

Ядерный магнитный резонанс и релаксация ^{14}N в парамагнитной области моонитрида урана

В. В. Оглобличев⁺¹, А. М. Потапов*, С. В. Верховский⁺, А. В. Мирмельштейн[×]

⁺Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, 620137 Екатеринбург, Россия

[×]Российский федеральный ядерный центр –

Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. академика Е.И. Забабахина, 456770 Снежинск, Россия

Поступила в редакцию 1 октября 2018 г.

Спиновая восприимчивость поликристаллического образца моонитрида урана UN исследована по данным измерений сдвига линии ЯМР ^{14}N скорости спин-решеточной релаксации ядерного спина и статической магнитной восприимчивости в области температур $1.5T_N < T < 7T_N$. Совместное обсуждение полученных результатов позволило выяснить температурную зависимость характерной энергии спиновых флуктуаций электронов $5f$ оболочки урана: $\Gamma_{\text{nmr}}(T) \propto T^{0.54(4)}$, близкой к зависимости $\Gamma(T) \propto T^{0.5}$, характерной для концентрированных систем Кондо выше температуры формирования когерентного состояния.

DOI: 10.1134/S0370274X18210099

Моонитрид урана UN – представитель соединений актинидов с металлической проводимостью, в которых электроны $5f$ оболочки демонстрируют свойства локального и зонного магнетизма [1]. На протяжении полувека фундаментальная проблема микроскопических механизмов “дуального” поведения $5f$ электронов остается в фокусе экспериментальных и теоретических исследований актинидных материалов.

В гранцентрированной кубической (типа NaCl) структуре UN расстояние между атомами урана $d_{\text{u-u}} = 3.45 \text{ \AA}$ [2] близко к критической величине $d_{\text{Hill}} = 3.5 \text{ \AA}$ – структурному критерию Хилла [3], относящему моонитрид урана ($d_{\text{u-u}} < d_{\text{Hill}}$) к соединениям с коллективизированными $5f$ электронами. К аналогичному выводу приводят результаты по фотоэлектронной спектроскопии (ARPES) [4], экспериментов под давлением в магнитно-упорядоченной фазе [5], а также недавних LDA + DMFT расчетов электронной структуры, выполненных для парамагнитной фазы UN [6, 7]. Вместе с тем авторы [6] характеризуют моонитрид урана как “a strongly correlated bad metal”, имея в виду доминирующий вклад электрон-электронного рассеяния в температурную зависимость электросопротивления, что обычно наблюдается в области температур некоге-

рентного режима электронных флуктуаций в концентрированных системах Кондо [8]. В парамагнитной фазе магнитная восприимчивость следует зависимости Кюри–Вейса с отрицательной парамагнитной температурой Кюри и эффективным моментом $\mu_{\text{eff}} = 2.3\text{--}2.7 \mu_B$ [1, 9, 10], что традиционно является свидетельством в пользу локального магнетизма в моонитриде урана. Ниже 53 К в UN формируется соизмеримая антиферромагнитная структура (тип 1k; $Q_{\text{AF}} = \{0; 0; \pi/2a\}$) с аномально малой величиной магнитного момента подрешеток $\mu_{\text{ord}} = 0.75 \mu_B$ [11]. Объяснение эффектами кристаллического поля [12] столь сильного различия между μ_{ord} и μ_{eff} не находит подтверждения в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [13], где вплоть до частот 10 ТГц отсутствуют явные признаки мультиплетной структуры уровней магнитных ионов урана. Более того, выше 30 К в спектре рассеяния вблизи структурных брэгговских пиков наблюдается рост интенсивности квазиупругого рассеяния, источник которого, вероятно, связан с флуктуациями заряда иона урана.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), являющийся локальным магнитным зондом, до сих пор не был использован в полной мере для изучения магнитных свойств моонитрида урана. Применение ЯМР ограничивалось лишь регистрацией спектров на изотопах азота ^{14}N [14], ^{15}N [15] в парамагнитной

¹)e-mail: ogloblichev@imp.uran.ru

фазе. До сих пор не проводились систематические исследования релаксационных характеристик ядерных моментов, содержащих сведения о низкоэнергетических магнитных возбуждениях и, таким образом, дополняющих информацию, полученную методами нейтронной спектроскопии.

В данной работе приведены результаты измерений магнитной восприимчивости χ , сдвига линии ^{14}N K и скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} , выполненные в парамагнитной фазе поликристаллического образца UN. В работе использовался один образец для получения экспериментальных данных по ЯМР и магнитной восприимчивости, которые анализируются совместно. Основное внимание в данной работе сконцентрировано на обсуждении особенности зарядового и спинового состояний магнитных ионов урана.

Поликристаллический образец моонитрида обедненного урана (^{238}U) был в виде цилиндрической таблетки (масса – 1.8 г, плотность – 12 г/см³). Согласно результатам рентгенофазного анализа, выполненного при комнатной температуре (рис. 1), положения и интенсивности дифракционных линий

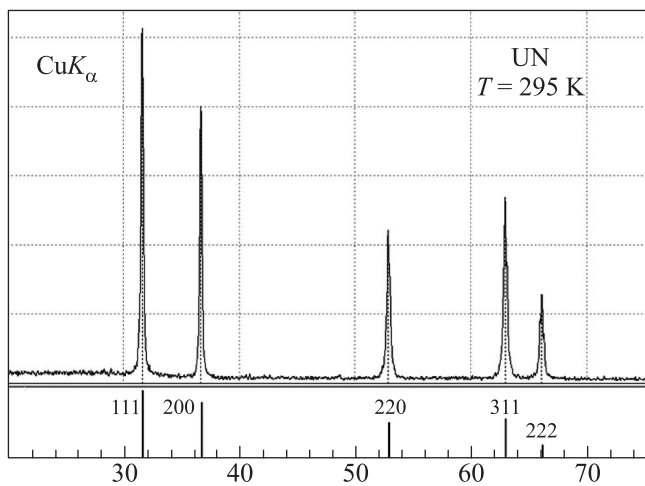


Рис. 1. Дифракционная картина ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) порошка UN при $T = 295$ K

порошка образца соответствуют кубической кристаллической структуре типа NaCl ($Fm\bar{3}m$ (225)). Параметр элементарной ячейки $a = 4.8981(8)$ Å близок по величине к $a = 4.889$ Å, опубликованному для стехиометрического ($\text{U}:\text{N} = 1.00$) моонитрида урана [16]. Перед проведением магнитных измерений в образце был удален поверхностный (около 0.2 мм) слой, содержащий диоксид урана.

Измерения статической магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ выполнены с использованием маг-

нитометрической установки MPMS-XL-5 (Quantum Design, США) в магнитном поле $H = 50$ кЭ и интервале температур $T = 2$ –320 K. Представленная на рис. 2а зависимость $\chi(T)$ демонстрирует макси-

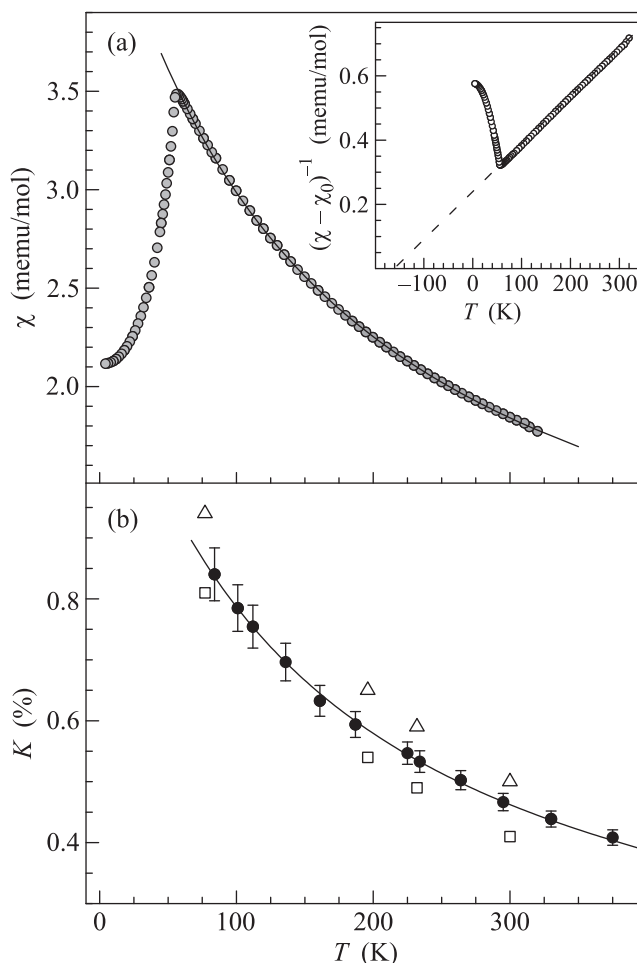


Рис. 2. (а) – Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ и обратной величины $(\chi - \chi_0)^{-1}$ (на вставке) в UN в магнитном поле $H = 50$ кЭ. (б) – Сдвиг линии ЯМР ^{14}N K (●) в зависимости от температуры в образце UN. Для сравнения приведены результаты сдвига линии ЯМР ^{14}N (Δ) и ^{15}N (\square), полученные ранее в работах [14] и [15] соответственно. Сплошные кривые – результаты аппроксимации данных $\chi(T)$ и $K(T)$ законом Кюри–Вейса

мум при $T_N = 53(2)$ K, соответствующий переходу образца в антиферромагнитное состояние. Поведение $\chi(T)$ в парамагнитной фазе при $T > 65$ K удовлетворительно описывается зависимостью в форме закона Кюри–Вейса $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta)$ с константой Кюри $C = 0.73(2)$ см³·K/моль, величиной парамагнитной температуры Кюри $\theta = -160(10)$ K и независимым от температуры вкладом $\chi_0 = 3.5 \cdot 10^{-4}$ см³/моль (результат аппрокси-

магии показан кривыми на рис. 2а). Соответствующий эффективный магнитный момент, вычисленный как $\mu_{\text{eff}} = [C \cdot 3k_B/\mu_B^2 N_A]^{1/2} = 2.4(1) \mu_B$, примерно в полтора раза меньше величины $\mu_{\text{eff}} \approx 3.6 \mu_B$ свободных ионов $U^{4+}(5f^2; J = 4; g_J = 0.8)$, $U^{3+}(5f^3; J = 9/2; g_J = 8/11)$.

Подводя итоги магнитной аттестации исследованного в данной работе образца, следует отметить, что оценки μ_{eff} и $|\theta|$ существенно меньше соответствующих величин $\mu_{\text{eff}} \approx 2.6 \mu_B$ и $|\theta| > 200$ К, опубликованных для моонитрида, близкого к стехиометрическому составу [1, 9, 10]. Одной из вероятных причин уменьшения μ_{eff} и $|\theta|$, а также незначительного роста параметра решетки, может являться наличие в образце углерода [17], который в качестве дефекта замещения атомов азота способствует большей делокализации f -электронов соседних атомов урана. Результаты эмиссионного спектрального анализа элементного состава, выполненного на спектрометре Optima 4300 DV (PerkinElmer, США) дают верхнюю границу $(m_C/m_{UN}) < 5 \cdot 10^{-4}$ возможного присутствия в исследованном образце UN малых количеств углерода.

Эксперименты по ЯМР ^{14}N выполнены на спектрометре Avance III 500 (Bruker, Германия) в магнитном поле $H = 117.74$ кЭ. Стеклоанная ампула с образцом монтировалась внутри радиочастотной катушки (соленоид диаметром 10 мм) резонансного датчика. Датчик размещался внутри рабочей камеры криостата (Oxford Instruments, Англия), с постоянным потоком охлаждающего газа (N_2). Регулирование и стабилизация температуры образца ($\Delta T/T \leq 0.05$) осуществлялись температурным контроллером ИТС 5 (Oxford Instruments, Англия) по термпарному датчику (Cu-Au:Fe07), размещенному на медном цилиндре рабочей камеры криостата. Температура образца измерялась датчиком CernoxTM CX-1050 (LakeShore, США), установленным в резонансном датчике в непосредственной близости от образца.

Спектры ЯМР ^{14}N регистрировались с использованием методики спинового эха ($p-t_{\text{del}}-p-t_{\text{del}}-\text{эхо}$), длительность p -импульса $p = 7$ мкс, задержка между импульсами $t_{\text{del}} = 100$ мкс. Спектральная интенсивность сигнала ЯМР получена в результате фурье-преобразования сигнала эха. При регистрации спектров (рис. 3) с шириной $(\delta\nu)_p \approx 1/p$, превышающей полосу частот, возбуждаемую p -импульсом, выполнялось суммирование массива фурье-сигналов эха, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом $\Delta\nu = 60$ кГц. Сдвиги линий ЯМР в образце $K = (\nu - \nu_0)/\nu_0$ определялись относительно ν_0 - по-

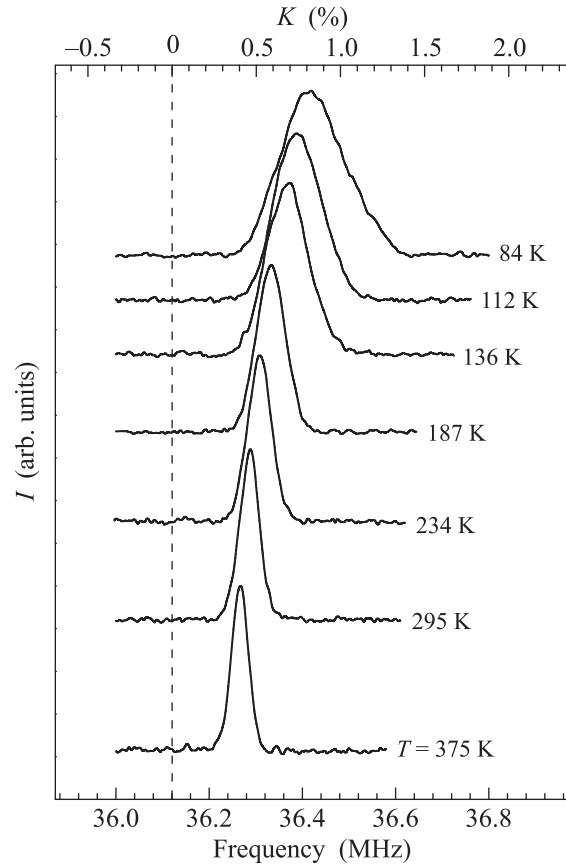


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{14}N в парамагнитной фазе UN в магнитном поле $H = 117.74$ кЭ. Положение резонанса ν_0 ядер ^{14}N в диамагнитном окружении ($K = 0$) отмечено вертикальным пунктиром

ложения пика линии ЯМР ^{14}N жидкого аммиака при комнатной температуре.

Спектр ЯМР ^{14}N (спин $I = 1$; квадрупольный момент $eQ = 0.0193 \cdot 10^{-24}$ см²) в моонитриде урана при температуре $T = 375$ К (рис. 3) представлен одиночной линией, близкой по форме к гауссовой. При понижении температуры ширина линии $(\Delta\nu)_{0.5}$ увеличивается пропорционально $(T - \theta)^{-1}$, свидетельствуя о том, что в нашем магнитном поле вклад магнитных сверхтонких взаимодействий ядра с электронным окружением соседних атомов урана $(\Delta\nu)_M \propto H(\chi - \chi_0)^{-1}$ является доминирующим, существенно превышая квадрупольный вклад $(\Delta\nu)_Q$. Квадрупольный вклад $(\Delta\nu)_Q \propto e^2Q|V_{zz}|$ обусловлен взаимодействием eQ ядра с градиентом электрического поля eV_{zz} , возникающим вследствие локальных искажений кубической симметрии зарядового окружения атома-зонда ЯМР в несовершенных кубических кристаллах [18]. Оценка $(\Delta\nu)_Q \approx 4$ кГц была получена в пионерской работе по ЯМР ^{14}N в мо-

нонитриде урана [14], выполненной при $H < 15$ кЭ, где магнитный вклад $(\Delta\nu)_M$ становится сравним по величине с $(\Delta\nu)_Q$.

При понижении температуры ниже 120 К наблюдается магнитное уширение²⁾, приводящее к асимметричной форме линии $g(\nu)$, центр тяжести которой $\nu_C = \int(\nu - \nu_0)g(\nu)d\nu$ незначительно сдвинут³⁾ в область больших частот относительно положения пика линии ν_P .

Температурная зависимость сдвига линии ЯМР ^{14}N $K = (\nu_C - \nu_0)/\nu_0$ представлена на рис. 2b. Сравнивая с ранее опубликованными результатами по ЯМР ^{14}N [14], ^{15}N [15], следует отметить близость величин K и крутизны температурной зависимости сдвига dK/dT в поликристаллических образцах моонитрида с различной предысторией. Особенности синтеза, элементный состав, морфология макроструктуры оказывают сильное влияние на температурную зависимость χ в парамагнитной фазе UN [9, 12, 17]. В исследованной области температур монотонное изменение сдвига $K(T)$ удовлетворительно описывается зависимостью $K(T) = K_0 + C/(T - \theta_{\text{nmr}})$ (сплошная кривая на рис. 2b).

Независящий от T вклад $K_0 = 0.095(15)\%$ близок по величине к сдвигу Найта ядер азота в металлическом немагнитном моонитриде тория: $K(\text{Th}^{14}\text{N}) = 0.107(30)\%$ [21]; $K(\text{Th}^{15}\text{N}) = 0.088(6)\%$ [22]. Согласно оценкам [22], в ThN независимый от T сдвиг ЯМР $^{14,15}\text{N}$ во многом определяется парамагнетизмом ван Флека $2p(N)$ состояний валентной зоны моонитрида. Соответствующий орбитальный сдвиг $K_{\text{orb}} \approx 0.055\%$ существенно превышает $K_{\text{cont}} \approx 0.01855\%$ – вклад контактного взаимодействия Ферми $\gamma\hbar AI \cdot S^c$ с электронами зоны проводимости S^c [23].

Характерная температура $\theta_{\text{nmr}} = -156(12)$ К в пределах погрешности совпадает с величиной парамагнитной температуры Кюри θ . Приведенная на рис. 4 параметрическая зависимость $K(\chi)$ наглядно демонстрирует, что в парамагнитной фазе UN зависящий от T вклад в сдвиг линии ЯМР азота $K_f(T)$ обусловлен магнетизмом $5f$ электронов урана: $K_f(T) \propto \chi_f(T)$. Результаты измерений $\chi(T)$ и $K(T)$, выполненных на одном и том же образце UN

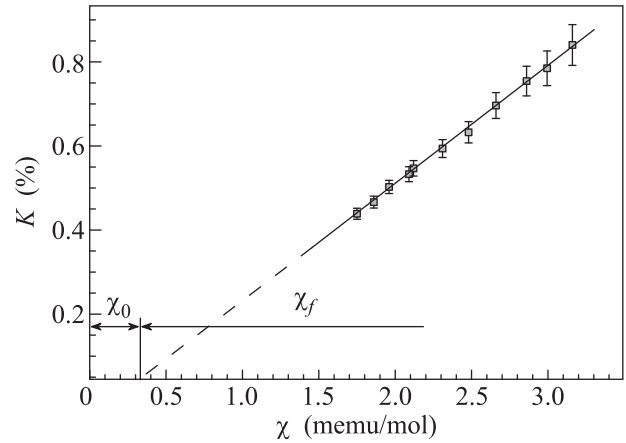


Рис. 4. Параметрическая зависимость сдвига линии ЯМР от магнитной восприимчивости $K(\chi)$ и результат разделения вкладов в магнитную восприимчивость в UN. Штриховая прямая – линейная аппроксимация данных $K(\chi)$ в области $T = 84 - 320$ К

(рис. 2), позволяют рассматривать изотропный сдвиг линии ЯМР ^{14}N в виде суммы двух вкладов

$$K(T) = K_0 + K_f(T) = K_0 + z \cdot H_f \cdot \chi_f(T) / \mu_B N_A, \quad (1)$$

где вклад $K_f(T)$ учитывает эффект однородной спиновой поляризации, создаваемой вблизи ядра азота I частично локализованными спинами $S^f(r_j)$ электронов $5f$ оболочки соседних $z = 6$ атомов урана [24]. Линейная аппроксимация массива $K(\chi)$ приводит к оценке величины константы $H_f = 2.6(2)$ кЭ/ μ_B , которая имеет физический смысл эффективного сверхтонкого поля, создаваемого на ядре азота электронами $5f$ оболочки одного из соседних атомов урана.

Наконец, рассмотрим результаты по скорости спин-решеточной релаксации⁴⁾ ядер ^{14}N T_1^{-1} с целью получить сведения о низкочастотной спиновой динамике f -электронов в парамагнитной фазе UN. Измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 выполнены вблизи пика линии ЯМР методом инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности $M(t_{\text{inv}})$ с использованием импульсной последовательности $2p-t_{\text{inv}}-p-t_{\text{del}}-p-t_{\text{del}}-\text{эхо}$ при постоянной величине $t_{\text{del}} = 100$ мкс и переменной $t_{\text{inv}} = 0.01 - 2$ с. Массив данных $\{M_0 - M(t_{\text{inv}})\}$ обрабатывался экспоненциальной зависимостью $(M_0 - M(t_{\text{inv}})) \propto \exp(-t_{\text{inv}}/T_1)$, где величина M_0 соответствовала интенсивности сигнала эха при $t_{\text{inv}} \geq 4T_1$. Характерные примеры обработки приведены на вставке рис. 5а.

⁴⁾Время спин-спиновой релаксации ядер ^{14}N T_2 не обсуждается в этой работе, отметим лишь его монотонный рост с температурой: $T_2(T = 84 \text{ К}) = 8$ мс; $T_2(T = 375 \text{ К}) = 10$ мс.

²⁾В поликристаллическом образце UN подобная асимметрия формы линии ЯМР ^{14}N могла бы возникать за счет роста анизотропного вклада $(\Delta\nu)_Q$ при наличии тетрагонального типа искажений кубической симметрии позиций атомов азота, что находится в противоречии с результатами дифракционных исследований [19, 20].

³⁾Относительная разность $(\nu_C - \nu_P)/\nu_0$ лежит в пределах указанной на рис. 2b погрешности определения величины сдвига исследованного образца моонитрида урана.

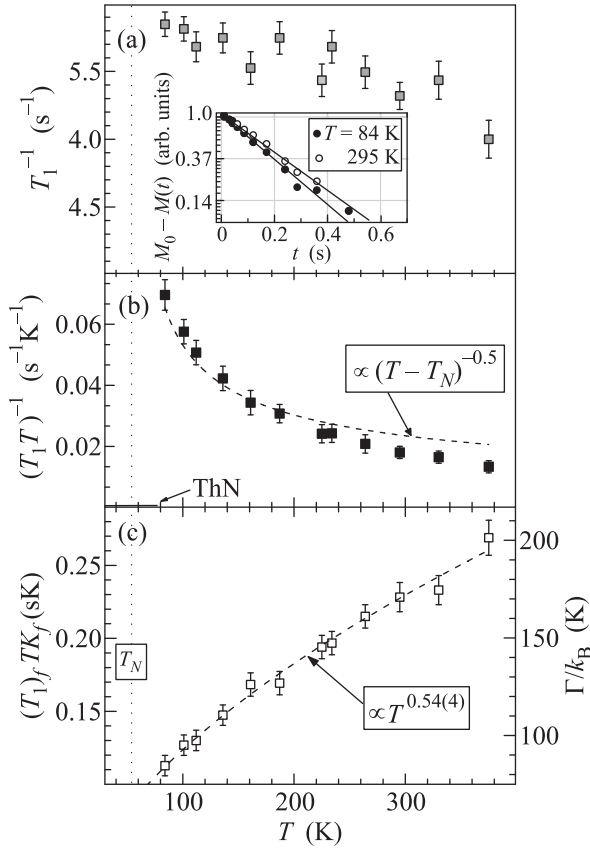


Рис. 5. Скорость спин-решеточной релаксации ядер ^{14}N T_1^{-1} (a) и произведение $(T_1 T)^{-1}$ в зависимости от T в парамагнитной области UN ($T_N = 53(2)$ K) (b). Горизонтальной полосой отмечена величина $(T_1 T)^{-1}$ в ThN [22]. На вставке: прямые линии – результаты аппроксимации данных измерения интенсивности сигнала спинового эха $M(t)$ зависимостью $(M_0 - M(t)) \propto \exp(-tT_1^{-1})$ в экспериментах по спин-решеточной релаксации при $T = 84$ K – (●) и 295 K – (○). Пунктирная кривая – результат аппроксимации данных $(T_1 T)^{-1}$ зависимостью $(T_1 T)^{-1} = (T_1 T)_{\text{ThN}}^{-1} + (T - T_N)^{-0.5}$. (c) – Температурная зависимость характерной энергии спиновых флуктуаций $\Gamma(T) \propto (T_1)_f T K_f$ электронов $5f$ оболочки урана в UN. Пунктирная кривая – результат аппроксимации степенной зависимостью данных $(T_1)_f T K_f$

Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{14}N T_1^{-1} полученные в широкой области температур парамагнитной фазы UN $1.5T_N < T < 7T_N$, приведены на рис. 5а. По мере приближения к T_N наблюдается лишь незначительный рост величины T_1^{-1} . Величина произведения $(^{14}T_1 T)^{-1}$ в UN (рис. 5b) более чем на порядок больше $(^{14}\gamma/^{15}\gamma)^2(^{15}T_1 T)^{-1} \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ в Th ^{15}N [22]. В Th ^{15}N пропорциональный температуре рост скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{15}N происходит за счет механизма Корринги – контактного

взаимодействия Ферми с электронами зоны проводимости [25]. Таким образом, в парамагнитной фазе UN скорость спин-решеточной релаксации ядер ^{14}N определяется вкладом $(T_1^{-1})_f$, который обусловлен зависящей от времени изотропной частью косвенных сверхтонких взаимодействий $IA_f \Sigma_j S_j^f(t)$ ядра ^{14}N с электронами $5f$ оболочки актинида⁵⁾. Следуя [28] и ограничиваясь суммированием доминирующих вкладов соседних атомов урана, получим:

$$(T_1^{-1})_f = \frac{2\gamma^2 k_B T}{3\mu_B^2} H_f^2 \Sigma_q (3 + \cos(q_x a) + \cos(q_y a) + \cos(q_z)) \frac{\chi_f''(q, \omega_0)}{\omega_0}, \quad (2)$$

где $\chi_f''(q, \omega_0)$ – мнимая часть спиновой восприимчивости $5f$ электронов на частоте ЯМР ω_0 , сверхтонкая константа $H_f = A_f / ^{14}\gamma \hbar g_J$ – не зависит от q – волнового вектора магнитных возбуждений. Степень локализации $5f$ электронов, во многом, определяет величину и вид T -зависимости $(T_1^{-1})_f$.

В случае делокализации $5f$ электронов с образованием фазы слабо-антиферромагнитного металла [29, 30] сильная T -зависимость $\chi(T)$ в UN предполагает формирование вблизи энергии Ферми узкого (шириной $k_B \theta$) пика плотности $5f$ состояний. Частичная гибридизация $5f-6d$ состояний зоны проводимости влияет лишь на величину вклада Корринги: $(T_1^{-1})_K \propto T$. Вместе с тем, согласно [31], рост спектральной плотности коротковолновых ($q \approx Q_{\text{AF}} = (0; 0; \pi/2a)$) спиновых флуктуаций “почти-локализованных” $5f$ электронов должен сопровождаться сингулярным поведением вклада $(T_1^{-1})_f \propto T/(T - T_N)^{0.5}$ [32, 33]. Подобный резкий рост крутизны $|d(T_1^{-1})/dT|$ при $T \rightarrow T_N$ наблюдается на ядрах металлоидов ^{31}P , ^{75}As , в изоструктурных пниктидах урана UP ($T_N = 122$ K; $\theta = 3-30$ K) [26, 34]; UAs ($T_N = 126$ K; $\theta = 3$ K) [27] и практически отсутствует в исследованном UN. Аппроксимация данных $(T_1 T)^{-1}$ зависимостью, характерной для антиферромагнитного металла $(T_1 T)^{-1} = (T_1 T)_{\text{ThN}}^{-1} + (T - T_N)^{-0.5}$, является слишком грубой при $T > 2T_N$ (штриховая кривая на рис. 5b).

Для случая полностью локализованных электронов $5f$ оболочки урана в области $T \gg T_N$ обменно-связанные спиновые моменты соседних ионов $\text{U}^{3+}(5f^3)$ флуктуируют независимо с характерной частотой ω_{ex} . Скорость $(T_1^{-1})_f$ достигает максимальной величины:

$$(T_1^{-1})_{f, T \rightarrow \infty} = (2\pi^{14} \gamma g_J \mu_B H_f)^2 z J(J+1) / 3\omega_{\text{ex}}. \quad (3)$$

⁵⁾ Вклад флуктуаций классического дипольного электрон-ядерного взаимодействия пренебрежимо мал [26, 27].

Оценки $\omega_{\text{ex}}(\text{U}^{3+}; 5f^3) = 1.53 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ и $\omega_{\text{ex}}(\text{U}^{4+}; 5f^2) = 3.3 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, полученные из обработки зависимостью Кюри–Вейса экспериментальных данных $\chi(T)$ (рис. 2а) с использованием для θ выражения теории молекулярного поля [35]

$$(\hbar\omega_{\text{ex}})^2 = (k_{\text{B}}\theta)^2 3g_J \{z|g_J - 1|^3 J(J+1)\}^{-1}, \quad (4)$$

приводят к величинам $(T_1^{-1})_{f,T \rightarrow \infty} = 105 \text{ c}^{-1}$ и 47 c^{-1} , более чем на порядок превышающим результаты эксперимента в области высоких T (рис. 5а). Тем не менее, явная тенденция уменьшения $(T_1^{-1})_{f,T \rightarrow \infty}$ по мере уменьшения заселенности $5f$ оболочки атомов урана предлагает рассмотреть ситуацию, которая реализуется в соединениях с флуктуирующим валентным (и, соответственно, спиновым) состоянием магнитного иона актинида [6, 36].

В этом случае спектр флуктуаций спинового момента $5f$ оболочки определяется существенно более быстрыми одночастичными флуктуациями заряда магнитного иона актинида: $\omega_f > \omega_{\text{ex}} \gg \omega_0$. Характерная энергия спиновых флуктуаций $\Gamma(q) \equiv \hbar\omega_f$ соответствует полуширине Лоренциана $\chi''(q, \omega) = \chi(q)\omega\Gamma(q)/(\omega^2 + \Gamma(q)^2)$, используемого при описании низкочастотной части спектра в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [13]. Пренебрегая корреляционными эффектами электронов $5f$ оболочек соседних ионов урана, выражение для $\chi''(q, \omega)$ на частотах ЯМР $\omega_0 \ll \omega_f$ сводится к $\chi''_f(q, \omega_0) \approx \chi_f\omega_0/\Gamma_{\text{nmr}}$, где χ_f – статическая магнитная восприимчивость $5f$ электронов. Соответственно, общее выражение (2) для $(T_1^{-1})_f$ сводится к

$$(T_1^{-1})_f = 4\gamma_n^2 k_{\text{B}} \cdot T \cdot H_f^2 \cdot \chi_f / \mu_{\text{B}}^2 \Gamma_{\text{nmr}}. \quad (5)$$

Учитывая, что $K_f(T) = H_f \cdot z \cdot |\chi_f(T)| / \mu_{\text{B}} \cdot N_A$, получаем выражение:

$$\Gamma_{\text{nmr}}(T) = (2\gamma_n^2 k_{\text{B}} H_f / 3\mu_{\text{B}} N_A) K_f \cdot (T_1)_f T, \quad (6)$$

позволяющее получить оценку характерной энергии спиновых флуктуаций $5f$ электронов, привлекая результаты экспериментов по ЯМР. В парамагнитной фазе UN (рис. 5с) Γ_{nmr} монотонно растет, следуя степенной зависимости $\Gamma_{\text{nmr}}(T) \propto T^{0.54(4)}$, близкой к $\Gamma(T) \propto T^{0.5}$ – зависимости, характерной для концентрированных систем Кондо выше температуры формирования когерентного состояния [8, 37]. Оценка энергии спиновых флуктуаций $\Gamma_{\text{nmr}}(300 \text{ K}) = 170(15) \text{ K}$ близка к полуширине квазиупругой компоненты 140 K [13] в спектрах неупругого рассеяния UN в парамагнитной фазе. Более того, неравенство $\Gamma_{\text{nmr}}(1.5T_{\text{N}} < T < 7T_{\text{N}}) < k_{\text{B}}T$ свидетельствует о

том, что в исследованной области температур парамагнитной фазы характерное время термического сбоя $\hbar/k_{\text{B}}T$ остается меньше $\hbar/\Gamma_{\text{nmr}}$ – времени кондовских флуктуаций спина $5f$ электронов. Результатом более быстрых термических флуктуаций нескомпенсированного спина является зависимость Кюри–Вейса магнитной восприимчивости и сдвига линии ЯМР ^{14}N . Вместе с тем, мы полагаем, что достаточно большая величина Γ_{nmr} определяется энергетическим масштабом флуктуирующего валентного состояния магнитного иона урана в UN, основным состоянием которого является квантовая суперпозиция нескольких электронных конфигураций $5f$ оболочки от f^3 до, возможно, немагнитной конфигурации f^0 , и антиферромагнитное упорядочение происходит в режиме зарядовых и связанных с ними магнитных флуктуаций.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 18-72-10022). Расчет энергии спиновых флуктуаций С.В. Верховский выполнял при поддержке государственного задания Федерального агентства научных организаций России (тема “Спин”, # АААА-А18-118020290104-2).

1. R. Troć, *Pnictides and chalcogenides III (Actinide monopnictides)*, ed. by H. P. J. Wijn, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Springer-Verlag, Berlin (2006), v. 27.
2. P.R. Norton, R.L. Tapping, D.K. Creber, and W. J. L. Buyers, *Phys. Rev. B* **21**, 2572 (1980).
3. H. H. Hill, in *Plutonium 1970 and other Actinides*, ed. by W. N. Miner, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, N.Y. (1970), v. 17, p. 2.
4. S.-I. Fujimori, T. Ohkochi, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto, and Y. Onuki, *Phys. Rev. B* **86**, 235108 (2012).
5. J.M. Fournier, J. Beille, A. Boeuf, C. Vettier, and A. Wedgwood, *Physica B+C* **102**(1), 282 (1980).
6. Q. Yin, A. Kutepov, K. Haule, G. Kotliar, S.Y. Savrasov, and W.E. Pickett, *Phys. Rev. B* **84**, 195111 (2011).
7. A.V. Lukoyanov and V.I. Anisimov, *JETP* **123**, 864 (2016).
8. N.B. Brandt and V.V. Moshchalkov, *Adv. Phys.* **33**, 373 (2006).
9. R. Troć, *J. Solid State Chem.* **13**, 14 (1975).
10. C.F. Van Doorn and P.de V. du Plessis, *J. Low Temp. Phys.* **28**, 391 (1977).
11. N. A. Curry, *Proc. Phys. Soc.* **86**, 1193 (1965).
12. J. Grunzweig-Genossar, M. Kuznietz, and F. Friedman, *Phys. Rev.* **173**, 562 (1968).

13. T. M. Holden, W. J. L. Buyers, E. C. Svensson, and G. H. Lander, *Phys. Rev. B* **30**, 114 (1984).
14. M. Kuznietz, *Phys. Rev.* **180**, 476 (1969).
15. M. Kuznietz and D. O. van Ostenburg, *Physical Review B* **2**, 3453 (1970).
16. J. Staun Olsen, L. Gerward, and U. Benedict, *J. Appl. Cryst.* **18**, 37 (1985).
17. C.-H. de Novion and P. Costa, *Journal de Physique* **33**, 257 (1972).
18. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961).
19. J. A. C. Marples, C. F. Sampson, F. A. Wedgwood, and M. Kuznietz, *J. Phys. C* **8**, 708 (1975).
20. H. W. Knott, G. H. Lander, M. H. Mueller, and O. Vogt, *Phys. Rev. B* **21**, 4159 (1980).
21. M. Kuznietz, *J. Chem. Phys.* **49**, 3731 (1968).
22. J. L. Boutard, C. H. de Novion, and H. Alloul, *Journal de Physique* **41**, 845 (1980).
23. J. Winter, *Magnetic Resonance in Metals*, Oxford Clarendon Press, N.Y. (1971).
24. A. Narath, in *Hyperfine interactions*, Academic Press, N.Y. (1967).
25. J. Korryng, *Physica* **16**, 601 (1950).
26. S. Takagi, N. Niitsuma, T. Yoshida, and T. Kasuya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 2287 (1987).
27. H. Suzuki, S. Takagi, K. Mattenberger, and O. Vogt, *Physica B* **186–188**, 755 (1993).
28. T. Moriya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 516 (1963).
29. T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, Springer, Berlin (1985).
30. A. Solontsov and V. P. Silin, *Phys. Lett. A* **334**, 453 (2005).
31. T. Moriya and K. Ueda, *Solid State Commun.* **15**, 169 (1974).
32. S. Kambe, H. Sakai, Y. Tokunaga, T. D. Matsuda, Y. Haga, H. Chudo, and R. E. Walstedt, *Phys. Rev. B* **77**, 134418 (2008).
33. H. Chudo, G. Koutroulakis, H. Yasuoka, E. D. Bauer, P. N. Tobash, J. N. Mitchell, and J. D. Thompson, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 036001 (2014).
34. M. Kuznietz, Y. Baskin, and G. A. Matzkanin, *Phys. Rev.* **187**, 737 (1969).
35. T. Moriya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 23 (1956).
36. E. S. Clementyev and A. V. Mirmelstein, *JETP* **109**(1), 128 (2009).
37. D. L. Cox, N. E. Bickers, and J. W. Wilkins, *J. Appl. Phys.* **57**, 3166 (1985).