислорода [101]. В проекции 6d-состояний появляется дополнительный максимум около -2,4 эВ, обусловленный выраженными структурными искажениями. Этот эффект также наблюдается в рассеивающем урановом атоме, где его интенсивность выше. Экспериментальный спектр в стандартном разрешении сохраняет сходство с UO_2 , однако при высоком разрешении проявляются дополнительные особенности в посткраевой области (обозначены как А на рис. 17). Посткраевой максимум продолжает смещаться ($\sim 13,8$ эВ), что согласуется с расстояниями до ближайших атомов кислорода (2,25 и 2,4 Å). Изменения в интенсивности посткраевого пика находятся в соответствии с выводами работы Лендерса [101].

В соединении U_3O_8 структура включает два типа полиэдров — искаженные октаэдры и искаженные кубы. В экспериментальных и теоретических спектрах наблюдается резкое снижение интенсивности в посткраевой области (вблизи спектральной особенности А на рис. 17), хотя в расчетах пик остается различимым. Его положение (~ 30 эВ) связано с уменьшением расстояний до ближайших атомов кислорода до 2,06 Å. В d-DOS фиксируется размытие ярко выраженного пика на -5 эВ, а интенсивность второго максимума при 0 эВ

уменьшается на 0,5. Эти изменения согласуются с уменьшением интенсивности «белой линии» в экспериментальных спектрах и подтверждаются расчетами.

Полиэдр урана в UO_3 представляет собой тетрагональную бипирамиду, что приводит к существенному изменению характера U $6d$ -состояний. В отличие от других соединений, расчёты демонстрируют практически полное исчезновение выраженного расщепления d -орбиталей в DOS. Это связано не с отсутствием кристаллического расщепления как такового, а с тем, что сильное межатомное смешивание U $6d$ и O $2p$ -состояний приводит к значительному уширению соответствующих зон. При расстояниях $U-O$ до $1,76 \text{ \AA}$ величина уширения превышает ожидаемое расщепление кристаллического поля, вследствие чего d -состояния больше не проявляются как отдельные пики и наблюдаются лишь в виде слабого плеча около -5 эВ. Аналогичное перераспределение наблюдается и для s -состояний кислорода, поскольку сильное U $6d-O$ $2p$ перекрытие воздействует не только на d -состояния, но и на связанные с ней гибридные состояния. Увеличение интенсивности и ширины этих зон отражает усиленную $2p-6d$ смешивание в UO_3 , которая по сравнению с другими оксидами урана проявляется значительно сильнее из-за коротких $U-O$ расстояний.

Таким образом на L_3 крае поглощения урана основной вклад в XANES формируют дипольные переходы $2p_{3/2} \rightarrow 6d$, поэтому регистрируемый спектр непосредственно отражает распределение незанятых d -состояний. Однако величина энергетического сдвига края определяется не только состоянием $6d$ -зоны, но и конфигурацией $5f$ -электронов, поскольку именно они отражают степень экранирования ядра и величину эффективного заряда. Хотя XANES детектирует в нашем случае d -состояния, сам сдвиг края служит косвенным, но крайне чувствительным индикатором перераспределения $5f$ -электронов и изменения валентного состояния урана.

Величина смещения посткаревых особенностей обратно пропорциональна квадрату длины $U-O$ связей, поскольку сокращение расстояний усиливает смешивание U $6d-O$ $2p$ и увеличивает вклад в связь. Такое усиление смешивания расширяет d -состояния и частично сглаживает её отдельные компоненты d -состояний становятся неразличимыми в DOS, тогда как общее изменение ширины и положения зоны остаётся хорошо заметным в XANES.

Несмотря на то, что расчётная энергетическая разница между состояниями $U(IV)$ и $U(VI)$ в DOS составляет всего около $2,5$ эВ, совокупное влияние перераспределения $5f$ -электронов, изменения степени экранирования и варьирования $U-O$ расстояний приводит к отчётливому сдвигу края L_3 спектра. Благодаря этой чувствительности XANES позволяет надёжно различать формальные степени окисления смешеновалентного урана, даже при относительно небольших энергетических различиях. Это подтверждает, что использование

теоретических подходов к моделированию XANES L_3 различных оксидов урана позволяет оценить локальную плотность электронных состояний. Это, в свою очередь, помогает идентифицировать потенциальные переходы и спектральные линии, наблюдаемые в экспериментах при различных условиях, что имеет решающее значение для понимания свойств этих материалов.

3.3. Экспериментальное и теоретическое исследование XANES-спектров оксидов нептуния на L_3 крае поглощения

Переход от изучения оксидов урана к соединениям нептуния позволяет расширить ранее отработанный подход на более сложные трансурановые системы. В отличие от урана, нептуний способен стабилизироваться в более широком диапазоне валентных состояний (от +4 до +7), что делает его особенно интересным объектом для XANES-анализа. Кроме того, электронная структура нептуния существенно сложнее: более высокая степень делокализации 5f-электронов высокая степень окисления приводят к появлению дополнительных спектральных особенностей. В рамках данной работы были исследованы оксиды нептуния различного состава — NpO_2 , Np_2O_5 , $NpO_3 \cdot H_2O$ и $CsNpO_4$ — с целью определения их валентного состояния, анализа локального окружения.

Аналогично исследованиям урансодержащих соединений, для оксидов нептуния были проведены измерения XANES-спектров в области L_3 края, соответствующего дипольным электронным переходам $2p_{3/2} \rightarrow 6d$. Несмотря на идентичную природу перехода, энергия возбуждения фотоэлектрона в случае нептуния выше, поскольку атомный номер элемента больше, а, следовательно, и энергия связи 2p-электронов возрастает. Как и в случае урана, положение края поглощения чувствительно к изменению степени окисления: при окислении нептуния край смещается в область более высоких энергий, что связано с увеличением эффективного положительного заряда на атоме и усилением притяжения электронов к ядру.

В случае нептуния ширина спектра возрастает, поскольку время жизни дырки на 2p-уровне больше, что соответствует времени жизни ~ 8 эВ. Это затрудняет точное определение положения максимума поглощения, поэтому для более надежной оценки положения края обычно используют максимум первой производной XANES-спектра. Нормализованные XANES-спектры на L_3 крае нептуния для соединений $Np^{IV}O_2$, $Np^V_2O_5$, $Np^{VI}O_3 \cdot H_2O$ и $CsNp^{VII}O_4$ представлены на рисунке 21А. Соответствующие первые производные каждого спектра показаны на рисунке 21Б. Наблюдаемое последовательное смещение края поглощения в сторону более высоких энергий при увеличении формальной степени окисления нептуния соответствует ожидаемому росту энергии связи внутренних электронов. Разница между положениями краёв поглощения для $Np(IV)$ и $Np(VII)$

составляет около 4 эВ, что подтверждает чувствительность метода к определению валентности.

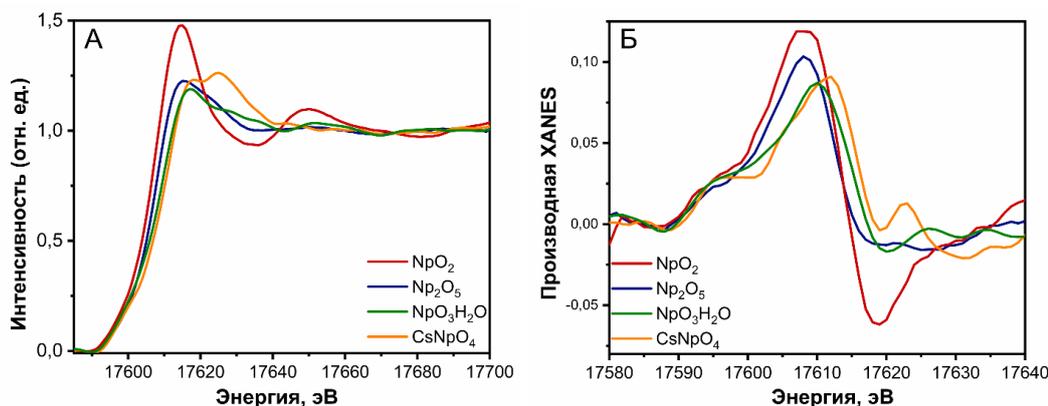


Рис. 21. Нормализованные экспериментальные спектры поглощения на L_3 крае и их первые производные.

В спектрах поглощения нептуния наблюдаются интенсивные точки перегиба и дополнительные особенности в виде плеч, расположенные примерно на 30–40 эВ выше края поглощения. Эти особенности обычно связывают с многократным рассеянием фотоэлектронов на ближайших атомах. Существенные различия между соединениями проявляются в форме положений по энергии и интенсивности, которые отражают структурные изменения.

В области края поглощения наблюдаются изменения формы и интенсивности спектра. Наибольшая интенсивность характерна для NpO_2 , что соответствует наиболее симметричному и стабильному координационному окружению нептуния в флюоритоподобной структуре. В соединениях Np_2O_5 и $NpO_3 \cdot H_2O$ интенсивность края снижается, а сам профиль становится более широким и асимметричным, что объясняется уменьшением симметрии и искажением локальной координации. Наиболее выраженные изменения наблюдаются для $Np(VII)$ в $CsNpO_4$: край поглощения частично расщеплён и сопровождается отчётливым плечом, расположенным на несколько электронвольт выше основного максимума.

Из полученных зависимостей видно, что по положению края XANES можно надёжно идентифицировать различные валентные состояния нептуния в оксидных фазах. Несмотря на ограниченное энергетическое разрешение лабораторной установки, ключевые спектральные признаки — изменение интенсивности белой линии, рост асимметрии, появление плеча и последовательный энергетический сдвиг — полностью согласуются с данными синхротронных измерений, что подтверждает корректность интерпретации.

3.3.1 Анализ локального окружения нептуния по данным XANES-спектроскопии

Форма XANES-спектров исследованных соединений, особенно в посткраевой области, определяется не только степенью окисления нептуния, но и его локальной координацией — числом ближайших атомов и их пространственным расположением вокруг центрального атома [102]. При моделировании XANES-спектров были использованы кристаллические структуры соединений нептуния в качестве входных данных с целью максимально точного воспроизведения и интерпретации экспериментальных данных.

Моделирование спектров рентгеновского поглощения с помощью кода FDMNES позволило успешно воспроизвести основные особенности и форму XANES-спектров на L_3 крае нептуния. Для сопоставления с экспериментальными данными все расчетные спектры были энергетически сдвинуты относительно экспериментальных значений. На рис. 22 представлены XANES-спектры соединений нептуния в диапазоне энергий 17580–17680 эВ: экспериментальные данные обозначены красной кривой, а теоретические расчеты — синей. Благодаря использованию моделирования с высоким разрешением, теоретические спектры демонстрируют больше спектральных особенностей, чем экспериментальные, что подчёркивает потенциал расчётных методов для интерпретации экспериментальных данных. На тех же рисунках показаны структурные модели соответствующих соединений: атомы нептуния (Np) обозначены фиолетовым цветом, атомы кислорода (O) — красным, атомы цезия (Cs) — зелёным.

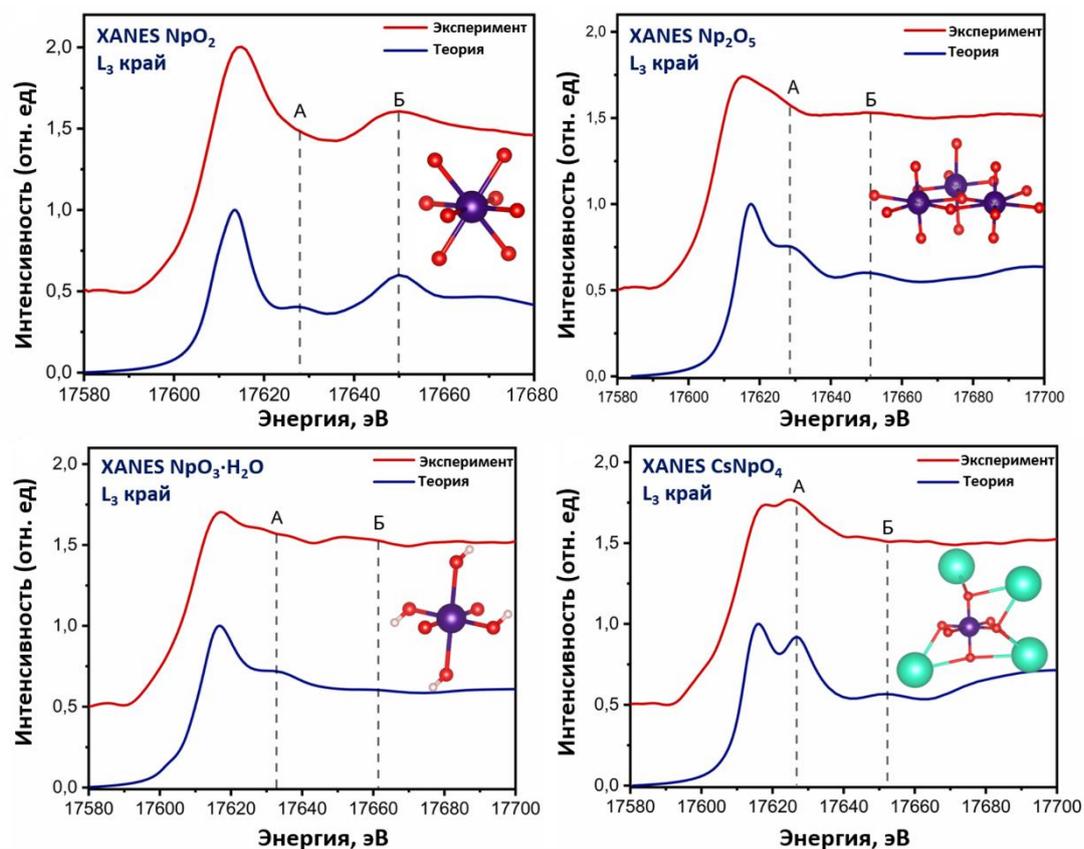


Рис.22. Сравнение нормализованных экспериментальных и рассчитанных XANES-спектров поглощения на L_3 краю, а также представленные структурные модели соединений.

Как уже было отмечено, вариации интенсивности посткраевых особенностей в XANES-спектрах обусловлены процессами рассеяния фотоэлектронов ($2p_{3/2}$) на атомах первой координационной сферы. В спектрах соединений актинидов наблюдаются две характерные особенности, обозначенные как А и Б. Особенность А, расположенная при ~ 17630 эВ, связана с короткими связями Np–O, тогда как особенность Б (~ 17650 эВ) обусловлена более длинными связями Np–O. Эти особенности отражают локальное окружение атома нептуния и его электронную структуру, что делает их ключевыми при интерпретации спектров [103], [104].

В случае диоксида нептуния (NpO_2), имеющего флюоритоподобную кубическую структуру (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), атом нептуния координирован восемью атомами кислорода на одинаковом расстоянии, равном $2,33 \text{ \AA}$ [105]. Теоретическое моделирование XANES-спектра для NpO_2 показывает выраженное плечо (особенность А), хорошо согласующееся с экспериментальными данными, полученными в режиме HERFD-XANES. Наличие этой особенности также воспроизводится в наших расчётах, что подтверждает корректность выбранного подхода и параметров моделирования для теоретического воспроизведения спектров. Подобные особенности наблюдаются и в

изоструктурных соединениях UO_2 [106], PuO_2 [107] и ThO_2 [108], подтверждая общие закономерности для диоксидов актинидов.

Пентоксид нептуния (Np_2O_5) кристаллизуется в триклинной сингонии и обладает структурными особенностями, отличными от диоксида. В данной модификации атомы Np занимают три неэквивалентные позиции, формируя различные координационные полиэдры с атомами кислорода. Np1 координирован семью атомами O, образуя искаженную пентагональную бипирамиду, с длинами связей от 1,89 до 2,58 Å. Атом Np2 окружен шестью атомами O, формируя октаэдрическую координацию, связанную вершинами с двумя эквивалентными октаэдрами и четырьмя бипирамидами. Np3 также образует октаэдры, соединённые с другими полиэдрами аналогичным образом. Средние длины связей составляют 1,90 и 2,60 Å. В XANES-спектре Np_2O_5 наблюдается особенность A (~17630 эВ), которая в эксперименте плохо разрешена, но отчетливо проявляется в теоретических расчетах. XANES-спектр соединения формируется как взвешенная сумма индивидуальных вкладов от всех кристаллографически неэквивалентных атомов нептуния, при этом вес каждого вклада определяется его долей в элементарной ячейке. В рассматриваемой структуре соотношение неэквивалентных позиций составляет 2:2:4, и именно атомы Np3 являющейся наиболее представленной в структуре, дают основной вклад в суммарный спектр. Поэтому посткраевая особенность формируется преимущественно за счёт этой позиции. Кристаллическая структура Np_2O_5 демонстрирует сходство с искажёнными квадратными бипирамидами, характерными для уранил-соединений, указывая на схожие механизмы структурной координации. Общая форма спектра согласуется с характеристиками Np(V), что подтверждается как расчётами, так и литературными данными [109], [110].

Спектр гидратированного оксида нептуния $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по форме близок к спектру Np_2O_5 , но в расчетах интенсивность резонансных особенностей оказывается ниже, что согласуется с экспериментом. В частности, наблюдается снижение интенсивности основного края поглощения, что обусловлено изменениями в локальной структуре. В структуре $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нептуний координирован шестью атомами кислорода в орторомбической ячейке. Кислородные атомы образуют пары с одинаковыми расстояниями до центрального атома нептуния, что приводит к изменению симметрии и перераспределению локального окружения. Такое перестроение координации уменьшает вклад соответствующих путей рассеяния в область сразу за краем поглощения и, как следствие, снижает интенсивность пика A. Дополнительно влияние оказывает сокращение средних расстояний Np–O: минимальное расстояние составляет 1,65 Å, что изменяет амплитуды рассеяния фотоэлектронов. Это приводит к ослаблению пика A и изменению его

формы в XANES-спектре. XANES-спектр CsNpO_4 проявляет расщепления главного пика на два максимума, что наблюдается как в эксперименте, так и в моделировании для соединений Np(VII) . Ранее также было показано, что соединения Np(VII) демонстрируют подобное расщепление в зависимости от химического окружения [111], тогда как в спектрах NpO_2 и Np_2O_5 оно отсутствует. В случае CsNpO_4 величина расщепления составляет около 10 эВ. В этой структуре нептуний координирован шестью атомами кислорода, образующими искажённый октаэдр. Длины связей Np-O варьируются от $\sim 1,88$ до $2,4 \text{ \AA}$, что приводит к дестабилизации локальной симметрии. Предполагается, что эти структурные особенности способствуют выраженному расщеплению в XANES-спектре, делая CsNpO_4 модельным соединением для изучения электронной структуры актинидов в высоких степенях окисления.

3.3.2 Анализ плотностей электронных состояний для оксидов нептуния

На рисунках ниже приведены рассчитанные спектры наряду с экспериментальными данными, а также соответствующие плотности электронных состояний. Для наглядного отображения вклада различных орбиталей в формирование спектра, интенсивность отдельных компонентов DOS была масштабирована (увеличена или уменьшена соответствующим образом).

Несмотря на то, что экспериментальные данные были получены на L_3 крае поглощения нептуния, перекрытие электронных состояний нептуния и кислорода приводит к тому, что в спектре частично проявляются особенности, связанные с орбиталями окружающих атомов, позволяет косвенно оценить вклад орбиталей лиганда — в данном случае атомов кислорода. Прямое исследование электронной структуры лиганда в соединениях актинидов возможно только при регистрации спектров на K крае соответствующих элементов-лигандов [112], [113].

Поскольку основной интерес представляют незанятые электронные состояния (границей между занятыми и незанятыми состояниями служит уровень Ферми, условно принятый за 0 эВ в расчетах), основным вкладом в край поглощения и посткраевые особенности XANES-спектров являются $6d$ -состояния нептуния. Энергетическое распределение d -состояний определяется локальным координационным окружением атома нептуния и напрямую влияет на основные особенности XANES спектра. Интенсивный пик белой линии соответствует разрешённому по дипольному правилу переходу $2p \rightarrow 6d$, тогда как плечо, располагающееся на ~ 20 эВ выше края, обусловлено многократным рассеянием фотоэлектрона на ближайших атомах кислорода. Посткраевые особенности на более высоких энергиях связаны с многократным рассеянием в рамках дальнего порядка атомной структуры.

Во всех рассчитанных спектрах 5f-состояния нептуния располагаются в промежуточной энергетической области: они частично гибридизованы с 2p-орбиталями кислорода, но при этом сохраняют локализованный характер. Анализ DOS показывает, что основной вклад в формирование спектра вносят 7s-, 5f- и 6d-орбитали нептуния, тогда как вклад p-орбиталей минимален. s-состояния представлены как широкая область с малой интенсивностью, частично перекрывающаяся с 6d-состояниями. В то же время бр-состояния нептуния находятся глубоко в валентной зоне и не играют существенной роли в химическом связывании. Распределение плотности состояний кислорода свидетельствует о том, что валентная зона (от -10 до 0 эВ) преимущественно формируется за счёт 2p-орбиталей кислорода с максимумом около -5 эВ. Это указывает на выраженную гибридизацию между орбиталями O 2p и Np 7s/6d/5f — взаимодействие, характерное для соединений актинидов с кислородными лигандами.

Для более детального анализа особенностей локальной электронной структуры нептуния расчеты DOS и XANES были начаты с соединения NpO₂. Данный оксид был выбран в качестве отправной точки ввиду его высокой симметрии и структурной простоты. В условиях такой высокой симметрии кристаллическое поле вызывает расщепление 6d-орбиталей нептуния на два подуровня: трехкратно вырожденные t_{2g} и двухкратно вырожденные e_g. Как видно на рис. 23, в энергетическом диапазоне 5–12 эВ отчетливо различимы два пика, соответствующие этим подуровням: первый пик (~5 эВ) относится к t_{2g}, а второй (~8–10 эВ) - к e_g орбитали. Третий пик, расположенный около 20 эВ, соответствует первому посткраевому плечу в XANES-спектре и связан с рассеянием фотоэлектрона на атомах кислорода. Сравнение кристаллического расщепления d-состояний в NpO₂ с данными для других оксидов актинидов демонстрирует хорошее соответствие по всей серии. Так, в ThO₂, не содержащем f-электронов, расщепление обусловлено исключительно полем лиганда и составляет ~3,5 эВ [114]. В UO₂, где f-оболочка начинает вносить вклад в химическую связь, величина Δ возрастает до ~3,5–4,5 эВ [66], [115]. Согласно расчетам, для NpO₂ значение расщепления Δ составляет ~3,9 эВ, что подтверждает корректность применённой модели.

Поскольку величина расщепления d-состояний определяется лигандным полем, наличие 5f-электронов влияет на Δ косвенно, 5f-состояния участвуют в химической связи и усиливают ковалентное взаимодействие с кислородом, изменяя распределение электронной плотности вокруг актинида. Это приводит к изменению параметров кристаллического поля, и тем самым отражается на величине наблюдаемого d-расщепления. Это сравнение корректно, поскольку все три соединения кристаллизуются в структуре флюорита и характеризуются аналогичным координационным окружением атомов актинида.

DOS также демонстрируют значительное совпадение энергетических областей парциальных DOS для 5f- и 6d-состояний нептуния и 2p-орбиталей кислорода, которые свидетельствуют о межатомном смешивании электронных состояний. В валентной зоне (от -6 до 0 эВ) наблюдается существенное перекрытие между 5f-Np и 2p-O. Причем степень этого перекрытия выше, чем у урановых оксидных соединений, что связано с большей энергетическое распределение 5f-состояний нептуния, то есть орбитали которых имеют более широкое радиальное распределение по энергии.

В области выше уровня Ферми (от 5 до 10 эВ) наблюдается дополнительное перекрытие вкладов 6d-состояний нептуния и 2p-орбиталей кислорода. Хотя оно менее выражено, но такое совпадение энергетических областей указывает на слабое смешивание соответствующих состояний.

Энергетически расширенные и плавно изменяющиеся особенности 6d-DOS отражают делокализованный характер этих состояний, в отличие от узких и резко выраженных пиков 5f-состояний вблизи уровня Ферми (от 1 до 5 эВ), что свидетельствует о хорошо локализованной природе f-электронов — характерной черте соединений актинидов [2].

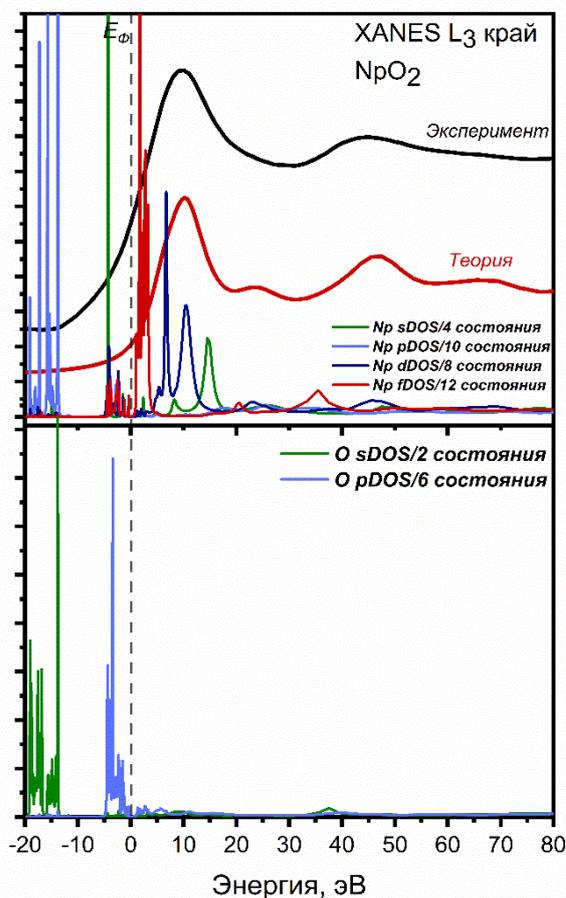


Рис. 23. Плотность электронных состояний для NpO₂.

В отличие от симметричной и хорошо охарактеризованной фазы NpO_2 , соединение Np_2O_5 обладает более сложной структурой и кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2/c$). Как было отмечено ранее, длины связей $\text{Np}-\text{O}$ варьируются в зависимости от локальной геометрии, и такое разнообразие координации влияет как на форму рентгеновского спектра поглощения, так и на плотность состояний. При построении полной функции плотностей электронных состояний были учтены вклады всех неэквивалентных атомных позиций, взвешенные в соответствии с их структурной кратностью.

Рассчитанная функция DOS показывает, что, в отличие от высокосимметричных кубических полиэдров, таких как NpO_2 , где d-орбитали нептуния чётко расщеплены на компоненты e_g и t_{2g} в октаэдрическом поле, сильно энергетически перекрывается и не проявляется, а наблюдается как единая слитая особенность. Так и в случае структур Np_2O_5 . d-состояния больше не демонстрируют чётко выраженную двухпиковую структуру. Это связано с пониженной симметрией локального координационного окружения и наличием нескольких неэквивалентных позиций нептуния. В результате 6d-состояния формируют слабое плечо примерно на 7 эВ выше уровня Ферми, за которым следует основной пик в диапазоне примерно от 7 до 13 эВ, совпадающий с максимумом края поглощения и вносящий основной вклад в XANES-спектр. Примерно на 20 эВ выше уровня Ферми в теоретическом XANES-спектре наблюдается чётко выраженное плечо, соответствующее посткраевой структуре. Анализ DOS показывает, что эта особенность возникает в результате совместного вклада 6d- и s-состояний нептуния, что согласуется с наблюдаемыми посткраевыми максимумами в спектрах поглощения на L_3 крае (рис. 24).

Функция плотностей электронных состояний кислорода также зависит от пространственного расположения атомов кислорода по отношению к нептунью. Аксиальные атомы кислорода демонстрируют более широкое распределение 2p-состояний с максимумом около -2 эВ и небольшим расщеплением (низкоэнергетическим плечом). Этот максимум расположен в энергетической области, где в DOS заметен вклад 5f-состояний нептуния, тогда как плечо частично совпадает с диапазоном, в котором начинают проявляться 6d-состояния. В отличие от аксиальных атомов кислорода, экваториальные атомы формируют более симметричную полосу, центрированную около -3 эВ, что указывает на более однородное распределение их 2p-вкладов между энергетическими областями, связанными с 5f- и 6d-состояниями нептуния.

Проведённые расчёты показывают, что смешивание между 5f-состояниями нептуния и 2p-состояниями кислорода в Np_2O_5 выражено сильнее, чем в NpO_2 . Это связано с тем, что при повышении степени окисления до +5 длины связей $\text{Np}-\text{O}$ уменьшаются, в результате

чего возрастает перекрытие орбиталей и усиливается взаимодействие между атомами. Кроме того, согласно литературным данным [116], повышение степени окисления в оксидах актинидов, как правило, сопровождается делокализацией 5f-электронов и их смещением ближе к уровню Ферми, тем самым усиливая смешивание с орбиталями кислорода.

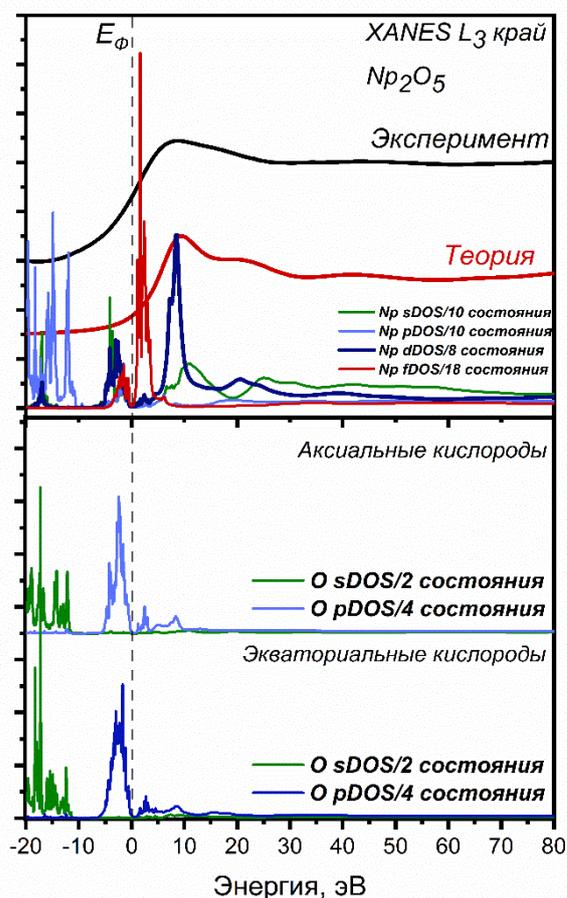


Рис. 24. Плотность электронных состояний для Np₂O₅.

В соединении NpO₃·H₂O нептуний находится в степени окисления +6 и координирован шестью атомами кислорода — двумя аксиальными и четырьмя экваториальными. Длины связей Np–O в структуре практически одинаковы, что соответствует симметричной линейной актинильной группе, характерной для ионов типа AnO₂²⁺. Плотность 6d-состояний в этом соединении отличается от таковой в Np₂O₅: вместо выраженного узкого максимума, характерного для более упорядоченных структур, 6d-DOS демонстрирует широкий сглаженный максимум в интервале 5–15 эВ. Такая форма указывает на более равномерное распределение незанятых 6d-состояний по энергии и хорошо согласуется как с теоретическим расчётом, так и с экспериментальными результатами по XANES-спектрам, в которых наблюдается аналогичный сглаженный профиль L₃ края.

В области примерно 15–35 эВ выше уровня Ферми в обоих спектрах — как экспериментальном, так и рассчитанном — наблюдается широкое посткраевое плечо, форма которого точно воспроизводится в 6d-DOS. В валентной зоне 6d- и 2p-состояния формируют двухпиковую структуру со слабо выраженным расщеплением и перекрывающимися максимумами в интервале от –10 до –1 эВ. Совпадение энергетических максимумов и характерная форма полосы указывают на избирательное (направленное по симметрии) смешивание d- и p-орбиталей нептуния и кислорода, обусловленное геометрией связей Np–O (рис. 25).

На фоне равномерного распределения 6d-состояний в соединении $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается сниженный вклад от 5f-электронов. Хотя функция плотности состояний 5f также демонстрирует определённое расщепление, степень гибридизации с орбиталями кислорода невелика, что указывает на слабое взаимодействие f–p. В валентной зоне также присутствуют узкие s-состояния водорода, локализованные ниже –10 эВ, обусловленные наличием молекул воды в кристаллической структуре. Эти состояния частично перекрываются с 2p-орбиталями кислорода (максимум около –7 эВ). Несмотря на то, что водород непосредственно не вносит вклад в формирование края поглощения XANES, его s-состояния оказывают локализованное влияние на электронную структуру соединения.

Таким образом, результаты расчётов DOS и их сопоставление с экспериментальными данными показывают, что электронная структура $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характеризуется более сглаженным энергетическим распределением 6d-состояний, а также ослабленным перекрытием 5f-состояний нептуния с кислородными 2p-орбиталями. Эти особенности отражают более делокализованный характер 6d-состояний и меньший вклад 5f-электронов, что согласуется с изменённым координационным окружением и степенью окисления нептуния в данном соединении.

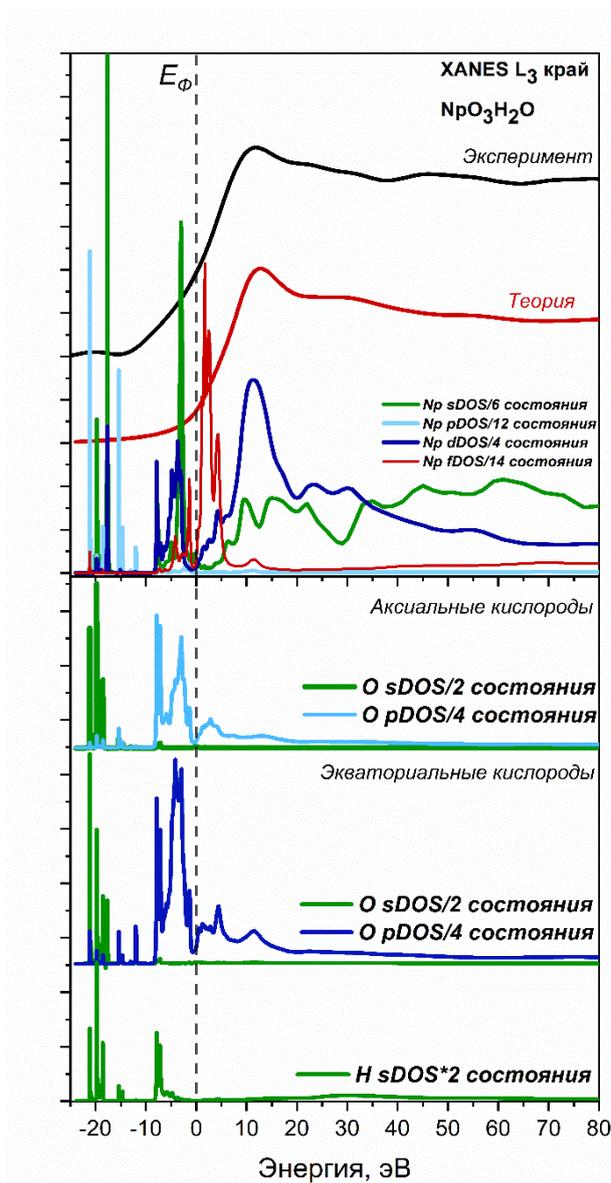


Рис. 25. Плотность электронных состояний для $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Особое внимание следует уделить соединению CsNpO_4 , в котором нептуний стабилизирован в степени окисления +7. В отличие от ранее рассмотренных соединений с более низкими степенями окисления, CsNpO_4 демонстрирует наиболее выраженные спектральные особенности вблизи L_3 края поглощения нептуния. Соответственно, акцент необходимо сделать, как и для других окислений нептуния на распределении 6d-состояний нептуния, которые в наибольшей степени определяют форму и структуру спектра (рис. 26).

Рассчитанные 6d-состояния демонстрируют четко выраженную асимметричную двухпиковую структуру. Первый, наиболее интенсивный максимум локализуется сразу выше уровня Ферми и соответствует основному краю поглощения, наблюдаемому как в экспериментальных, так и в теоретических XANES-спектрах. Второй пик, расположенный примерно на 10 эВ выше по энергии, обладает меньшей интенсивностью. Такое разделение свидетельствует о существовании двух энергетически различимых групп незанятых 6d-

состояний, каждая из которых вносит вклад в разные области XANES-спектра: первый пик соответствует основному краю поглощения, тогда как второй — посткраевым особенностям.

Ранее предполагалось, что наблюдаемая двойственная структура края поглощения отражает кристаллическое расщепление $6d$ -состояний, участвующих в переходе $2p_{3/2} \rightarrow 6d$. Однако анализ DOS уточняет данную интерпретацию. Первый максимум действительно формируется $6d$ -состояниями и соответствует основному краю поглощения. Второй пик, расположенный на ~ 10 эВ выше уровня Ферми, не обладает признаками прямого электронного перехода и соответствует области посткраевых резонансных структур.

Таким образом, наблюдаемое плечо в XANES-спектре обусловлено скорее рассеянием фотоэлектрона из уровня $2p_{3/2}$ на локальном атомном окружении, чем прямым переходом в возбужденное состояние. Эту интерпретацию подтверждает энергетическая позиция соответствующего максимума в d -DOS.

Также следует отметить вклад катиона Cs^+ , выполняющего роль компенсатора заряда. В d -DOS цезия наблюдается резкий изолированный пик на энергии, соответствующей основному краю поглощения, а также слабое плечо на более высоких энергиях, формирующее посткраевую структуру. Таким образом, в формирование электронной структуры возбужденного состояния вносят вклад не только атомы нептуния, но и щелочной металл.

В валентной зоне $6d$ -состояния нептуния становятся более широкими и равномерно распределенными в интервале от -8 до -1 эВ, перекрываясь с $2p$ -состояниями кислорода. Последние также демонстрируют спектральное расширение, что указывает на усиленную гибридизацию между орбиталями Np $6d$ и O $2p$. Эта гибридизация является наибольшей среди всех исследованных соединений нептуния, что согласуется с наивысшей степенью окисления Np⁷⁺.

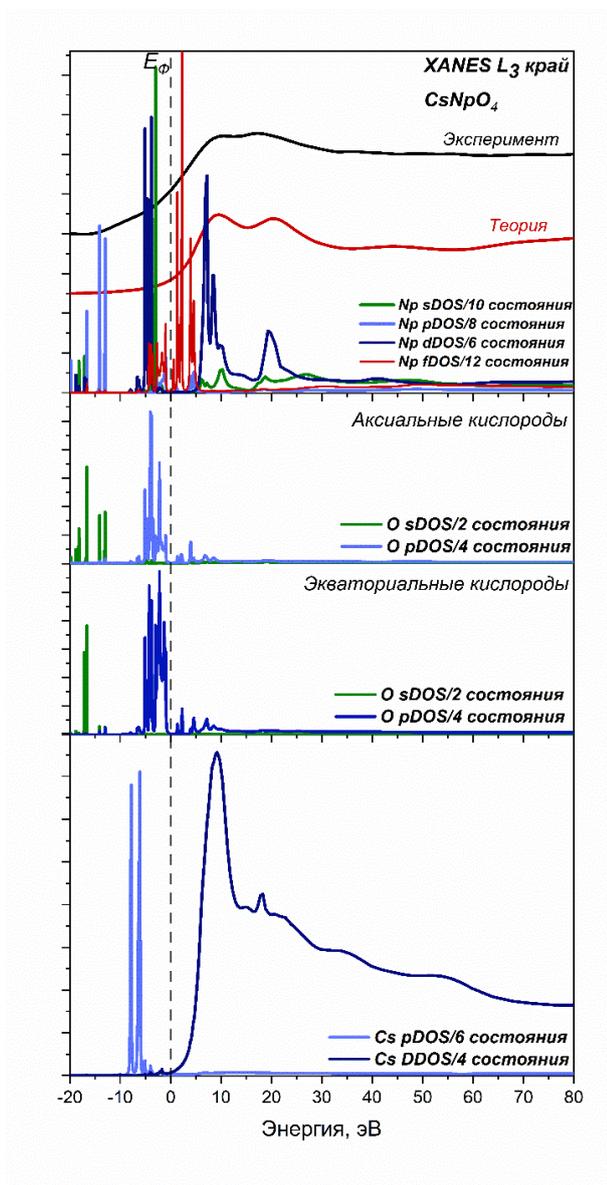


Рис. 26. Плотность электронных состояний для CsNpO₄.

Дополнительно электронная структура нептуния была проанализирована с использованием подхода DFT+U (подробное описание методики моделирования и рассчитанные плотности электронных состояний приведены в приложении 3). Расчёты, выполненные методами DFT+U и FDMNES, демонстрируют согласованные энергетические положения 5f-состояний, а также одинаковые тенденции их изменений при переходе от Np(IV) к Np(VII). В рамках обоих подходов 5f-состояния чётко разделяются на занятые и незанятые области, положения которых систематически смещаются в сторону более высоких энергий с увеличением степени окисления. В расчётах DFT+U (PBE+U, U = 5 эВ, J = 0,75 эВ) 5f-состояния проявляются в виде узких интенсивных пиков, сосредоточенных в энергетическом диапазоне от -5 до +5 эВ, где данный метод обеспечивает наиболее корректное описание электронной структуры. Для Np(IV) занятые 5f-состояния

располагаются в интервале от -3 до 0 эВ, тогда как при окислении до Np(V-VII) они смещаются к более высоким энергиям и уменьшаются по интенсивности, что указывает на постепенное снижение локализованного характера 5f-орбиталей.

Подход DFT+U обеспечивает более выраженное энергетическое разделение между занятыми и незанятыми 5f-состояниями, в то время как расчёты FDMNES более точно воспроизводят относительные интенсивности и форму резонансных особенностей, непосредственно сопоставимых с экспериментальными XANES-спектрами. В целом оба вычислительных подхода демонстрируют согласованную тенденцию: при увеличении эффективного заряда на атоме нептуния 5f-состояния становятся менее локализованными и смещаются в сторону более высоких энергий. Хорошее совпадение как энергетического положения, так и формы 5f-состояний, полученное в расчётах FDMNES и DFT+U, подтверждает надёжность этих методов при описании локальной электронной структуры соединений нептуния.

3.4 Особенности расщепления 6d уровней в соединениях AnO₂

При интерпретации XANES спектров и их моделировании одной из ключевых задач является анализ плотностей электронных состояний, полученных из расчетов. Эти данные содержат информацию о незанятых состояниях, однако их прямая количественная верификация затруднена. На энергетическое положение и форму пиков DOS существенно влияют выбранные приближения в расчетах, параметры моделирования, а также особенности экспериментального метода, что осложняет сопоставление результатов между разными работами.

Введение количественного показателя, параметра кристаллического поля $10Dq$, позволяет снизить эту неопределенность: такую величину можно напрямую сравнивать с результатами других методов - оптической спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии или анализа эмиссионных спектров. В нашей работе для получения корректных значений использовалась идеализированная кубическая симметрия AnO₂, что минимизировало структурные искажения и позволило однозначно выделить положения t_{2g} и e_g орбиталей, обеспечивая тем самым возможность их количественной оценки и корректного сравнения с другими методами.

В условиях кубической симметрии Oh , характерной для флюоритной структуры диоксидов актинидов (AnO₂, An = Th, U, Np, Pu, Am), катион An⁴⁺ окружен восьмью атомами кислорода. В результате действия кристаллического поля происходит расщепление вырожденных 6d-орбиталей на два подуровня: низкоэнергетический трижды вырожденный t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) и высокоэнергетический дважды вырожденный e_g (d_{z^2} ,

dx^2-y^2). Энергетическая разность между ними описывается параметром $10Dq$. Чем выше степень ковалентности и перекрытие орбиталей, тем больше величина расщепления. Особенно сильно с лигандами перекрываются орбитали e_g , направленные по оси координации, что приводит к их энергетическому подъему (рис. 27).

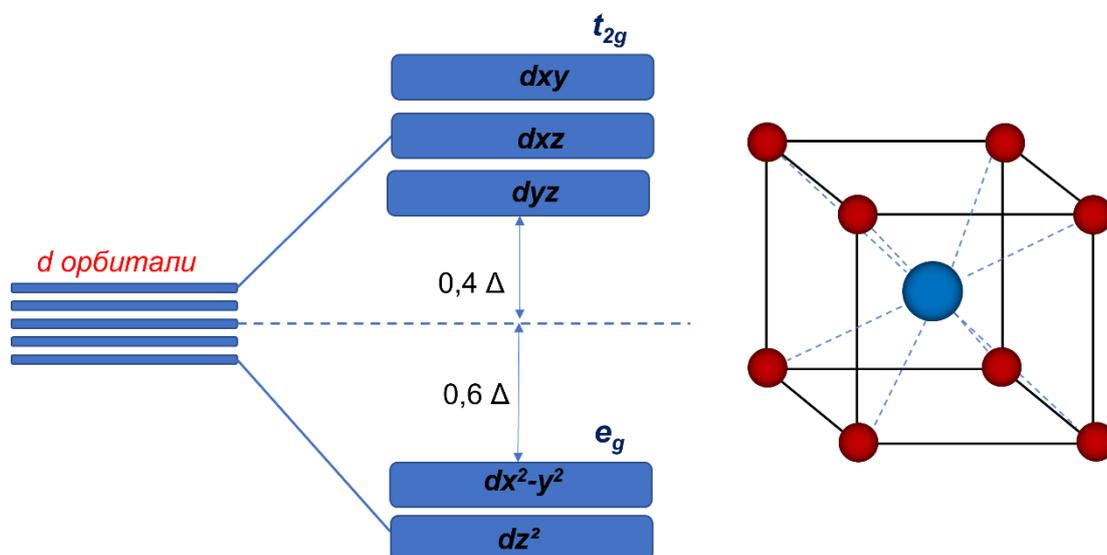


Рис. 27. Схема расщепления d-орбиталей в кубическом кристаллическом поле.

При понижении кубической симметрии (например, в случае тетрагональной деформации) происходит дополнительная модуляция эффективного поля и возможное смешение d- и f-состояний. Это влияет на структуру валентных и незаполненных уровней и, как следствие, на спектры рентгеновского поглощения. В большинстве практических случаев, включая интерпретацию XANES спектров, используют приближение идеализированной кубической симметрии. Однако в случае тяжелых элементов такое описание оказывается неполным. Реальная электронная структура определяется не только кристаллическим полем, но и сильным спин-орбитальным взаимодействием, особенно заметным для элементов с большим атомным номером.

На основе теоретического анализа XANES спектров и d-плотностей состояний для ряда изоструктурных диоксидов актинидов (ThO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2 , AmO_2), с использованием стандартных cif файлов из открытых баз данных. Анализ 6d-орбиталей показывает наличие двух выраженных групп состояний, соответствующих подуровням t_{2g} и e_g , что позволяет количественно определить параметр $10Dq$ как разность между центрами этих пиков (рис.28). Полученные значения составляют: 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.

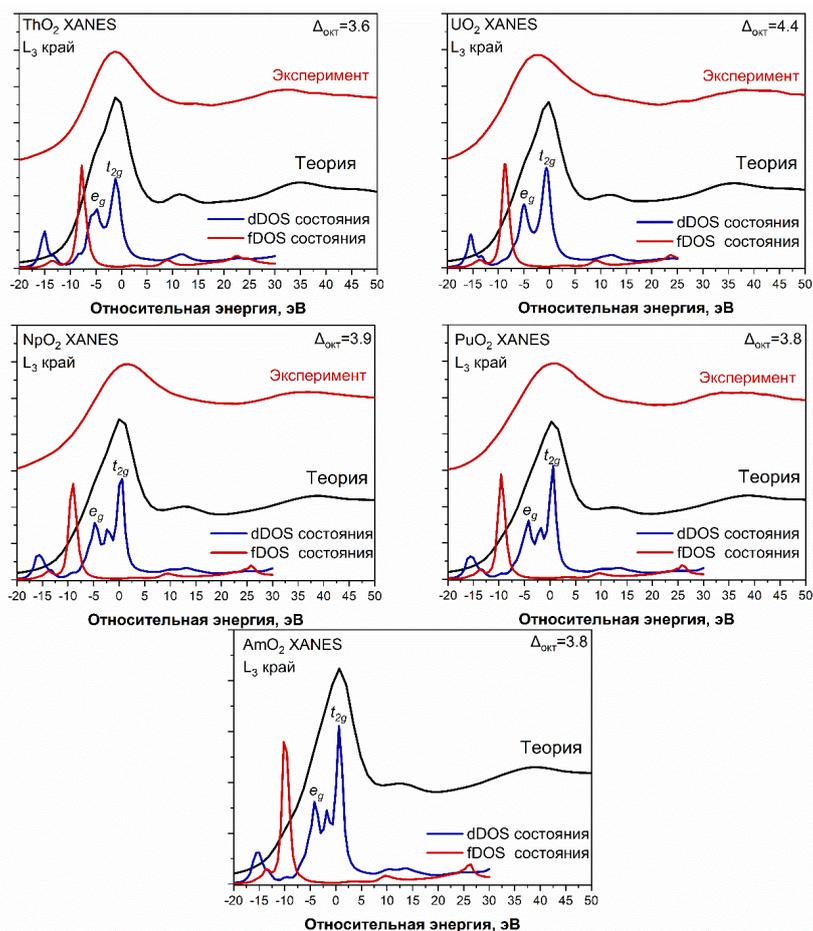


Рис. 28. Парциальная плотность состояний 6d и 5f для актинидов в AnO_2 ($An = Th, U, Np, Pu, Am$) по расчетам FEFF. Видно, что 6d-спектр разделяется на две группы пиков (соответствующие подуровням t_{2g} и e_g), причем энергия расщепления $10Dq$ (интервал между центрами групп).

Согласно классическим представлениям теории кристаллического поля, при увеличении порядкового номера элемента в актинидном ряду следует ожидать увеличения кристаллического поля. С ростом эффективного заряда ядра и одновременным уменьшением ионного радиуса (актинидное сжатие) взаимодействие катиона с лигандами должно возрастать, что должно приводить к увеличению параметра расщепления 6d-уровней.

Однако полученные результаты демонстрируют иную картину. На рис. 28 представлены сравнительные данные и анализ экспериментальных и теоретических XANES спектров на L_3 крае поглощения рассчитанные с использованием FEFF кода, и извлеченных плотностей электронных состояний (dDOS и fDOS), показывает, что величина параметра кристаллического поля $10Dq$, определяемая как энергетическое расстояние между центроидами подуровней e_g и t_{2g} , изменяется в относительно узком диапазоне 3,6–4,4 эВ и не демонстрирует монотонного роста при переходе от Th к Am.

Минимальное значение $\Delta \approx 3,6$ эВ характерно для ThO_2 , что согласуется с наибольшими расстояниями Th–O и отсутствием 5f-электронов, вследствие чего взаимодействие с лигандами определяется преимущественно ионным вкладом. При переходе к UO_2 уменьшение расстояний U–O приводит к усилению перекрытия металл–лигандных орбиталей и росту напряжённости кристаллического поля, что отражается в увеличении до $\sim 4,4$ эВ. Это значение находится в пределах диапазона, приводимого в литературе, и подтверждает чувствительность L_3 края к расщеплению 6d-уровней за счёт дипольного характера переходов $2p_{3/2} \rightarrow 6d$, несмотря на влияние гибридизации 6d- и O 2p-состояний.

Дальнейшее продвижение по ряду актинидов (NpO_2 , PuO_2 , AmO_2) не сопровождается заметным увеличением параметра Δ . Для этих соединений расстояния An–O остаются практически неизменными ($\approx 2,33$ Å), а рассчитанные значения Δ составляют $\sim 3,9$, 3,8 и 3,8 эВ соответственно. Это указывает на стабилизацию напряжённости кристаллического поля в ряду от нептуния к америцию. Несмотря на продолжающееся уменьшение ионного радиуса, ожидаемое усиление поля компенсируется ростом локализации 5f-электронов, которые всё в меньшей степени участвуют в химической связи и, следовательно, экранируют увеличение эффективного заряда ядра.

Таким образом, в рассматриваемом ряду диоксидов актинидов параметр кристаллического поля, действующего на 6d-орбитали, определяется в первую очередь геометрией координационного окружения и расстояниями An–O, а не формальным увеличением заряда ядра. Это указывает на переход представлений теории кристаллического поля к описанию в рамках теории поля лигандов, учитывающей вклад 5f-электронов и характер металл–лигандного взаимодействия. Полученные значения параметров расщепления находятся в согласии с экспериментальными XANES-данными и отражают постепенную эволюцию электронной структуры изоструктурных диоксидов актинидов в ряду Th–Am.

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

Исследование локального окружения атомов актинидов в растворах представляет собой принципиально более сложную задачу по сравнению с твёрдыми фазами. Это связано с невозможностью применения прямых методов структурного анализа, таких как рентгеновская дифракция, широко используемая для кристаллических материалов. В растворах атомы актинидов характеризуются разным координационным окружением, которое определяется химическим составом среды, степенью окисления, типом и числом координирующих лигандов, а также геометрией их расположения. В этих условиях

информация о координационном числе, средних расстояниях Ap-L и характере химической связи может быть получена только косвенно - с использованием локально-чувствительных спектроскопических методов, таких как XANES или EXAFS. В связи с этим одной из целей настоящей работы являлось выявление возможностей метода XANES для исследования локального окружения атомов нептуния в растворах и определения их физико-химических форм. Эта задача осложняется тем, что в органических растворах нептуний может находиться в различных степенях окисления, а также в разнообразном координационном окружении.

3.5.1 Анализ различий XANES-спектров нептуния в твердой и водной фазах

Отправной точкой послужили измерения серии стандартных соединений нептуния с точно установленной степенью окисления. В дополнение к ранее зарегистрированным спектрам твердофазных стандартов (NpO_2 , NpO_2OH , $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) были получены спектры азотнокислых растворов, содержащих ионы Np^{4+} , NpO_2^+ и NpO_2^{2+} . Включение жидкофазных образцов в серию измерений обеспечило возможность сопоставления спектральных особенностей нептуния в различных фазовых состояниях. Такой подход позволил расширить сравнительную базу данных и включить в нее спектры для различных фазовых состояний и валентных форм нептуния, что существенно повысило надежность интерпретации экспериментальных данных.

Одной из ключевых задач при интерпретации XANES-спектров является корректное определение валентного состояния элемента в исследуемой пробе. Для корректной интерпретации экспериментальных спектров были использованы серии эталонных образцов (стандартов), измеренных в аналогичных фазовых состояниях с известной степенью окисления.

Нами были использованы и подобраны твердофазные стандарты с аналогичной кристаллохимической структурой, поскольку в таких соединениях форма XANES-спектра зависит не только от ближайших координационных атомов, но и от дальнего порядка, характерного для кристаллической решетки. Этот порядок влияет на многократное рассеяния фотоэлектрона и формирует характерные особенности спектра.

В водных растворах, напротив, поглощающий атом окружен молекулами воды или другими легкоподвижными лигандами, которые непрерывно меняют свое положение. Такое неупорядоченное окружение приводит к изменению структуры и формы спектра, поэтому для анализа таких систем необходимо использовать стандартные образцы в водных растворах, отражающие аналогичные условия. В случае координационных соединений с органическими лигандами предпочтительно применять стандарты с похожим химическим окружением, поскольку органические лиганды, такие как карбоксильные или амидные

группы, заметно влияют на распределение электронной плотности на поглощающем атоме и, как следствие, на форму XANES-спектра.

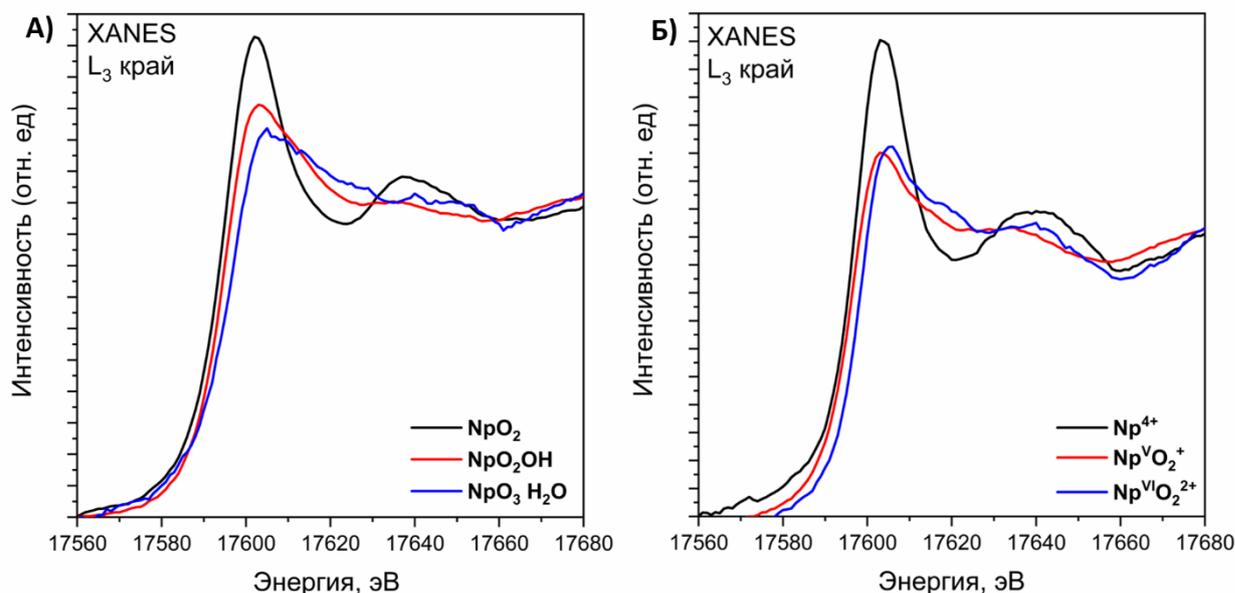


Рис. 29. Сравнение экспериментальных XANES-спектров непутия для твердофазных образцов (А) и эталонных образцов в водных растворах в 3 М HNO_3 (Б).

В водных растворах спектры имеет подобную форму, но наблюдаются некоторые небольшие изменения в посткраевых особенностях (рис. 29). Различия между валентными состояниями непутия в XANES-спектрах проявляются, главным образом, в энергетическом положении края поглощения и интенсивности основной белой линии. Переход от Np(IV) к Np(VI) сопровождается сдвигом края поглощения в область более высоких энергий, что соответствует увеличению эффективного заряда атома. Однако величина этого сдвига зависит от конкретной пары степеней окисления: переход от Np(IV) к Np(V) вызывает значительно более выраженные спектральные изменения, чем от Np(V) к Np(VI) . Это связано с тем, что в случае ионов NpO_2^+ и NpO_2^{2+} структурная перестройка минимальна - актинильный фрагмент AnO_2^{2+} сохраняет линейную геометрию и близкие длины связей An-O , тогда как при переходе от Np(IV) к Np(V) происходит большое изменение координационной геометрии и характера связей. В водных растворах величина сдвига края поглощения менее выражена, чем в твёрдых соединениях, что отражает изменения фазового состава и различия в локальном окружении непутия.

3.5.2 Изменение XANES-спектров непутия при переходе от водной к органической фазе

Исследование процессов жидкостной экстракции непутия показывает, что межфазный перенос в системах с азотной кислотой и полидентантными N,O-донорными экстрагентами представляет собой не просто распределение элемента между фазами, а

сложное химическое преобразование, включающее одновременное изменение валентного состояния и перестройку ближайшего координационного окружения атома Np. В водных растворах азотной кислоты нептуний преимущественно существует в виде линейных актинильных катионов NpO_2^+ и NpO_2^{2+} , где экваториальная координационная сфера сформирована молекулами воды и нитрат-ионами, слабо связанными с металлом. При контакте с N,O-полидентантным экстрагентом система переходит в направленного комплексообразования, в котором хелатирующий лиганд вытесняет молекулы растворителя и частично замещает нитрат-анионы во внутренней координационной сфере, образуя значительно более измененную координационную структуру. Этот переход сопровождается перераспределением электронной плотности атоме нептуния и изменением связи Np–лиганд. На рис. 30 представлена схема, иллюстрирующая общий принцип экстракции нептуния из водной фазы в органическую фазу с экстрагентом и растворителем.

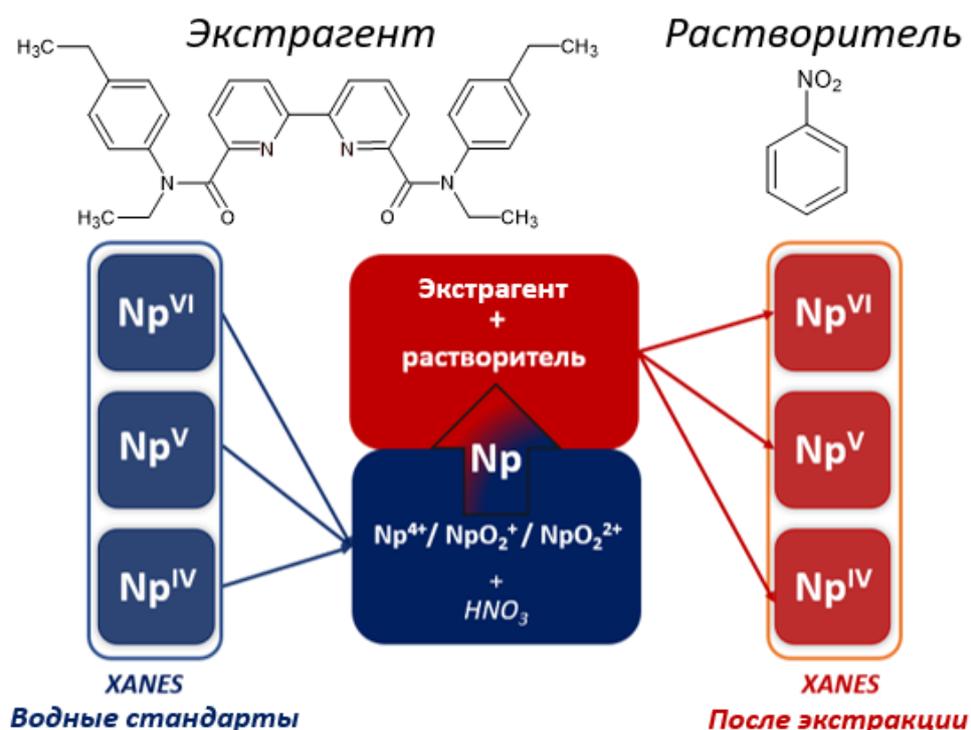


Рис. 30. Схема экстракционного эксперимента.

В работе использовались водные растворы стандартных соединений нептуния в степенях окисления (Np^{4+}), (NpO_2^+) и (NpO_2^{2+}) в HNO_3 , которые служили исходными формами для экстракции. Органическая фаза содержала 0,05 М экстрагента (лиганд, изображенный на схеме) в нитробензоле.

После проведенной экстракции, анализ включал сравнение XANES-спектров водных стандартов и экстрагированных форм нептуния в органической фазе с целью выявления влияния органической среды на локальное окружение иона. Жидкостная

экстракция протекает за счет комплексообразования нептуния с полидентатным экстрагентом и переноса полученного комплекса в органическую фазу. Помимо перестройки локального координационного окружения, в органической фазе возможно протекание окислительно-восстановительных процессов нептуния. Основная задача заключалась в определении, происходит ли в органической фазе изменение степени окисления нептуния и каким образом органическая среда влияет на форму XANES-спектра, включая особенности в области посткраевых осцилляций.

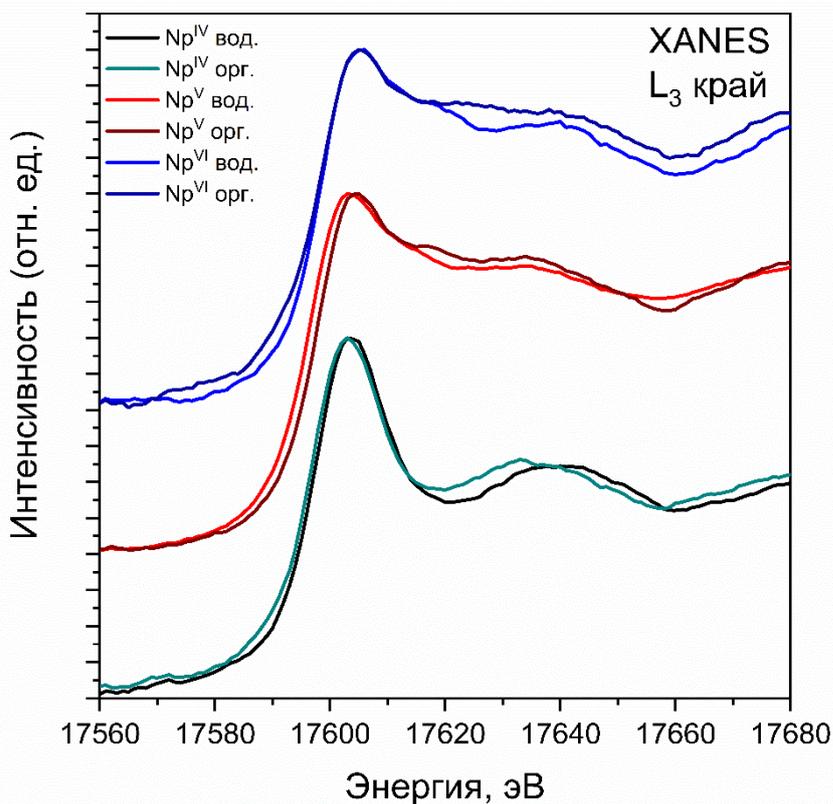


Рис. 31. Сравнение XANES-спектров поглощения нептуния в водной и органической фазах для различных степеней окисления: Np(IV), Np(V) и Np(VI)

Анализ положения основного края поглощения показывает, что для соединений нептуния в степенях окисления +4 +5 +6 при переходе из водной фазы в органическую фазу происходят изменения (рис. 31).

В XANES спектрах L₃ края поглощения для исходного раствора Np(IV) демонстрируют характерное положение края поглощения, без признаков присутствия Np(V) или Np(VI), что подтверждается положением максимума первой производной. После экстракции в органическую фазу, содержащую N,O-донорный экстрагент, Np(IV) полностью сохраняет степень окисления +4. Положение края поглощения и максимум первой производной остаются неизменными по сравнению с водным раствором, что однозначно указывает на отсутствие каких-либо окислительно-восстановительных

процессов при переходе нептуния в органическую среду. В то же время наблюдается отчетливое смещение посткраевого плеча в сторону более низких энергий для органической фазы. Это указывает на изменение ближайшего координационного окружения нептуния. Подобное изменение обычно связано с отличиями в длинах связей в первой координационной сфере, которые напрямую влияют на фазу и амплитуду рассеяния фотоэлектрона. Таким образом, хотя электронное состояние Np(IV) сохраняется, его локальная структура в органической фазе заметно перестраивается.

Для Np(VI) положение края поглощения и форма XANES после экстракции полностью соответствуют спектру аква-иона NpO_2^{2+} , что подтверждает сохранение степени окисления +6. Отсутствие сдвигов, характерных для восстановления до Np(V) или Np(IV) , указывает на высокую стабильность шестивалентной формы. Различия между водной и органической фазами минимальны, что согласуется с сохранением линейной координации NpO_2^{2+} . Незначительное сглаживание посткраевых осцилляций в органической фазе указывает на снижение упорядоченности дальней координационной сферы по сравнению с водным раствором, что отражает изменение локального окружения нептуния при переходе в органическую среду.

Для Np(V) ключевой особенностью является то, что изменение координации при переходе в органическую фазу сопровождается редокс-преобразованием нептуния. 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 лиганда происходит окисление до Np(VI) . Включение хелатного лиганда в первую координационную сферу и изменение локальной электронной структуры приводят к снижению редокс-потенциала пары Np(VI)/Np(V) , вследствие чего шестивалентное состояние становится предпочтительным в органической фазе. В результате в органической фазе доминирует исключительно форма Np(VI) , тогда как спектральные признаки Np(V) отсутствуют или лежат ниже предела обнаружения. Дополнительные изменения фиксируются в посткраевой области после экстракции - спектр содержит два выраженных плеча, такая структура указывает на присутствие нескольких различных межатомных расстояний и, соответственно, более сложного распределения координационных взаимодействий в органической фазе.

Вдобавок к этому для пятивалентного нептуния возможны два принципиальных механизма изменения степени окисления при экстракции. Первый механизм — диспропорционирование, при котором должны одновременно образовываться формы Np(IV) и Np(VI) , подобный процесс ранее обсуждался в литературе [117]. В этом случае в

экспериментальных спектрах следовало бы наблюдать признаки одновременного присутствия обеих степеней окисления.

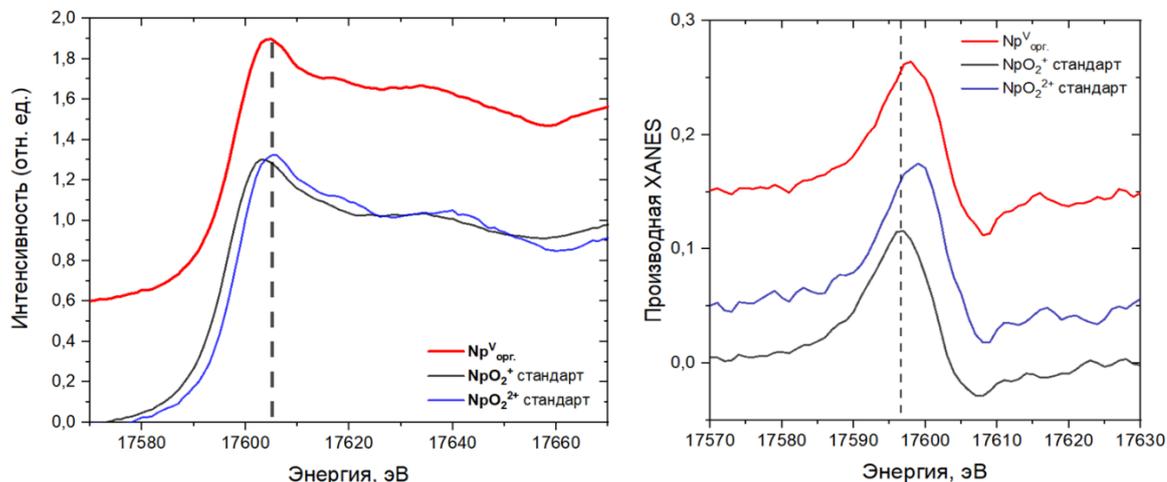
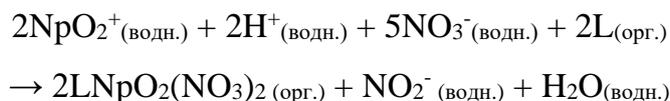


Рис. 32. Сравнение L_3 -XANES спектров экстрагированного Np с эталонами Np(V) и Np(VI)

Второй возможный механизм — окисление Np(V) нитрат-ионами. В проведённых экспериментах в органической фазе регистрируется исключительно форма Np(VI) при полном отсутствии спектральных признаков смешанновалентных состояний (рис.32). Это указывает на то, что при переходе нептуния в органическую фазу формируются устойчивые координационные комплексы, стабилизирующие шестивалентное состояние. Полученные результаты свидетельствуют в пользу механизма окисления Np(V) с последующей координационной стабилизацией Np(VI) в органической фазе [118].



3.5.3 XANES-спектры Np^{IV} как стандартная модель для интерпретации экспериментальных данных

Для корректного объяснения выявленных экспериментально эффектов, связанных с различиями в XANES-спектрах нептуния в водной и органической фазах, было проведено моделирование спектров с использованием метода многократного рассеяния.

В качестве первой модельной системы был выбран ион Np^{4+} в 3 М растворе HNO_3 , поскольку именно для него был получен высококачественный стандартный XANES-спектр, который используется в дальнейшем как отправная точка для сопоставления с другими состояниями и фазами нептуния.

Моделирование XANES-спектров на L_3 крае нептуния проводилось с использованием программного кода FDMNES. Параметры расчёта были оптимизированы с целью достижения наилучшего соответствия с экспериментальными спектрами стандартного разрешения. В моделировании учитывались релятивистские эффекты, включая спин-орбитальное взаимодействие, что критически важно для элементов актинидного ряда. Энергия Ферми определялась с использованием самосогласованного поля, при этом расчет координационного окружения включал только первую координационную оболочку атомов кислорода вокруг атома нептуния.

Ширина основного уровня и параметр уширения свертки были заданы равными 5 эВ для получения спектров, сопоставимых по разрешению с экспериментальными данными. Радиус моделируемого кластера составлял 5\AA , а расчеты выполнялись с использованием функции Грина, реализованного в коде FDMNES.

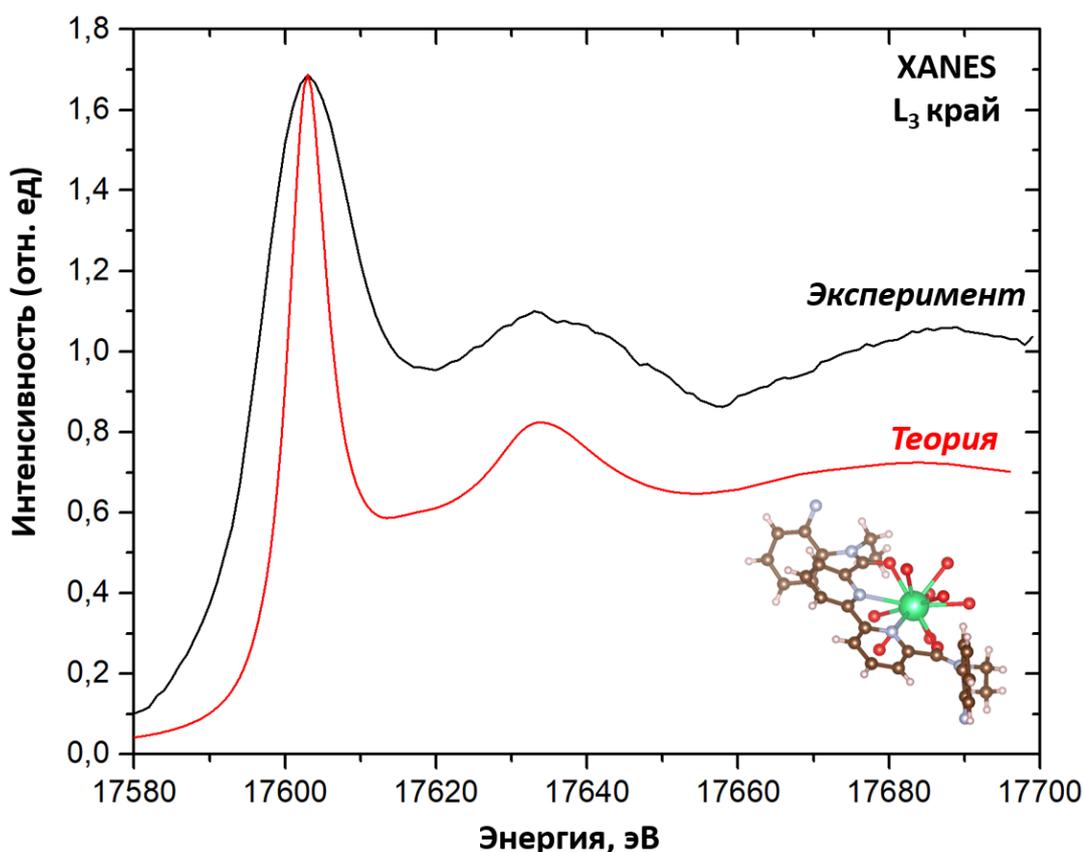


Рис. 33. Сравнение экспериментального XANES-спектра нептуния в степени окисления +4 в органической фазе (черная линия) с теоретическим спектром, рассчитанным методом многократного рассеяния (красная линия).

В качестве модели для расчета использована структура комплекса нептуния с органическим лигандом, построенная на основе кристаллической структуры аналогичного ториевого соединения. На рис. 33 так же представлена модель локального

координационного окружения нептуния в данном комплексе. Зеленым цветом обозначен атом нептуния, кислород — красным, углерод — коричневым, водород — розовым.

Как видно из сравнения спектров, расчетный спектр в целом хорошо воспроизводит основные особенности экспериментального XANES-спектра в области края поглощения.

Положение основного края, его интенсивность и форма спектра хорошо согласуются с экспериментом. В посткраевой области также наблюдается совпадение энергетических позиций локальных максимумов, что указывает на корректно подобранные межатомные расстояния в модели и минимальные структурные искажения комплекса при переходе из твердого состояния в раствор. Это согласуется с физической природой XANES, согласно которой энергетическое положение первой посткраевой особенности чувствительно к расстоянию до ближайших координированных атомов и обратно пропорционально квадрату корня из этого расстояния. Таким образом, совпадение энергетических позиций посткраевых особенностей между экспериментом и расчетом свидетельствует о корректно подобранных межатомных расстояниях в используемой модели, что указывает на минимальные структурные искажения комплекса при переходе из твердого состояния в раствор.

Представленная форма XANES-спектра для Np(IV) , как в эксперименте, так и в расчете, является типичной для соединений нептуния в степени окисления +4. Для таких соединений характерно наличие интенсивного посткраевой интенсивности, расположенного в области ~ 17630 эВ, которая отражает упорядоченное локальное окружение кислородов. Аналогичные спектральные особенности наблюдаются для большинства известных оксидных и координационных соединений нептуния (IV), как в водных растворах, так и в твердофазных структурах [119].

Полученный результат является ожидаемым и подтверждает правильность как экспериментальных данных, так и выбора модели для расчета. Характерная форма спектра с выраженным посткраевым плечом свидетельствует о корректности модели для Np(IV) , даже в органической фазе.

3.5.4 Анализ влияния расстояния $\text{Np}=\text{O}$ на XANES-спектры Np^{V}

После успешного воспроизведения XANES спектра Np в органической фазе следующим этапом стало моделирование спектра нептуния в степени окисления +5 в водной среде. Такой выбор обусловлен тем, что в органической фазе нептуний стабилизируется преимущественно в степени окисления +6, тогда как форма Np(V) характерна именно для водных растворов и может быть корректно смоделирована только для этой фазы. В отличие от Np(IV) , для Np(V) характерна совершенно иное координационное окружение, обусловленное наличием линейной связи $\text{Np}=\text{O}$,

формирующей NpO_2^+ . Такое окружение приводит к специфическим особенностям в спектре, связанным с асимметрией ближайших координационных связей: короткими связями $\text{Np}=\text{O}$ и более длинными $\text{Np}-\text{O}$ в экваториальной плоскости.

Для моделирования был выбран комплекс $\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^+$, характерный для водных растворов $\text{Np}(\text{V})$. Для проверки чувствительности XANES-спектра к геометрическим параметрам были проведены расчеты с двумя различными расстояниями $\text{Np}=\text{O}$: 1,82 Å характерным для линейного актинильного фрагмента NpO_2^{2+} ($\text{Np}(\text{VI})$), и 1,85 Å соответствующим значениям, обычно наблюдаемым для NpO_2^+ ($\text{Np}(\text{V})$) в растворе, которые находятся в пределах значений, принятых в литературе для актинидных оксо-комплексов в растворе [120]. Это позволило оценить влияние мелких изменений в структуре на форму спектра и посткраевые особенности.

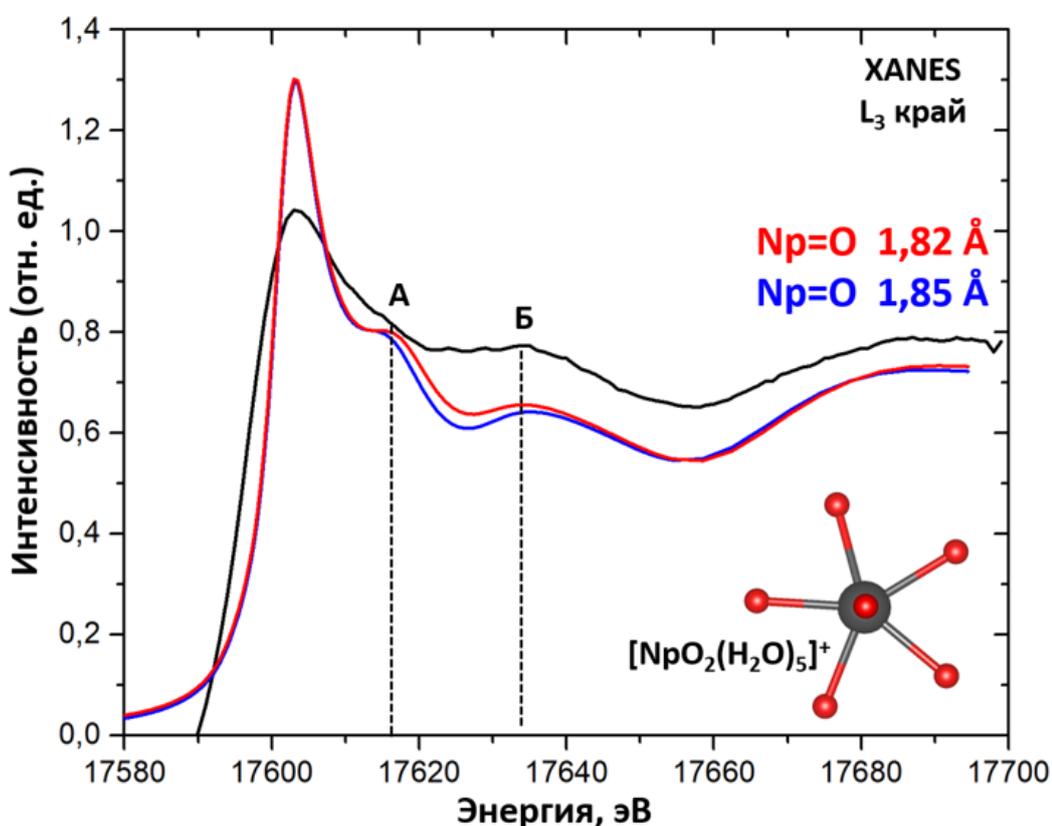


Рис. 34. Сравнение экспериментального XANES-спектра нептуния в степени окисления +5 в водной фазе (чёрная линия) с рассчитанными спектрами модели комплекса $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ при различных длинах связей $\text{Np}=\text{O}$ (красная линия — 1,82 Å; синяя линия — 1,85 Å).

На спектре (рис. 34) выделены области А и Б, соответствующие характерным посткраевым особенностям, чувствительным к структуре ближайшего координационного окружения атома нептуния. Как видно из сравнения, расчетные спектры демонстрируют ярко выраженную первую посткраевую особенность (область А) в интервале ~17610–17620

эВ, связанной с рассеянием фотоэлектрона на аксиальных атомах кислорода. Интенсивность этого локального максимума закономерно снижается с увеличением расстояния $\text{Np}=\text{O}$, что подтверждает чувствительность посткраевой структуры к небольшим изменениям геометрии. Заметем, что, в экспериментальном спектре данная особенность выражена значительно слабее и практически не разрешается.

Аналогичная картина наблюдается для области Б (~17630 эВ), где расчетные спектры сохраняют типичную структуру, связанную с дальней координационной оболочкой, в то время как экспериментальный спектр демонстрирует сглаженную форму с отсутствием четко выделенного максимума.

Отсутствие выраженных посткраевых особенностей в экспериментальном спектре может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, в водной фазе комплекс $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ существует в условиях динамического равновесия с возможным широким распределением расстояний $\text{Np}=\text{O}$ и углов координации, что приводит к уширению спектральных особенностей и размыванию структуры. Во-вторых, как уже отмечалось ранее, катион Np(V) обладает меньшим положительным зарядом по сравнению с Np(VI) , что ослабляет транс-диоксо-взаимодействие и делает координационную сферу менее упорядоченной. Это также приводит к снижению амплитуды многократного рассеяния фотоэлектрона и ослаблению посткраевых осцилляций.

Дополнительно следует учитывать, что причиной отсутствия четкой первой посткраевой особенности в экспериментальном спектре может быть недостаточное энергетическое разрешение используемого спектрометра. В стандартной XANES-спектроскопии с классическим детектированием, разрешение, как правило, ограничено величиной уширения, связанного как со временем жизни основного уровня, так и с особенностями рентгеновской оптики. Это может приводить к сглаживанию тонкой структуры, особенно в слабовыраженных посткраевых осцилляциях.

3.5.5 Изучение влияния координационного числа на форму XANES-спектров Np^{V}

На следующем этапе было рассмотрено влияние координационного числа (КЧ) на форму спектра. Для этого были выполнены расчеты для моделей $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ и $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, различающихся числом кислородов в первой координационной оболочке нептуния.

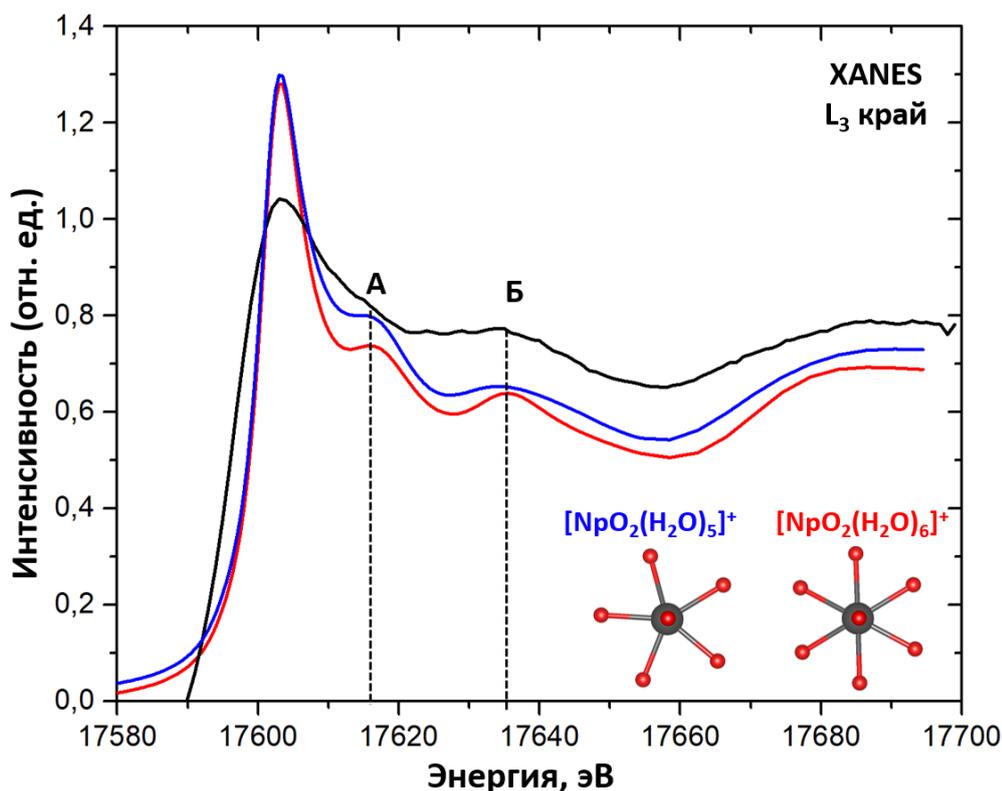


Рис.35. Сравнение экспериментального XANES-спектра Np(V) в водной фазе (черная линия) с теоретическими спектрами для моделей комплексов $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ (синяя линия) и $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ (красная линия).

Анализ расчетных спектров показывает, что изменение координационного числа нептуния оказывает влияние преимущественно на форму и относительную интенсивность посткраевых осцилляций, при этом положение края поглощения остаётся практически неизменным (рис. 35). Для комплекса $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ первая посткраевая особенность (область А) выражена более ярко, тогда как вторая особенность (область Б) становится менее структурированной и более сглаженной. Напротив, для комплекса $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ интенсивность первой посткраевой особенности снижается, а вторая проявляется более отчетливо, приобретая выраженный максимум. Таким образом, увеличение координационного числа ближайших кислородов приводит к перераспределению интенсивности между первой и второй посткраевыми особенностями спектра.

Такое поведение объясняется изменением условий рассеяния фотоэлектрона при варьировании числа ближайших координационных атомов. При увеличении числа лигандов вклад многократного рассеяния становится более равномерным, что приводит к снижению интенсивности первой особенности и усилению второй. Эти результаты подтверждают чувствительность XANES-спектра Np(V) к изменениям координационного окружения.

3.5.6 Влияние структуры координационного окружения на XANES-спектры Np^{VI}

Далее в рамках работы было выполнено моделирование XANES-спектров для $\text{Np}(\text{VI})$ с целью более детальной интерпретации экспериментальных данных. В экспериментальном спектре $\text{Np}(\text{VI})$ в водной фазе отмечено, что первая посткраевая особенность становится более выраженной по интенсивности по сравнению с аналогичными спектрами других валентных состояний нептуния.

Для описания экспериментальных спектральных особенностей были выбраны различные модельные структуры, отличающиеся числом кислородных атомов в экваториальной плоскости и координационным окружением нептуния. В качестве модельной системы рассматривались комплексы $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ и $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, которые характеризуются наличием пяти и шести кислородных атомов на равных расстояниях от поглощающего атома нептуния. Также были выбраны структуры с координированными нитратными лигандами: $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ и $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$. Эти комплексы различаются числом кислородных атомов, участвующих в координации, а также длинами связей $\text{Np}-\text{O}$, что должно прямо отражаться на форме спектра.

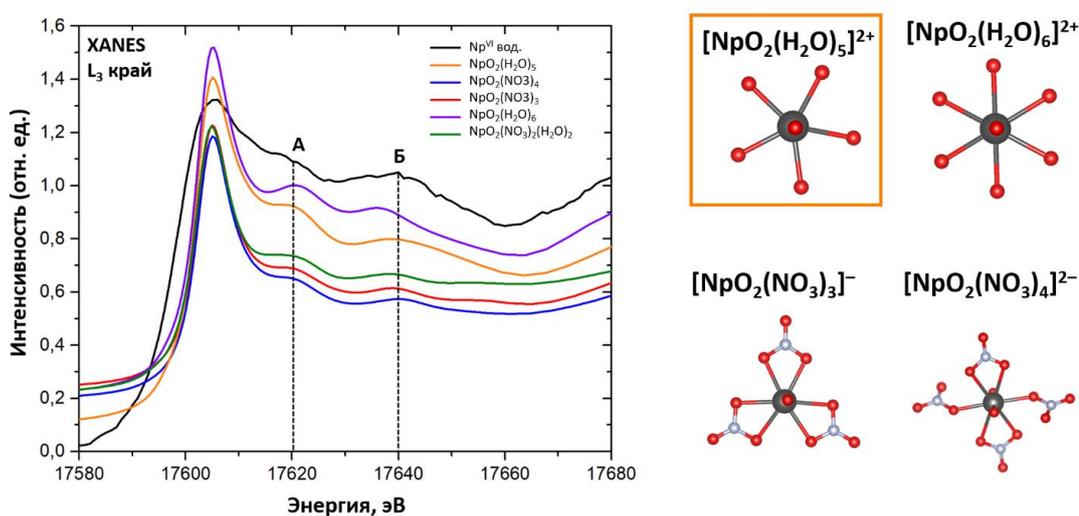


Рис. 36. Сравнение экспериментального XANES-спектра водного раствора Np^{VI} (черная линия) с серией расчетных спектров для различных модельных комплексов. В спектрах выделены две характерные посткраевые особенности, обозначенные буквами А и Б.

Сравнение спектров показывает, что, как по положению этих особенностей, так и по их относительной интенсивности, наилучшее совпадение с экспериментальными данными демонстрирует модель комплекса $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (оранжевая линия). В данной модели первая посткраевая особенность (А) воспроизводится и имеет относительно высокую

интенсивностью, сопоставимой с экспериментом, тогда как вторая (Б) сохраняет выраженный характер, но имеет меньшую интенсивность относительно первой, что также полностью соответствует экспериментальным данным (рис. 3б).

Остальные модели показывают отклонение как в форме, так и в интенсивности посткраевых осцилляций. В частности, для комплекса $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ наблюдается перераспределение интенсивности между особенностями А и Б, при этом интенсивность первой особенности снижается, а вторая становится более выраженной, что не соответствует эксперименту. Для нитратных комплексов ($[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$, $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$) наблюдается общая тенденция к снижению амплитуды посткраевых осцилляций и их сглаживанию, что связано с увеличением структурной асимметрии и разнообразием длин связей Np–O в окружении нитратов.

Подбор и сравнение различных модельных структур показал, что XANES-спектроскопия в сочетании с теоретическим моделированием позволяет достоверно определять локальное координационное окружение и структуру комплексов в растворе. Для 3 М раствора азотной кислоты наилучшее согласие расчетных и экспериментальных спектров получено для модели пятикоординированного аква-комплекса $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, что подтверждается совпадением как энергетического положения, так и формы посткраевых особенностей.

3.5.7 Влияние комплексообразования с полидентатными лигандами на особенности XANES-спектров Np^{VI}

Одной из основных сложностей в интерпретации XANES-спектров нептуния является то, что его координационное окружение формируется преимущественно легкими атомами, такими как атомы кислорода и азота. Это затрудняет однозначную идентификацию природы координированных лигандов, поскольку кислород может входить как в состав нейтральных, так и анионных групп, например нитратов или органических лигандов.

На данном этапе исследование было расширено от аквакомплексов нептуния к более сложным органическим системам. Целью является проверка применимости ранее апробированной модели для интерпретации XANES-спектров для органических комплексов нептуния. Поскольку нептуний в растворе всегда находится в координации с лигандами, возникает вопрос: можно ли по форме XANES-спектра достоверно определить, какие именно группы входят в локальное координационное окружение - то есть определить, через какие атомы или функциональные группы лиганда осуществляется связь.



Данное уравнение отражает возможный механизм комплексообразования при экстракции нептуния (VI) полидентатным лигандом в присутствии нитрат-ионов. В органической фазе могут образовываться два типа координационных соединений: катионный комплекс и анионный нитратный комплекс. Задача заключается в том, чтобы с помощью XANES спектроскопии и моделирования установить, какая из этих форм реализуется в экспериментальных условиях, и можно ли по спектральным особенностям достоверно различить образование первого или второго комплекса.

Были рассмотрены три типичные структуры комплексов нептуния (VI): нитратные комплексы $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ и $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ с четырьмя и тремя нитратными группами соответственно, а также органический комплекс $[\text{LNpO}_2(\text{NO}_3)]^+$, содержащий органический лиганд. Сравнение их структурных особенностей позволяет выявить различия в координационном числе атомов кислорода, расстояниях Np–O и общем строении координационного полиэдра, что дает возможность, на основе расчетов, установить, какая из моделей соответствует экспериментальному XANES-спектру, представленному на рис. 37.

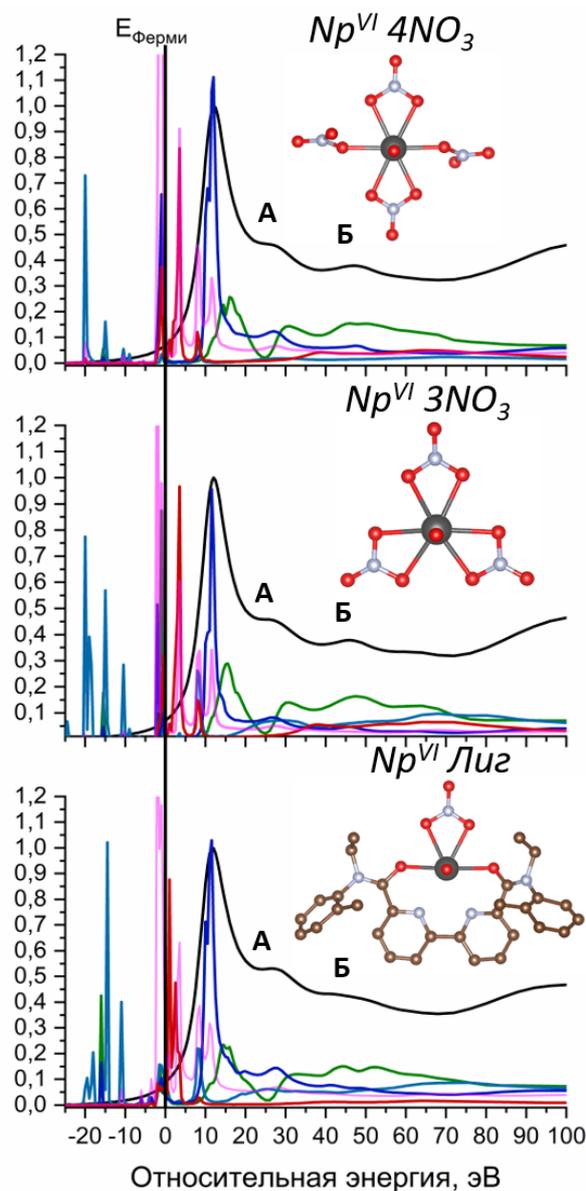


Рис. 37. Рассчитанные XANES-спектры представленных структурных моделей и проектируемая плотность состояний. Цветовая маркировка: чёрный — теоретический XANES-спектр, зелёный — s-плотность состояний непутия, голубой — p-плотность состояний непутия, синий — d-плотность состояний непутия, красный — f-плотность состояний непутия, розовый — p-плотность состояний аксиального кислорода.

На рис. 37 представлены рассчитанные спектры и плотности электронных состояний для атомов непутия и кислорода в трех различных комплексах, выбранных на основе структур: $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ (обозначен как $\text{Np(VI)}\ 4\text{NO}_3$), $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ ($\text{Np(VI)}\ 3\text{NO}_3$) и $[\text{LNpO}_2(\text{NO}_3)]^+$ ($\text{Np(VI)}\ \text{лиг}$). Анализ полученных данных показывает, что в формировании незанятых состояний (область выше уровня Ферми) значительный вклад вносят d-состояния непутия. Наиболее выраженный вклад этих состояний наблюдается в области края поглощения и в формировании первой посткраевой особенности спектра (область А).

Интенсивность вклада d-состояний возрастает в следующем порядке: $Np(VI) 3NO_3 < Np(VI) 4NO_3 < Np(VI) лиг$, что приводит к аналогичному увеличению интенсивности первой посткраевой особенности XANES-спектра.

В энергетической области около 50 эВ выше уровня Ферми (особенность Б) основную роль играют s-состояния нептуния. По мере перехода от нитратных анионных комплексов $Np(VI) 3NO_3$ и $Np(VI) 4NO_3$ к органическому комплексу $Np(VI) лиг$ наблюдается снижение вклада этих состояний в общую плотность незанятых состояний, что приводит к снижению интенсивности посткраевой особенности Б. Прослеживается четкая взаимосвязь между структурой координационного окружения нептуния и интенсивностью спектральных особенностей А и Б в XANES-спектрах. Эти зависимости могут быть использованы для интерпретации структурных изменений в комплексе на основании формы спектра.

Проведенное моделирование XANES-спектров подтверждает, что особенность Б наиболее выражена в анионных нитратных комплексах нептунила NpO_2^{2+} . Это позволяет сделать вывод о том, что при увеличении концентрации начального нептуния в растворе формируются комплексы с меньшим содержанием нитратных анионных лигандов в координационной сфере. В качестве примера такой структуры можно привести комплекс $Np(VI) лиг$, в котором около одной трети координационных позиций нептуния занимают нитратные группы. Дополнительным подтверждением образования анионных комплексов при экстракции Np^{VI} служит снижение интенсивности первой посткраевой особенности А. Согласно результатам моделирования, уменьшение интенсивности этой особенности связано со снижением доли комплекса типа $Np(VI) лиг$ в растворе.

Таким образом, проведенные в рамках данной работы экспериментальные и теоретические исследования XANES-спектров нептуния в различных координационных окружениях позволяют сделать однозначный вывод о чувствительности XANES-спектроскопии к изменениям локальной структуры комплексов $Np(IV)$, $Np(V)$ и $Np(VI)$. Показано, что характер и интенсивность посткраевых особенностей спектров напрямую отражают природу координационных лигандов - будь то кислородные атомы нитратных анионов или органических молекул. Для соединений $Np(VI)$ выявлена закономерность: увеличение первой посткраевой особенности свидетельствует об увеличении доли органических комплексов с лигандами, тогда как интенсивная вторая посткраевая особенность характерна для анионных нитратных форм. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных позволило валидировать используемые модели для описания координационного окружения нептуния в растворах, подтвердив их применимость как для водных, так и для органических фаз.

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 $UO_2 \rightarrow U_4O_9 \rightarrow U_3O_7 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_3$, что позволяет использовать положение L_3 -края для анализа редокс-процессов в смешановалентных 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.

Список литературы

- [1] B. Sadigh, A. Kutepov, A. Landa, and P. Söderlind, “Assessing Relativistic Effects and Electron Correlation in the Actinide Metals Th to Pu,” *Applied Sciences*, vol. 9, no. 23, p. 5020, Nov. 2019, doi: 10.3390/app9235020.
- [2] B. Johansson, “Nature of the 5f electrons in the actinide series,” *Phys. Rev. B*, vol. 11, no. 8, pp. 2740–2743, Apr. 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.11.2740.
- [3] S. E. Gilson and P. C. Burns, “The crystal and coordination chemistry of neptunium in all its oxidation states: An expanded structural hierarchy of neptunium compounds,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 445, p. 213994, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2021.213994.
- [4] L. R. Morss, N. M. Edelstein, and J. Fuger, Eds., *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. doi: 10.1007/978-94-007-0211-0.
- [5] L. Desgranges, G. Baldinozzi, G. Rousseau, J.-C. Nièpce, and G. Calvarin, “Neutron Diffraction Study of the in Situ Oxidation of UO₂,” *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 16, pp. 7585–7592, Aug. 2009, doi: 10.1021/ic9000889.
- [6] A. S. Kuzenkova *et al.*, “Formation of Neptunium(V) Carbonates: Examining the Forceful Influence of Alkali and Alkaline Earth Cations,” *Inorg. Chem.*, vol. 62, no. 51, pp. 21025–21035, Dec. 2023, doi: 10.1021/acs.inorgchem.3c02737.
- [7] A. A. Shiryaev, V. P. Shilov, A. M. Fedoseev, and V. V. Volkov, “A small-angle X-ray scattering study of aqueous solutions of uranium(IV) complexes with lacunar heteropolytungstates,” *Radiochemistry*, vol. 56, no. 5, pp. 489–492, Sep. 2014, doi: 10.1134/S1066362214050063.
- [8] C. Degueldre and L. Veleva, “Electron energy loss spectroscopy investigations through nano-ablated actinide dioxide samples,” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 72, pp. 96–100, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.pnucene.2013.11.016.
- [9] W. Siekhaus and J. Crowhurst, “Optical properties of a mechanically polished and air-equilibrated [111] UO₂ surface by Raman and ellipsometric spectroscopy,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 9, p. 012055, Mar. 2010, doi: 10.1088/1757-899X/9/1/012055.
- [10] J.-H. Liu, S. Van den Berghe, and M. J. Konstantinović, “XPS spectra of the compounds, and,” *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 5, pp. 1105–1108, May 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.02.007.
- [11] J. Evans, “X-ray absorption spectroscopy for the chemical and materials sciences,” *X-ray Absorption Spectroscopy for the Chemical and Materials Sciences*, pp. 1–206, Jun. 2019, doi: 10.1080/0889311x.2018.1518976.
- [12] U. W. Arndt *et al.*, “X-rays,” in *International Tables for Crystallography*, Chester, England: International Union of Crystallography, 2006, pp. 191–258. doi: 10.1107/97809553602060000592.
- [13] V. V. Balashov, “Interaction of particles and radiation with matter,” p. 238, 1997.
- [14] E. Dartyge, A. Fontaine, F. Baudelet, C. Giorgetti, S. Pizzini, and H. Tolentino, “An essential property of synchrotron radiation: linear and circular polarization for X-ray

- absorption spectroscopy,” *Journal de Physique I*, vol. 2, no. 6, pp. 1233–1255, Jun. 1992, doi: 10.1051/jp1:1992206.
- [15] F. de Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*. CRC Press, 2008. doi: 10.1201/9781420008425.
- [16] G. Bunker, “Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy,” *Introduction to XAFS*, Jan. 2010, doi: 10.1017/CBO9780511809194.
- [17] F. de Groot, G. Vankó, and P. Glatzel, “The 1s x-ray absorption pre-edge structures in transition metal oxides,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 10, p. 104207, Mar. 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/10/104207.
- [18] P. Zimmermann *et al.*, “1s2p Resonant Inelastic X-ray Scattering Magnetic Circular Dichroism as a probe for the local and non-local orbitals in CrO₂,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 222, pp. 74–87, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.elspec.2017.08.004.
- [19] J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, and D. H. Maylotte, “K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 10, pp. 5596–5610, Nov. 1984, doi: 10.1103/PhysRevB.30.5596.
- [20] M. Wang, L. Árnadóttir, Z. J. Xu, and Z. Feng, “In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Studies of Nanoscale Electrocatalysts,” *Nanomicro Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–18, 2019, doi: 10.1007/s40820-019-0277-x.
- [21] S. Tanaka, K. Okada, and A. Kotani, “Resonant X-Ray Emission Spectroscopy in Dy Compounds,” *J. Physical Soc. Japan*, vol. 63, no. 7, pp. 2780–2787, Jul. 1994, doi: 10.1143/JPSJ.63.2780.
- [22] C. Dallera *et al.*, “New Spectroscopy Solves an Old Puzzle: The Kondo Scale in Heavy Fermions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 19, p. 196403, Apr. 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.196403.
- [23] C. Brouder, A. Juhin, A. Bordage, and M.-A. Arrio, “Site symmetry and crystal symmetry: a spherical tensor analysis,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 45, p. 455205, Nov. 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/45/455205.
- [24] K. O. Kvashnina and F. M. F. De Groot, “Invisible structures in the X-ray absorption spectra of actinides,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 194, pp. 88–93, 2014, doi: 10.1016/j.elspec.2014.03.012.
- [25] M. Tromp, J. A. van Bokhoven, A. M. Arink, J. H. Bitter, G. van Koten, and D. C. Koningsberger, “Cu K-Edge EXAFS Characterisation of Copper(I) Arenethiolate Complexes in both the Solid and Liquid State: Detection of Cu□Cu Coordination,” *Chemistry - A European Journal*, vol. 8, no. 24, pp. 5667–5678, Dec. 2002, doi: 10.1002/1521-3765(20021216)8:24<5667::AID-CHEM5667>3.0.CO;2-O.
- [26] F. de Groot and A. Kotani, “Core level spectroscopy of solids,” *Core Level Spectroscopy of Solids*, pp. 1–491, Jan. 2008, doi: 10.1201/9781420008425/CORE-LEVEL-SPECTROSCOPY-SOLIDS-FRANK-DE-GROOT-AKIO-KOTANI.
- [27] K. O. Kvashnina, Y. O. Kvashnin, and S. M. Butorin, “Role of resonant inelastic X-ray scattering in high-resolution core-level spectroscopy of actinide materials,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 194, pp. 27–36, Jun. 2014, doi: 10.1016/J.ELSPEC.2014.01.016.

- [28] I. Pidchenko *et al.*, “Uranium Redox Transformations after U(VI) Coprecipitation with Magnetite Nanoparticles,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 4, pp. 2217–2225, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.est.6b04035.
- [29] H. E. Roberts *et al.*, “Uranium(V) Incorporation Mechanisms and Stability in Fe(II)/Fe(III) (oxyhydr)Oxides,” *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 421–426, Oct. 2017, doi: 10.1021/acs.estlett.7b00348.
- [30] B. Ravel and M. Newville, “ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 12, no. 4, pp. 537–541, Jul. 2005, doi: 10.1107/S0909049505012719.
- [31] A. Rosberg, T. Reich, and G. Bernhard, “Complexation of uranium(VI) with protocatechuic acid? application of iterative transformation factor analysis to EXAFS spectroscopy,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 376, no. 5, pp. 631–638, Jul. 2003, doi: 10.1007/s00216-003-1963-5.
- [32] K. Peariso, C. W. Goulding, S. Huang, R. G. Matthews, and J. E. Penner-Hahn, “Characterization of the Zinc Binding Site in Methionine Synthase Enzymes of *Escherichia coli* : The Role of Zinc in the Methylation of Homocysteine,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 33, pp. 8410–8416, Aug. 1998, doi: 10.1021/ja980581g.
- [33] P. H. Butler, *Point Group Symmetry Applications*. Boston, MA: Springer US, 1981. doi: 10.1007/978-1-4613-3141-4.
- [34] J. Fernández-Rodríguez, B. Toby, and M. van Veenendaal, “Xclaim: A graphical interface for the calculation of core-hole spectroscopies,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 202, pp. 81–88, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.elspec.2015.03.010.
- [35] E. Stavitski and F. M. F. de Groot, “The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges,” *Micron*, vol. 41, no. 7, pp. 687–694, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.micron.2010.06.005.
- [36] Maurits W. Haverkort *et al.*, “Quany - a quantum many body script language --- Quany,” <https://www.quany.org/doku.php?id=index.html&rev=1560456998>.
- [37] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, “Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 12, pp. 7565–7576, Sep. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.7565.
- [38] O. Bunău and Y. Joly, “Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 34, p. 345501, Aug. 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/34/345501.
- [39] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, “Efficient linearization of the augmented plane-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 19, p. 195134, Oct. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.195134.
- [40] C. Gougoussis, M. Calandra, A. P. Seitsonen, and F. Mauri, “First-principles calculations of x-ray absorption in a scheme based on ultrasoft pseudopotentials: From α -quartz to high-T_c compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 7, p. 075102, Aug. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.075102.
- [41] C. R. Natoli, D. K. Misemer, S. Doniach, and F. W. Kutzler, “First-principles calculation of x-ray absorption-edge structure in molecular clusters,” *Phys. Rev. A*

- (*Coll Park*), vol. 22, no. 3, pp. 1104–1108, Sep. 1980, doi: 10.1103/PhysRevA.22.1104.
- [42] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, “Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 12, pp. 7565–7576, Sep. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.7565.
- [43] “X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications - Jeroen A. van Bokhoven, Carlo Lamberti.” Accessed: Aug. 18, 2022. [Online]. Available: https://books.google.ru/books?hl=en&lr=&id=Ho3gCAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR33&ots=UZYk_NY_2J&sig=0R9-Vfpl782_ifnDqod8O-zPyKo&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- [44] G. Vankó *et al.*, “Probing the 3d Spin Momentum with X-ray Emission Spectroscopy: The Case of Molecular-Spin Transitions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 24, pp. 11647–11653, Jun. 2006, doi: 10.1021/jp0615961.
- [45] F. de Groot and A. Kotani, “Core level spectroscopy of solids,” *Core Level Spectroscopy of Solids*, pp. 1–491, Jan. 2008, doi: 10.1201/9781420008425/CORE-LEVEL-SPECTROSCOPY-SOLIDS-FRANK-DE-GROOT-AKIO-KOTANI.
- [46] T. Vitova *et al.*, “Competitive Reaction of Neptunium(V) and Uranium(VI) in Potassium–Sodium Carbonate-Rich Aqueous Media: Speciation Study with a Focus on High-Resolution X-ray Spectroscopy,” *Inorg. Chem.*, vol. 59, no. 1, pp. 8–22, Jan. 2020, doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b02463.
- [47] K. O. Kvashnina, H. C. Walker, N. Magnani, G. H. Lander, and R. Caciuffo, “Resonant x-ray spectroscopy of uranium intermetallics at the M_{4,5} edges of uranium,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 24, p. 245103, Jun. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.245103.
- [48] K. O. Kvashnina and S. M. Butorin, “High-energy resolution X-ray spectroscopy at actinide M_{4,5} and ligand K edges: what we know, what we want to know, and what we can know,” *Chemical Communications*, vol. 58, no. 3, pp. 327–342, 2022, doi: 10.1039/D1CC04851A.
- [49] A. Bordage *et al.*, “Electronic structure and local environment of substitutional V³⁺ in grossular garnet Ca₃Al₂(SiO₄)₃: K-edge X-ray absorption spectroscopy and first-principles modeling,” *American Mineralogist*, vol. 95, no. 8–9, pp. 1161–1171, Aug. 2010, doi: 10.2138/am.2010.3432.
- [50] M. Bauer, “HERFD-XAS and valence-to-core-XES: new tools to push the limits in research with hard X-rays?,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 27, pp. 13827–13837, 2014, doi: 10.1039/C4CP00904E.
- [51] D. Prieur *et al.*, “Aliovalent Cation Substitution in UO₂: Electronic and Local Structures of U_{1–y}La_yO_{2±} Solid Solutions,” *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 3, pp. 1535–1544, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b02839.
- [52] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, P. Martin, and P. Glatzel, “Chemical State of Complex Uranium Oxides,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 25, p. 253002, Dec. 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.111.253002.

- [53] R. Caciuffo and G. H. Lander, “X-ray synchrotron radiation studies of actinide materials,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 28, no. 6, pp. 1692–1708, Nov. 2021, doi: 10.1107/S1600577521009413.
- [54] K. T. Moore and G. van der Laan, “Nature of the 5f states in actinide metals,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 235–298, Feb. 2009, doi: 10.1103/RevModPhys.81.235.
- [55] J. G. Tobin, “The importance of electron scattering in the analysis of actinide X-ray spectroscopy,” *MRS Adv.*, vol. 10, no. 11, pp. 1401–1412, Aug. 2025, doi: 10.1557/s43580-025-01254-3.
- [56] K. T. Moore, G. van der Laan, R. G. Haire, M. A. Wall, A. J. Schwartz, and P. Söderlind, “Emergence of Strong Exchange Interaction in the Actinide Series: The Driving Force for Magnetic Stabilization of Curium,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 23, p. 236402, Jun. 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.236402.
- [57] J. Tobin, “A reassessment of 5f occupation in plutonium,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 276, p. 147478, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.elspec.2024.147478.
- [58] G. Kalkowski, G. Kaindl, W. D. Brewer, and W. Krone, “Near-edge x-ray-absorption fine structure in uranium compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 6, pp. 2667–2677, Feb. 1987, doi: 10.1103/PhysRevB.35.2667.
- [59] M. T. Butterfield, K. T. Moore, G. van der Laan, M. A. Wall, and R. G. Haire, “Understanding the O_{4,5} edge structure of actinide metals: Electron energy-loss spectroscopy and atomic spectral calculations of Th, U, Np, Pu, Am, and Cm,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 11, p. 113109, Mar. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.113109.
- [60] K. O. Kvashnina and F. M. F. de Groot, “Invisible structures in the X-ray absorption spectra of actinides,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 194, pp. 88–93, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.elspec.2014.03.012.
- [61] D. K. S. and S. M. B. J. Vegelius, “Sensitivity of x-ray absorption at 5d edges of high-valent light actinides to crystal-field strength and covalency effects”.
- [62] R. G. Denning *et al.*, “Covalency in the uranyl ion: A polarized x-ray spectroscopic study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 17, pp. 8008–8020, Nov. 2002, doi: 10.1063/1.1510445.
- [63] C. Fillaux *et al.*, “Combining theoretical chemistry and XANES multi-edge experiments to probe actinide valence states,” *Comptes Rendus. Chimie*, vol. 10, no. 10–11, pp. 859–871, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.crci.2006.12.012.
- [64] T. Yomogida *et al.*, “Application of High-Energy-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy at the U L₃-Edge to Assess the U(V) Electronic Structure in FeUO₄,” *Inorg. Chem.*, vol. 61, no. 50, pp. 20206–20210, Dec. 2022, doi: 10.1021/acs.inorgchem.2c03208.
- [65] L. Amidani *et al.*, “Understanding the size effects on the electronic structure of ThO₂ nanoparticles,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 20, pp. 10635–10643, 2019, doi: 10.1039/C9CP01283D.
- [66] K. O. Kvashnina, Y. O. Kvashnin, J. R. Vegelius, A. Bosak, P. M. Martin, and S. M. Butorin, “Sensitivity to Actinide Doping of Uranium Compounds by Resonant

- Inelastic X-ray Scattering at Uranium L3 Edge,” *Anal. Chem.*, vol. 87, no. 17, pp. 8772–8780, Sep. 2015, doi: 10.1021/acs.analchem.5b01699.
- [67] B. Sitaud, P. L. Solari, S. Schlutig, I. Llorens, and H. Hermange, “Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 425, no. 1–3, pp. 238–243, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.08.017.
- [68] A. C. Scheinost *et al.*, “ROBL-II at ESRF: a synchrotron toolbox for actinide research,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 28, no. July 2020, pp. 333–349, 2021, doi: 10.1107/S1600577520014265.
- [69] J. Rothe *et al.*, “The INE-Beamline for actinide science at ANKA,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 83, no. 4, p. 043105, Apr. 2012, doi: 10.1063/1.3700813.
- [70] A. Zimina *et al.*, “The CAT-ACT Beamline at ANKA: A new high energy X-ray spectroscopy facility for CATalysis and ACTinide research,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 712, p. 012019, May 2016, doi: 10.1088/1742-6596/712/1/012019.
- [71] A. Williams, “Laboratory x-ray spectrometer for EXAFS and XANES measurements,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 54, no. 2, pp. 193–197, Feb. 1983, doi: 10.1063/1.1137344.
- [72] G. G. Cohen, D. A. Fischer, J. Colbert, and N. J. Shevchik, “Tunable laboratory extended x-ray absorption fine structure system,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 51, no. 3, pp. 273–277, Mar. 1980, doi: 10.1063/1.1136199.
- [73] T. Johansson, “Über ein neuartiges, genau fokussierendes Röntgenspektrometer,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 82, no. 7–8, pp. 507–528, Jul. 1933, doi: 10.1007/BF01342254.
- [74] H. H. Johann, “Die Erzeugung lichtstarker Röntgenspektren mit Hilfe von Konkavkristallen,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 69, no. 3–4, pp. 185–206, May 1931, doi: 10.1007/BF01798121.
- [75] Von H.H. Johann Ln Bonn., “Die Erzeugung lichtstarker Röntgenspektren mit Hilfe von Konkavkristallen.,” *Zeitschrift für Physik 69,our Physik 69*, vol. 185, pp. 185–206, 1931, doi: doi:10.1007/BF01798121.
- [76] M. Szlachetko, M. Berset, J.-Cl. Dousse, J. Hoszowska, and J. Szlachetko, “High-resolution Laue-type DuMond curved crystal spectrometer,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 84, no. 9, Sep. 2013, doi: 10.1063/1.4821621.
- [77] P. Lecante, J. Jaud, A. Mosset, J. Galy, and A. Burian, “A laboratory EXAFS spectrometer in transmission dispersive mode,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 65, no. 4, pp. 845–849, Apr. 1994, doi: 10.1063/1.1144909.
- [78] D. Novichkov *et al.*, “Laboratory-based X-ray spectrometer for actinide science,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 30, no. 6, Nov. 2023, doi: 10.1107/S1600577523006926.
- [79] H. H. Johann, “Die Erzeugung lichtstarker Röntgenspektren mit Hilfe von Konkavkristallen,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 69, no. 3–4, pp. 185–206, May 1931, doi: 10.1007/BF01798121.
- [80] William Henry Bragg and William Lawrence Bragg, “The reflection of X-rays by crystals,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers*

- of a Mathematical and Physical Character*, vol. 88, no. 605, pp. 428–438, Jul. 1913, doi: 10.1098/rspa.1913.0040.
- [81] U. Bergmann and S. P. Cramer, “High-resolution large-acceptance analyzer for x-ray fluorescence and Raman spectroscopy,” A. T. Macrander, A. K. Freund, T. Ishikawa, and D. M. Mills, Eds., Dec. 1998, p. 198. doi: 10.1117/12.332507.
- [82] R. K. T. Gog, D. Casa, A. Said, M. Upton, Jung Ho Kim, I. Kuzmenko, Xianrong Huang, “Near-Backscattering, Spherical Analyzers for RIXS: A Compilation of Viable Reflections in Si, Ge, LiNbO₃, Sapphire and Quartz.” [Online]. Available: <https://www.aps.anl.gov/Analyzer-Atlas/Analyzer-Atlas>
- [83] T. Gog *et al.*, “Spherical analyzers and monochromators for resonant inelastic hard X-ray scattering: a compilation of crystals and reflections,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 20, no. 1, pp. 74–79, Jan. 2013, doi: 10.1107/S0909049512043154.
- [84] R. Bes, S. Takala, and S. Huotari, “Harmonics as an alternative method for measuring I₀ during x-ray absorption spectroscopy experiments at laboratory scale,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 92, no. 4, p. 043106, Apr. 2021, doi: 10.1063/5.0046893.
- [85] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, “X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at E = 50–30,000 eV, Z = 1–92,” *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 54, no. 2, pp. 181–342, Jul. 1993, doi: 10.1006/adnd.1993.1013.
- [86] T. Poliakova *et al.*, “Uranium oxides structural transformation in human body liquids,” *Sci. Rep.*, vol. 13, no. 1, p. 4088, Mar. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-31059-z.
- [87] D. J. M. Bevan, I. E. Grey, and B. T. M. Willis, “The crystal structure of β -U₄O₉-y,” *J. Solid State Chem.*, vol. 61, no. 1, pp. 1–7, Jan. 1986, doi: 10.1016/0022-4596(86)90002-2.
- [88] E. H. P. Cordfunke, “ α -UO₃: Its preparation and thermal stability,” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 23, no. 3–4, pp. 285–286, Dec. 1961, doi: 10.1016/0022-1902(61)80257-1.
- [89] G. Leinders, R. Delville, J. Pakarinen, T. Cardinaels, K. Binnemans, and M. Verwerft, “Assessment of the U₃O₇ Crystal Structure by X-ray and Electron Diffraction,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 19, pp. 9923–9936, Oct. 2016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01941.
- [90] A. M. Fedoseev, A. V. Gogolev, V. P. Shilov, I. A. Charushnikova, V. I. Makarenkov, and V. P. Perminov, “Reaction of ozone with Np(IV) and Pu(IV) oxalates in water,” *Radiochemistry*, vol. 59, no. 6, pp. 570–578, Nov. 2017, doi: 10.1134/S1066362217060042.
- [91] N. N. K. A. D. G. and T. V. A. M. P. Mephodieva, “On new compounds of seven-valent actinides,” *Radiochemistry (in russian)*, vol. 18, pp. 93–96, 1976.
- [92] “X-Ray Data Booklet.” Accessed: Aug. 24, 2022. [Online]. Available: <https://xdb.lbl.gov/>
- [93] A. A. Chernyshov, A. A. Veligzhanin, and Y. V. Zubavichus, “Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, vol. 603, no. 1–2, pp. 95–98, May 2009, doi: 10.1016/j.nima.2008.12.167.

- [94] B. Ravel and M. Newville, "ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 12, no. 4, pp. 537–541, Jul. 2005, doi: 10.1107/S0909049505012719.
- [95] S. Calvin, *XAFS for Everyone*. CRC Press, 2013. doi: 10.1201/b14843.
- [96] D. C. . Koningsberger and Roelof. Prins, *X-ray absorption : principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. Wiley, 1988.
- [97] L. Zhang *et al.*, "Extraction of local coordination structure in a low-concentration uranyl system by XANES," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 23, no. 3, pp. 758–768, May 2016, doi: 10.1107/S1600577516001910.
- [98] K. O. Kvashnina, Y. O. Kvashnin, and S. M. Butorin, "Role of resonant inelastic X-ray scattering in high-resolution core-level spectroscopy of actinide materials," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 194, pp. 27–36, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.elspec.2014.01.016.
- [99] S. M. Butorin *et al.*, "Local Symmetry Effects in Actinide 4f X-ray Absorption in Oxides," *Anal. Chem.*, vol. 88, no. 8, pp. 4169–4173, Apr. 2016, doi: 10.1021/acs.analchem.5b04380.
- [100] J. Guo, D. E. Ellis, E. Alp, L. Soderholm, and G. K. Shenoy, "Multiple-scattering approach to the M-edge x-ray-absorption spectra of UO₂ and UCl₄," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 9, pp. 6125–6139, Mar. 1989, doi: 10.1103/PhysRevB.39.6125.
- [101] G. Leinders, R. Bes, K. O. Kvashnina, and M. Verwerft, "Local Structure in U(IV) and U(V) Environments: The Case of U₃O₇," *Inorg. Chem.*, vol. 59, no. 7, pp. 4576–4587, Apr. 2020, doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b03702.
- [102] J. J. Kas, F. D. Vila, C. D. Pemmaraju, T. S. Tan, and J. J. Rehr, "Advanced calculations of X-ray spectroscopies with FEFF10 and Corvus," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 28, no. 6, pp. 1801–1810, Nov. 2021, doi: 10.1107/S1600577521008614.
- [103] R. Husar *et al.*, "X-ray absorption spectroscopy and actinide electrochemistry: a setup dedicated to radioactive samples applied to neptunium chemistry," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 29, no. 1, pp. 1–10, Jan. 2022, doi: 10.1107/S1600577521011115.
- [104] S. Bertram, G. Kaindl, J. Jove, and M. Pag, "L-Edge X-Ray Absorption Studies of Neptunium Compounds," 1989.
- [105] J. T. Pegg, A. E. Shields, M. T. Storr, A. S. Wills, D. O. Scanlon, and N. H. de Leeuw, "Magnetic structure of UO₂ and NpO₂ by first-principle methods," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 2, pp. 760–771, 2019, doi: 10.1039/C8CP03581D.
- [106] K. O. Kvashnina, Y. O. Kvashnin, and S. M. Butorin, "Role of resonant inelastic X-ray scattering in high-resolution core-level spectroscopy of actinide materials," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 194, pp. 27–36, Jun. 2014, doi: 10.1016/J.ELSPEC.2014.01.016.
- [107] K. O. Kvashnina *et al.*, "A Novel Metastable Pentavalent Plutonium Solid Phase on the Pathway from Aqueous Plutonium(VI) to PuO₂ Nanoparticles," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 58, no. 49, pp. 17558–17562, 2019, doi: 10.1002/anie.201911637.

- [108] L. Amidani *et al.*, “Understanding the size effects on the electronic structure of ThO₂ nanoparticles,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 20, pp. 10635–10643, 2019, doi: 10.1039/C9CP01283D.
- [109] T. Z. Forbes, P. C. Burns, S. Skanthakumar, and L. Soderholm, “Synthesis, Structure, and Magnetism of Np₂O₅,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 10, pp. 2760–2761, Mar. 2007, doi: 10.1021/ja069250r.
- [110] T. Z. Forbes, P. C. Burns, L. Soderholm, and S. Skanthakumar, “Hydrothermal Synthesis and Structure of Neptunium(V) Oxide,” *MRS Proceedings*, vol. 985, pp. 0985-NN12-02, Oct. 2006, doi: 10.1557/PROC-985-0985-NN12-02.
- [111] C. W. Williams, J.-P. Blaudeau, J. C. Sullivan, M. R. Antonio, B. Bursten, and L. Soderholm, “The Coordination Geometry of Np(VII) in Alkaline Solution,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 18, pp. 4346–4347, May 2001, doi: 10.1021/ja005640g.
- [112] A. Modin *et al.*, “Indication of single-crystal PuO₂ oxidation from O 1s x-ray absorption spectra,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 7, p. 075113, Feb. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.075113.
- [113] A. Seibert, T. Gouder, and F. Huber, “Reaction of neptunium with molecular and atomic oxygen: Formation and stability of surface oxides,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 389, no. 3, pp. 470–478, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.03.002.
- [114] H. Bao *et al.*, “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.*, vol. 57, no. 18, pp. 11404–11413, Sep. 2018, doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b01142.
- [115] D. Novichkov *et al.*, “Experimental and Theoretical X-ray Absorption Near Edge Structure Study of UO_x Systems at the U L₃ Edge,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 128, no. 50, pp. 10808–10817, Dec. 2024, doi: 10.1021/acs.jpca.4c05814.
- [116] Y. Yun, J. Ruzs, M.-T. Suzuki, and P. M. Oppeneer, “First-principles investigation of higher oxides of uranium and neptunium: U₃O₈ and Np₂O₅,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 7, p. 075109, Feb. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.075109.
- [117] M. J. Sarsfield, R. J. Taylor, and C. J. Maher, “Neptunium(V) disproportionation and cation–cation interactions in TBP/kerosene solvent,” *Radiochim. Acta*, vol. 95, no. 12, pp. 677–682, Dec. 2007, doi: 10.1524/ract.2007.95.12.677.
- [118] A. D. Krot *et al.*, “Redox transformations and cation–cation interactions of neptunium in organic solutions,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 12, no. 7, pp. 2759–2771, 2025, doi: 10.1039/D4QI03170A.
- [119] K. P. Carter *et al.*, “Structural and spectroscopic characterization of an einsteinium complex,” *Nature*, vol. 590, no. 7844, pp. 85–88, Feb. 2021, doi: 10.1038/s41586-020-03179-3.
- [120] T. Reich *et al.*, “The Rossendorf Beam Line ROBL – a dedicated experimental station for XAFS measurements of actinides and other radionuclides,” *Radiochim. Acta*, vol. 88, no. 9–11, pp. 633–638, Sep. 2000, doi: 10.1524/ract.2000.88.9-11.633.
- [121] M. J. Sarsfield, R. J. Taylor, C. Puxley, and H. M. Steele, “Raman spectroscopy of plutonium dioxide and related materials,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 427, no. 1–3, pp. 333–342, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2012.04.034.

- [122] D. Horlait, R. Caraballo, F. Lebreton, C. Jégou, P. Roussel, and T. Delahaye, “Self-irradiation and oxidation effects on americium sesquioxide and Raman spectroscopy studies of americium oxides,” *J. Solid State Chem.*, vol. 217, pp. 159–168, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.jssc.2014.05.025.
- [123] S. E. Gilson, L. R. Sadergaski, and A. J. Parkison, “Improving understanding of NpO₂ and Np₂O₅ through vibrational spectroscopy,” *J. Solid State Chem.*, vol. 339, p. 124954, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.jssc.2024.124954.
- [124] C. Madic, G. M. Begun, D. E. Hobart, and R. L. Hahn, “Raman spectroscopy of neptunyl and plutonyl ions in aqueous solution: hydrolysis of neptunium(VI) and plutonium(VI) and disproportionation of plutonium(V),” *Inorg. Chem.*, vol. 23, no. 13, pp. 1914–1921, Jun. 1984, doi: 10.1021/ic00181a025.
- [125] P. G. VARLASHKIN, O. E. HOBART, G. M. BEGUN, and J. R. PETERSON, “Electrochemical and Spectroscopic Studies of Neptunium in Concentrated Aqueous Carbonate and Carbonate-Hydroxide Solutions,” *ract*, vol. 35, no. 2, pp. 91–96, Feb. 1984, doi: 10.1524/ract.1984.35.2.91.
- [126] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [127] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [128] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, Dec. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [129] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [130] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 3, pp. 1505–1509, Jan. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.1505.

Приложение 1

Для подтверждения фазового состава синтезированных образцов и оценки степени окисления урана на первом этапе были проведены измерения рентгеновской дифракции и спектров комбинационного рассеяния. Рентгеновская дифрактограмма позволила идентифицировать полученные фазы и убедиться в чистоте соединений, а анализ рамановских спектров дал информацию о локальной симметрии, характерных колебательных модах и структурных искажениях, возникающих при переходе от UO_2 к более окисленным оксидам, таким как U_4O_9 .

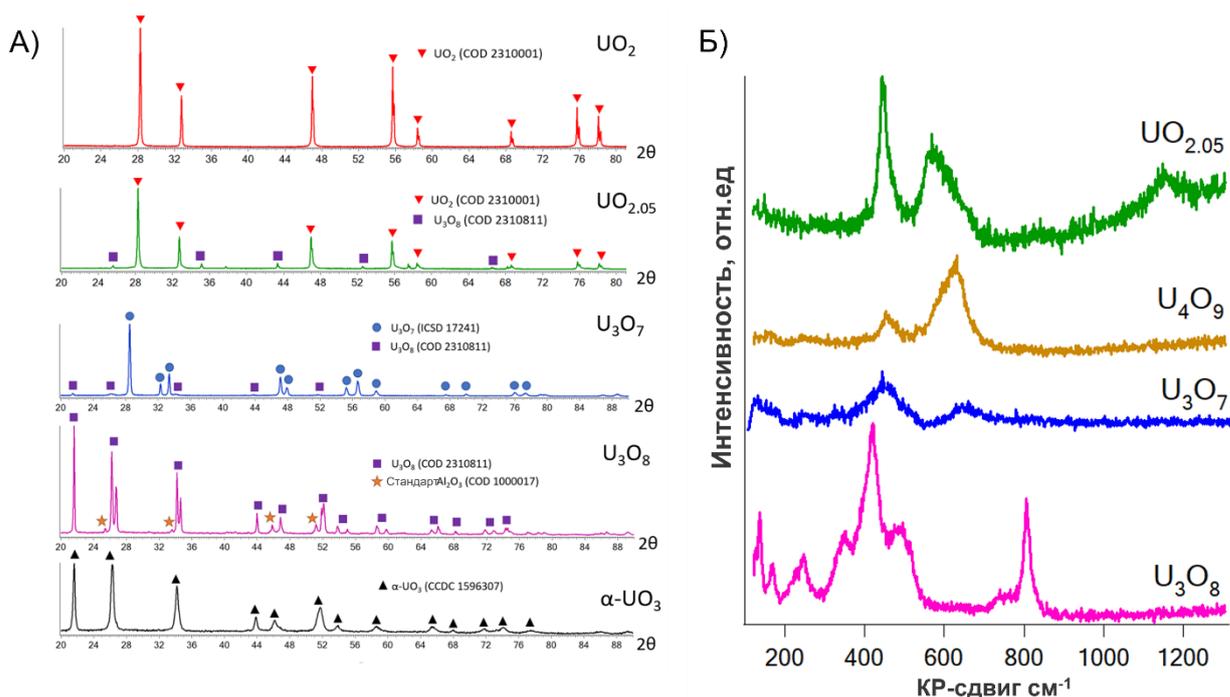


Рис. П1 Рентгеновская дифрактограмма синтезированных оксидов урана (а), Спектры КР серии синтезированных оксидов урана от UO_2 до U_4O_9 .

Приложение 2

Для подтверждения фазового состава синтезированных оксидов нептуния использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС). На рис. П2(А) представлен спектр нептуниевого диоксида (NpO_2), в котором отчетливо наблюдаются полосы при 466, 650 и 1160 см^{-1} . Эти пики соответствуют тройному вырожденному колебанию U–O моды T_{2g} , а также первым и вторым продольным оптическим фононам (LO и 2LO). Такой набор характеристических пиков типичен для актинидных оксидов с флюоритоподобной структурой [121], [122].

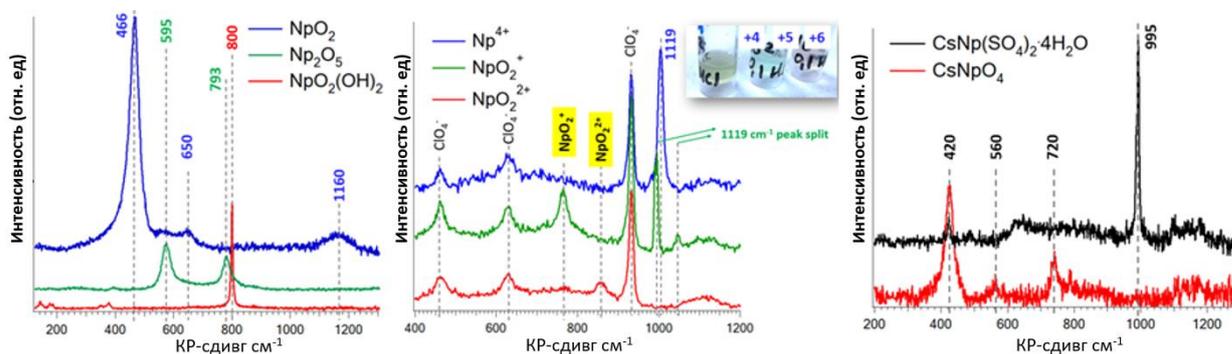


Рис. П2. Спектры КРС соединений нептуния: (А) оксиды NpO_2 , Np_2O_5 и оксогидроксид $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ (диапазон 150–1300 см^{-1}); (Б) нептуний в различных степенях окисления в растворе перхлората (диапазон 400–1200 см^{-1}); (В) двойной сульфат Cs– Np^{III} и нептунат CsNpO_4 (диапазон 200–1300 см^{-1}).

В спектре Np_2O_5 регистрируются две полосы при 595 и 793 см^{-1} , которые соответствуют симметричным валентным колебаниям нептунил-ионов [123]. В спектре $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ наблюдается выраженная полоса при 800 см^{-1} , связанная с симметричным растяжением иона NpO_2^{2+} (ν_1) [124]. Спектр Np^{IV} в растворе перхлората, помимо колебаний, относящихся к иону ClO_4^- , содержит полосу при 1119 см^{-1} , характерную для данной степени окисления.

При переходе к спектру раствора NpO_2^+ полоса на 1119 см^{-1} расщепляется на две: более интенсивную при 981 см^{-1} и менее интенсивную при 1049 см^{-1} . Дополнительно появляется пик при 761 см^{-1} , характерный для валентной формы Np^{V} . В спектре раствора NpO_2^{2+} наблюдается полоса на 850 см^{-1} (рис. П2Б), соответствующая симметричному растяжению NpO_2^{2+} , при этом характерные полосы NpO_2^+ исчезают [124].

Также регистрируется полоса при 420 см^{-1} , как в этом соединении, так и в спектре CsNpO_4 . В спектре КРС CsNpO_4 наблюдаются полосы при 560 и 720 см^{-1} (рис. П2Г); полоса на 720 см^{-1} приписывается иону Np^{VI} , находящемуся в слабощелочной среде [125]

Приложение 3

Квантово-химические расчеты проводились на уровне теории DFT+U с использованием потенциалов PAW [126], [127], [128]. Обменно-корреляционный член обрабатывался с помощью функционала PBE [129] с поправками Хаббарда в форме Дударева [130]. Параметры U и J были определены как 5 и 0,75 эВ соответственно. Сетка k-точек с центром в точке гамма различается от 6*4*4 до 14*14*14 в зависимости от размера элементарной ячейки. Все расчеты выполнялись с предварительной оптимизацией геометрии на одном и том же уровне теории.

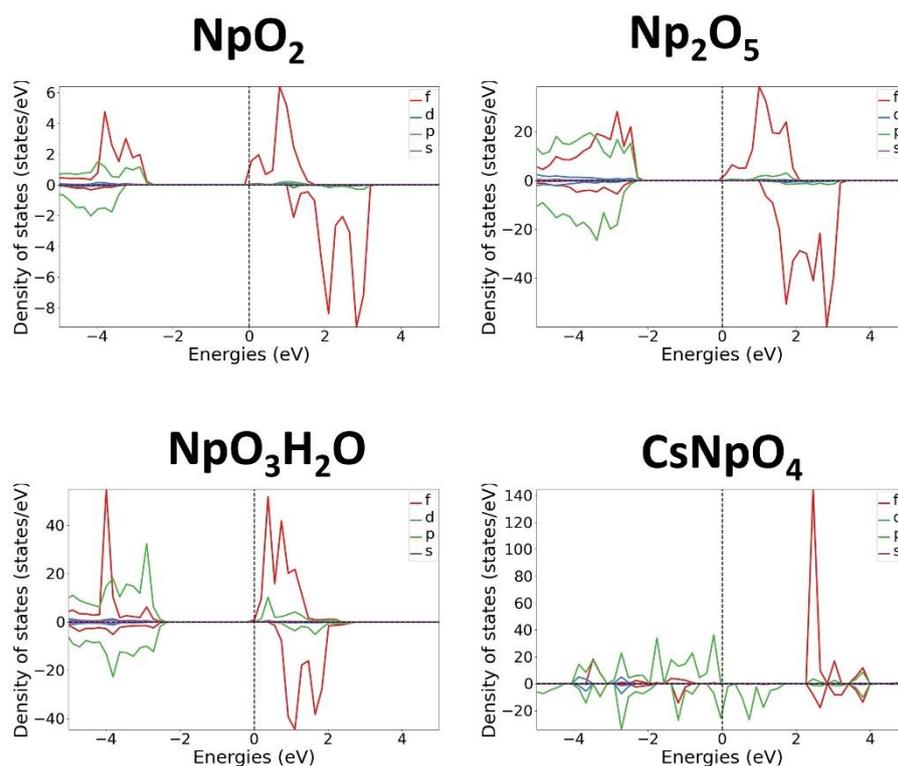


Рис. ПЗ. Рассчитанные плотности электронных состояний (DOS) для соединений нептуния, полученные с использованием подхода DFT+U (PBE+U, U = 5 эВ, J = 0,75 эВ)