

## Исследование ЯМР спектров изотопических аналогов водорода и оценка магнитного момента ядра трития

В. С. Александров, Ю. И. Неронов<sup>1)</sup>

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, 190005 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 3 февраля 2011 г.

Исследованы спектры ЯМР изотопических аналогов водорода в газовой фазе на резонансе ядер трития  $TН$ ,  $TД$  и на резонансе протонов  $НТ$ ,  $НД$ ,  $Н_2$ . Спектры трития и протонов регистрировались одновременно от одного общего образца с помощью одной индуктивности общего приемного LC-контурa. Определены энергии взаимодействия магнитных моментов ядер изотопических аналогов водорода:  $J_{tp} = 299.3(1)$  Гц;  $J_{td} = 45.5(1)$  Гц и  $J_{pd} = 43.3(1)$  Гц. Получено отношение частот резонанса ядер молекулы  $НТ$ :  $F_t(ТН)/F_p(НТ) = 1.066693898(2)$ , которое равно отношению магнитных моментов ядер, находящихся в связанном состоянии. Если для разности экранирования ядер в молекуле  $НТ$  использовать ранее вычисленное значение  $\Delta\sigma(ТН) = 2.04 \times 10^{-8}$ , то для магнитного момента ядра трития в единицах магнитного момента протона следует:  $\mu_t/\mu_p = 1.066\ 693\ 920(2)$ , в скобках указан статистический разброс данных для последней цифры в одно стандартное отклонение.

Первая прецизионная работа по определению магнитного момента ядра трития была выполнена Даффи [1], который регистрировал ЯМР сигналы от протонов и ядер трития от образца с водой, имеющей обогащение по тритию 20%. Для поправки на разность экранирования протонов и ядер трития в воде было предложено [1] использовать величину  $\Delta\sigma(ТОН) = 10^{-7}$ , что и определило погрешность результата. Далее, в работе Неронова и Барзаха [2] магнитный момент ядра трития в единицах магнитного момента протона был определен с погрешностью  $10^{-8}$  на основе регистрации ЯМР сигналов от образца с газообразным изотопическим аналогом водорода  $НТ$ . Там же был представлен расчет разности экранирования ядер этой простейшей молекулы:  $\Delta\sigma(ТН) = 2.04 \cdot 10^{-8}$ . Данные о величине магнитного момента ядра трития из работы [2] цитируются в справочных изданиях и, в частности, в периодических изданиях CODATA в таблицах фундаментальных физических констант (смотрите, например, [3]).

Однако результаты [2] были получены 35 лет назад и до настоящего времени не были перепроверены из-за ряда трудностей. Требуется приготовить образец с газообразным аналогом водорода  $НТ$  с давлением газа порядка 70–100 атмосфер. Если использовать более низкое давление, то ЯМР сигналы существенно уширяются из-за диффузионного перемещения газообразных молекул, что увеличивает погрешность результата. Кроме этого, необходим ЯМР спектрометр, который позволяет одновременно регистрировать слабые сигналы от разных ядер. Такая возмож-

ность в коммерческих спектрометрах не предусмотрена.

В настоящей работе был использован ЯМР спектрометр [4], специально изготовленный для таких целей на основе магнита с полем  $B = 2.142$  Тл. В отличие от [4], для стабилизации магнитного поля использовали сигнал управления, который формировался от возбуждения ЯМР ядер дейтерия. Для регистрации сигналов от протонов от общего кварцевого генератора синтезировали опорную частоту  $F_p = 91.2$  МГц. Аналогично, регистрацию сигналов от ядер трития проводили относительно опорной частоты:  $F_t = 97\ 277\ 749.939$  Гц.

При регистрации данных сигналы накапливались одновременно от протонов и от ядер трития при последовательном возбуждении, их оцифровкой и формированием парных числовых массивов. Причем циклическое переключение резонансного приемного LC-контурa с регистрации одного ядра на другое проводили с помощью импульсного изменения управляющего напряжения (меандра), подаваемого на встроенный в контур варикап, как это описано в работе [5].

Образец был приготовлен на основе воды, имеющей обогащение по тритию 1%. В качестве химического реагента, для синтеза изотопических аналогов водорода, использовали кристаллы дейтерита лития LiD. Рабочим образцом являлся запаянный стеклянный капилляр с внешним диаметром 5 мм (толщина стенки 1.2 мм), который (после проведения химической реакции) был в основном заполнен дейтериеводородом  $НД$  с давлением порядка 80 атмосфер. На рис.1 представлена половина парного ЯМР спектра на резонансе ядер трития. Спектр содержит два сигнала от

<sup>1)</sup> e-mail: yinernov@mail.ru

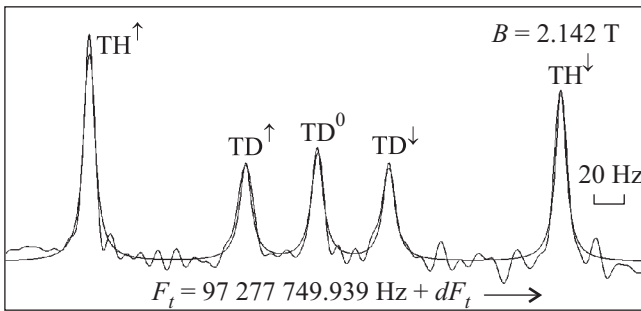


Рис.1. ЯМР спектр сигналов изотопических аналогов водорода на резонансе ядер трития: дублет от ТН (крайние сигналы) и триплет от ДТ (центральные сигналы); гладкая кривая – пять Лоренцевых контуров, полученных итерационной процедурой с минимизацией квадратичных отклонений

ядер молекулы НТ и три сигнала от ядер молекулы ДТ (спин ядра дейтерия имеет три ориентации относительно магнитного поля). Разность частот между компонентами дублета НТ равнялась:  $J_{tp} \approx 299.3$  Гц.

Соответствующая этому спектру вторая половина на резонансе протонов (рис.2) содержит интенсивный

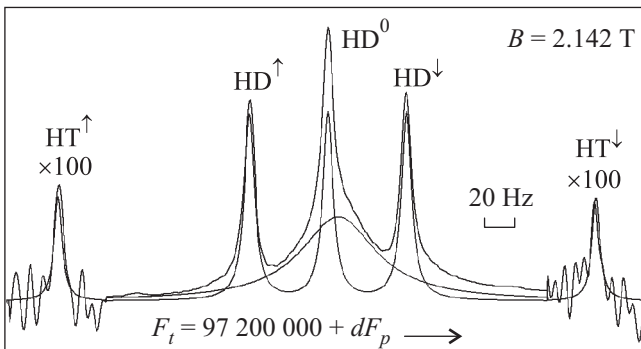


Рис.2. Протонный спектр смеси изотопических аналогов водорода HD, НТ и Н<sub>2</sub>. По вертикали – амплитуда в относительных единицах, на краях спектра усиление сигналов увеличено в 100 раз

триплет от молекул ДТ и два слабых сигнала дублета НТ (с интенсивностью около 0.5%, если интенсивность центральной компоненты сигнала от ДТ принять за 100%). Центральная компонента триплета протонов ДТ искажена присутствием более широкого одиночного сигнала от обычного водорода Н<sub>2</sub>. Параметры каждого из сигналов спектра были определены с помощью минимизации квадратичных отклонений, при которой каждый из сигналов совмещали с контуром Лоренца. Эти контуры также представлены на рисунках. Способ обработки спектров был описан в работе [4].

Таблица 1

## Экспериментальные данные

$F_t(\text{ТН})/F_p(\text{НТ})$	$J_{tp}$	$J_{td}$	$J_{pd}$	$F_{tp} - F_{td}$
1.0666399008	299.10	46.04	43.32	4.73
1.0666398956	298.74	44.60	43.32	4.98
1.0666399015	298.67	45.98	43.32	4.50
1.0666398936	299.83	45.40	43.33	4.84
1.0666398915	299.47	45.68	43.30	4.85
1.0666399043	298.99	45.29	43.34	5.21
1.0666399004	299.62	45.64	43.31	4.45
1.0666398947	298.46	45.28	43.32	4.83
1.0666399025	299.49	45.37	43.33	4.89
1.0666398913	299.44	45.82	43.31	4.70

В табл.1 представлены результаты обработки десяти парных спектров. Кроме отношения частот резонансов, в таблице представлены: энергии спин-спинового взаимодействия для трех разных молекул:  $J_{tp}$ ,  $J_{td}$  и  $J_{pd}$ , выраженные в герцах, и разность частот изотопных сдвигов для ядер трития изотопных аналогов водорода. Усредненные данные представлены в табл.2. Полученные экспериментальные данные представляют интерес в связи с тем, что ряд групп теоретиков готовят программы для теоретического расчета параметров молекулы водорода, основываясь на современных высокоскоростных вычислительных возможностях.

Отметим, что оба рис.1 и 2, похожи, однако центральный триплет в одном случае смещен вправо, во втором случае влево относительно центра дублета НТ. Общим правилом является следующее: чем больше масса молекулы, тем эффективнее электроны экранируют ядра от внешнего магнитного поля и тем ниже частота резонанса. Соответствующие изотопные сдвиги частот резонанса также представлены в таблицах.

Таблица 2

## Усредненные данные и погрешность

Обозначение	Величина
$F_t(\text{ТН})/F_p(\text{НТ})$	1.066 639 898(2)
$J_{tp}$	299.3(1) Гц
$J_{td}$	45.5(1) Гц
$J_{pd}$	43.32(1) Гц
$F_{tp} - F_{td}$	4.79(7) Гц
$F_{H_2} - F_{pd}$	3.39(3) Гц
$F_{pd} - F_{pt}$	0.94(4) Гц

В скобках указан статистический разброс для последних чисел в одно стандартное отклонение. Отно-

шение частот резонанса ядер молекулы ТН определялось по формуле, с учетом опорных частот:

$$F_t(\text{ТН})/F_p(\text{НТ}) = (F_t + \Delta F_t)/(F_p + \Delta F_p), \quad (1)$$

где  $\Delta F_t$  и  $\Delta F_p$  – отклонения ЯМР частот от частоты соответствующих опорных частот. Поскольку опорные частоты  $F_p = 91.2$  МГц и  $F_t = 97\,277\,749.939$  Гц формировались от одного кварцевого генератора, а для калибровки частотных шкал также использовали частоту того же кварцевого генератора, то возможные отклонения опорной частоты от образцовой частоты не могли сказаться на относительных результатах.

При сопоставлении нового результата и предшествующего отметим следующее. В работе [2] было получено  $F_t(\text{ТН})/F_p(\text{НТ}) = 1.066\,693\,887(3)$ , где в скобках указано  $\pm 3$ -случайный разброс для последнего числа в одно стандартное отклонение при усреднении 20 парных спектров. В относительных единицах это равно  $3 \cdot 10^{-9}$ . Общая погрешность оценивалась в [2] как  $\delta \approx 1.0 \cdot 10^{-8}$ . В настоящей работе определено:

$$F_t(\text{ТН})/F_p(\text{НТ}) = 1.066\,693\,898(2), \quad (2)$$

где в скобках также указан случайный разброс в одно стандартное отклонения при усреднении 10 парных спектров. Расхождение двух результатов в относительных единицах оказалось равно  $1.0 \cdot 10^{-8}$ .

Отметим, что оба результата получены на пределе экспериментальных возможностей использованных ЯМР спектрометров. ЯМР сигналы выделялись из шумового фона после получасового накопления. Дальнейшее накопление не позволяло улучшить отношение сигнал/шум из-за температурных дрейфов магнитного поля. Но использованные методики регистрации сигналов таковы, что систематические погрешности можно ожидать лишь на уровне случайного разброса данных.

Систематическая погрешность для отношения  $F_t(\text{ТН})/F_p(\text{НТ})$  может возникать из-за квадратичных градиентов магнитного поля по вертикальной оси цилиндрических образцов, если использованы разные углы поворота вектора ядерной намагниченности для разных ядер. Поскольку сигналы были видны лишь после накопления, то длительность импульсов для возбуждения ядер трития выставлялась приближенно. Соответствующую погрешность (смотрите, например, [4]) можно оценить по соотношению

$$\delta = [\Delta F(\Delta B/B)/F_p] \times (\Delta H/H), \quad (3)$$

где  $\Delta F(\Delta B/B)/F_p$  – отношение ширины сигнала, обусловленное наличием квадратичного градиента

магнитного поля, к частоте резонанса,  $\Delta H/H$  – относительная разность высот цилиндрического образца для двух объемов, молекулы которых фактически участвуют в формировании ЯМР сигналов от протонов и ядер трития. Из анализа спектров следует, что ширины сигналов для НТ в работе [2] были равны (в среднем)  $\approx 8.3$  Гц. В настоящей работе для минимизации градиентов магнитного поля использовали вращение образца и ширины сигналов были равны  $\approx 7.7$  Гц. Собственная ширина сигналов НТ примерно равна  $\approx 5.8$  Гц, а дополнительное уширение обусловлено неоднородностью магнитного поля в пределах области регистрации сигналов. Следовательно, можно оценить по максимуму уширение сигналов из-за квадратичных градиентов как  $\Delta F(\Delta B/B) \approx 2.5$  Гц для работы [2] и  $\Delta F(\Delta B/B) \approx 1.9$  Гц для настоящей работы. Для относительной разности высот можно принять величину  $\Delta H/H \approx 0.3$ . При этом высота области регистрации сигнала от одного ядра может по максимуму на 30% отличаться от высоты области регистрации сигналов от второго ядра. Тогда по соотношению (3) с учетом разности использованных магнитных полей ( $F_p = 63.5$  МГц [2]) получим максимальную оценку для систематических погрешностей:  $\delta \approx 1.2 \cdot 10^{-8}$  для работы [2] и  $\delta \approx 0.6 \cdot 10^{-8}$  для настоящей работы.

Разброс новых данных для  $F_t(\text{ТН})/F_p(\text{НТ})$  (табл.1) находится на границе разброса экспериментальных данных, представленных в работе [2]. Выявленное систематическое отклонение для  $F_t(\text{ТН})/F_p(\text{НТ})$  в  $1.0 \cdot 10^{-8}$  могло также возникнуть, например, из-за различия способов накопления и обработки спектров и необходимости, как правило, использования для временного хранения промежуточных вычислительных данных числовых массивов с двойной точностью. По использованию компьютерных средств возможности у авторов работы [2] как на этапе накопления исходных спектральных данных, так и на этапе обработки серии спектров с выделением сигналов на фоне электромагнитных шумов были ниже, чем у авторов настоящей работы.

Таким образом, с учетом ранее вычисленной разности экранирования двух ядер в молекуле НТ:  $\Delta\sigma(\text{ТН}) = 2.04 \cdot 10^{-8}$  (работа [2]) следует, что согласно новому отношению  $F_t(\text{ТН})/F_p(\text{НТ})$  (выражение (2)) для магнитного момента ядра трития в единицах магнитного момента протона следует величина

$$\mu_t/\mu_p = 1.066\,693\,920(2), \quad (4)$$

где в скобках указан статистический разброс данных для последней цифры в одно стандартное отклонение

при усреднении десяти парных спектров. В относительных единицах это равно  $2 \cdot 10^{-9}$ . Причем, возможно присутствие систематической погрешности, которая при оценке по максимуму может достигать величины:  $\delta \approx 6 \cdot 10^{-9}$ .

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за грант # 08-02-13562-офи-ц, который был предоставлен для выполнения настоящей работы.

- 
1. W. Duffy, Phys. Rev. **115**, 1012 (1959).
  2. Ю. И. Неронов, А. Е. Барзах, ЖЭТФ **72**, 1659 (1977).
  3. P. J. Mohr and B. N. Taylor, Rev. Mod. Phys. **77**, 1 (2005).
  4. Yu. I. Neronov and A. N. Seregin, Measurement Techniques **53**, 926 (2010).
  5. Ю. И. Неронов, Ю. П. Михайличенко, ПТЭ 125 (1978).