

Исследование ЯМР-сигналов рубидия в водных растворах и определение магнитных моментов ядер Rb-85 и Rb-87

© Ю.И. Неронов, А.Н. Пронин

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева,
190005 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: yineronov@mail.ru, a.n.pronin@vniim.ru

Поступило в Редакцию 20 декабря 2021 г.
В окончательной редакции 6 февраля 2022 г.
Принято к публикации 7 февраля 2022 г.

Рассмотрена проблема повышения точности определения магнитных моментов ядер рубидия-85 и рубидия-87 на основе исследования ЯМР-сигналов растворов RbNO_3 и RbCl в воде. Ширина спектральных линий ЯМР-сигналов от ядер ^{85}Rb и ^{87}Rb в сто раз превышает аналогичную ширину сигналов от ядер для других соседних щелочных элементов таблицы Менделеева, и такое уширение ограничивает возможности для прецизионных регистраций частот резонанса ядер. Была использована одновременная регистрация сигналов ядерного магнитного резонанса от протонов воды и от ядер рубидия, что позволяет минимизировать разброс данных для отношения частот резонансов. Определены отношения частот резонансов протонов воды и ядер ^{85}Rb , ^{87}Rb для водных растворов RbCl и RbNO_3 с концентрациями от 0.5 до 2.0 mol/kg H_2O . В результате были вычислены отношения магнитных моментов $\mu(^{87}\text{Rb})/\mu(^{85}\text{Rb}) = 2.0333981(2)$ с относительной неопределенностью $\delta \approx 10^{-7}$. Проведена экстраполяция данных отношения частот резонанса $f(^1\text{H})/f(^{87}\text{Rb})$ для содержания солей рубидия в воде к нулевым концентрациям, и было определено $f(^1\text{H})/f(^{87}\text{Rb}) = 3.0561795(2)$ для ионов рубидия, находящихся в окружении молекул воды. Как результат, определены магнитные моменты $\mu(^{85}\text{Rb}) = 1.353067(37)$, $\mu(^{87}\text{Rb}) = 2.751324(74)$. Проведено сравнение полученных результатов с данными предшествующих работ.

Ключевые слова: прецизионное определение ядерных магнитных моментов, одновременная регистрация ЯМР-сигналов от двух разных ядер, квантовая радиофизика.

DOI: 10.21883/JTF.2022.05.52378.321-21

Введение

Рубидий является одним из активных элементов щелочной группы таблицы Менделеева и применяется в магнитометрии, в эталонах частоты и в электронике. В медицине рубидиевые препараты используются как болеутоляющие средства и при лечении эпилепсии, однако комплексное влияние рубидия из-за его радиоактивности на ткани живого организма требуют дальнейшего исследования, поскольку его использование сопровождается радиационной нагрузкой.

Данные о магнитных моментах ядер рубидия ранее были получены: методом оптической накачки с радиочастотным детектированием [1] (метод OP/RD); методом ядерного магнитного резонанса [2] (метод NMR– H_2O); регистрацией частотного резонанса на ядрах рубидия на атомном пучке [3] (метод AB/D); методами лазерной спектроскопии на атомных пучках [4] (метод ABLs) и методом ЯМР при растворении рубидия в тяжелой воде [5] (метод NMR– D_2O). Однако после необходимых поправок на электронное экранирование ядер [6,7] оказалось, что данные [1–5] расходятся в единицах пятого или четвертого знака, причем при вычислении магнитных моментов ядер изотопов рубидия $\mu(^{85}\text{Rb})$ и $\mu(^{87}\text{Rb})$ не все составляющие неопределенности были корректно учтены.

Регистрация частот ЯМР-сигналов от ядер ионов рубидия в водном растворе $f(^{85}\text{Rb}^+)$ и $f(^{87}\text{Rb}^+)$ позволяет определять магнитные моменты ядер $\mu(^{85}\text{Rb})$ и $\mu(^{87}\text{Rb})$ на основе соотношений:

$$f(^{85}\text{Rb}^+) = [\mu(^{85}\text{Rb})/I(^{85}\text{Rb})]B[1 - \sigma(^{85}\text{Rb}^+)], \quad (1)$$

$$f(^{87}\text{Rb}^+) = [\mu(^{87}\text{Rb})/I(^{87}\text{Rb})]B[1 - \sigma(^{87}\text{Rb}^+)], \quad (2)$$

где $I(^{85}\text{Rb}) = 5/2$ и $I(^{87}\text{Rb}) = 3/2$ — спины изотопов рубидия (строго квантованные величины); B — индукция внешнего магнитного поля; $\sigma(^{85}\text{Rb}^+)$ и $\sigma(^{87}\text{Rb}^+)$ — экранирование ядер рубидия, которое, прежде всего, определяется внутренними 36 электронами этих ионов, а также для случая исследования в растворах имеется составляющая от электронов ближайшего молекулярного окружения ионов.

Внешнее магнитное поле B в таких экспериментах необходимо определять и удерживать с требуемой высокой точностью. По рекомендации экспертов CODATA [8] определение магнитного поля также связано с регистрацией частоты ЯМР-сигнала, причем от протонов воды и с использованием фундаментальных физических констант: магнитного момента протона μ_p и экранирования протона в воде $\sigma(\text{H}_2\text{O})$ [9,10]. Следовательно, магнитные моменты изотопов рубидия можно вычислить

по соотношениям:

$$\mu(^{85}\text{Rb}) = \mu_p [f(^{85}\text{Rb}^+)/f(^1\text{H})] [I(^{85}\text{Rb})/I_p] \times \{[1 - \sigma(\text{H}_2\text{O})]/[1 - \sigma(^{85}\text{Rb}^+)]\}, \quad (3)$$

$$\mu(^{87}\text{Rb}) = \mu_p [f(^{87}\text{Rb}^+)/f(^1\text{H})] [I(^{87}\text{Rb})/I_p] \times \{[1 - \sigma(\text{H}_2\text{O})]/[1 - \sigma(^{87}\text{Rb}^+)]\}, \quad (4)$$

где $I_p = 1/2$ — спин протона; $f(^{85}\text{Rb}^+)/f(^1\text{H})$ и $f(^{87}\text{Rb}^+)/f(^1\text{H})$ — отношение частот резонанса изотопов рубидия и протонов воды, которое необходимо определить при предельно малых концентрациях солей в воде, когда влияние растворенных веществ на $\sigma(\text{H}_2\text{O})$ можно исключить. Поскольку обе частоты должны регистрироваться строго в одном и том же магнитном поле и при одной и той же температуре (25°C), лучшим способом минимизировать экспериментальные неопределенности является одновременное возбуждение и накопление сигналов от протонов воды и от ядер ионов рубидия.

Целью настоящей работы является исследование возможностей используемого авторами метода для прецизионного определения ядерных магнитных моментов $\mu(^{85}\text{Rb})$ и $\mu(^{87}\text{Rb})$.

1. Спектрометр и образцы

В настоящей работе в состав ЯМР-спектрометра входил электромагнит с индукцией $B = 2.14\text{ Т}$ и система регистрации сигналов, которая позволяла одновременно возбуждать и оцифровывать ЯМР-сигналы ядер двух типов [10,11]. Сигналы от ядер рубидия регистрировали с помощью катушек индуктивности, число витков которых было подобрано оптимальным для максимального усиления сигналов на частотах изотопов рубидия. Сигнал от протонов воды регистрировался одной и той же общей приемной катушкой индуктивности. Для этого в модуль согласования системы регистрации (рис. 1), кроме основной приемной катушки индуктивности L_1 , помещали дополнительную малую катушку индуктивности L_2 , имеющую два витка провода. Блок-схема ЯМР-спектрометра аналогична схеме, приведенной в работе [11].

В спектрометре использована интегральная микросхема-синтезатор AD9958, которая обеспечивала формирование опорных частот, близких к резонансным частотам исследуемых ядер:

$$\begin{aligned} f(\text{H}_2\text{O})_0 &= 90\,974\,379.18\text{ Hz}, \\ f(^{87}\text{Rb})_0 &= 29\,767\,228.98\text{ Hz}, \\ f(^{85}\text{Rb})_0 &= 8\,782\,424.93\text{ Hz}. \end{aligned} \quad (5)$$

Резонансные частоты ядер вычислялись по соотношениям:

$$\begin{aligned} f(\text{H}_2\text{O}) &= f(\text{H}_2\text{O})_0 + \Delta f(\text{H}_2\text{O}), \\ f(^{87}\text{Rb}^+) &= f(^{87}\text{Rb})_0 + \Delta f(^{87}\text{Rb}), \\ f(^{87}\text{Rb}^+) &= f(^{85}\text{Rb})_0 + \Delta f(^{85}\text{Rb}). \end{aligned} \quad (6)$$

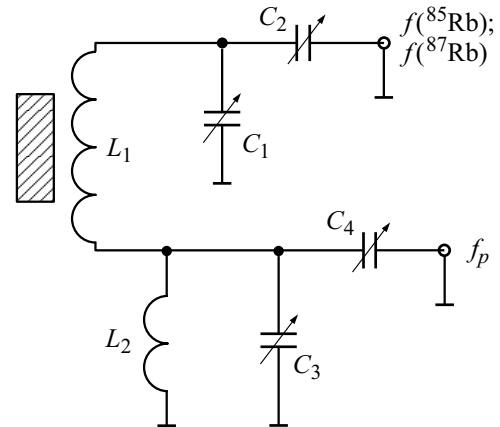


Рис. 1. Использование общей приемной индуктивности L_1 для возбуждения и регистрации сигналов от протонов и ядер рубидия.

Использовалось магнитное поле спектрометра $B = 2.13667\text{ Т}$, при котором регистрируемые после усиления и преобразования резонансные частоты $\Delta f(i)$ превышали указанные опорные частоты (5) на $1\text{--}3\text{ kHz}$ (рис. 2).

В настоящей работе были использованы соли с природным содержанием изотопов рубидия, в котором, кроме основного стабильного изотопа ^{85}Rb с содержанием 72.2% , присутствует радиоактивный изотоп ^{87}Rb , доля которого составляет 27.8% . Перед приготовлением исследуемых растворов соли RbNO_3 , RbCl и дистиллированную воду взвешивали, затем тщательно перемешивали и заливали в стандартные для техники ЯМР-спектроскопии тонкостенные цилиндрические ампулы диаметром 5 mm .

Температуру контролировали с помощью цифрового сенсора DS18B20 (Dallas Semiconductor, США), откалиброванного в лаборатории температурного контроля ВНИИМ. Сенсор размещали в корпусе датчика ЯМР-сигналов на расстоянии 0.3 mm под ампулой с исследуемым раствором. Для обеспечения высокой однородности магнитного поля использовалось вращение ампул. Вращение ампулы создавало локальный воздушный вихрь, который после $10\text{--}20\text{ min}$ прогрева минимизировал разность температур между ампулой с раствором и корпусом температурного сенсора, что регистрировали по остановке дрейфа частот резонанса протонов воды.

2. Накопление серий спектров и обработка данных

При накоплении парного числового массива, содержащего частоты $\Delta f(i)$, сигналы свободной прецессии протонов воды и ядер рубидия последовательно суммировались. Интенсивность и форму фурье-преобразованных суммарных сигналов оператор контролировал по монитору в процессе накопления цифровых данных (рис. 2)

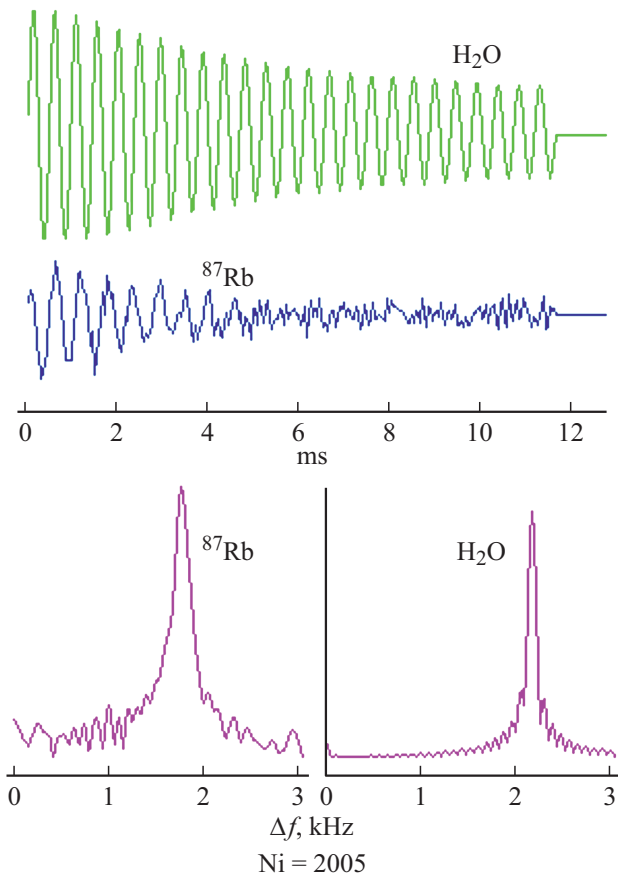


Рис. 2. Копия экрана монитора ЯМР-спектрометра, обеспечивающая контроль одновременного накопления ЯМР-сигналов в двух частотных диапазонах. Верхняя часть рисунка — исходные сигналы свободной прецессии вектора намагниченности разноименных ядер во временной шкале; нижняя часть — те же сигналы в частотной шкале после фурье-преобразования; $N_i = 2005$ — число суммированных сигналов.

до достижения приемлемого отношения сигнал/шум (более 5:1). Для этого, как правило, было достаточно повторений $N_i \approx 900$. При этом сигналы от ядер как ^{85}Rb , так и ^{87}Rb затухали до уровня шумового фона за $t \approx 5 \text{ ms}$ и с учетом этого была выбрана ритмика работы ЯМР-спектрометра с повторением возбуждающих импульсов через $t_1 \approx 12 \text{ ms}$ (рис. 2). Приемлемый числовой массив, если он накоплен при достаточно низком уровне внешних электромагнитных помех, запоминался и пересылался для математической обработки. В наименование каждого спектрального массива включали как температуру раствора, так и концентрацию соли RbCl или RbNO_3 в образцах.

При цифровке сигналов каждого из ядер регистрировалось по 1024 точек: по 512 точек для действительной и мнимой составляющих сигнала. Как правило, накопленный числовой массив содержит сумму как четной, так и нечетной составляющих, поэтому для прецизионного определения положения сигнала на частотной шкале использовалась последующая математическая обработка.

Для увеличения числа точек на частотном интервале регистрируемых сигналов исходные числовые массивы расширялись нулями в 16 раз перед фурье-преобразованием. Математическая обработка числовых массивов выполнялась с помощью программного обеспечения, описанного в работах [10,11]. Для каждого из образцов было накоплено 15–20 парных спектров и вычислены отношения частот резонанса $f(^1\text{H})/f(\text{Rb}^+)_i$. В табл. 1 приведены отношения частот резонанса протонов воды и ядер двух изотопов рубидия для четырех ампул, в которых были растворены соли либо RbNO_3 , либо RbCl при разных концентрациях солей; сигналы были накоплены при температуре $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$.

Далее исследовали зависимость $f(^1\text{H})/f(^{87}\text{Rb}^+)$ от концентрации раствора, которая в общем случае является сложной, так как изменение концентрации солей в воде изменяет структуру раствора с изменением частоты резонанса протонов воды и частоты резонанса ядер рубидия.

Чтобы использовать уравнения (3), (4), требуется определить отношение $f(^1\text{H})/f(^{87}\text{Rb}^+)$ при экстраполяции данных к нулевой концентрации. В исследованном интервале концентраций 0.5–2.0 mol/kg имеет место последовательное накопление изменений молекулярной структуры растворов, при котором регистрируемые методом ЯМР статистически усредненные данные характеризуются зависимостями, которые близки к линейным (рис. 3).

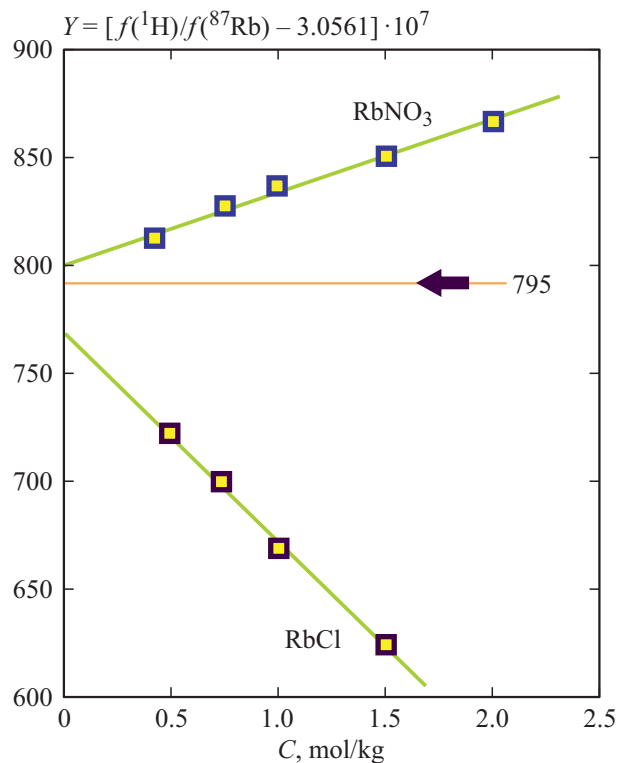


Рис. 3. Зависимость данных для отношения частот резонанса $f(^1\text{H})/f(^{87}\text{Rb}^+)$ от концентрации раствора при температуре $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Экспериментальные отношения частот резонанса протонов воды и ядер рубидия для разных концентраций солей при 25°C

C, mol/kg H ₂ O	$f(^1\text{H})/f(^{85}\text{Rb})$	$f(^1\text{H})/f(^{87}\text{Rb})$	$f(^{87}\text{Rb})/f(^{85}\text{Rb})$	$\delta[f(^{87}\text{Rb})/f(^{85}\text{Rb})]$
2 mol RbNO ₃	10.3574084(14)	3.05618674(18)	3.38899723(51)	$1.5 \cdot 10^{-7}$
1 mol RbNO ₃	10.3573980(19)	3.05618385(23)	3.38899703(68)	$2.0 \cdot 10^{-7}$
1 mol RbCl	10.3573407(12)	3.05616732(19)	3.38899661(44)	$1.3 \cdot 10^{-7}$
0.75 mol RbCl	10.3573493(23)	3.05617007(16)	3.38899638(75)	$2.2 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2. Отношения частот резонансов в зависимости от содержания соли и концентрации

Соль	C, mol/kg H ₂ O	$f(^1\text{H})/f(^{87}\text{Rb})$
RbNO ₃	2	3.0561865(1)
RbNO ₃	1.5	3.0561850(2)
RbNO ₃	1	3.0561841(2)
RbNO ₃	0.75	3.0561828(2)
RbNO ₃	0.4	3.0561811(2)
RbNO ₃	$C \rightarrow 0$	3.0561800(2)
RbCl	1.5	3.0561625(1)
RbCl	1	3.0561673(2)
RbCl	0.75	3.0561701(2)
RbCl	0.5	3.0561723(4)
RbCl	$C \rightarrow 0$	3.0561769(2)

Углы наклона прямых (рис. 3) отражают эффективность влияния ионов Cl⁻ или NO₃⁻ на отношение частот и, следовательно, в основном на ту часть экранирования ядер рубидия, которая зависит от влияния электронов ионов Cl⁻ или NO₃⁻, находящихся в ближайшем окружении от ионов рубидия. Экстраполированные к нулевым концентрациям данные для отношения частот (рис. 3) не сходятся к одному результату, поскольку данные в настоящей работе получены при сравнительно больших концентрациях.

Для экстраполированных к нулевым концентрациям данным (табл. 2) дополнительное экранирование ядер рубидия из-за наличия молекул в ближайшем окружении, входящее в выражения (1)–(4), можно представить в виде суммы двух вкладов:

$$\Delta\sigma_i(\text{RbNO}_3)_{C=0} = \delta\sigma[\text{NO}_3 + (n-1)\text{H}_2\text{O}] + \delta\sigma(n\text{H}_2\text{O}), \quad (7)$$

$$\Delta\sigma_i(\text{RbCl}_3)_{C=0} = \delta\sigma[\text{Cl}^- + (n-1)\text{H}_2\text{O}] + \delta\sigma(n\text{H}_2\text{O}), \quad (8)$$

где первое слагаемое — это вклады в экранирование ионов Rb⁺ от присутствия в близком окружении отри-

цательных ионов NO₃⁻ или Cl⁻; $\delta\sigma(n\text{H}_2\text{O})$ — общее для двух растворов слагаемое, которое учитывает влияние на экранирование ионов Rb⁺ окружения из n молекул воды.

Вклады отрицательных ионов в экранирование пропорциональны углам наклона зависимостей, которые можно измерить (рис. 3) и вывести следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \delta\sigma[\text{NO}_3^- + (n-1)\text{H}_2\text{O}] : \delta\sigma[\text{Cl}^- + (n-1)\text{H}_2\text{O}] \\ = (+1) : (-2.76). \end{aligned} \quad (9)$$

Из зависимости (9), в частности, следует, что

$$\delta\sigma(\text{Cl}^-) = -\delta\sigma(\text{NO}_3^-) \cdot 2.76.$$

Это равенство можно подставить в систему двух уравнений (7), (8). Из решения этой системы уравнений и с учетом выражений (1), (2) можно вычислить отношение частот для одиночных ионов в окружении молекул воды:

$$f(^1\text{H})/f(^{87}\text{Rb}^+)_{C=0} = 3.0561795(3), \quad [\delta = 1.0 \cdot 10^{-7}]. \quad (10)$$

Результат (10) относится к ионам рубидия с экранированием $\sigma(\text{Rb}^+ + n\text{H}_2\text{O})$, которое было вычислено в работе [12], и где вариация числа соседних молекул воды (число n) было использовано для вычисления неопределенности расчетов.

3. Особенности спин-спинового взаимодействия ядер рубидия в воде

Ширина спектральных сигналов ядер рубидия обычно имела следующую ширину на половине высоты: $\delta f(^{85}\text{Rb}) \approx \delta f(^{87}\text{Rb}) \approx 130$ Hz. По спаду ЯМР-сигнала рубидия (рис. 1) можно оценить, что время спин-спиновой релаксации ядер рубидия примерно равно $T_2(^{87}\text{Rb}) \approx 2.5$ ms.

Эта же величина была определена в недавней работе [13] для одного из изотопов рубидия $T_2(^{87}\text{Rb}) \approx 1.2$ ms, причем без указания границ неопределенности их результата и при более высоком магнитном поле (4.2 T) и при более высокой температуре

Таблица 3. Сумма относительных неопределенностей для вычисления $\mu(^{85}\text{Rb})$ и $\mu(^{87}\text{Rb})$

Источник неопределенности	Значение	Ссылка, год
$\mu(^{87}\text{Rb})/\mu(^{85}\text{Rb}) = 2.033\,3981(2)$	$\delta_1 = 1.0 \cdot 10^{-7}$	Настоящая работа
$f(^1\text{H})/f(^{87}\text{Rb}^+)_{\text{с.о.}} = 3.0561795(3), [t = 25.0^\circ\text{C}]$	$\delta_2 = 1.0 \cdot 10^{-7}$	Настоящая работа
$\mu_p = 2.792847348(7)_{\mu\text{N}}$	$\delta_3 = 2.5 \cdot 10^{-9}$	[8,9], 2014
$\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 25680(2.5) \cdot 10^{-9}, [t = 25.0^\circ\text{C}]$	$\delta_4 = 2.5 \cdot 10^{-9}$	[8,10], 2014
$\sigma(^{87}\text{Rb}^+ + n\text{H}_2\text{O}) = (3593 \pm 27) \cdot 10^{-6}$	$\delta_5 = 2.7 \cdot 10^{-5}$	[12], 2012

Суммарная неопределенность $\Sigma(\delta_{1-5}) = 2.7 \cdot 10^{-5}$

Таблица 4. Данные по определению магнитных моментов ядер ^{85}Rb и ^{87}Rb

Метод	δ_i	$\Sigma(\delta_i)$	$\mu(^{85}\text{Rb})/\mu_{\text{N}}$	Ссылка, год	Δi
OP/RD	$1.5 \cdot 10^{-5}$	—	1.35302(2)	[1], 1968, [6,7]	$-3.7 \cdot 10^{-5}$
NMR–H ₂ O	$5.9 \cdot 10^{-7}$	—	1.3533515(8)*	[2], 1976, [6,7]	$+2.1 \cdot 10^{-4}$
AB/D	$2.2 \cdot 10^{-6}$	—	1.353028(3)	[3], 1968, [6,7]	$-3.1 \cdot 10^{-5}$
ABLS	$7.4 \cdot 10^{-5}$	—	1.35298(10)	[4], 1993, [6,7]	$-6.6 \cdot 10^{-5}$
NMR–H ₂ O	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$\Sigma(\delta_{1-5}) = 2.7 \cdot 10^{-5}$	1.35307(4)	Настоящая работа	—

Метод	δ_i	$\Sigma(\delta_i)$	$\mu(^{87}\text{Rb})/\mu_{\text{N}}$	Ссылка, год	Δi
OP/RD	$1.1 \cdot 10^{-6}$	—	2.751235(3)	[1], 1968, [6,7]	$-3.1 \cdot 10^{-5}$
NMR–D ₂ O	$7.3 \cdot 10^{-7}$	—	2.751818(2)*	[5], 1976, [6,7]	$+1.8 \cdot 10^{-4}$
ABLS	$4.4 \cdot 10^{-5}$	—	2.75131(12)	[4], 1993, [6,7]	$-3.6 \cdot 10^{-6}$
NMR–H ₂ O	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$\Sigma(\delta_{1-5}) = 2.7 \cdot 10^{-5}$	2.75132(7)	Настоящая работа	—

Примечание. * в работах [2,5] ряд составляющих неопределенности учтены некорректно.

(30°C). Авторы работы отмечают аномально низкую величину спин-спиновой релаксации относительно других ионов щелочной группы, однако причину малого значения $T_2(^{87}\text{Rb})$ не обсуждают [13].

Отметим, что в аналогичной нашей работе [14] отношения частот резонансов изотопов лития были определены как $f(^7\text{Li})/f(^6\text{Li}) = 2.6409061846(13)$ с погрешностью $4.9 \cdot 10^{-10}$, поскольку спектральные ЯМР-сигналы изотопов лития на нашем приборе регистрировались с шириной ≈ 0.3 Hz.

В данном случае спектральные ЯМР-сигналы ядер рубидия имеют наибольшую ширину среди других ионов щелочной группы [14–17]. Для выяснения причины малых значений T_2 ядер рубидия в воде необходимы дополнительные исследования. Тем не менее и при ширине спектральных сигналов ≈ 130 Hz усредненные данные для отношения частот резонанса в настоящей работе были получены с относительной неопределенностью $\delta \approx 10^{-7}$.

4. Сравнение данных о магнитных моментах ядер рубидия

Из данных табл. 1 следует, что для четырех исследуемых ампул отношения частот $f(^{87}\text{Rb}^+)/f(^{85}\text{Rb}^+)$ хорошо согласуются между собой в пределах экспериментальных неопределенностей. Это согласие является следствием следующего равенства: $\sigma(^{85}\text{Rb}^+)_i \approx \sigma(^{87}\text{Rb}^+)_i$, что справедливо для каждой из четырех ампул ($i = 1-4$), поскольку в каждой ампуле ядра рубидия двух изотопов (несмотря на отличие масс, магнитных и квадрупольных моментов ядер этих двух изотопов) оказываются в очень близких условиях электронного экранирования. Усреднение четырех данных (табл. 1) с учетом их веса дает результат:

$$f(^{87}\text{Rb}^+)/f(^{85}\text{Rb}^+) = 3.3889968(3) [\delta = 1 \cdot 10^{-7}]. \tag{11}$$

Аналогичное (11) отношение было определено ранее в работе [1] при исследовании свободных атомов рубидия методом оптической накачки с результатом

3.388985(7) [$\delta = 2.3 \cdot 10^{-6}$], что в пределах двух стандартных отклонений не противоречит более точному результату (11). Из равенства (11) и соотношений (1), (2) следует:

$$\mu(^{87}\text{Rb})/\mu(^{85}\text{Rb}) = 2.033\,3981(2) \quad [\delta = 1 \cdot 10^{-7}]. \quad (12)$$

Таким образом, особенностью настоящего метода является возможность определять отношение ядерных магнитных моментов изотопов рубидия с наиболее низкой неопределенностью. Для вычисления $\mu(^{85}\text{Rb})$ и $\mu(^{87}\text{Rb})$ в единицах ядерного магнетона по соотношениям (3), (4) требуется учесть неопределенности, которые представлены в табл. 3, где наибольший вклад связан с вычислением экранирования ионов рубидия в воде [12].

В табл. 4 представлено сравнение данных определения магнитного момента ядер рубидия из работ [1–5] и данных настоящей работы. Результаты работ [1–5] после корректировки на электронное экранирование ядра позднее были внесены в справочные издания [6,7].

В табл. 4 представлена величина Δi , которая в относительных единицах указывает на отклонение предшествующих данных от данных настоящей работы.

Отметим совпадение нашего нового результата для $\mu(^{87}\text{Rb})$ с данными метода ABLS, представленными двадцатью соавторами коллаборации ISOLDE, CERN [4]. Для $\mu(^{85}\text{Rb})$ данные метода ABLS также согласуются с нашим новым результатом, но на пределе указанной в [4] неопределенности их результата [$\delta = 7.4 \cdot 10^{-5}$].

И в целом, новый результат достаточно хорошо согласуется с данными предшествующих работ, но за исключением тех данных, где были использованы заниженные результаты [2,5] при оценке экранирования ионов рубидия в H_2O или D_2O .

Для дальнейшего более точного определения магнитных моментов $\mu(^{85}\text{Rb})$ и $\mu(^{87}\text{Rb})$ требуется выполнить более точные вычисления электронного экранирования, и для дальнейшего использования итоговый результат настоящей работы целесообразно представить в единицах ядерного магнетона без корректировки на экранирование ионов рубидия:

$$\begin{aligned} \mu(^{85}\text{Rb})[1 - \sigma(^{85}\text{Rb}^+)] &= 1.34820532(19)_{\mu\text{N}}, \\ [\Sigma(\delta_{1-4}) &= 1.4 \cdot 10^{-7}], \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \mu(^{87}\text{Rb})[1 - \sigma(^{87}\text{Rb}^+)] &= 2.74143684(28)_{\mu\text{N}}, \\ [\Sigma(\delta_{1-4}) &= 1.4 \cdot 10^{-7}]. \end{aligned} \quad (14)$$

Заключение

Спектральные ЯМР-сигналы от изотопов рубидия в исследованных водных растворах имеют в сто раз большую ширину, чем, например, аналогичные сигналы от ядер цезия-133. Такое явление представляет интерес и требует дополнительных исследований. По результатам

сравнительного анализа новых данных для магнитных моментов ядер рубидия с данными предшествующих работ следует, что применение метода одновременной регистрации ЯМР-сигналов разноименных ядер двух типов позволяет уменьшить экспериментальные неопределенности до уровня $\delta \approx 10^{-7}$. Неопределенность $\delta \approx 10^{-7}$ относится и к отношению ядерных магнитных моментов двух изотопов рубидия, где поправка на экранирование на достигнутом уровне мала и ею можно пренебречь. Получены новые результаты для магнитных моментов ядер ^{87}Rb и ^{85}Rb , которые не противоречат ранее известным данным, но имеют меньшую неопределенность.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Н.Н. Серегину за помощь в разработке и настройке электронных модулей, использованных в настоящей работе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.W. White, W.M. Hughes, G.S. Hayne, H. Robinson. *Phys. Rev.*, **174**, 23 (1968). DOI: 10.1103/PhysRev.174.23
- [2] G.H. Fuller. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **5**, 835 (1976). DOI: 10.1063/1.555544
- [3] V.J. Ehlers, T.R. Fowler, H.A. Shugart. *Phys. Rev.*, **167**, 1062 (1968). DOI: 10.1103/PhysRev.167.1062
- [4] ISOLDE Collaboration, H.T. Duong, C. Ekström, M. Gustafsson, T.T. Inamura, P. Juncar, P. Lievens, I. Lindgren, S. Matsuki, T. Murayama, R. Neugart, T. Nilsson, T. Nomura, M. Pellarin, S. Penselin, J. Persson, J. Pinard, I. Ragnarsson, O. Redi, H.H. Stroke, J.L. Vialle. *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res.*, **A325**, 465 (1993). DOI: 10.1016/0168-9002(93)90392-U
- [5] O. Lutz. *Z. Naturforsch.*, **23a**, 1202 (1968).
- [6] N.J. Stone. *Atomic Data Nucl. Data Tables*, **90** (1), 75 (2005).
- [7] N.J. Stone. *TABLE OF NUCLEAR MAGNETIC DIPOLE AND ELECTRIC QUADRUPOLE MOMENTS* (Nuclear Data Section International Atomic Energy Agency Vienna International Centre, Vienna, Austria, 2014), <https://www-nds.iaea.org/publications/indc/indc-nds-0658.pdf>
- [8] P.J. Mohr, D.B. Newell, B.N. Taylor. *Rev. Modern Phys.*, **88**, 035009 (2016). DOI: 10.1103/RevModPhys.88.035009
- [9] A. Mooser, S. Ulmer, K. Blaum, K. Franke, H. Kracke, C. Leiteritz, W. Quint, C.C. Rodegheri, C. Smorra, J. Walz. *Nature*, **509**, 596 (2014). DOI: 10.1126/science.aan0207
- [10] Yu.I. Neronov, N.N. Seregin. *Metrologia*, **51** (1), 54 (2014). DOI: 10.1088/00261394/51/1/54
- [11] Ю.И. Неронов, А.Н. Серегин. *Измерительная техника*, **8**, 65 (2010). DOI: 10.32446/0368-1025it.2021-4-3-8 [Yu.I. Neronov, N.N. Seregin. *Measurement Techniques*, **53** (8), 2010, 926 (2010).]
- [12] A. Antušek, D. Kedziera, A. Kaczmarek-Kedziera, M. Jaszunski. *Chem. Phys. Lett.*, **532**, 1 (2012). DOI: 10.1016/j.cplett.2012.02.036

- [13] K. Hayamizu, Y. Chiba, T. Naishic RSC Adv., **11**, 20252 (2021).
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2021/ra/d1ra02301b>
- [14] Ю.И. Неронов. Измерительная техника, **9**, 3 (2020).
DOI: 10.32446/0368-1025it.2020-9-3-8
- [15] Ю.И. Неронов. ЖТФ, **91** (1), 99 (2021).
DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50279.154-20 [Yu.I. Neronov. Tech. Phys., **66** (1), 93 (2021).
DOI: 10.1134/S106378422101014X]
- [16] Ю.И. Неронов, А.Н. Пронин. Измерительная техника, **4**, 3 (2021). DOI: 10.32446/0368-1025it.2021-4-3-8
- [17] Ю.И. Неронов, А.Н. Пронин. Измерительная техника, **11**, 3 (2021). DOI: 10.32446/0368-1025it.2021-11-3-7