Письма в ЖЭТФ, том 94, вып. 6, с. 452 – 455 © 2011 г. 25 сентября

Определение магнитного момента ядра трития с погрешностью в девятом знаке

Ю. И. Неронов[1)], *В. С. Александров*

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

Поступила в редакцию 8 августа 2011 г.

Методом одновременной регистрации протонных и тритиевых ЯМР-спектров от образца с газообразным аналогом водорода ТН получена серия из 10 парных спектров. При математической обработке серии получено отношение магнитных моментов трития и протона, связанных в молекуле НТ: $F(\mathrm{TH})/F(\mathrm{HT}) = 1.066\ 639\ 8933(7)$. Статистическая погрешность этого результата в относительных единицах равна $7 \cdot 10^{-10}$. Для перехода от $F(\mathrm{TH})/F(\mathrm{HT})$ к определению магнитного момента ядра трития в единицах магнитного момента протона достаточно использовать поправку $\delta = (1 + 20.4 \cdot 10^{-9})$, которая вычислена ранее и обусловлена малой асимметрией электронного облака этой молекулы.

Магнитный момент ядра трития был определен с погрешностью в восьмом знаке [1] при исследовании парных спектров, полученных при одновременной регистрации протонных и тритиевых ЯМР-спектров от образца с изотопическим аналогом водорода ТН. В недавней работе [2] были исследованы аналогичные спектры и представлены новые оценки магнитного момента ядер трития.

Из анализа экспериментального материала работы [2] следует, что: 1) если уменьшить неоднородность магнитного поля в пределах исследуемого образца, то возможна минимизация систематической погрешности; 2) существенная часть случайной погрешности обусловлена не регистрацией слабых сигналов от ядер трития, а регистрацией протонных сигналов от НТ, поскольку их приходится определять на склонах в 200 раз более интенсивных и близко расположенных сигналов от молекул HD. При этом присутствие газообразных молекул HD в образце необходимо (как буферного газа) для уменьшения диффузного перемещения молекул (и в результате формирования более узкого сигнала) и для минимизации присутствия радиоактивной компоненты.

Чтобы уменьшить погрешность, мы использовали наш спектрометр [3] для регистрации парных спектров и определения отношения частот резонансов для разных молекул водорода: $F(\mathrm{TH})/F(\mathrm{HD})$. Для перехода к отношению $F(\mathrm{TH})/F(\mathrm{HT})$, которое равно отношению магнитных моментов трития и протона, связанных в молекуле НТ, требуется выполнить независимые измерения изотопного частотного сдвига на протонном резонансе:

$$dF(iz) = F(\mathrm{HD}) - F(\mathrm{HT}), \tag{1}$$

Определение этого изотопного сдвига не требует использования спектрометра с двухканальной записью сигналов. Достаточно применить серийный ЯМР-спектрометр. Если определяется расщепление спектральных линий из-за спин-спинового взаимодействия, то допустимо использование низких магнитных полей: для получения прецизионных данных определяющей является минимальная однородность магнитного поля. Вместе с тем изотопные сдвиги, как и химические сдвиги, пропорциональны величине магнитного поля. В прецизионных исследованиях лучше применять максимально высокие магнитные поля.

В настоящей работе изотопный сдвиг $dF(iz)$ определяли на спектрометре фирмы БРУКЕР WH-400, который укомплектован сверхпроводящим магнитом с полем $B = 9.398$ Т. Дрейф магнитного поля этого магнита на уровне $dB(1\,\text{Гц})/(400\,\text{МГц})$ нами не был зарегистрирован в течение одного месяца.

В качестве рабочего образца была использована та же ампула, что и в работе [2]: капилляр с диаметром 5 мм со смесью изотопных аналогов водорода. В данном случае она была установлена в более широкой ампуле (10 мм). Кольцевое пространство составной ампулы заполняли тяжелой водой, $\mathrm{D_2O}$. От ядер дейтерия тяжелой воды возбуждали ЯМР-сигнал и использовали его для стабилизации резонансных условий.

На рис. 1 представлен протонный спектр изотопных аналогов водорода HD и НТ, зарегистрированный на частоте 400.137 МГц. Для уменьшения шумового фона спектр накапливали в течение трех суток. Было просуммировано 78 тысяч сигналов свободной прецессии. Вращение образца не использовали, поскольку при вращении из-за наличия остаточных квадратичных градиентов магнитного поля от интен-

[1)]e-mail: yineronov@mail.ru

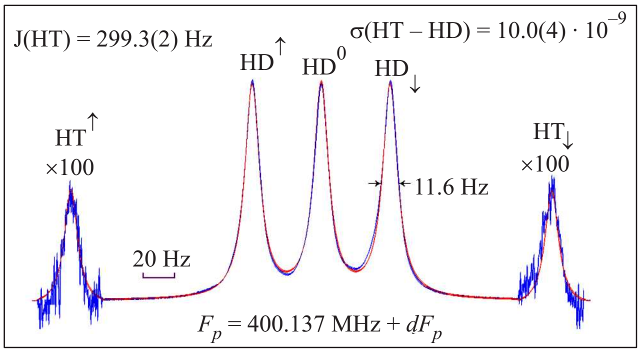

Рис. 1. Спектр изотопических аналогов водорода HD и HT, накопленный в течение трех суток в поле 9.398 Т. Сплошная кривая – пять контуров Лоренца, полученных итеррационной процедурой с минимизацией квадратичных отклонений. Асимметрия расположения центра триплета относительно центра дублета определяет величину изотопного сдвига

сивных компонент возникают боковые сигналы, которые могут влиять на погрешность регистрации положения слабых сигналов от TH.

Ширина линий этого спектра (рис. 1) равна $df_p \simeq \simeq 11.6$ Гц. Дополнительное уширение из-за неоднородности поля $\simeq 6$ Гц. На спектре отсутствует широкий сигнал от обычного водорода, H_2, поскольку до восстановления спектра Фурье преобразованием был исключен начальный участок числового массива.

На краях спектра усиление сигналов увеличено в 100 раз. Как видно, интенсивность компонент триплета от молекул HD примерно в 200 раз выше сигналов HT, однако и для сигнала протонов от HT отношение сигнал/шум достаточно высоко (6:1). Разность между центром триплета и центром дублета определяет изотопный сдвиг. При математической обработке спектра, метод которой изложен в [3], было получено

$$dF(iz) = F(\mathrm{HD}) - F(\mathrm{HT}) = 4.00(16)\,\text{Гц}. \qquad (2)$$

Погрешность определения этой разности, ± 0.16 Гц, входит в погрешность конечного результата в относительных единицах как

$$\delta = (0.16\,\text{Гц})/(400.137\,\text{МГц}) = 4 \cdot 10^{-10}. \qquad (3)$$

Соответственно, с учетом того что протон в HT экранирован больше чем в HD, для отношения частот резонансов имеет:

$$F(\mathrm{TH})/F(\mathrm{HT}) = [1 + 100(4) \cdot 10^{-10}] \cdot F(\mathrm{TH})/F(\mathrm{HD}). \qquad (4)$$

Вторая часть настоящей работы заключалась в определении отношения $F(\mathrm{TH})/F(\mathrm{HD})$ при двухканальной регистрации сигналов от протонов и ядер трития. Ширина сигналов для HD и TH от этой ампулы в поле 2.142 Т (рис. 2 и 3) была получена вдвое

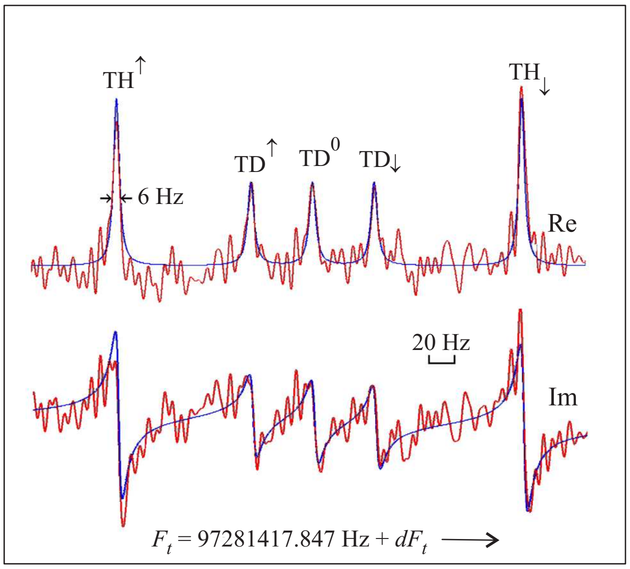

Рис. 2. Первая половина одного из десяти парных спектров: две составляющие (Re и Im) спектра сигналов ядер трития газовой смеси аналогов водорода TH и TD, полученного в поле 2.142 Т (кривая с шумовым фоном), и сплошная кривая пяти контуров Лоренца для описания спектра

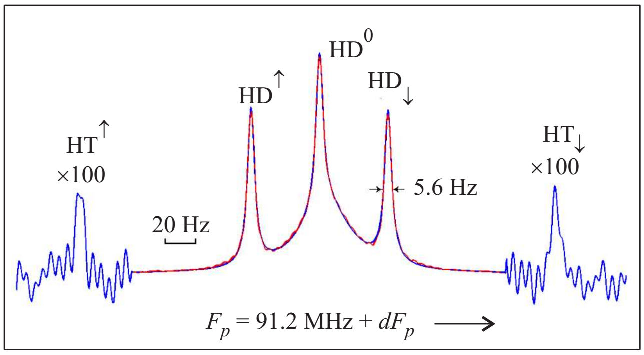

Рис. 3. Вторая половина парного спектра: спектр протонных ЯМР-сигналов HD, H_2 и HT, полученный в поле 2.142 Т. Сплошная кривая – три одинаковых контура Лоренца для триплета HD и широкий контур Лоренца для водорода (H_2)

меньше (в среднем $df_p \simeq 5.9$ Гц). При этом были использованы вращение образца и тщательный подбор токов в градиентных шинах, обеспечивающих минимизацию неоднородности магнитного поля в образце.

Результаты обработки десяти парных спектров представлены в табл. 1. Частота $dF_p(\mathrm{HD})$ соответствует центру триплета протонных сигналов, а

dF_t(TH) – центру дублета тритиевых сигналов. Частоты dF_p(HD) и d_t(TH) регистрировались относительно соответствующих опорных частот. Опорные частоты спектрометра были сформированы из частоты общего образцового кварцевого генератора с помощью интегральных микросхем: (синтезаторов типа AD9951). Были синтезированы следующие опорные частоты:

$$F_p = 91.2\,\text{МГц}; \qquad (5)$$

$$F_t = 97\ 281\ 417.8466\,\text{Гц}. \qquad (6)$$

В табл. 1 представлены данные о ширине ЯМР-сигналов df_p и df_t. Также для каждого парного спектра представлены данные о величине остаточного после накопления электромагнитного шума – средние амплитуды s_p и s_t электромагнитного шума, выраженные в процентах от максимальной амплитуды ЯМР-сигнала.

Из этих данных следует, что три сигнала от молекул HD с погрешностью в $\simeq 1\%$ соответствуют сумме трех лоренцевых контуров, описывающих сигнал от HD, и контуру широкого сигнала для обычного водорода, H_2. Для спектра сигналов трития TH и TD это соответствие оказывается на уровне $\simeq 16\%$ из-за малого содержания трития и, соответственно, более высокого уровня шумового фона.

Таблица 1

dF_p	dF_t	df_p	df_t	s_p	s_t	$F(\text{TH})/F(\text{HT})$
2174.37	1541.66	5.68	5.99	1.11	16.0	1.0666398891
2186.09	1528.50	5.56	5.68	1.09	16.0	1.0666398963
2188.68	1525.99	5.58	6.56	1.00	16.8	1.0666398935
2189.86	1524.67	5.61	6.22	0.97	16.0	1.0666398942
2190.48	1524.35	5.67	6.19	0.98	16.2	1.0666398905
2190.22	1524.39	5.45	7.01	1.02	16.4	1.0666398931
2193.56	1520.76	5.64	5.44	0.95	16.1	1.0666398938
2203.76	1509.90	5.58	6.85	0.94	16.8	1.0666398936
2213.74	1499.10	5.75	6.48	0.92	15.6	1.0666398953
2218.23	1494.46	5.51	5.61	0.94	15.5	1.0666398937

При последовательной регистрации парных спектров наблюдался дрейф магнитного поля электромагнита: частоты dF_p увеличивались, а частоты dF_t уменьшались по мере их регистрации (табл. 1). Магнитное поле в этом случае также стабилизировали, но по внешней ампуле, заполненной D_2O. Отношения частот резонансов вычислялись по формуле

$$F(\text{TH})/F(\text{HD}) = (F_t - dF_t)/(F_p + dF_p). \qquad (7)$$

Вне зависимости от величины дрейфа поля из-за одновременной регистрации dF_p и dF_t отношения частот $F(\text{TH})/F(\text{HD})$ для каждого из десяти парных спектров отличались в среднем на $\pm 22 \cdot 10^{-10}$.

В табл. 1 представлены данные для отношения $F(\text{TH})/F(\text{HT})$, вычисленные по соотношению (7) с учетом поправки на изотопный сдвиг, определенный соотношением (4). Погрешность для серии из 10 парных спектров равна $\pm 7 \cdot 10^{-10}$. Для сопоставления новый результат и предшествующие данные представлены в табл. 2. Там же представлены число N усредненных парных спектров. Статистическая погрешность δ в одно стандартное отклонение и ширина спектральных линий.

Таблица 2

$F(\text{TH})/F(\text{HT})$	B, T	N	δ	df_t	Источник
1.066 639 887	1.491	20	$3 \cdot 10^{-9}$	8.3	[1]
1.066 639 898	2.142	10	$2 \cdot 10^{-9}$	7.7	[2]
1.066 639 8933	2.142	10	$7 \cdot 10^{-10}$	5.9	Настоящая работа

На рис. 4 дано сопоставление нового результата и предшествующих данных. Ширина указателей равна статистической погрешности в одно стандартное

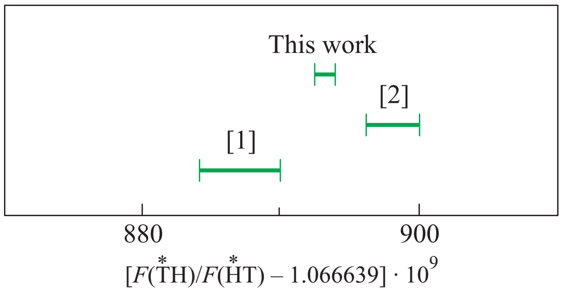

Рис. 4. Графическое сопоставление результата настоящей работы и предшествующих данных. Для каждого результата указана статистическая погрешность в одно стандартное отклонение

отклонение для каждого из трех результатов. Если учесть, что, согласно оценкам, полученным в работе [2], для данных [1] возможна систематическая погрешность $1.2 \cdot 10^{-8}$, а для данных работы [2], соответственно, погрешность $0.6 \cdot 10^{-8}$, то оказывается, что эти три результата (рис. 4) не противоречат друг другу.

Существенно то, что ширина ЯМР-сигналов df_p и df_t для нового результата меньше, чем в [1, 2], и близка к собственной ширине, обусловленной временем спин-спиновой релаксации ядер молекул HT. Следовательно, возможная величина систематической погрешности из-за разного проявления квадратичных составляющих неоднородности магнитного поля для разных ядер в настоящей работе оказывается на уровне случайного разброса.

Для перехода от отношения $F(\mathrm{TH})/F(\mathrm{HT})$ к отношению соответствующих ядерных магнитных моментов достаточно использовать сомножитель $\delta = (1 + 204 \cdot 10^{-10})$, который вычислен ранее [1] и обусловлен малой асимметрией электронного облака молекулы TH. Этот сомножитель больше единицы, поскольку более массивное ядро трития эффективнее экранируется электронами от внешнего магнитного поля.

Погрешность итерационного вычислительного метода расчета девяти составляющих разности экранирования $\delta\sigma(\mathrm{TH} - \mathrm{HT}) = 204 \cdot 10^{-10}$ оценивалась в [1] как $\pm 3 \cdot 10^{-10}$. Однако в работе [4] отмечено, что, вероятно, не все значимые составляющие разности экранирования ядер в TH учтены, и предложена более осторожная оценка погрешности расчета: $\delta\sigma(\mathrm{TH}-\mathrm{HT}) = 204\cdot 10^{-10} \pm 30\cdot 10^{-10}$. С учетом такой более осторожной оценки

$$\mu_t/\mu_p = 1.066\ 639\ 9151(30). \tag{8}$$

В таблицах СОДАТА [5] для магнитного момента ядра трития в единицах магнитного момента протона представлено значение $\mu_t/\mu_p = 1.066\ 639\ 908(10)$. Новый результат (8) более точен, но находится в указанных в [5] пределах.

В связи с этим необходимо отметить следующее. Для оценки асимметрии электронного облака молекул HD, HT и TD возможно не только расчетное, но и экспериментальное решение [6]. Для этого потребуется экспериментально определить три независимых отношения частот резонанса: $F(\mathrm{HD})/F(\mathrm{DH})$, $F(\mathrm{TH})/F(\mathrm{HT})$ и $F(\mathrm{TD})/F(\mathrm{DT})$.

При переходе к отношениям ядерных магнитных моментов три соответствующие поправки на асимметрию электронного облака взаимозависимы и в первом приближении отличаются лишь сомножителем $(M_1 - M_2)/(M_1 \cdot M_2)$, где M_1 и M_2 – массы тяжелого и более легкого ядер [1]. Следовательно, для трех уравнений связи неизвестными являются магнитные моменты ядер дейтерия и трития в единицах магнитного момента протона. Третьим неизвестным оказывается общий сомножитель для вычисления асимметрии электронного облака.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за предоставление гранта # 08-02-13562-офи-ц, который был использован для изготовления ЯМР-спектрометра с двухканальной записью, а также Барри Тейлору (Barry Taylor) за интерес к работе и весьма полезное обсуждение ее предварительных результатов.

1. Ю. И. Неронов, А. Е. Барзах, ЖЭТФ **72**, 1659 (1977).
2. В. С. Александров, Ю. И. Неронов, Письма в ЖЭТФ **93**, 337 (2011).
3. Yu. I. Neronov and A. N. Seregin, Measurement Techniques **53**, 926 (2010).
4. Yu. I. Neronov and S. G. Karshenboim, Phys. Lett. A **318**, 126 (2003).
5. P. J. Mohr, B. N Taylor, and D. B. Newell, Rev. Mod. Phys. **80**, 633 (2008).
6. Ю. И. Неронов, *Эксперименты по прецизионному определению магнитных моментов легчайших ядер*, в сб. *Прецизионная физика и фундаментальные физические константы*, Третье всероссийское совещание, с. 39. С.-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 7–10 декабря 2010 г.