

Результаты и перспективы методов спектроскопии ЯМР при исследовании мононитрида урана

В.В. Оглобличев, Ю.В. Пискунов

¹Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург

А.М. Потапов

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

Фундаментальный и практический интерес

Свойства соединений актинидов существенно зависят от степени локализации $5f$ электронов.

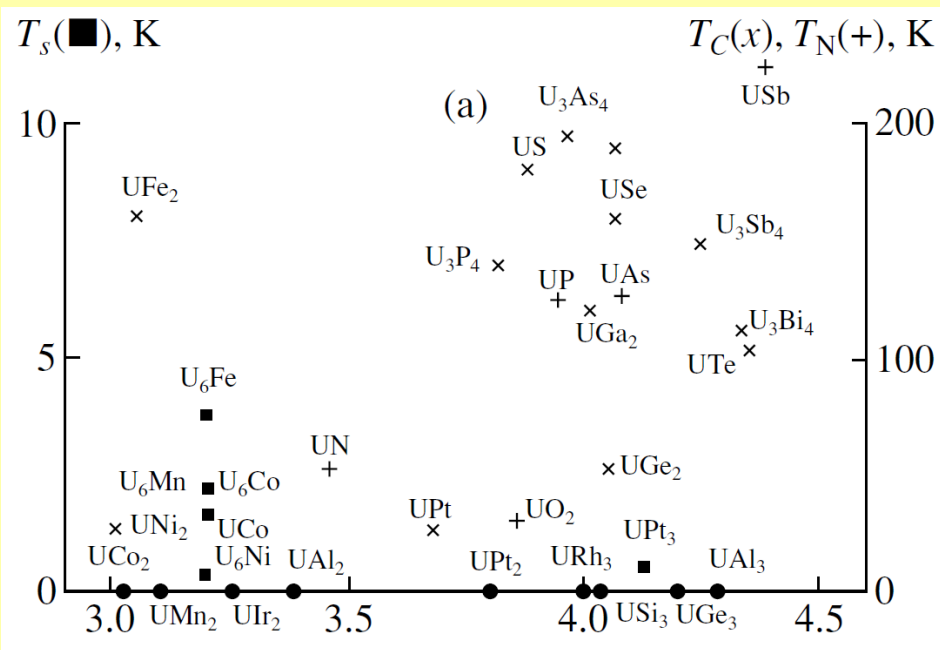


Диаграмма Хилла для металлических соединений урана. T_s , T_C и T_N – температуры сверхпроводящего, ферро- и антиферромагнитного переходов, \times , \bullet – ферро-, $+$, \circ – антиферромагнитные соединения

Диаграмма Хилла для соединений урана: зависимость температуры магнитного упорядочения от расстояния уран-уран d_U .

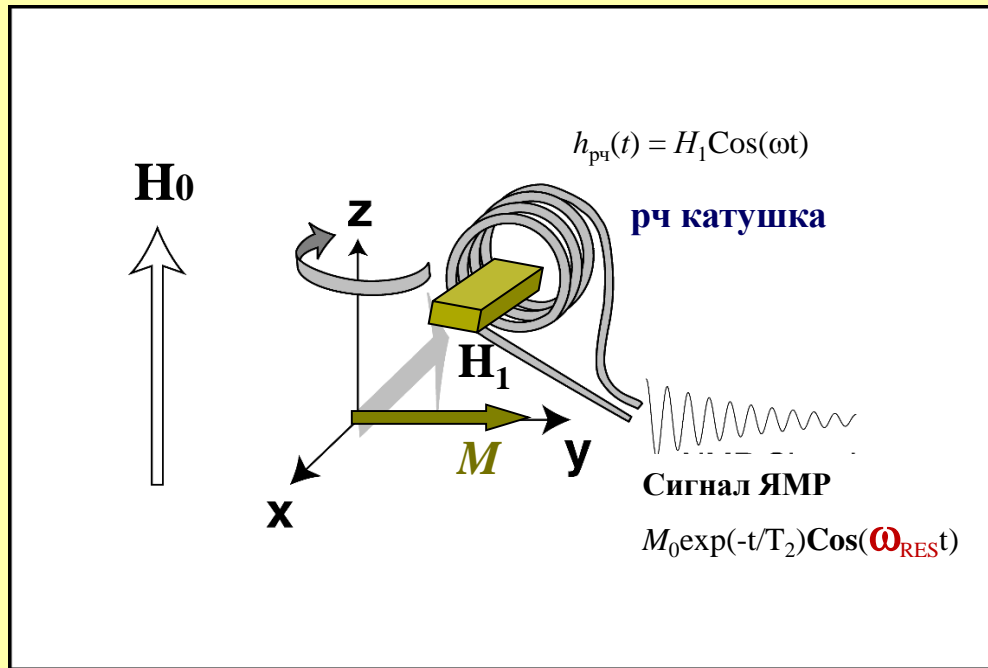
Критическое расстояние D_C для U-U равно 3.5 \AA .

При $d_U < D_C$ f -электроны в значительной мере коллективизированы (парамагнетизм, сверхпроводимость).

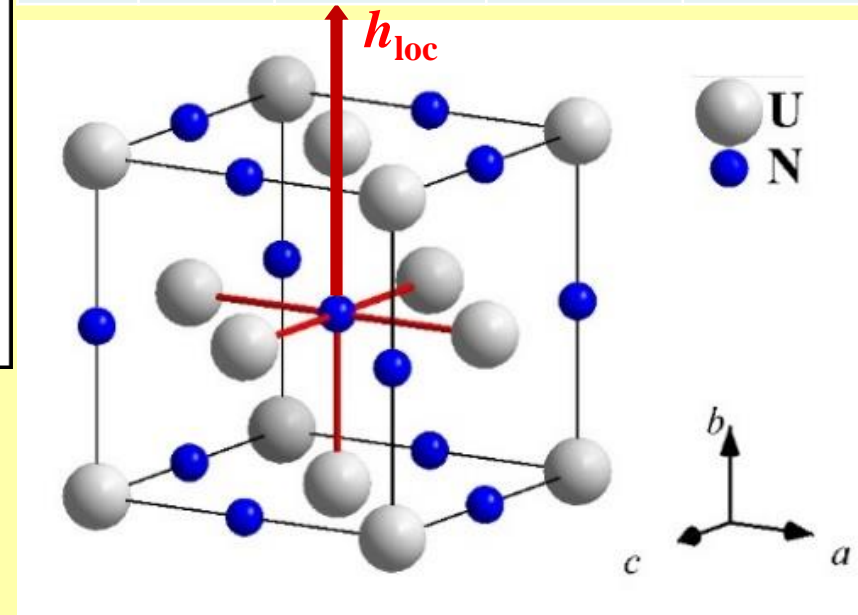
При $d_U > D_C$ f -электроны в значительной мере локализованы (магнитное упорядочение, ферромагнетики, антиферромагнетики)

Основная цель данной работы – выяснить перспективы локальных методов ЯМР для анализа особенностей зарядового и спинового состояний ионов урана, а также фазового состава UN.

Метод ядерного магнитного резонанса



Ядро	Спин, I	Природное содержание	$\gamma/2\pi = \nu_0/H_0$ (MHz/T)	Q 10^{-24} cm^2
^{235}U	7/2	0.720	0.784	0.41
^{14}N	1	99.63	3.075	0.02
^{15}N	1/2	0.366	4.314	нет

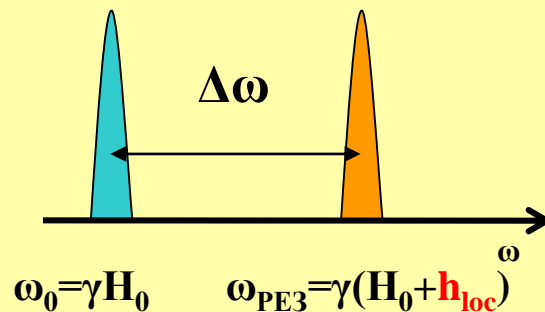


Ближайшее окружение N в UN

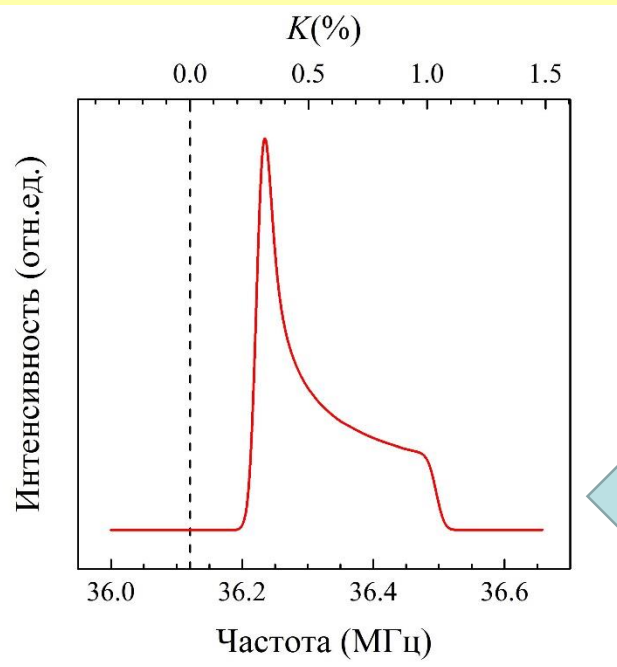
$$E = -\mu_I H_0 = -\hbar \gamma H_0 m_I$$

$$\Delta E = \hbar \gamma H_0 = \hbar \omega_0$$

$$\hbar \omega \approx \begin{array}{c} \text{---} \odot \odot \text{---} \\ \text{---} \odot \odot \odot \text{---} \end{array} \begin{array}{l} m_I = 0 \\ \pm 1 \end{array}$$

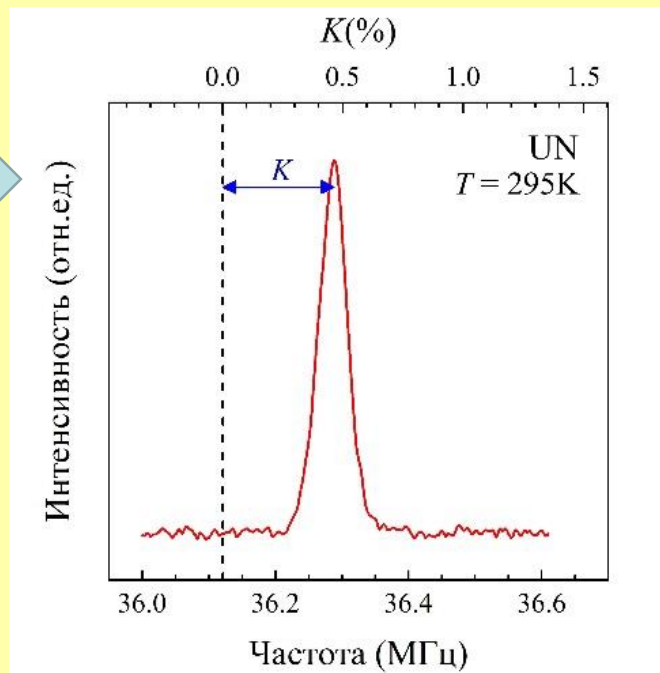


Сдвиг линии ЯМР: $K = \Delta \omega / \omega_0 = h_{loc} / H_0$



Кубическая симметрия
ближнего порядка

Не кубическая симметрия
ближнего порядка



ЯМР в UN: Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, USA

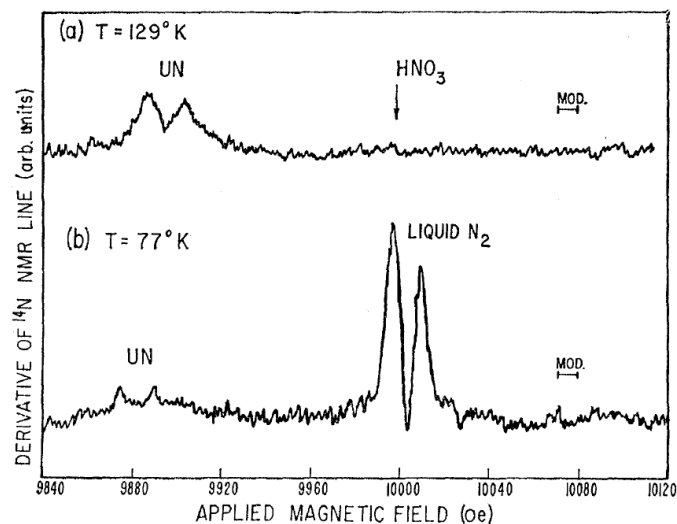


FIG. 1. Recorder plots of the NMR line of ^{14}N in the paramagnetic state of UN. (a) At 129°K (HNO_3 line position shown by arrow); (b) at 77°K (liquid-nitrogen line is recorded on the same chart and gives direct measurement of the Knight shift). Modulation indicated in the appropriate scale.

TABLE II. Temperature dependence of the nitrogen Knight shift in the paramagnetic state of U^{15}N and U^{14}N .

$T(^{\circ}\text{K})$	$^{15}\text{K}(\%)^a$	$^{14}\text{K}(\%)^b$
300	0.41 ± 0.02	0.50 ± 0.01
232	0.49 ± 0.02	0.59 ± 0.02
196	0.54 ± 0.03	0.65 ± 0.02
77	0.81 ± 0.03	0.94 ± 0.02

Данные ЯМР на ^{14}N

M. Kuznietz et al, PR 180, 476 (1969)

Сигнал был записан только с помощью метода "continuous-wave".

Данные ЯМР на ^{15}N

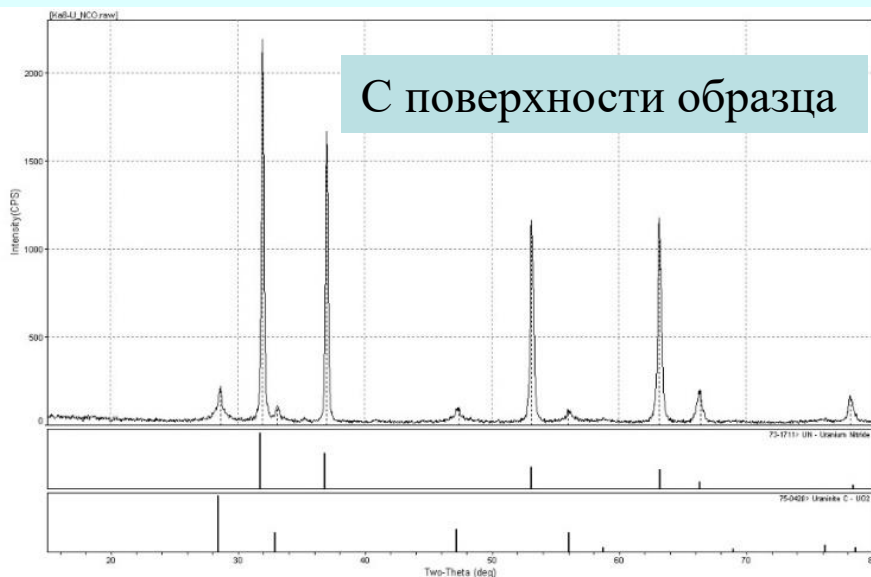
M. Kuznietz et al, PRB 2, 3453 (1970)

Одними из выводов авторов этих работ являются:

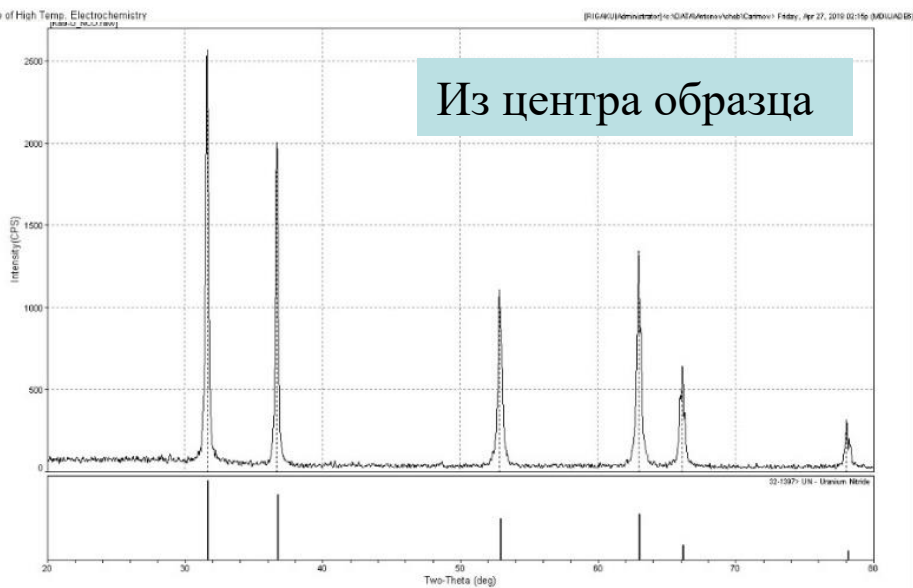
- а) ЯМР чувствителен к стехиометрии и составу примесей в образце.*
- б) Простая модель РККИ (Рудермана - Киттеля - Касуя - Иосиды) непригодна для описания данных.*
- в) Требуются дальнейшие систематические исследования совместно с данными по магнитной восприимчивости.*

Рентгеноструктурный анализ образцов

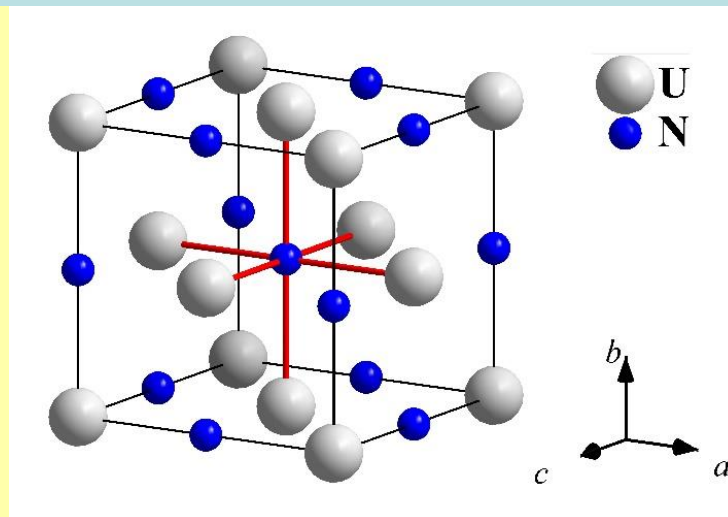
С поверхности образца



Из центра образца



Кубическая кристаллическая структура
типа NaCl



Параметр элементарной ячейки:

$$a = 4.8981(8) \text{ \AA}$$

$$D(\text{U-U}) = 3.4635 \text{ \AA}$$

Критическое значение Хилла:

$$D(\text{U-U}) = 3.5 \text{ \AA}$$

В литературе:

J. Staun Olsen et. al,

J. Appl. Cryst. **18**, 37 (1985) $a = 4.889 \text{ \AA}$

Эмиссионный спектральный анализ образцов с индуктивно-связанной плазмой

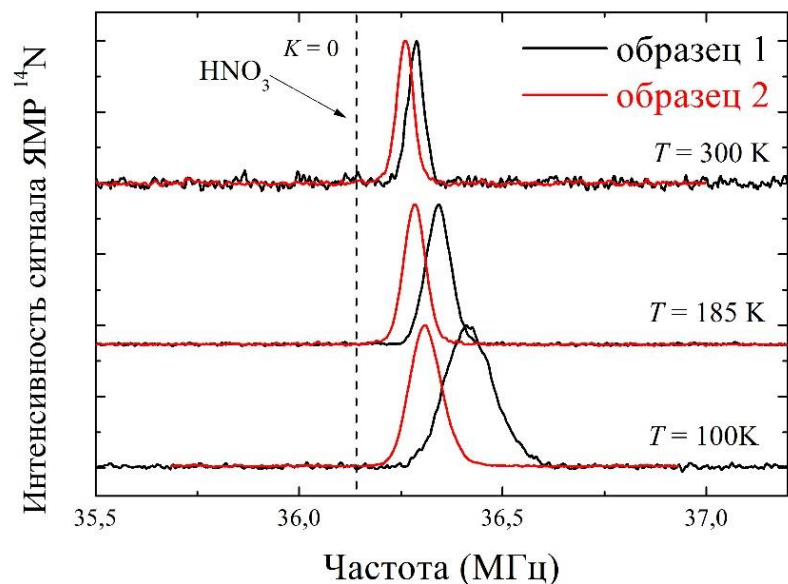
Методы анализа: эмиссионный спектральный
анализ с индуктивно-связанной плазмой

Прибор: оптический эмиссионный спектрометр "Optima 4300 DV " фирмы "Perkin Elmer" США

№ пп	Определяемый параметр	Результат анализа, % масс.	№ пп	Определяемый параметр	Результат анализа, % масс.
1	Ag	<0,0001	35	Na	<0,002
2	Al	0.001	36	Nb	0.002
3	As	<0,003	37	Nd	<0,002
4	Au	<0,0005	38	Ni	<0,0004
5	B	<0,002	39	P	<0,001
6	Ba	0.0002	40	Pb	<0,002
7	Be	<0,0003	41	Pd	<0,0008
8	Bi	<0,006	42	Pr	<0,0003
9	C	<0,05	43	Pt	<0,006
10	Ca	<0,0005	44	Re	<0,0009
11	Cd	<0,001	45	Rh	<0,0005
12	Ce	<0,0005	46	Ru	<0,002
13	Co	<0,0002	47	S	<0,001
14	Cr	<0,0003	48	Sb	<0,003
15	Cu	<0,0003	49	Sc	<0,0001
16	Dy	<0,0001	50	Se	<0,007
17	Er	<0,00007	51	Si	0.013
18	Eu	<0,0002	52	Sm	<0,005
19	Fe	<0,0001	53	Sn	<0,002
20	Ga	<0,005	54	Sr	0.0029
21	Gd	<0,0005	55	Ta	<0,002
22	Hf	<0,0005	56	Tb	<0,001
23	Hg	<0,0009	57	Te	<0,002
24	Ho	<0,00008	58	Th	<0,001
25	I	<0,04	59	Ti	<0,00004
26	In	<0,002	60	Tl	<0,007
27	Ir	<0,002	61	Tm	<0,001
28	K	<0,003	62	U	99.861
29	La	<0,0004	63	V	<0,0002
30	Li	<0,0008	64	W	<0,001
31	Lu	<0,0001	65	Y	<0,00002
32	Mg	<0,0006	66	Yb	<0,00001
33	Mn	<0,00002	67	Zn	<0,00009
34	Mo	0.1208	68	Zr	<0,00006

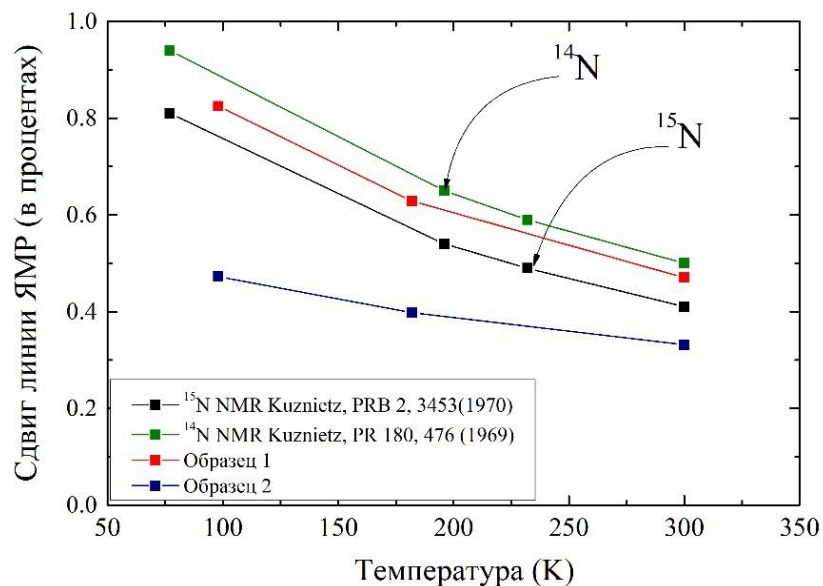
Присутствие в исследованном образце UN малых количеств углерода, молибдена, кремния, ниобия, алюминия.

Ядерный магнитный резонанс в нитриде урана UN в разных образцах



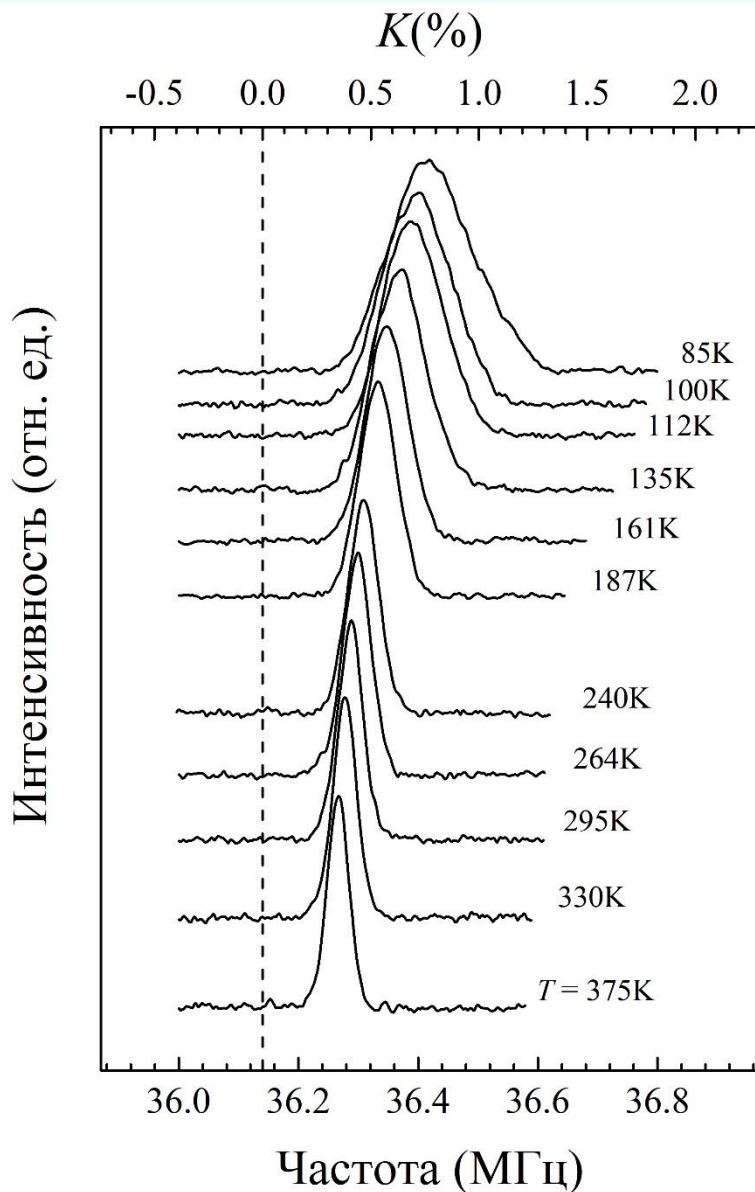
Образцы:

1. Образец 1 “Новый”
2. Образец 2 “Старый”



Относительный сдвиг линий образцов 1 и 2 обусловлен различием фазового состава, стехиометрии и состава примесей в образце.

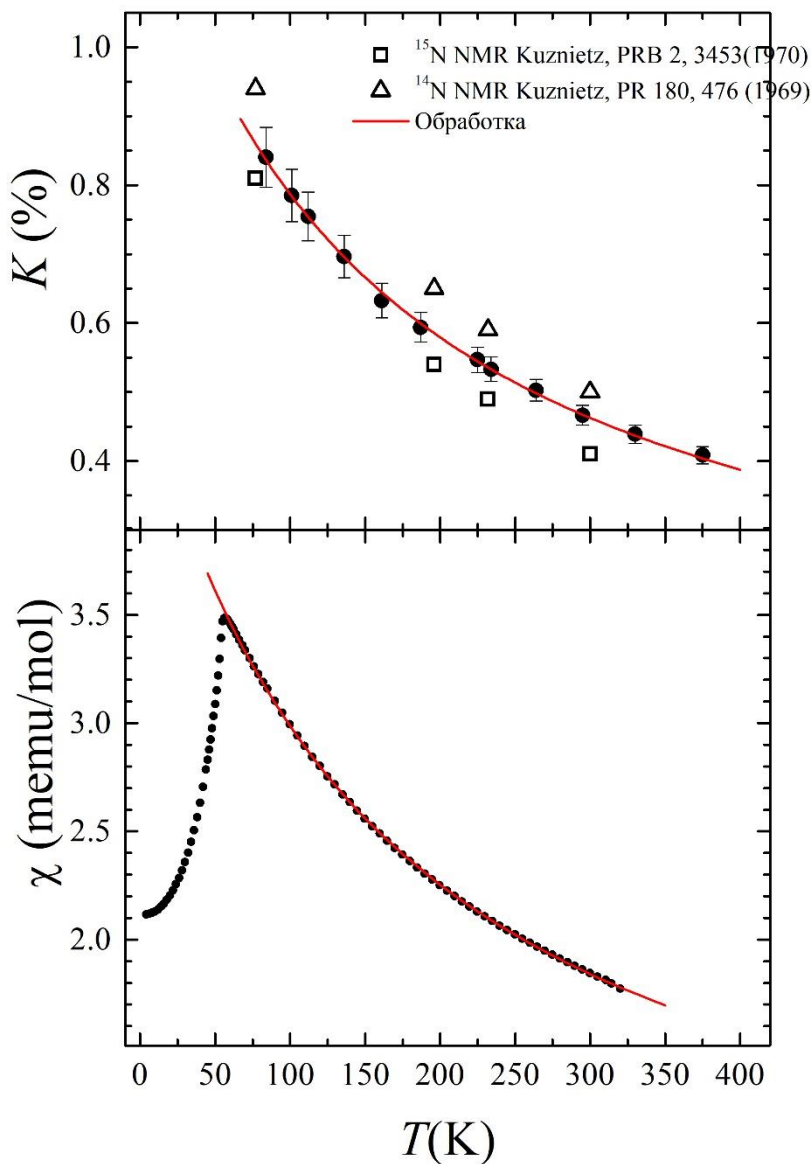
Спектры ЯМР ^{14}N



Результаты опубликованы в статьях:
Ядерный магнитный резонанс и релаксация ^{14}N в парамагнитной области моонитрида урана / В.В. Оглобличев и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2018. – V. 108. – P. 650 – 656.

V. V. Ogloblichev, S. V. Verkhovskii, A. V. Mirmelstein, Y. V. Piskunov, A. Y. Germov, A. M. Potapov, A. F. Gubkin, A. V. Andreev // Physical Review B. – 2021. – Vol. 104. – P. 155148 - 155159.

Сдвиг линии ЯМР ^{14}N и магнитная восприимчивость в UN



Поведение сдвига линии $K(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ описываются зависимостями в форме закона Кюри-Вейсса:

$$K(T) = K_0 + C_{nmr}/(T - \theta_{nmr})$$

$$K_0 = 0.095(15) \%;$$

$$\theta_{nmr} = -156(12) \text{ K}$$

$$\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta)$$

$$\chi_0 = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$$

$$\theta = -170(10) \text{ K}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.4(1) \mu_B$$

Литературные значения: $\mu_{\text{eff}} \approx 2.6 \mu_B$ и $|\theta| > 200 \text{ K}$

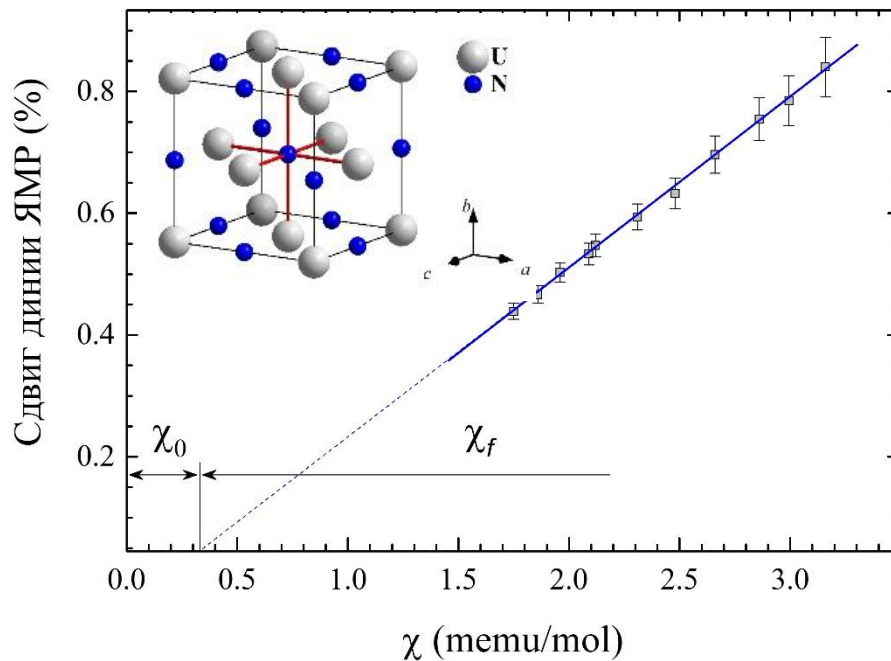
R. Troć, J. Solid State Chem. **13**, 14 (1975).

C.F. Van Doorn and P. de V. du Plessis, J. Low Temp. Phys. **28**, 391 (1977).

Comparison of Magnetic Parameters for UN with χ_0 Excluded

Reference	Temperature range, K	Weiss constant θ , K	μ_p , Bohr magnetons	T_N , K
This investigation	100 –500	–292	2.89	53.1 ± 0.2
Trzebiatowski <i>et al.</i> ¹⁰	83 –290	–310	3.08	—
Didchenko and Gortsema ¹¹	75 –370	—	—	—
Allbutt <i>et al.</i> ¹²	100 –300	–325	3.11	—
Ohmichi <i>et al.</i> ¹⁴	$T < 600$	–247	2.93	52
Ohmichi <i>et al.</i> ¹⁴	$T > 600$	–383	3.20	52
Troć ⁸	$T < 450$	–250	2.93	53 ± 1

Параметрическая зависимость сдвига линии ЯМР от магнитной восприимчивости $K(\chi)$



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

H_f - имеет физический смысл эффективного сверхтонкого поля, создаваемого на ядре азота электронами $5f$ оболочки одного из соседних (всего их $z = 6$) атомов урана.

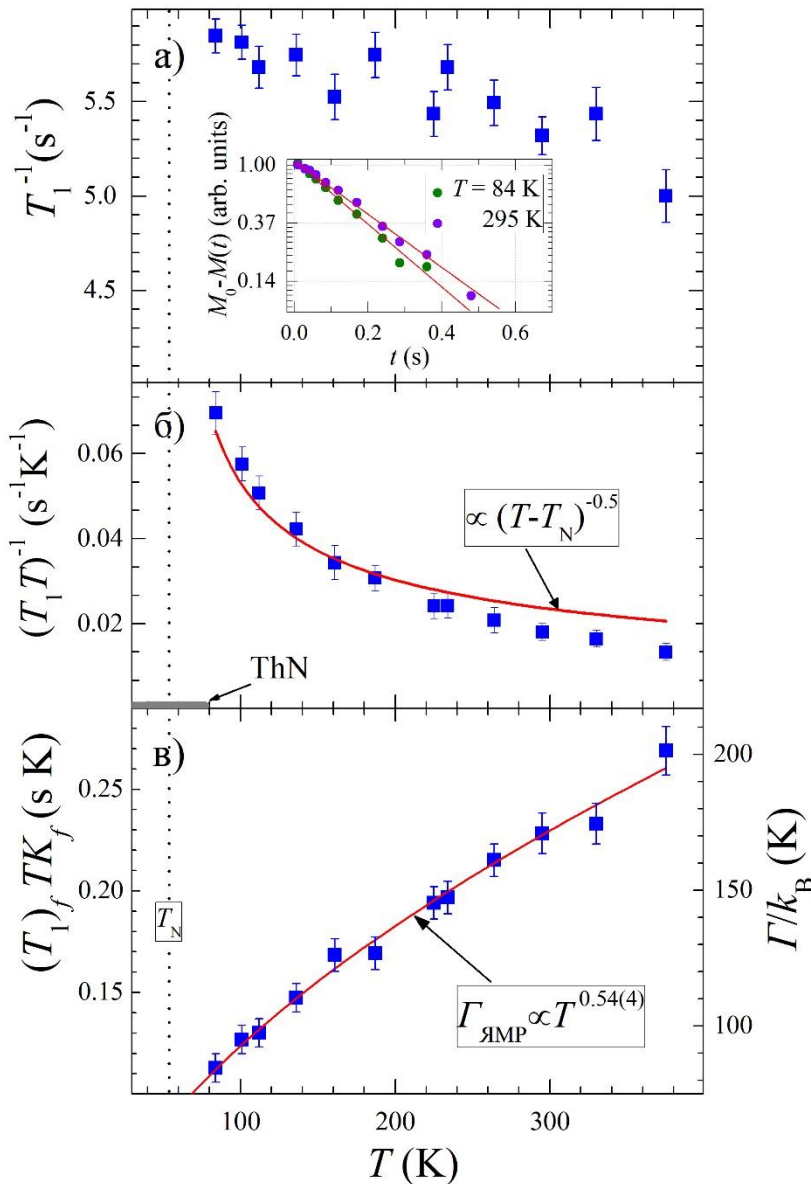
$$K_f = (3.00 \pm 0.05) \times \chi_f$$

$$H_f = 2.6(2) \text{ kOe}/\mu_B$$

Важным является тот факт, что эти данные получены на одном и том же образце.

Сдвиг линии ЯМР азота $K_f(T)$ обусловлен магнетизмом $5f$ электронов урана: $K_f(T) \propto \chi_f(T)$.

Спин-решеточная релаксация



Спин-решеточная релаксация ядерного спина определяется двумя основными вкладами:

$$(T_1^{-1}) = (T_1^{-1})_K + (T_1^{-1})_f$$

Вклад $(T_1^{-1})_K$, обусловленный контактным взаимодействием электронов проводимости с ядерными спинами.

Вклад $(T_1^{-1})_f$, обусловленный флуктуациями локальных полей, которые связаны с флуктуирующим спиновым моментом f -электронов.

Скорость спин-решеточной релаксации ядер ^{14}N T_1^{-1} не описывается в моделях полностью локализованных или делокализованных электронов $5f$ оболочки урана.

В модели с флуктуирующим валентным (и, соответственно, спиновым) состоянием магнитного иона актинида энергию спиновых флуктуаций

$\Gamma_{\text{ЯМР}}(T)$ можно записать как

$$\Gamma_{\text{NMR}}(T) = (2\gamma_n^2 k_B \cdot H_f / 3\mu_B \cdot N_A) \cdot K_f \cdot (T_1)_f \cdot T$$

ЯМР в PuO_2 : H. Yasuoka, H. Chudo *et al.*, Science 336, 901 (2012).

First observation of ^{239}Pu NMR –A new frontier for the physics and chemistry of actinide compounds

H. Chudo^{1,2)}, H. Yasuoka^{1,2)}, G. Koutroulakis²⁾, S. Richmond²⁾,
E. D. Bauer²⁾, J. D. Thompson²⁾, and D. L. Clark²⁾

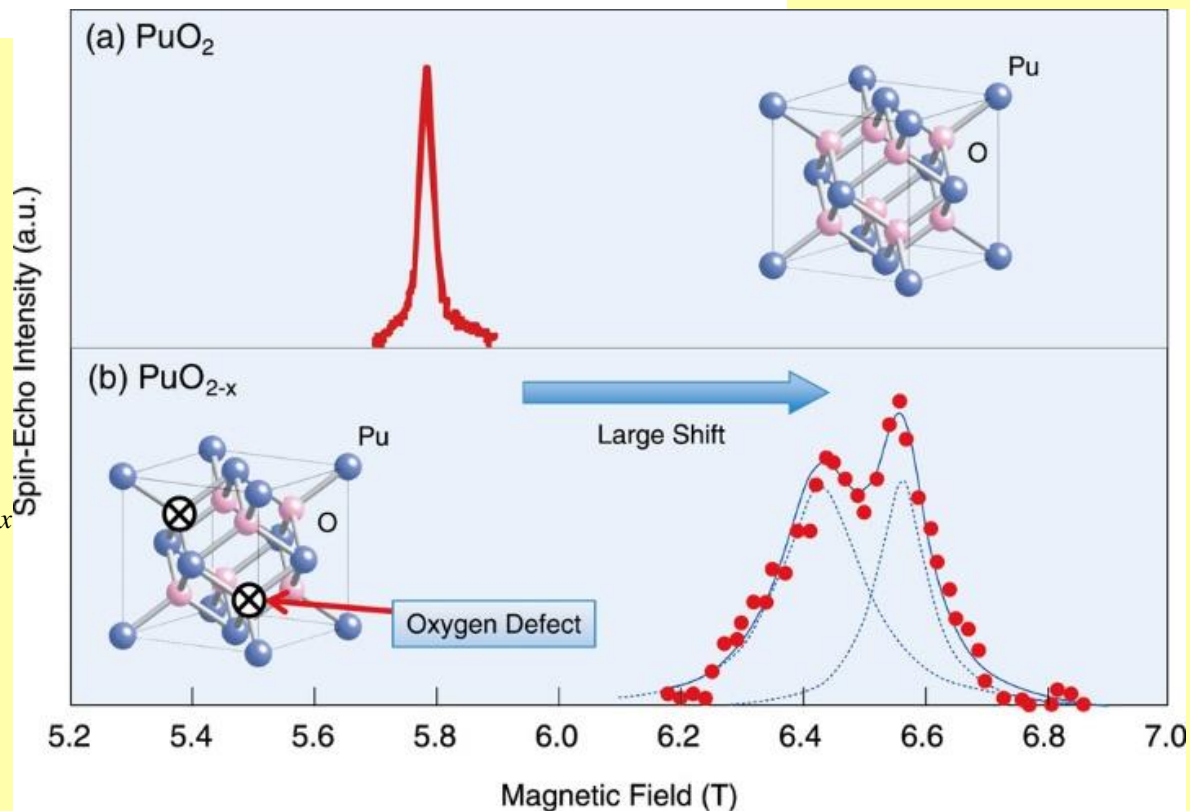
1) R.G. for Mechanical Control of Materials and Spin Systems, ASRC, JAEA

2) Los Alamos National Laboratory

Спектры ЯМР ^{239}Pu

(a) Чистый PuO_2

(b) Нестехиометрический PuO_{2-x}



Предложения для совместных исследований

Успешное детектирование сигнала ЯМР ^{14}N в образцах мононитрида урана показало крайне высокую чувствительность метода для решения вопросов координационной химии. Несомненным достоинством метода является объемный характер данных о структурном состоянии исследуемого таблетированного нитридного топлива.

Предлагается:

1. Исследовать методами спектроскопии ЯМР $^{14,15}\text{N}$ структурное и магнитное окружение атомов азота, а также фазовое состояние мононитридов актинидов в зависимости от синтеза и эксплуатации в условиях радиационного воздействия и температуры.
2. Исследовать структурное состояние актинида, фазовый состав массивных образцов нитридного/оксидного топлива на основе плутония и урана методами спектроскопии ЯМР на ядрах изотопов ^{239}Pu -плутония и ^{235}U -урана.

Заключение

Авторы выражают благодарность А.В. Мирмельштейну (ФГУП "РФЯЦ-ВНИИТФ им академика Е.И. Забабахина") за обсуждение физики соединений на основе f -элементов.

Методами ЯМР на ядре ^{14}N также исследован магнитный порядок и спиновая динамика $5f$ электронов урана. Показано, что спектры ЯМР на ядре ^{14}N в магнитоупорядоченной фазе объясняются в рамках модели антиферромагнитного упорядочения типа I , соответствующего $1k$ -структуре при наличии доменной структуры. Установлено, что в магнитном поле 92,8 кЭ наблюдается разный объем доменов, в которых магнитные моменты урана лежат вдоль и перпендикулярно направлению магнитного поля.

Обнаружено, что при низких температурах скорость спин-решеточной релаксации описывается законом Корринги. Это свидетельствует о формировании ферми-жидкостного состояния. Показано, что в парамагнитной области зависимость энергии спиновых флуктуация близка к зависимости $\Gamma(T) \propto T^{0.5}$, характерной для концентрированных систем Кондо выше температуры формирования когерентного состояния. Полученные в работе данные, крайне важны для объяснения магнитных и транспортных свойства соединений на основе f -электронных элементов.