

УДК 539.143.43: 543.422.25

© Ю. И. Неронов, С. Г. Каршенбойм, Б. П. Николаев, Ю. Н. Толпаров

## СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНОГО МОМЕНТА ДЕЙТРОНА НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЯМР-СПЕКТРОВ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ ВОДОРОДА И АЦЕТОНА

В работе предложен новый способ определения магнитного момента ядра атома дейтерия в единицах магнитного момента протона, при котором используется серийный ЯМР-спектрометр. Получен новый результат  $\mu_d/\mu_p = 0.307\ 012\ 2080(15)$  с погрешностью  $5 \times 10^{-9}$ , который находится на уровне наиболее точных определений этой фундаментальной постоянной.

### ВВЕДЕНИЕ

Величина магнитного момента дейтрона в единицах магнитного момента протона  $\mu_d/\mu_p$  входит в основной список фундаментальных физических констант. Эта константа была вычислена [1] на основе регистрации g-фактора атомарного водорода и g-фактора атомарного дейтерия с использованием мазера:  $\mu_d/\mu_p = 0.307\ 012\ 2086(45)$  с погрешностью  $1.5 \times 10^{-8}$  (1986 г.).

Однако ранее константа  $\mu_d/\mu_p$  была определена ([2, 3] 1975, 1977 гг.) с помощью ЯМР-спектроскопии при одновременной регистрации сигналов от протонов и дейтронов молекулярного дейтериевого водорода HD. Частота резонанса протонов  $f_p$  и частота резонанса дейтронов  $f_d$  молекулы HD и  $\mu_d/\mu_p$  связаны следующим выражением:

$$\mu_d / \mu_p = (f_d / f_p) \cdot (I_d / I_p) \cdot [1 + (\sigma_d - \sigma_p)], \quad (1)$$

где отношение спинов  $I_d/I_p = 2$ ;  $(\sigma_d - \sigma_p)$  — разность электронного экранирования дейтрона и протона в молекуле дейтериевого водорода, которая мала и была вычислена в работе [3]:  $(\sigma_d - \sigma_p) = 15.0 \cdot 10^{-9}$ . Таким способом на основе исследования спектров HD в работах [2, 3] при использовании магнитного поля  $B = 1.5$  Тл. было определено:  $\mu_d/\mu_p = 0.307\ 012\ 1983(8)$ , где указана статистическая погрешность, а суммарная погрешность оценивалась как  $\delta \approx 1 \cdot 10^{-8}$  [2].

Как видим, расхождение результатов двух методов составило  $3.3 \cdot 10^{-8}$ , что было причиной поиска источников систематической погрешности. При этом выяснилось, что для исключения систематики на уровне восьмого знака в ЯМР-экспериментах требуется регистрировать ЯМР-сигналы от протонов и дейтронов с использованием одной общей резонансной индуктивности. Это связано с тем, что даже при геометрически пространственно-совмещенных на один центр двух резонансных индуктивностях протонного и дейтронного кана-

лов (как это сделано в работе [4] и использовано в работе [2]) из-за взаимного влияния двух резонансных контуров взаимодействие с протонами и дейтронами реализуется в разных частях общего образца. Поскольку в пределах зоны регистрации сигналов неоднородность магнитного поля достигала величины  $\Delta B/B = 3 \cdot 10^{-8}$ , то в итоге можно было получить систематическую погрешность такой же величины.

После обнаружения этого явления была выполнена работа [5] с использованием более высокого поля  $B = 4.7$  Тл, а возбуждение и регистрация ЯМР-сигналов от HD осуществлялась с использованием одной общей резонансной индуктивности. В этой работе [5] был получен результат

$$\mu_d/\mu_p = 0.307\ 012\ 207\ 85(35)$$

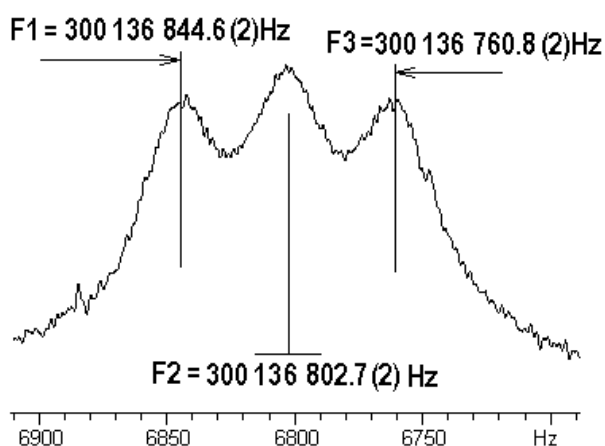
с погрешностью  $1.3 \cdot 10^{-9}$ , который согласуется с результатом для  $\mu_d/\mu_p$ , следующим из определения g-факторов.

Однако при последнем согласовании фундаментальных физических констант авторы согласования не учитывают более точный результат работы [5], считая его недостаточно метрологически обоснованным. В этой связи представляет интерес продолжить работу по уточнению  $\mu_d/\mu_p$ .

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦА

Ранее [2, 5] исследование HD проводилось с образцом, который заполнялся газообразным дейтериевым водородом с давлением около 100 атм, и использовались специально изготовленные радиоэлектронные модули, обеспечивающие последовательное возбуждение и накопление протонных и дейтронных ЯМР-сигналов. Такой режим работы не предусмотрен на серийных ЯМР-спектрометрах.

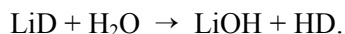
В настоящей работе использовался серийный



**Рис. 1.** Спектр ЯМР от протонов изотопического аналога водорода HD при стабилизации магнитного поля по центру сигнала от  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

ЯМР-спектрометр СХР-300 фирмы "Bruker", который укомплектован сверхпроводящим магнитом с полем  $B = 7.05$  Тл. Более высокому полю соответствует лучшее разрешение и более высокая чувствительность, что позволяет снизить давление дейтериевого водорода до 10 атм. Однако сигналы от HD при разовом возбуждении значительно меньше амплитуды случайного шума. Следовательно, нет возможности использовать сигналы от HD ни для настройки и поддержания высокой однородности магнитного поля, ни для стабилизации резонансных условий.

В этой связи был приготовлен образец, который состоял из внешней стандартной 5 мм ампулы фирмы "Норелл Инк." (США) № 508-UP и внутреннего капилляра. Капилляр с помощью нижней и верхней фторопластовых шайб был установлен в центре по оси ампулы. Капилляр был заполнен газом HD с давлением 10 атм с помощью химической реакции



Причем в воду добавляли около 20 % тяжелой воды  $\text{D}_2\text{O}$ , и, следовательно, в капилляре кроме HD присутствовала примесь водорода  $\text{D}_2$ .

Капилляр был изготовлен из особо прочного стекла, а толщина стенок капилляра была выбрана из необходимости исключить разрыв ампулы от давления в 10 атм. Кольцевое пространство между внешними стенками капилляра и внутренними стенками ампулы было заполнено смесью из ацетона  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  и дейтерированного аналога ацетона  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ . Дейтерированный ацетон и LiD были приобретены в РИЦ "Прикладная химия" (Россия, СПб.) и имели обогащение по дейтерию 99.8 %.

ЯМР-сигналы от ацетонов имели высокую интенсивность и использовались как для оптимальной настройки и контроля неоднородности магнитного поля, так и для стабилизации магнитного поля по сигналу от дейтронов  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование образца было выполнено при двух режимах работы ЯМР-спектрометра СХР-300. Причем вращение образца в обоих режимах не использовалось. В первом режиме был накоплен сигнал от HD на протонном резонансе при стабилизации поля по центру сигнала от дейтронов  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ . При этом сигнал от протонов  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  также накапливался, однако он использовался лишь для контроля стабильности магнитного поля и стабильности градиентов поля в период накопления сигналов.

Спектр от HD имеет три компоненты (рис. 1) из-за спин-спинового взаимодействия протона с дейтроном. После тщательной подстройки фазовых соотношений между действительной и мнимыми частями спектра был получен симметричный триплет и определены три частоты, соответствующие трем компонентам:  $F_1 = 300\,136\,844.6(2)$  Гц;  $F_2 = 300\,136\,802.7(2)$  Гц;  $F_3 = 300\,136\,760.8(2)$  Гц. Далее определяли среднюю частоту для группы из трех компонент:

$$F_{\text{cp}} = (F_1 + F_2 + F_3)/3 = 300\,136\,802.7(2) \text{ Гц},$$

которая характеризует резонансную частоту протона в HD при стабилизации магнитного поля по центру сигнала  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ . Причем существенно то, что частота резонанса дейтронов ацетона определяется синтезатором спектрометра и была известна:

$$F_d[(\text{CD}_3)_2\text{CO}] = 3500 / 76 + 0.02 = 46.072\,631\,579 \text{ МГц}.$$

Во втором режиме работы спектрометр СХР-300 был перестроен на регистрацию ЯМР-сигналов от ядер дейтерия. В качестве образца использована та же самая ампула с ацетонами и с центральным капилляром, заполненным дейтерированным водородом. Магнитное поле сверхпроводящего соленоида имело стабильность поля и стабильность градиентов поля не хуже чем  $10^{-8}$  при накоплении сигналов в течение одного часа.

Накопление сигналов дейтериевого водорода и дейтероацетона было выполнено в течение одного часа. Полученный Фурье-преобразованием спектр представлен на рис. 2. Причем по горизонтали представлена частотная шкала, на которой нулевая частота была совмещена с центром сигнала от  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

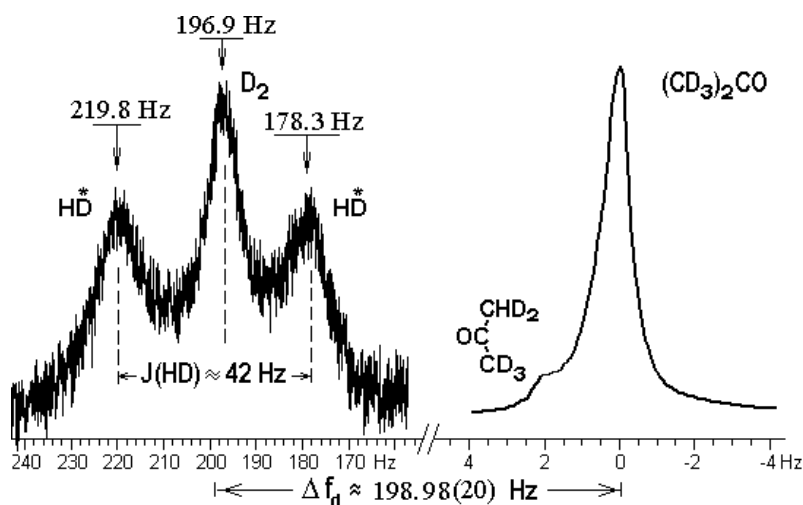


Рис. 2. Спектр изотопических аналогов водорода HD, D<sub>2</sub> и дейтероацетона (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO

Чтобы сигналы от газообразной фазы и смеси ацетонов имели сопоставимые амплитуды (рис. 2), усиление по вертикальной шкале в области частот от 160 до 240 Гц было увеличено в 2000 раз.

Обработка второго спектра заключалась в определении положения частоты резонанса дейтрона молекулы HD относительно центра сигнала (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO. Спектр от DH имеет две компоненты (рис. 2) из-за спин-спинового взаимодействия протона с дейтроном. После тщательной подстройки фазовых соотношений между действительной и мнимыми частями спектра был получен асимметричный триплет и определены три частоты, соответствующие трем компонентам:  $F_1(DH) = 219.8(2)$  Гц;  $F_2(DH) = 178.3(2)$  Гц;  $F_3(D_2) = 196.9(2)$  Гц.

Сигнал от D<sub>2</sub> смещен относительно центра дублета DH по частоте  $\Delta f$  на величину изотопного сдвига, который ранее был определен [ $\sigma(D_2) - \sigma(DH) = 42(2) \times 10^{-9}$  в работе [2]:

$$\Delta f = F_d \cdot [\sigma(D_2) - \sigma(DH)] = 46.072 \cdot 10^6 \times 42 \cdot 10^{-9} = 1.935 \text{ Гц.}$$

Далее была определена средняя частота для группы из трех компонент:

$$\begin{aligned} f(DH) &= \{F_1(DH) + F_2(DH) + [F_3(D_2) + \Delta f]\} / 3 = \\ &= [219.8 + 178.3 + (196.9 + 1.935)] / 3 = \\ &= 198.98(20) \text{ Гц,} \end{aligned}$$

которая характеризует резонансную частоту дейтрона в DH относительно центра сигнала

(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO. В итоге отношение частот резонансов протона и дейтрона молекулы дейтерводорода определится следующим соотношением:

$$\begin{aligned} F(HD)/F(DH) &= F(HD) / \{F[(CD_3)_2CO] + f(DH)\} = \\ &= 300\,136\,802.7(2) / [46\,072\,631.579 + 198.98(20)] = \\ &= 6.514\,399\,030(32). \end{aligned}$$

Из этого отношения частот для магнитного момента дейтрона в единицах магнитного момента протона по соотношению (1) можем определить следующий результат:

$$\mu_d / \mu_p = 0.307\,012\,2080(15)$$

с погрешностью  $5 \cdot 10^{-9}$ .

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТА

Полученный результат хорошо согласуется с предшествующими данными [1, 5]. Причем в отличие от [5] в настоящем эксперименте была использована другая методика и более низкое давление HD. К сожалению, более низкому давлению соответствует и более широкая собственная ширина ЯМР-сигналов водорода. При этом из-за взаимного перекрытия линий возрастает погрешность определения как энергии спин-спинового взаимодействия, так и величины изотопного сдвига. Однако центр группы из трех линий определяется с погрешностью не более чем  $\pm 0.2$  Гц. Если использовать статистическое накопление таких спектров, то случайную погрешность можно

уменьшить до  $10^{-9}$ . Но тогда потребуется более тщательный анализ возможных систематических погрешностей.

Одной из возможных систематических погрешностей предложенного в настоящей работе способа определения  $\mu_d/\mu_p$  является следующая. При стабилизации магнитного поля по сигналу дейтерия в спектрометре СХР-300 предусмотрен контроль выхода на максимальную амплитуду сигнала от  $(CD_3)_2CO$ . При этом вторая (мнимая) часть сигнала стабилизации имеет вид двухполярной (дисперсионной) формы и используется для компенсации отклонений от резонансных условий. Оба сигнала получают с помощью сдвига фазы опорных частот синхронных детекторов на 90 градусов. Если же в используемом спектрометре имеет место отклонение сдвига частот от 90 градусов, то появится систематическая погрешность.

Необходимо также учесть возможное влияние неполного изотопного замещения на атомы дейтерия в ацетоне, поскольку с этим связана асимметрия сигнала от  $(CD_3)_2CO$ . Что же касается настоящего результата, то авторам неизвестны какие-либо систематические погрешности, которые соизмеримы достигнутой статистической ошибке регистрации положения группы из трех ЯМР-сигналов:  $\pm 0.2$  Гц.

Авторы предполагают продолжить работу по уточнению фундаментальной постоянной  $\mu_d/\mu_p$  и планируют обратиться в один из фондов для финансового обеспечения таких исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cohen E. Richard, Taylor Barry N.* The 1986

adjustment of the Fundamental Physical Constants // *Codata Bulletin*. November 1986. N 63.

2. *Neronov Yu.I., Barzakh A.E. and Mukhamadiev Kh.* // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1975. V. 69. P. 1872. [Engl. Transl.: *Sov. Phys. — JETP*. V. 42, 950 (1975)].
3. *Neronov Yu.I., Barzakh A.E.* // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1977. V. 72. P. 1695. [Engl. Transl.: *Sov. Phys. — JETP*, V. 45, 871 (1977)].
4. *Неронов Ю.И., Каминкер Д.М., Мухамадиев Х.* Исследование влияния изотопного замещения на константу экранирования методом дейтрон-протонной спектроскопии ЯМР // *Теор. и эксп. химия*. 1974. Т. 10, № 2. С. 215–222.
5. *Горшков М. В., Неронов Ю.И., Николаев Е.Н. и др.* Определение магнитного момента ядра атома дейтерия с погрешностью  $1.3 \times 10^{-9}$  // *ДАН СССР*. 1989. Т. 305, № 6. С. 1362.

*Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева (Каршенбойм С.Г.)*

*Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики (Неронов Ю.И.)*

*Государственный научно-исследовательский институт особо чистых биопрепаратов, Санкт-Петербург (Николаев Б.П., Толпаров Ю.Н.)*

Материал поступил в редакцию 9.07.2003.

## DETERMINATION OF THE DEUTERON MAGNETIC MOMENT FROM NMR SPECTRA OF DEUTERATED HYDROGEN AND ACETONE

**Yu. I. Neronov, S. G. Karshenboim<sup>\*</sup>, B. P. Nikolaev<sup>\*\*</sup>, Yu. N. Tolparov<sup>\*\*</sup>**

*St. Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics*

*<sup>\*</sup>D.I. Mendeleev Institute of Metrology, Saint-Petersburg*

*<sup>\*\*</sup>State Research Institute of Highly Pure Biopreparations, Saint-Petersburg*

The paper presents a new method to determine the deuteron magnetic moment in the units of proton magnetic moment based on a commercially available NMR spectrometer. The obtained value of  $\mu_d/\mu_p = 0.307\ 012\ 2080(15)$  is one of the most accurate results for this fundamental constant ever reached.