

## ПРЕЦИЗИОННАЯ ОЦЕНКА МАГНИТНОГО МОМЕНТА ЯДРА ГЕЛИЯ-3

**Ю. И. Неронов<sup>a,b\*</sup>, Н. Н. Серёгин<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева  
190005, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>b</sup> *Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики  
197101, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 19 января 2012 г.

Исследованы ЯМР-спектры от образцов, содержащих смесь дейтероводорода HD с давлением приблизительно 80 атм и гелия-3 с парциальным давлением около 1 атм. Определено отношение частот резонанса ядер  $F(^3\text{He})/F(\text{H}_2) = 0.761786594(2)$ , которое равно магнитному моменту ядра гелия-3 (связанного в атоме гелия) в единицах магнитного момента протона (связанного в молекулярном водороде). Неопределенность в две единицы для последней цифры соответствует погрешности в относительных единицах:  $\delta[F(^3\text{He})/F(\text{H}_2)] = 2.6 \cdot 10^{-9}$ . При использовании известных расчетных данных об экранировании ядер в атоме гелия-3  $\sigma(^3\text{He}) = 59924(2) \cdot 10^{-9}$  и об экранировании протонов в водороде  $\sigma(\text{H}_2) = 26288(2) \cdot 10^{-9}$  для свободного магнитного момента ядра гелия-3 в единицах магнитного момента протона следует величина  $\mu(^3\text{He})/\mu_p = -0.761812217(3)$ .

В ядре гелия-3 протоны имеют взаимно противоположную ориентацию спинов и его магнитный момент  $\mu(^3\text{He})$  приблизительно на 90 % определяется магнитным моментом  $\mu_n$  нейтрона. Разность магнитных моментов  $\mu(^3\text{He}) - \mu_n$  представляет интерес, поскольку обусловлена проявлением тензорного характера сил нуклон-нуклонного взаимодействия и, соответственно, наличием орбитального движения с угловым моментом  $L = 1$ , а также виртуальными распадами. Магнитный момент  $\mu(^3\text{He})$  входит в основной список фундаментальных физических констант [1].

Определению магнитного момента ядра гелия-3 посвящены работы [2–6]. Наиболее близким к настоящему способу регистрации данных является способ, описанный в работе [4], при котором магнитный момент ядра гелия-3 в единицах магнитного момента протона был оценен с погрешностью  $2 \cdot 10^{-8}$ . При этом в работе [4] было использовано магнитное поле от электромагнита с полем 1.5 Тл, а в образцы с газовой смесью гелия-3 и водорода добавляли парамагнитный кислород  $\text{O}_2$  с давлением в одну атмо-

сферу для уменьшения времени релаксации ядерной намагниченности инертных атомов гелия-3.

Однако даже при наличии в образце кислорода с давлением в одну атмосферу ЯМР-сигналы регистрировались с дополнительным уширением до 15 Гц для сигналов гелия-3 и с уширением до 28 Гц для сигналов от компонент протонного триплета HD [4], что увеличивает погрешность итогового результата.

В настоящей работе в качестве приборной основы был использован ЯМР-спектрометр WM-400 фирмы «Брукер» с магнитным полем 9.398 Тл. Регистрация сигналов от ядер гелия-3 в этом спектрометре не предусмотрена. Авторами был изготовлен дополнительный модуль, который содержал два синтезатора. Синтезаторы были собраны на основе микросхем типа AD9951 и обеспечивали формирование опорных частот. После утроения эти частоты использовались для последовательного возбуждения и регистрации протонных сигналов и сигналов от ядер гелия-3:

$$F(^1\text{H}) = 3 \cdot 133378827.572 \text{ Гц} = \\ = 400136482.716 \text{ Гц}, \quad (1)$$

\*E-mail: yinernov@mail.ru

$$F(^3\text{He}) = 3 \cdot 101606178.284 \text{ Гц} = 304818534.852 \text{ Гц.} \quad (2)$$

Было изготовлено два образца из стеклянного капилляра с внешним диаметром 5 мм с толщиной стенок 1.2 мм. Предварительно ампулы заполняли водой  $\text{H}_2\text{O}$  на высоту 8 мм. Над водой размещали кристаллы дейтерита лития  $\text{LiD}$ . Для исключения преждевременной химической реакции ( $\text{H}_2\text{O} + \text{LiD} = \text{LiOH} + \text{HD}$ ) кристаллы изолировали от контакта с водой. Далее, ампулы замораживали в жидком азоте и откачивали воздух. Затем ампулы наполняли газообразным гелием-3 (с давлением порядка одной атмосферы) и запаивали. Вес кристаллов  $\text{LiD}$  был рассчитан так, что после реакции кристаллов с водой ампулы оказывались заполненными дейтерием  $\text{HD}$  (с давлением около 80 атм) и полностью высушенными. Таким образом, были исключены ЯМР-сигналы от следов воды на внутренних стенках ампул.

Образовавшаяся после реакции щелочь  $\text{LiOH}$  в виде белых аморфных кристаллов оставалась в ампулах вне зоны регистрации ЯМР-сигналов. Как выяснилось, частота столкновений атомов гелия-3 с молекулами водорода при давлении около 80 атм оказывается достаточной для формирования спиновой релаксации ядер гелия-3, при которой ЯМР-сигналы в течение минуты накапливались с соотношением сигнал/шум  $\approx 10/1$  при периодичности запуска импульсов возбуждения в одну секунду. Таким образом, кислород для уменьшения релаксации не использовался.

Образцы устанавливались в центре более широких ампул с внешним диаметром 10 мм. Кольцевое пространство составной ампулы заполняли тяжелой водой  $\text{D}_2\text{O}$ . От ядер дейтерия тяжелой воды возбуждали ЯМР-сигнал и использовали его как для стабилизации резонансных условий, так и для минимизации градиентов магнитного поля в пределах исследуемого образца.

Последовательность регистрации сигналов состояла в следующем. Первоначально синтезаторы формировали частоту  $F(^1\text{H})$  и в течение 10 с накапливали спектр (триплет) от протонов  $\text{HD}$ . Затем синтезатор переключали на частоту  $F(^3\text{He})$ , перестраивали приемный контур с частоты 400 МГц на 305 МГц и в течение 5 мин накапливали одиночный сигнал от ядер гелия-3. Далее вновь переключались на регистрацию спектра протонов.

Для минимизации возможных систематических отклонений такая процедура повторялась несколько раз при повторных оптимальных настройках спек-

Таблица

$dF(^3\text{He})$	$dF(\text{HD})$	$F(^3\text{He})/F(\text{HD})$	$\text{D}_{stb}$
1422.2(5)	1754.6(4)	0.761786625(2)	$\text{D}_2\text{O}$
1422.0(3)	1752.8(3)	0.761786627(2)	$\text{D}_2\text{O}$
1422.2(3)	1752.8(5)	0.761786627(3)	$\text{D}_2\text{O}$
610.7(4)	—	0.761786621(4)	$\text{D}_2$

трометра. При этом сам образец оставался в центре магнита, а перестройка регистрации с одного ядра на другое не оказывала заметного влияния на контролируемые показатели работы стабилизатора резонансных условий на ядрах дейтерия.

На рис. 1 представлена типичная пара последовательно накопленных спектров с сигналами от ядер гелия-3 и сигналами от протонов изотопного аналога водорода  $\text{HD}$ . Давление в ампуле ( $\sim 80$  атм) было достаточным для ограничения диффузионного перемещения молекул газа. В результате ширина сигналов гелия-3 составляла 2.7 Гц. При математической обработке спектров ЯМР-сигналы совмещали с контурами Лоренца. Параметры контуров определялись итерационной процедурой при минимизации квадратичных отклонений с использованием действительной и мнимой компонент ЯМР-сигналов, как это описано в работе [7].

Положение ЯМР-сигналов от  $^3\text{He}$  и  $\text{HD}$  нечувствительно к вариациям комнатной температуры. И напротив, частота ЯМР-сигнала  $\text{D}_2\text{O}$  имеет аномально сильную зависимость от температуры образца (как одно из следствий аномального строения воды).

Поскольку поле стабилизировали по сигналу от  $\text{D}_2\text{O}$ , температурный дрейф вызывал дрейф магнитного поля и, соответственно, увеличивался разброс данных для отношения частот резонансных сигналов от смеси газов. Регистрацию парных спектров авторы выполняли после стабилизации температурных режимов спектрометра, когда температурные дрейфы образца не могли превышать 0.5 градуса.

В таблице представлены данные обработки четырех серий спектров. Два первых результата получены для первого образца в разные дни, когда независимо подбирались оптимальные настройки спектрометра. В третьей строке представлен результат для второго образца. Для трех серий спектров отношения частот  $F(^3\text{He})/F(\text{HD})$  были вычислены по соотношению

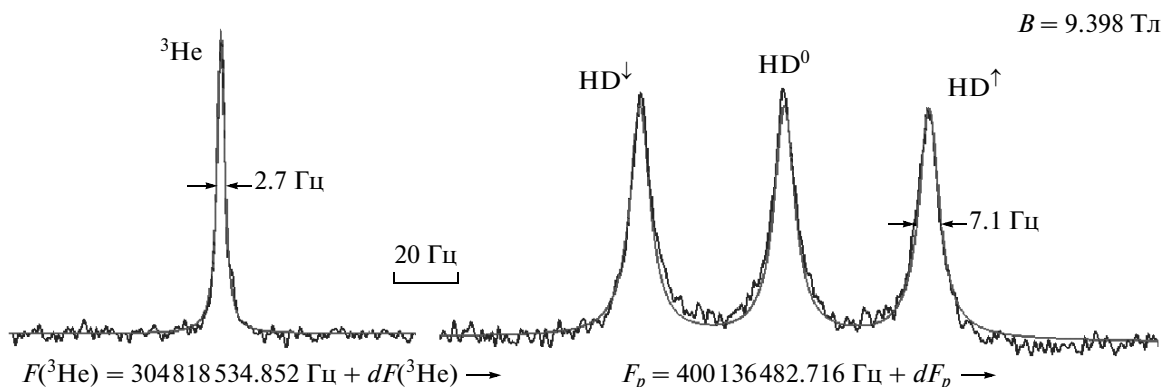
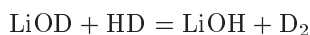


Рис. 1. Парные спектры ЯМР-сигналов от ядер гелия-3 в диапазоне частот 305 МГц и сигналов дейтериеводорода в диапазоне 400 МГц. Сплошные кривые — лоренцевы контуры, параметры которых получены в итерационной процедуре при минимизации квадратичных отклонений от экспериментальных точек

$$\frac{F(^3\text{He})}{F(\text{HD})} = \frac{F(^3\text{He}) + dF(^3\text{He})}{F(\text{HD}) + dF(\text{HD})}, \quad (3)$$

где  $dF(^3\text{He})$  и  $dF(\text{HD})$  — соответствующие разности частот относительно опорных частот (1), (2), которые определялись из анализа парных спектров типа представленных на рис. 1. При этом в таблице показан разброс для частот  $dF(^3\text{He})$  и  $dF(\text{HD})$  в сериях. Однако отношения частот вычислялись по парным спектрам (рис. 1), зарегистрированным за минимальное время (около 6 мин) и, соответственно, разброс данных для отношения частот был меньше, чем представленный в таблице разброс в сериях.

Авторы стремились изменять способы регистрации сигналов гелия-3, чтобы выявить и минимизировать наличие возможных систематических отклонений для итогового результата. Поэтому при регистрации данных для четвертой серии тяжелая вода из кольцевого пространства ампул была удалена. Для стабилизации магнитного поля спектрометра был использован сигнал дейтериеводорода  $\text{D}_2$  (в таблице представлены  $\text{D}_{stb}$  — ядра дейтерия вещества, используемого для режима стабилизации магнитного поля). Тяжелый водород  $\text{D}_2$  также присутствовал в ампулах из-за реакции изотопного обмена



на поверхности щелочных кристаллов.

В этом варианте для удобства регистрации сигналов от ядер гелия-3 была использована опорная частота

$$F(^3\text{He}) = 3 \cdot 101606202.126 \text{ Гц} = 304818606.378 \text{ Гц.}$$

Преимуществом четвертой серии является то, что в этом случае не требовалось переключать регистрацию сигналов с первого ядра на второе.

Фактически определялось отношение частот резонансов ядер гелия-3 и частоты резонанса дейтронов  $\text{D}_2$ . Частота последнего определялась синтезатором и была точно известна в единицах частоты опорного кварцевого генератора:

$$F(\text{D}_2) = 61423509.2294 \text{ Гц.} \quad (4)$$

В отличие от сигнала от  $\text{D}_2\text{O}$  положение сигнала от  $\text{D}_2$  практически не зависит от температурных дрейфов. Однако сигнал от дейтериеводорода более широкий (в относительных единицах) и по интенсивности на порядок слабее сигнала воды. Соответствующее увеличение шумового фона увеличивает погрешность данных из-за разброса поля  $B_k$ , при котором стабилизатор реализует захват, и большей неопределенности работы оператора спектрометра при регулировках по минимизации градиентов поля.

Для перехода от отношения  $F(^3\text{He})/F(\text{D}_2)$  к отношению  $F(^3\text{He})/F(\text{HD})$  было использовано выражение

$$\frac{F(^3\text{He})}{F(\text{HD})} = \frac{F(^3\text{He}) + dF(^3\text{He})}{F(\text{D}_2) + \Delta F(\text{DH}-\text{D}_2)} \frac{F(\text{DH})}{F(\text{HD})}, \quad (5)$$

где величины  $dF(^3\text{He})$  представлены в таблице,  $\Delta F(\text{DH}-\text{D}_2)$  — частотный сдвиг для изотопных аналогов водорода на резонансе ядер дейтерия,  $F(\text{HD})/F(\text{DH})$  — отношение частот резонансов ядер дейтериеводорода. Разность частот  $\Delta F(\text{DH}-\text{D}_2)$  была определена в настоящей работе по спектрам на резонансе дейтронов в поле 9.398 Тл (рис. 2).

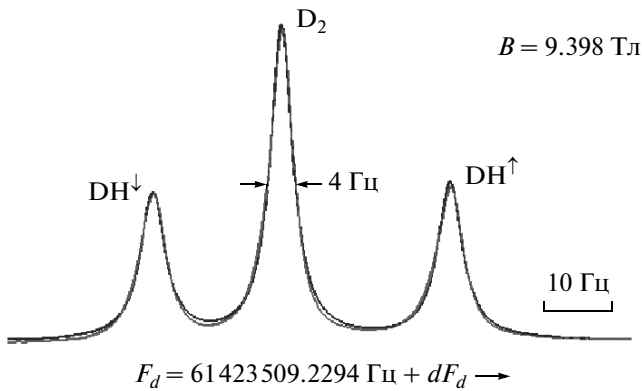


Рис. 2. Спектр дейтронного резонанса и три лоренцевых контура, совмещенных с экспериментальной кривой. Кривые, полученные аналитически, более симметричны при основании контура по сравнению с экспериментальными кривыми

При математической обработке таких спектров было вычислено, что асимметрия расположения сигнала  $D_2$  относительно центра дублета от  $DH$  равна разности частот:

$$\Delta F(DH-D_2) = 2.85(5) \text{ Гц.} \quad (6)$$

В относительных единицах этой частотной разности соответствует изотопный сдвиг для разности экранирования дейтронов:

$$\frac{\Delta F(DH-D_2)}{F(D_2)} = 46.3(9) \cdot 10^{-9}.$$

Ранее эта изотопная разность определялась в работе [8] с результатом  $46.8(8) \cdot 10^{-9}$  при более низком давлении газа в ампуле и при использовании более высокой индукции магнитного поля ( $B = 11.747$  Тл). Ввиду хорошего согласия двух результатов будем в наших оценках использовать среднюю величину:

$$\sigma(D_2) - \sigma(DH) = 46.6(6) \cdot 10^{-9}.$$

Погрешность определения этого изотопного сдвига мала и фактически не сказывается на погрешности итогового результата.

Отношение частот резонансов ядер дейтериевого рода  $F(HD)/F(DH)$  ранее было определено в работе Горшкова и др. [9]. В настоящей работе по двум сериям спектров на протонном и дейтронном резонансах это отношение было определено вновь:

$$F(HD)/F(DH) = 6.514399032(5). \quad (7)$$

Полученный результат (7) подтверждает результат работы [9]. Эти данные были использованы для

расчета отношения  $F(^3\text{He})/F(HD)$  по соотношению (5): результат представлен в четвертой строке таблицы. В целом данные для  $F(^3\text{He})/F(HD)$  достаточно хорошо согласуются в пределах указанных погрешностей. При этом четыре результата (см. таблицу) можно рассматривать как независимые. При их усреднении следует итоговый результат настоящей работы:

$$F(^3\text{He})/F(HD) = 0.761786625(2). \quad (8)$$

Неопределенность в две единицы для последней цифры соответствует погрешности в относительных единицах:

$$\sigma[F(^3\text{He})/F(HD)] = 2.6 \cdot 10^{-9}.$$

Для определения магнитного момента ядра гелия-3 в единицах магнитного момента протона, связанного в обычном молекулярном водороде  $H_2$ , требуются данные о величине частотного изотопного сдвига на протонном резонансе:  $\sigma(HD) - \sigma(H_2)$ .

В отличие от триплетного сигнала  $HD$ , сигнал от  $H_2$  более широкий ( $\Delta f \approx 35$  Гц для нашей ампулы с давлением приблизительно 80 атм) и, соответственно, его положение на частотной шкале регистрируется с большей погрешностью. Соответственно, меньшей погрешности удастся достичь, определяя отношение частоты  $F(^3\text{He})$  к частоте протонов  $F(HD)$  (как это сделано в работе [4] и в настоящей работе). Для определения разности  $\Delta F(H_2-HD)$  следует выполнить независимый эксперимент в оптимальных для этого варианта условиях.

Изотопная разность частот резонансов пропорциональна величине индукции магнитного поля. Для минимизации систематических погрешностей следует использовать максимально сильные поля и высокое давление в ампулах для уменьшения ширины ЯМР-сигналов.

На рис. 3 представлен один из спектров из серии данных, полученных в настоящей работе для оценки  $\Delta F(H_2-HD)$ . В результате обработки двух серий спектров, полученных в поле 9.398 Тл, для этого изотопного частотного сдвига было определено значение

$$\Delta F(H_2-HD) = 16.3(2) \text{ Гц.} \quad (9)$$

Отметим, что ранее делались попытки оценить этот изотопный сдвиг (см., например, [10]), но использовались более слабые магнитные поля, при которых из-за большой ширины ЯМР-сигнала от  $H_2$  возможны систематические погрешности. Можно считать, что следующий из (9) результат для изотопного сдвига:

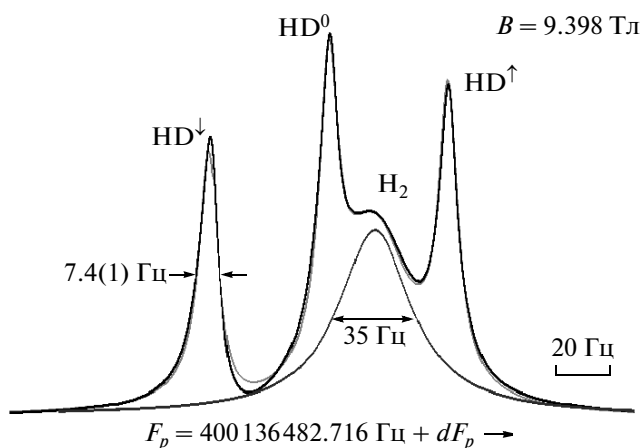


Рис. 3. Спектр протонного резонанса от молекул водорода и дейтероводорода, использованный для вычисления изотопного сдвига

$$\sigma(\text{HD}) - \sigma(\text{H}_2) = \frac{16.3(2) \text{ Гц}}{400 \text{ МГц}} = 40.7(5) \cdot 10^{-9}, \quad (10)$$

является наиболее точным из подобных прецизионных измерений для газообразных образцов с изотопами водорода. Однако погрешность этой разности несущественно сказывается на итоговой погрешности результата по сравнению с погрешностью отношения (8). С учетом разности (10) для магнитного момента ядра гелия-3 (связанного в атоме гелия) в единицах магнитного момента протона (связанного в молекулярном водороде) из (8) следует результат:

$$F(^3\text{He})/F(\text{H}_2) = 0.761786594(2). \quad (11)$$

Ранее для этого отношения в работе [4] было получено значение

$$F(^3\text{He})/F(\text{H}_2) = 0.761786637(13),$$

которое на 3.3 стандартных отклонения отличается от более точного результата (11). Такое отличие не кажется большим, поскольку в образцах работы [4], как уже отмечалось выше, присутствовал парамагнитный кислород O<sub>2</sub>, а об интенсивном взаимодействии молекул водорода и кислорода хорошо известно.

Для перехода к отношению свободных магнитных моментов ядер следует использовать расчетные данные об электронном экранировании ядер атомов гелия-3 и экранировании протонов в молекулярном водороде. В частности, если использовать расчетные данные  $\sigma(^3\text{He}) = 59924(2) \cdot 10^{-9}$  из работы [4] и расчетные данные  $\sigma(\text{H}_2) = 26288(2) \cdot 10^{-9}$ , представленные в работах [11, 12], то получим следующий результат:

$$\begin{aligned} \frac{\mu(^3\text{He})}{\mu_p} &= \frac{F(^3\text{He})}{F(\text{H}_2)} \{1 + [\sigma(^3\text{He}) - \sigma(\text{H}_2)]\} = \\ &= -0.761812217(3), \quad (12) \end{aligned}$$

где  $\mu_p$  — магнитный момент свободного протона. Здесь в качестве погрешности указана погрешность в три единицы для последнего знака (в относительных единицах  $\delta[\mu(^3\text{He})/\mu_p] = 4 \cdot 10^{-9}$ ), поскольку неопределенность для исходной величины (11) и для расчетных данных  $\sigma(^3\text{He})$  и  $\sigma(\text{H}_2)$  были представлены с оценкой по максимуму.

Для сравнения отметим, что прецизионному определению магнитного момента ядра гелия-3 была посвящена работа [6], в которой было определено отношение:

$$\mu(^3\text{He})/\mu_p = -0.761812210(15).$$

С этой величиной хорошо согласуется наш новый и более точный результат (12).

В настоящее время у ряда научных групп, использующих высокоскоростные вычислительные комплексы, имеются возможности для более точного вычисления экранирования ядер как для  $\sigma(^3\text{He})$ , так и для  $\sigma(\text{H}_2)$ . В соответствии с такими расчетами, результат (12) может уточняться.

Определение магнитного момента гелия-3 с погрешностью порядка  $10^{-9}$  имеет прикладное значение. Как отмечают авторы работы [13], положение ЯМР-сигнала от инертных атомов гелия-3 не проявляет зависимости от давления (проверено от 0.1 до 2.1 атм) и этот сигнал является превосходным температурно-независимым стандартом для калибровки индукции магнитного поля. Гелий-3 при низких концентрациях может использоваться как внутренний стандарт, поскольку инертные атомы  $^3\text{He}$  могут заполнять межмолекулярные пространства типичных растворителей, не нарушая их структуры и не проявляя заметного взаимодействия. Следовательно, знание отношения  $\mu(^3\text{He})/\mu_p$  с высокой точностью позволяет определять экранирование протонов сложных молекулярных соединений в абсолютной шкале относительно свободного протона.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Аруеву (ФТИ им. А. Ф. Иоффе), который в рамках выполнения работ по гранту РФФИ № 08-02-13562-офи-ц обеспечивал наполнение ампул газообразным гелием-3 и активно участвовал в поисках оптимальной технологии изготовления образцов для настоящей работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Mohr, B. N. Taylor, and D. B. Newell, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 633 (2008).
2. H. L. Anderson, *Phys. Rev.* **76**, 1460 (1949).
3. W. L. Williams and V. W. Hughes, *Phys. Rev.* **185**, 1251 (1969).
4. Ю. И. Неронов, А. Е. Барзах, *ЖЭТФ* **75**, 1521 (1978).
5. V. A. Belyi, E. A. P'ina, and V. A. Shifrin, *Izmer. Tekn.* **29**(7), 18 (1986) [*Meas. Tech.* **29**, 613 (1986)].
6. J. L. Flowers, B. W. Petley, and M. G. Richards, *Metrologia* **30**, 75 (1993).
7. Ю. И. Неронов, А. Н. Серёгин, *Измерительная техника* № 8, 65 (2010).
8. Ю. И. Неронов, С. Г. Каршенбойм, *Научное приборостроение* **16**, 53 (2006).
9. М. В. Горшков, Ю. И. Неронов, Е. Н. Николаев, Ю. В. Тарбеев, В. Л. Тальрозе, *ДАН* **305**, 1362 (1989).
10. В. С. Александров, Ю. И. Неронов, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 337 (2011).
11. D. Sundholm, J. Gauss, and A. Schafer, *J. Chem. Phys.* **105**, 11051 (1996).
12. T. Helgaker, M. Jaszunski, and K. Ruud, *Chem. Rev.* **99**, 293 (1999).
13. R. K. Harris, E. D. Becker et al., *Pure Appl. Chem.* **80**, 59 (2008).