

## ელექტრონულ პარამაგნიტური რეზონანსი აქტინიდების ნაერთებში

ზურაბ ჩაჩხიანი, ლალიტა დარჩიაშვილი  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

### რეზიუმე

ელექტრონულ პარამაგნიტური რეზონანსი (ეპრ) წარმოადგენს იონის სპექტრში გარე ცვლადი მაგნიტური ველით ელექტრონების რეზონანსული ალგზნების მოვლენას. საზგასმა იმისა, რომ ეპრ-ის თეორიაში ყოველი იონი (მაგნიტური დიპოლი) იზოლირებულად ითვლება ამის გარდა, კრისტალებში ბევრ იონს აქვს ჩაკეტილი ელექტრონული გარსები, რაც შეუძლებელს ხდის ასეთ სისტემაში ეპრ-ის დამზერას. ამიტომ ეპრ-ის გამოყენება შესაძლებელია გარდამავალი ჯგუფების ელემენტების იონების სპექტრების შესასწავლად პარამაგნიტურ ფაზაში. გარდამავალი ჯგუფების ელემენტებს მიეკუთვნება აგრეთვე ელემენტები 5f-აქტინიდების ჯგუფის. ასეთი იონების შემცველი ნივთიერებები გამოკვლევის საგანია ეპრ-ის მეთოდში.

**საკვანძო სიტყვები:** ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი. იონის სპექტრი. მაგნიტური ველი.

### 1. შესავალი

აქტინიდებს შორის ყველაზე უკეთ შესწავლილი ელემენტია ურანი. იგი შეინიშნება სხვადასხვა ვალენტურ მდგომარეობაში +2-დან +6-მდე. ქვემოთ განხილულია სხვადასხვა ვალენტობის მქონე ურანის იონების ელექტრონულ პარამაგნიტური რეზონანსის ექსპერიმენტული შედეგები. მოცემულია აქტინიდების ჯგუფის სხვა ნაერთებზე ექსპერიმენტების შედეგები.

### 2. ძირითადი ნაწილი

**1. ურანის ორვალენტიანი იონი.** ტუტე და ტუტემიწა ფტორიდების ოპტიკური სპექტროსკოპის გამოკვლევებით [1, 2] დადგინდა ამ ნივთიერებებში  $U^{2+}$  იონების არსებობის შესაძლებლობა. ძირითადი ელექტრონული კონფიგურაცია არის  $5f^3n\epsilon$   $5I_4$  ძირითადი დონით, რომელიც ტრიგონალურ კრისტალურ ველში გახლეჩილია ექვს ქვედონედ. ამ ქვედონეების ენერჯიის მნიშვნელობაა: 0,67, 126, 167, 186 და 207 სმ<sup>-1</sup>. ეპრ-ის სპექტრი შეესაბამება g-ტენზორების მნიშვნელობას:  $g_{||}=3,2$  და  $g_{\perp}=0$  [3, 4].

**2. ურანის სამვალენტიანი იონი.**  $U^{3+}$  იონის ეპრ-ის გამოკვლევები ძირითადად ტარდებოდა  $LaCl_3$  და  $CaF_2$  ტიპის კრისტალებზე. პირველ მათგანში  $C_{3h}$  სიმეტრიას მიყვავართ შემდეგი სახის სპინ-ჰამილტონიანამდე

$$\hat{H} = g_{||}\mu_B\hat{S}_zH_z + g_{\perp}\mu_B(\hat{S}_xH_x + \hat{S}_yH_y). \quad (1)$$

$LaCl_3$ -ში  $U^{3+}$  იონის სპექტრების ექსპერიმენტული გამოკვლევებით დადგინდა მნიშვნელობები  $g_{||}=4,153$ ;  $g_{\perp}=1,52$  [5].

კუბურ  $CaF_2$ -ში  $U^{3+}$  იონების ეპრ-ის გაზომვები ტარდებოდა  $Ca^{2+}$  იონების ჩანაცვლებისას. მუხტის კომპენსაციის მიღწევა შეიძლება რამდენიმე გზით:  $F^-$  იონის ჩანერგვა ერთ-ერთ ცარიელ უჯრედში;  $Ca^{2+}$  იონის ჩანაცვლება ერთვალენტიანი იონით;  $F^-$  იონის ჩანაცვლება  $O^{2-}$  იონით ან სამი  $Ca^{2+}$  იონის ჩანაცვლება ორი  $U^{3+}$  იონით. ამასთან, მაკომპენსირებელი იონების ჩანერგვით კრისტალური ველის სიმეტრია შეიძლება კუბურზე დაბალი იყოს.

$U^{3+}$  იონის ძირითადი მდგომარეობა  $4I_{9/2}$  ( $J = \frac{9}{2}$ ) კუბური სიმეტრიის ველში იხლიჩება  $\Gamma_6$

დუბლეტად და ორ  $F_8$  კვარტეტად, რომელთაგან ერთი ძირითადია [6].  $U^{3+}$  იონის სპექტრს კუბის წიბოების პარალელურ გარე მაგნიტურ ველში უნდა ჰქონდეს ორი ხაზი, რომლებიც შეესაბამება  $|\pm \frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm \frac{1}{2}\rangle$  და  $|\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$  გადასვლებს. ასეთი სპექტრი აღმოჩენილია ურანით ლეგირე-

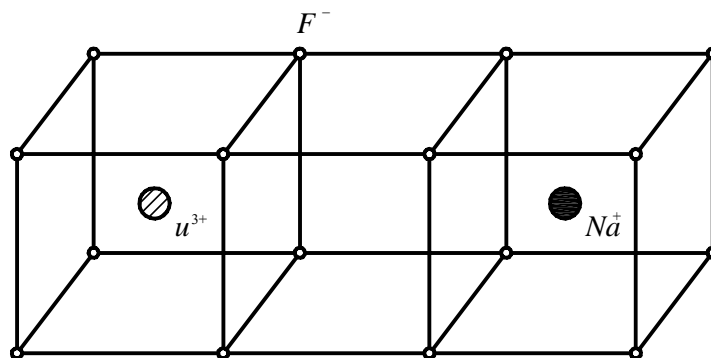
ბულ  $CaF_2$ -ში [7, 8]. ამასთან,  $\hat{V}_{sp} = W \left( x \frac{\hat{O}_4}{F_4} + 1 - |x \frac{\hat{O}_6}{F_6} \right)$  გამოსახულებაში შემავალი  $x$  აღმოჩნდება ტოლი  $x = -0,487$ .

თუ მუხტის კომპენსაცია ხორციელდება  $F^{-1}$  ატომების ჩანერგვით მეზობელი უჯრედის ცენტრში, მაშინ ურანის იონის მიმართ მაკომპენსირებელი ატომი განლაგდება  $(1,0,0)$  მდგომარეობაში. ამ შემთხვევაში პოზიციის სიმეტრია ტეტრაგონური იქნება.  $U^{3+}$  იონის სპექტრების გამოკვლევა-ბით დადგინდა  $g$ -ფაქტორის შემდეგი მნიშვნელობები:

$g_{||} = 3,501$ ;  $g_{\perp} = 1,966$   $CaF_2$ -ში;  $g_{||} = 3,433$ ;  $g_{\perp} = 1,971$   $SrF_2$ -ში [9];  $g_{||} = 3,338$ ;  $g_{\perp} = 2,115$ ,  $BaF_2$ -ში [10].

თუ მაკომპენსირებელი იონი ჩანერგილია  $(2,2,1)$  მდგომარეობაში, მაშინ ჩნდება ცენტრი მონოკლინური სიმეტრიით. ამგვარი სპექტრები ჩვეულებრივ თან ახლავს უფრო ძლიერ ტეტრაგონურ სპექტრებს და შეინიშნებოდა  $GaF_2$  [11] და  $SrF_2$ -ში [12].

მუხტი კომპენსაციის დროს  $Ca^{2+}$  იონის  $Na^+$  იონებით ჩანაცვლებით წარმოიქმნება ცენტრები ტეტრაგონური ან რომბული  $(1,1,0)$  სიმეტრიით. ასეთი კრისტალების ეპრ-ის სპექტრები მიღებულია [13, 14]-ში და შეესაბამება  $g$ -ფაქტორის  $g_{||} = 2,740$ ;  $g_{\perp} = 2,029$  ტეტრაგონური ცენტრებისათვის (ნახ.1) და  $g(\bar{1}10) = 1,090$ ;  $g(001) = 2,308$ ;  $g(110) = 2,126$  რომბული ცენტრებისათვის.



ნახ.1. ცენტრები ტეტრაგონური სიმეტრიით ( $g_{||} = 2,740$ ;  $g_{\perp} = 2,029$ ) ( $Ca^{2+}$  იონის  $Na^+$  იონებით ჩანაცვლებით მუხტის კომპენსაციის დროს)

განუზავებელი  $UF_3$ -ს იკვლევდნენ ფხვნილში [15], ექსპერიმენტით დადგინდა შემდეგი შედეგები:  $g_{||} = 2,8 \div 2,9$ ;  $g_{\perp} = 2,1 \div 2,2$ .

**3. ურანის ოთხვალენტანი იონი.**  $U^{4+}$  იონის გარე ელექტრონული გარსის კონფიგურაციას ძირითადი დონის სახით აქვს მულტიპლეტი  $^3H_4$  დონით  $L=5$ ,  $S=1$ ,  $J=4$ . პირველი აღვზნებული დონე  $^3F_2$  მდებარეობს  $3500$  სმ $^{-1}$ -ით ზევით.  $U^{4+}$  იონის ეპრ-ის გაზომვები ტარდებოდა ძირითადად ლეგირებულ  $CaF_2$ -ზე. აღმოჩენდა, რომ ამ კრისტალში  $U^{4+}$  იონს აქვს პოზიცია ტრიგონალური სიმეტრიით და  $g_{||} = 3,238$ ;  $g_{\perp} = 0$  [4, 5]. შემდგომი გამოკვლევებით დადგინდა ორი ტიპის ტრიგონალური ცენტრის არსებობა  $g_{||} = 4,02$ -ით (I) და  $g_{||} = 5,66$ -ით (II) [16].

ეპრ-ის მეთოდით გამოიკვლიეს აგრეთვე  $UF_4$ -ის ფხვნილი. აღმოჩენილია ერთი რეზონანსული ხაზი, რომელიც შეესაბამება  $g = 2,15$  მნიშვნელობას [15].

4. ურანის ხუთვალენტანი იონი.  $U^{5+}$  იონის ძირითადი კონფიგურაციაა  $5f^1$ . მას აქვს ორი დონე:  ${}^2F_{5/2}$  და  ${}^2F_{7/2}$ , გაყოფილი  $\sim 7500$   $\text{სმ}^{-1}$  ინტერვალით. ეპრ-ის გამოკვლევები ტარდებოდა როგორც მინარეგებზე, ისე კონცენტრირებულ ნარეგებზე. როგორც მალეგირებელი ელემენტი, ურანი შეისწავლებოდა ტუტე ფტორიდებში  $LiF$ ,  $NaF$  და  $KF$  [179-181]. ამასთან,  $U^{5+}$  იონები მიიღებოდა  $U^{6+}$  იონებიდან კრისტალების დასხივებისას რენტგენის ან  $\gamma$ -გამოსხივებით. მუხტის კომპენსაცია მიიღწევა  $O^{2+}$  იონებით, ვაკანსიებით ან სხვა მინარეგებით ჩანაცვლებისას.

$LiF$  და  $NaF$ -ში აღმოჩენილია პარამაგნიტური ცენტრების რამდენიმე ტიპი. მაგრამ სჭარბობს პოზიცია  $C_{4v}$  სიმეტრიით. 1 ცხრილში ეს ცენტრი აღნიშნულია ციფრით 1.

სხვადასხვა ნაერთში  $U^{5+}$  იონის ეპრ-ის მონაცემები ცხრ.1

ნაერთი	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
$NaF$ (1)	0,3933	0,5912
$NaF$ (2)	0,109	0,6813
$LiF$ (1)	0,252	0,4716
$LiF$ (2)	0,174	0,5466
$KF$ (2)	0,169	0,7258
$CaF_2$	0,190	1,047

**შენიშვნა:** ფრჩხილებში მოთავსებული ციფრები მიეკუთვნება პარამაგნიტური ცენტრების განსხვავებულ ტიპებს (იხ. ტექსტი).

I და II ტეტრაგონური ცენტრების გარდა,  $NaF$ -ში აღმოჩენილია ცენტრები რომბული სიმეტრიით, რომლებიც შემდეგი მნიშვნელობებით ხასიათდება:  $g(110)=0,5894$ ;  $g(\bar{1}10)=0,5984$ ;  $g(001)=0,5442$  [18].

$CaF_2$ -ში  $U^{5+}$  იონების ეპრ-ის გამოკვლევები ტარდებოდა [20, 21]-ში. სპექტრს აქსიალური სიმეტრია (111) აქვს ღერძის მიმართ და მკვეთრად გამოხატული “მსუბუქი სიბრტყის“ ტიპის ანიზოტროპია (იხ. ცხრ. 1).

დასასრულს, მოვიყვანოთ ცხრილი, რომელშიც თავმოყრილია ურანის კონცენტრირებულ შენაერთებში ეპრ-ის ექსპერიმენტების მონაცემები (ცხრ.2); ცალსახადაა განსაზღვრული ვალენტობა მხოლოდ ორმაგ ფტორიდებში  $UF_6Me$ , სადაც სპექტროსკოპულმა გაზომვებმა დაადგინა  $U^{5+}$ -ის ვალენტობა. სხვა ნივთიერებებში საბოლოო პასუხი კითხვაზე - ურანის იონის ელექტრონული სტრუქტურის შესახებ, ჯერ არ არის მიღებული.

ურანის კონცენტრირებულ ნაერთებზე ეპრ-ის მონაცემები ცხრ.2

ფორმულა	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
$UF_6Li$	0,801	0,753
$UF_6Cs$	0,928	0,681
$UF_6Na$	0,817	0,708
$U_2O_5$	4,04	4,04
$U_3O_8$	5,42	5,42
$U_4O_6$	2,31	2,31
$Li_2UO_4$	2,41	2,41
$LiUO_4$	2,18	2,18
$BaUO_4$	2,18	2,18
$MgUO_{3,8}$	2,10	2,10
$MgU_3UO_{8,9}$	2,10	2,10
$CaUO_{3,8}$	2,10	2,10

$CaU_4O_{12}$	2,61	2,61
$SrUO_{3,67}$	2,14	2,14
$SrU_4O_{12,8}$	2,31	2,31
$BaUO_{3,5}$	2,08	2,08
$Ba_2U_3O_{11}$	2,08	2,08

5. აქტინოიდების ზოგიერთი სხვა იონი სხვადასხვა კრისტალში. აქტინიდების მწკრივის სხვა ელემენტებზე ებრ-ის მონაცემები შედარებით მწირია. ცნობილია ნაშრომი [19]  $Cs_2ZrCl_6$  კრისტალში  $Pa^{4+}$  იონებზე რეზონანსის შესასწავლად. ამ იონს აქვს ერთი ელექტრონი 5f-შრეზე და მისი სპექტრი ჩვეულებრივი იზოტროპიული ჰამილტონიანით აღიწერება. გ-ფაქტორები ამ და სხვა იონებისათვის მოცემულია 3 ცხრილში.

სამკალენტიანი ნეპტუნიუმის მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი შეისწავლებოდა  $UF_6$ -ში ჩანერგილი  $NpF_6$ -ის კომპლექსებზე. ექსპერიმენტის შედეგები შეესაბამება იზოტროპიულ სპინ-ჰამილტონიანს.  $NpF_6$  კომპლექსის თეორია დაწვრილებით განხილულია [17]-ში.  $LaCl_3$ -ში და ლანთანის ეთილსულფატი  $Cm^{3+}$  იონის სპექტრში შეფარდებაა  $g_{\parallel}/g_{\perp} \approx 4$ . როგორც ჩანს, ეს შეესაბამება  $|\frac{1}{2} \rangle \leftrightarrow |-\frac{1}{2} \rangle$  გადასვლას იმ  $J = \frac{7}{2}$  თერმის დონეებს შორის, რომლებიც განხეჩილია აქსიალური ველით  $B_2^0 \hat{O}_2^0$ . მისი სიდიდეც მნიშვნელოვნად აღემატება რეზონანსული გადასვლის სიხშირეს ( $\sim 0,3$  სმ<sup>-1</sup>).

სხვადასხვა ნაერთში აქტინოიდების ებრ-ის

მონაცემები		ცხრ.3	
იონი	ნაერთი	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
$Pa^{4+}$	$Cs_2IrCl_6$	1,1423	1,1423
$Np^{3+}$	$NpF_6 \cdot UF_6$	0,604	0,604
$Fu^{3+}$	$LaCl_3$	0,585	0,875
$Am^{2+}$	$GaF_2$	4,49	4,49
$Cm^{3+}$	ლანთანის ეთილსულფატი	1,925	7,73
	$CaF_2$	4,492	4,492
	$LaCl_3$	1,925	7,67
	$ThO_2$	4,484	4,484
	$CeO_2$	4,475	4,475

### 3. დასკვნა

ამრიგად ებრ-ის გამოყენება შესაძლებელია გარდამავალი ჯგუფის ელემენტების იონების სპექტრის შესასწავლად პარამაგნიტურ ფაზაში. ასეთი იონების შემცველი ნივთიერებები წარმოადგენს გამოკვლევის საგანს ებრ-ის მეთოდით.

### ლიტერატურა:

1. Lupei V., Stoicescu C. Rev.Roum. Phys., 1978, V.23
2. Bleaney B., Llewellyn P.M., Jones D.A. Proc.Phys.Soc., 1956, V.B69
3. Борулава Б.Г., Санадзе Т.И. Парамагнитный резонанс. Казань: казанск. универ, 1969.
4. Mahlab E., Volterra V., Low W., Yariv A. Phys.Rev., 1963, V.131
5. Darlberg E.G., Beack T.D. Phys.Rev., 1974, V.B10
6. Lipei V., Stoicescu C., Ursu I. J.Phys. C.Sol. St.Phys., 1976, V.9
7. Lupei V., Stoicescu C., Voicu I. Rev.Roum. Phys., 1977, V.22

8. O'Brien M. Proc.Phys.Soc., 1955, V.A68
9. Melaughlan D.S. Phys.Rev., 1966, V.150
10. Lupei V., Ursu I. Proc. of the 18 th Congress Ampere, Nottingham. Ed. P.S.Allen, E.R.Andrew, C.A.Bates, 1974
11. Lipei V., Georgescu S., Ursu I. Rev.Roum.Phys., 1976, V.21
12. Lupei V., Lupei A., Georgescu S. Rev. Roum. Phys., 1976,V.21
13. Lipei V., Lupei A., Ursu I. J.Phys. C.:Sol. St.Phys., 1977, V.10
14. Rigny P., Plurien P. J.Phys.Chem.Sol., 1967, V,28
15. Drifford M., Rigny P., Plurien P. Phys.Lett., 1968, V.27A
16. Rigny P., Plurien P. J.Phys.Chem.Sol., 1957, V.28
17. Rigny P., Dianoux A.J., Plurien P. J. Phys. Chem.Sol., 1971, V.32
18. Verbist J.J., Riga T., Teuret-noel C., Pireaux J.J., d'Ursel G., Candano R., Derouane E.G. Plutonium and other Actinides. North Holland, Amsterdam, 1976
19. Sollner T.G.L.G., Rogers R.N. AIP Conf. Proc., 1974, V.105
20. Thibaud E., Pireaux I.I., Roga I. Proc. 2nd Intern. Conf.Electr.Struct.Actin., Wroclaw, 1976
21. Allen G.G., Griffiths A.J., Sukhing Ch.W., Chem.Phys.Lett., 1978, V.53

## **ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (EPR) IN ACTINIDE COMPOUNDS**

Chachkhiani Zurab, Darchiashvili Lalita  
Georgian Technical University

### **Summary**

Electron paramagnetic resonance (EPR) is a phenomenon of resonance excitation of electrons in the spectrum while the external alternating magnetic field. Underline that the theory of the EPR, each ion (magnetic dipole) is isolated. In addition, many ions in crystals have closed electron shell, which makes it impossible to observe the EPR in these systems so the vast majority of the EPR method is suitable for the study of ion spectra of transition group elements in paramagnet phase. The elements of transition group relative also 5f-actinide group. Substances containing such laws are, and is the subject of the method of EPR.

## **ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНОЙ РЕЗОНАНС (ЭПР) В СОЕДИНЕНИЯХ АКТИНИДОВ**

Чачхиани З., Дарчиашвили Л.  
Грузинский Технический Университет

### **Резюме**

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) представляет собой явление резонансного возбуждения электронов в спектре пока внешним переменным магнитным полем. Подчеркнуть, что в теории ЭПР каждый ион (магнитный диполь) считается изолированным. Кроме того, многие ионы в кристаллах имеют замкнутые электронные оболочки, что делает невозможным наблюдение ЭПР в таких системах поэтому в подавляющем большинстве случаев метод ЭПР оказывается пригоден для изучения спектров ионов элементов переходных групп в парамагнетной фазе. К элементам переходных групп относится также 5f-группы актинидов. Вещества, содержащие такие концы, и является предметом исследования в методе ЭПР.