

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБОГАЩЕНИЯ ЯДЕРНЫХ СПИНОВЫХ ИЗОМЕРОВ МОЛЕКУЛ H_2O ПРИ ПОМОЩИ АДСОРБЦИИ

С. Л. Вебер^{a,c}, Е. Г. Багрянская^a, П. Л. Чаповский^{b,c}*

^a *Международный томографический центр
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^b *Институт автоматики и электрометрии
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^c *Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 25 июля 2005 г.

Приведены результаты экспериментов по обогащению ядерных спиновых изомеров молекул H_2O с помощью адсорбции — методики, предложенной в серии работ других авторов. Обогащение изомеров обнаружить не удалось. Сделан вывод о малом различии адсорбции орто- и параизомеров воды. Выполнен анализ релаксации спиновых изомеров молекул H_2O , индуцированной внутримолекулярным смешиванием орто- и парасостояний молекулы и обусловленной столкновениями с парамагнитными молекулами кислорода.

PACS: 33.15.-e, 33.20.-t

1. ВВЕДЕНИЕ

Существование ядерных спиновых изомеров симметричных молекул является следствием принципа неразличимости одинаковых частиц в квантовой механике [1]. Представим полную волновую функцию молекулы в виде произведения трех сомножителей:

$$\Psi = \varphi_{ns}\varphi_{rot}\varphi. \quad (1)$$

Здесь φ_{ns} — волновая функция ядерных спинов, φ_{rot} — волновая функция молекулярного вращения, а φ — волновая функция, описывающая все другие степени свободы: колебательное движение ядер, движение электронов и т. д. Пусть φ является полносимметричной функцией относительно перестановок эквивалентных ядер молекулы. Полные волновые функции реализуют одномерные симметричные либо антисимметричные представления соответственно для перестановок эквивалентных ядер-бозонов либо фермионов. Из соотношения (1) видно, что сим-

метрии ядерной спиновой и вращательной волновых функций оказываются связанными. Поскольку преобразования симметрии молекулы эквивалентны поворотам вокруг ее осей инерции, имеет место корреляция вращательных квантовых чисел с ядерными спиновыми состояниями эквивалентных ядер. Такие состояния называются ядерными спиновыми изомерами молекул. Ниже мы более подробно рассмотрим случай молекул H_2O .

Обогащение ядерных спиновых изомеров (получение неравновесного для данной температуры соотношения концентраций изомеров) — хорошо известная и давняя проблема. Получение обогащения, как правило, очень сложно из-за практически полного совпадения физических и химических свойств различных изомеров. До недавнего времени были исследованы только спиновые изомеры молекул водорода. Относительная легкость обогащения изомеров H_2 обусловлена уникальными свойствами этой молекулы. Аномально большая вращательная постоянная молекулы создает большое различие энергий (170.6 К) основного уровня парамодификации (угло-

*E-mail: chapovsky@iae.nsk.su

вой момент молекулы $J = 0$) и основного уровня ортомодификации ($J = 1$), значительно большее температуры кипения водорода при атмосферном давлении (20.4 К). Это делает возможным применение простых криогенных методов обогащения ядерных спиновых изомеров H_2 [2].

Криогенные методы оказались совершенно непригодными для тяжелых молекул, поскольку для них энергии основных состояний спиновых изомеров различаются настолько мало, что молекулы при температуре, сопоставимой с этим расщеплением, находятся уже в конденсированной и даже в твердой фазе, когда свободное вращение молекул исчезает.

Тем не менее поиски методов обогащения изомеров тяжелых молекул продолжались, и после многочисленных неудачных попыток были достигнуты определенные успехи (см. обзор [3]). Основу этих методов составили «остро селективные» воздействия на спиновые изомеры. Так, например, первое обогащение изомеров тяжелых молекул (CH_3F) было получено с помощью эффекта светоиндуцированного дрейфа [4], возбуждаемого монохроматическим лазерным излучением селективно у одного из изомеров [5].

Особое место среди опубликованных методов обогащения изомеров тяжелых молекул заняли работы, использующие физическую адсорбцию — процесс, обладающий весьма низкой селективностью. Так, в работе [6] сообщалось об обогащении изомеров молекул H_2O при адсорбции на поверхности корундовой керамики при комнатной температуре, а в работах [7, 8] получено обогащение при распространении паров воды в хроматографической колонке. Результаты работ [6–8] впечатляют. Так, получено трехкратное обогащение изомеров H_2O , зарегистрированы большие времена жизни изомеров: 4.4 дня в газовой фазе, десятки минут в жидкой фазе и месяцы в твердой фазе.

Результаты работ [6–8] имеют важные следствия. Они фактически требуют пересмотра существующих представлений о физической адсорбции молекул и протонном обмене в воде. Важны и прикладные аспекты этих работ, например для ЯМР-томографии с использованием обогащенных изомеров воды.

Столь яркие и важные результаты привлекли наше внимание, и нами была предпринята попытка получения обогащенных изомеров молекул воды по опубликованным методикам с целью дальнейшего использования изомеров в наших собственных научных исследованиях. Наши эксперименты не увен-

чались успехом. Это потребовало провести дополнительное исследование проблемы, результаты которого и излагаются в настоящей работе.

2. ЯДЕРНЫЕ СПИНОВЫЕ ИЗОМЕРЫ H_2O

Пространственная структура молекулы H_2O и молекулярная система координат представлены на рис. 1. Ось квантования z направлена по оси симметрии молекулы (как в [1]). Такой выбор отличается от традиционного для спектроскопии [9, 10], но делает анализ спиновых изомеров H_2O более наглядным. Классификация вращательных термов асимметричных волчков достаточно громоздка. Мы будем следовать схеме, адаптированной к проблеме ядерных спиновых изомеров, которая в работах [11, 12] использована при исследовании спиновых изомеров этилена (C_2H_4) и формальдегида (H_2CO).

Применительно к молекуле H_2O систематика вращательных уровней состоит в следующем. Введем комбинации вращательных состояний симметричного волчка:

$$|\alpha, p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha\rangle + (-1)^{J+K+p} |\bar{\alpha}\rangle], \quad 0 < K \leq J, \quad (2)$$

$$|\alpha_0, p\rangle = \frac{1 + (-1)^{J+p}}{2} |\alpha_0\rangle, \quad K = 0.$$

Здесь $p = 0, 1$; $|\alpha\rangle$ — вращательные состояния симметричного волчка; $\alpha \equiv \{J, K, M\}$, $\bar{\alpha} \equiv \{J, -K, M\}$, $\alpha_0 \equiv \{J, K = 0, M\}$ — совокупности квантовых чисел; J , K , и M — соответственно угловой момент молекулы, его проекции на молекулярную и лабораторную оси квантования. В зависимости от четности

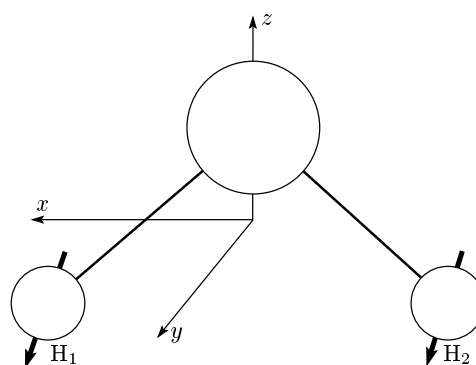


Рис. 1. Молекула H_2O , молекулярная система координат и нумерация ядер водорода. Жирными стрелками схематически показаны спины протонов

квантовых чисел $J + p$ и K состояния (2) порождают четыре различных неприводимых представления группы молекулярной симметрии C_{2v} .

Каждый вращательный терм молекулы характеризуется квантовыми числами J, M, p , а также совокупностью амплитуд в разложении волновой функции по состояниям (2) с различными числами K . В каждом таком разложении присутствуют состояния $|\alpha, p\rangle$ либо только с четными, либо только с нечетными K . Поскольку полная волновая функция H_2O должна менять знак при перестановке двух протонов, разрешенными оказываются только состояния, имеющие четные K и нечетную спиновую функцию (суммарный спин двух протонов равен $I = 0$, парамодификация молекулы), либо нечетные K и четную спиновую функцию ($I = 1$, ортомодификация).

Удобно принять еще следующее соглашение. Расположим все вращательные состояния, принадлежащие каждому из наборов квантовых чисел J, M, p , в порядке возрастания их энергии и пронумеруем их четными числами $K' = 0, 2, 4, \dots, J$, либо нечетными числами $K = 1, 3, \dots, J$ соответственно с тем, какие K , четные или нечетные, присутствуют в разложении волновой функции по состояниям (2). Тогда каждый вращательный терм H_2O будет полностью определен совокупностью квантовых чисел $\beta \equiv \{J, K, M, p\}$. Наглядность такой классификации можно пояснить тем, что для вытянутого симметричного волчка, имеющего симметрию C_{2v} , должно было бы выполняться $K = K'$.

Спектр молекул воды хорошо изучен. В работе [13] приведены точные экспериментальные значения энергий вращательных уровней H_2O . Мы использовали эти данные для расчета волновых функций в принятой выше молекулярной системе координат. Для этого вращательный гамильтониан молекулы воды, содержащий разложение по операторам углового момента до десятой степени [14], диагонализировался в базисе (2), а вращательные постоянные этого гамильтониана находились затем из аппроксимации экспериментальных значений энергий [13] по методу наименьших квадратов. Энергии вращательных уровней основного колебательного состояния представлены на рис. 2. Энергетический зазор между нижним ортосостоянием и нижним парасостоянием молекулы H_2O весьма мал и составляет только 23.8 см^{-1} .

Соотношение концентраций орто- и парасостояний молекул в равновесных условиях определяется соответствующими статистическими суммами. На рис. 3 представлена температурная зависимость отношения статистических сумм орто- и парасостоя-

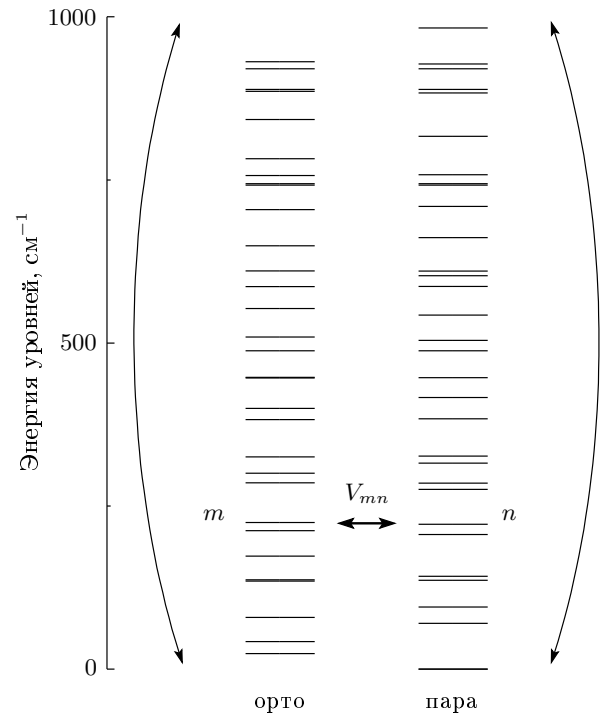


Рис. 2. Орто- и парауровни основного колебательного состояния молекулы H_2O . На схеме отмечена пара уровней наиболее важная для спиновой конверсии H_2O

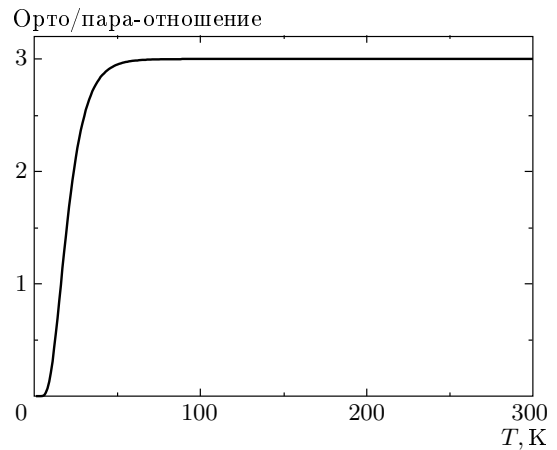


Рис. 3. Равновесное орто/пара-отношение для молекул H_2O как функция температуры

ний молекул (орто/пара-отношение). Это отношение отличается на 10% от равновесного при комнатной температуре (равного 3) только при достижении весьма низкой температуры $T = 34 \text{ К}$.

3. РЕЛАКСАЦИЯ ИЗОМЕРОВ

Спиновые изомеры молекул являются, конечно, метастабильными объектами. Поэтому их обогащение возможно, только если в экспериментальной установке обеспечено время жизни изомеров, большее характерной продолжительности обогащения. В нашем случае правильное планирование эксперимента требует выяснения в первую очередь допустимых давлений газа-носителя и его состава, которые определяются процессами релаксации изомеров в газовой фазе. Здесь известны два основных механизма релаксации: прямой, когда релаксация спинового состояния молекулы происходит при ее столкновении с парамагнитной частицей, и релаксация, индуцированная внутримолекулярным смешиванием.

3.1. Релаксация при внутримолекулярном смешивании

Релаксация по этому механизму происходит благодаря совместному действию внутримолекулярного смешивания спиновых состояний молекулы и ее столкновений с «немагнитными» частицами буферного газа. Суть этого процесса релаксации заключается в следующем. Хотя и очень слабое, сверхтонкое взаимодействие ядерных спинов может смешивать состояния различных спиновых изомеров, если их энергии оказались достаточно близкими. Предположим пока, что имеются только два таких состояния, отмеченных на рис. 2 горизонтальной стрелкой. В буферном газе, состоящем из немагнитных частиц, молекула, помещенная в начальный момент на какой-либо уровень, например, ортосистемы, начнет совершать под действием столкновений с немагнитными частицами буферного газа миграцию по состояниям только этой системы (хорошо известная вращательная релаксация).

Так будет продолжаться до тех пор, пока молекула не окажется в результате столкновения на уровне, подверженном смешиванию с парасостоянием. Тогда во время свободного пролета после этого столкновения внутримолекулярное взаимодействие \hat{V} подмешает парасостояние к ортосостоянию, и следующее столкновение может уже с некоторой вероятностью перевести молекулу на какой-то другой уровень парасистемы. Таким образом осуществится переход молекулы из ортосостояния в парасостояние. Этот механизм спиновой релаксации был предложен в теоретической работе [15]. В 90-е годы этот специфический механизм релаксации, который было предложено называть квантовой релаксацией, был обна-

ружен и детально исследован (см. обзор [3]). Релаксация обогащенного по спиновым изомерам газа оказывается экспоненциальной, а скорость релаксации дается выражением

$$\gamma = \sum_{\beta \in o, \beta' \in p} \frac{2\Gamma |V_{\beta\beta'}|^2}{\Gamma^2 + \omega_{\beta\beta'}^2} (W_{\beta'} + W_{\beta}). \quad (3)$$

Здесь индексы β и β' пробегают соответственно все ортосостояния (o) и парасостояния (p) молекулы; Γ — скорость релаксации недиагонального элемента $\rho_{\beta\beta'}$ матрицы плотности, принятая в выражении (3) одинаковой для всех пар орто- и парасостояний; $\omega_{\beta\beta'}$ — частотный интервал между состояниями $|\beta\rangle$ и $|\beta'\rangle$; $W_{\beta}, W_{\beta'}$ — больцмановские факторы состояний. Обратим внимание, что согласно выражению (3) каждая пара орто- и парасостояний молекулы вносит аддитивный вклад в результирующую скорость релаксации спиновых изомеров.

Методика расчета энергий и волновых функций вращательных состояний была объяснена выше. Больцмановские факторы определяются энергиями состояний и статистическими суммами для орто- и парасостояний молекул (соответственно Z_o и Z_p) по стандартным формулам,

$$\begin{aligned} W_{\beta} &= Z_o^{-1} \exp(-E_{\beta}/kT), \\ W_{\beta'} &= Z_p^{-1} \exp(-E_{\beta'}/kT). \end{aligned} \quad (4)$$

Скорость релаксации Γ можно приближенно принять равной столкновительному тушению вращательного состояния. Далее мы будем использовать оценку $\Gamma = 10^8 \text{ с}^{-1} \cdot \text{Торр}^{-1}$.

Наиболее сложно рассчитать матричные элементы $V_{\beta\beta'}$ взаимодействия, ответственного за смешивание орто- и парасостояний молекулы H_2O . В этой молекуле имеются два вида сверхтонких взаимодействий: магнитное диполь-дипольное взаимодействие спинов протонов между собой, \hat{V}_{DD} , и спин-вращательное взаимодействие спинов протонов с магнитным полем, вызванным вращением молекулы, \hat{V}_{SR} . Можно показать, что взаимодействие \hat{V}_{DD} не смешивает орто- и парасостояния H_2O . Действительно, это взаимодействие может быть представлено [1] как свертка симметричного пространственного тензора $T_{i,j}$ второго ранга с симметричным тензором $\hat{I}_i^{(1)}\hat{I}_j^{(2)}$ второго ранга, составленным из операторов спинов двух протонов. Такой спиновый оператор может быть разложен на сумму двух сферических тензоров нулевого и второго рангов. Ни один из этих операторов не может связать орто- и парасостояния H_2O , соответственно имеющие суммарный спин двух протонов 1 и 0.

Спин-вращательное взаимодействие может смешивать орто- и парасостояния H_2O . В виду симметрии молекулы, достаточно рассчитать смешивание орто- и парасостояний спин-вращательным взаимодействием одного из протонов. Для первого протона это взаимодействие может быть представлено в виде,

$$\hat{V}_{SR}^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\hat{J}_i C_{i,j}^{(1)} \hat{I}_j^{(1)} + \text{H.c.} \right), \quad (5)$$

где $C_{i,j}^{(1)}$ — координатный тензор спин-вращательного взаимодействия. Его точный расчет весьма сложен. Ниже будем использовать оценку, выполненную по формулам из работы [16]. Сферические компоненты тензора $C_{i,j}^{(1)}$, осуществляющие смешивание спиновых состояний H_2O , оказываются имеющими следующие значения:

$$\begin{aligned} C_2 &= (2, 4, 0, -4, 2) \text{ кГц;} \\ C_1 &= (4, 0, 4) \text{ кГц.} \end{aligned} \quad (6)$$

Вклад в скорость конверсии изомеров H_2O наиболее важных пар орто- и парасостояний приведен в таблице. Последняя строка дает полную скорость конверсии γ_{tot} при учете всех уровней до энергий примерно 2000 см^{-1} . Расчет выполнен для давлений буферного газа 760 Торр. Следует отметить, что в этом расчете остается существенная неопределенность, связанная с отсутствием точных данных о спин-вращательном взаимодействии в молекуле H_2O . Наша оценка (6) является весьма приближенной. В работе [17] использованы существенно большие значения спин-вращательного взаимодействия. Отметим, что скорость конверсии пропорциональна квадрату элементов тензора C .

Таким образом, конверсия изомеров H_2O , обусловленная смешиванием спиновых состояний, является, по-видимому, достаточно медленной и не накладывает сильных ограничений на величину давления используемого газа-носителя. Такой результат является следствием малой массы молекулы H_2O и ее больших вращательных постоянных. Это приводит к тому, что при комнатной температуре в пределах kT оказывается малое количество вращательных состояний и орто-пара-расщепления получают большими. Для более тяжелой молекулы ситуация будет существенно иная. Например, для молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ скорость конверсии, обусловленная смешиванием орто- и парасостояний, при атмосферном давлении оказалась равной примерно $3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

3.2. Релаксация при столкновении с парамагнитными частицами

Перейдем теперь к анализу роли парамагнитных частиц в газе-носителе. Такой анализ важен из-за практически неизбежного присутствия в системе парамагнитных молекул кислорода. Релаксация спиновых изомеров, индуцированная столкновениями с парамагнитными частицами, достаточно хорошо исследована для молекул H_2 [2]. Аналогичные процессы для изомеров CH_3F теоретически и экспериментально исследованы в работах [18, 19].

Прямые расчеты спиновой конверсии молекул H_2O при столкновениях с парамагнитными молекулами O_2 достаточно громоздки, поэтому в этой работе ограничимся приближенным анализом. Конверсия при столкновениях с парамагнитными частицами определяется, в первую очередь, характерными расстояниями между орто- и парасостояниями молекулы. В этом отношении молекула H_2O находится между молекулами H_2 и CH_3F , для которых столкновительная релаксация уже изучалась, и эти данные могут быть использованы для наших целей.

Эксперимент показывает, что газообразный кислород обуславливает конверсию изомеров H_2 со скоростью $8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Торр}^{-1}$ [2]. Если предположить, что в отношении столкновительной конверсии молекулы H_2O подобны водороду, то для обеспечения времени жизни изомеров H_2O , большего 1 ч (характерная продолжительность нашего эксперимента), необходимо обеспечить давление кислорода $P_{\text{O}} \leq 35 \text{ Торр}$. Аналогичные рассуждения, основанные на измеренной скорости конверсии изомеров $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ в кислороде, равной $2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Торр}^{-1}$ [19], дают ограничение $P_{\text{O}} \leq 1.4 \text{ Торр}$ для времени жизни изомеров H_2O большего 1 ч.

Таким образом, мы видим, что столкновительная релаксация спиновых изомеров H_2O устанавливает существенное ограничение на допустимое давление кислорода в составе газа-носителя. Для достижения времени жизни 1 ч желательно иметь парциальное давление кислорода меньше 1 Торр. Отметим, что в работах [6–8] роль кислорода не обсуждается.

3.3. Контроль парамагнитных центров в адсорбенте

Присутствие парамагнитных центров на твердых поверхностях в системе, очевидно, способно вызвать быструю конверсию изомеров и таким образом препятствовать получению обогащения. Конверсия спиновых изомеров на таких центрах многократно на-

Вращательные состояния основного колебательного состояния H_2O , дающие наибольший вклад в конверсию спиновых изомеров молекул воды (давление буферного газа 760 Торр)

p	J	K	J'	K'	$E, \text{см}^{-1*}$	$E, \text{см}^{-1**}$	$\Delta E, \text{см}^{-1***}$	$\gamma, \text{с}^{-1}$
0	4	1	4	0	224.8381	224.83838	2.8	$3.3 \cdot 10^{-6}$
0	6	1	6	0	447.2525	447.25237	0.56	$3.3 \cdot 10^{-6}$
1	4	1	5	0	300.3621	300.36228	-26.3	$9.4 \cdot 10^{-7}$
1	4	3	5	2	488.1080	488.10771	-15.9	$8.0 \cdot 10^{-7}$
								$\gamma_{tot} = 1.4 \cdot 10^{-5}$

Примечание. γ_{tot} — полная скорость конверсии при учете всех уровней до энергий примерно 2000 см^{-1} ; *энергия ортосостояний, наш расчет; **энергия ортосостояний по данным работы [13]; ***разность энергий орто- и парасостояний, наш расчет.

блюдалась как для молекул водорода, так и для молекул CH_3F .

В наших экспериментах, так же как и в работах [6–8], в качестве адсорбента использовались корундовые шарики и уголь БАУ-А. Гранулы угля по форме были близки к эллипсоидам диаметром приблизительно равным 0.8 мм и длиной 2 мм. Информацию о парамагнитной активности адсорбентов мы получали с помощью ЭПР-спектрометра. Так, нам не удалось зарегистрировать ЭПР-сигналы от гранул активированного угля, что может свидетельствовать об отсутствии или малой концентрации (менее 10^{13} на грамм) парамагнитных центров. Другой причиной отсутствия сигнала ЭПР может быть очень короткое время релаксации парамагнитных центров (менее 1 нс). Анализ ЭПР-спектров, полученных при исследовании образцов нашей корундовой керамики, позволил установить наличие в ней примеси ионов Fe^{3+} , что согласуется с результатами работы [20]. Отметим, что в работах [6–8] не приводится каких-либо ограничений на парамагнитную активность используемых адсорбентов.

4. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4. При создании установки мы старались в максимальной мере следовать методикам работ [6–8]. Наша хроматографическая колонка была изготовлена из стеклянной трубки с внутренним диаметром 8.5 мм и длиной 90 см. Снаружи этой трубки была намотана нихромовая спираль для нагрева колонки. В качестве адсорбента использовался уголь БАУ-А.

Газ, выходящий из хроматографической колон-

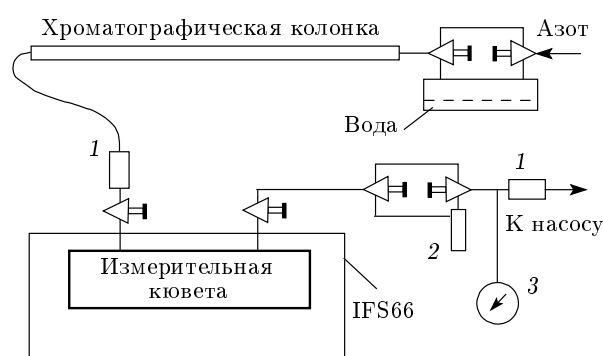


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для исследования разделения спиновых изомеров молекул H_2O с помощью хроматографической колонки: IFS66 — инфракрасный фурье-спектрометр фирмы Bruker; 1 — расходомер; 2 — объем для накопления паров воды; 3 — манометр

ки, направлялся в измерительную стеклянную кювету (диаметр 40 мм, длина 110 мм) с окнами из BaF_2 , которая располагалась внутри инфракрасного фурье-спектрометра. Откачка газа выполнялась механическим форвакуумным насосом. Давление газа-носителя в измерительной кювете составляло в экспериментах 0.5–0.75 атм.

В экспериментах с хроматографической колонкой нами использовался газ-носитель азот трех видов: полученный испарением жидкого азота, сжатый технический азот и сжатый азот особой чистоты, имеющий объемную долю кислорода менее $5 \cdot 10^{-4} \%$. Поскольку в эксперименте использовались давления газа-носителя менее 1 атм, содержание кислорода в газе-носителе, полученном из азота особой чистоты, было значительно меньше 1 Торр.

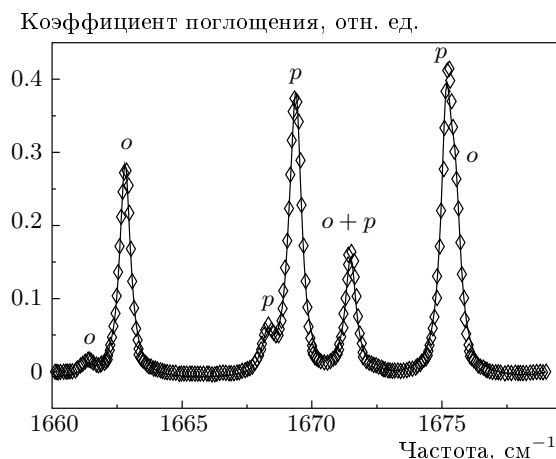


Рис. 5. Фрагмент спектра в колебательной полосе ν_2 , использованный в работе для определения отношения концентраций орто- и параизомеров молекулы H_2O . Сплошная линия — расчет спектра по данным работы [21]; точки — коэффициенты поглощения, измеренные в настоящей работе. Буквами отмечены сильные линии поглощения в спектрах орто- и параизомеров

В нашей установке реализовано измерение орто/пара-отношения по спектрам поглощения в фундаментальной колебательной полосе ν_2 (длина волны излучения 6 мкм), снятым с помощью инфракрасного фурье-спектрометра Bruker IFS66. В этом отношении наша методика существенно отличается от методик работ [6–8], где были использованы вращательные спектры поглощения, регистрируемые с помощью перестраиваемого по частоте микроволнового излучения.

Фрагмент использованного нами спектра поглощения представлен на рис. 5. Сплошной линией на этом графике нанесен теоретический спектр поглощения в этой области. Его происхождение, а также нашу методику определения орто/пара-отношения поясним подробнее. В работе [21] приведены экспериментальные значения коэффициентов поглощения, частот и орто(пара)идентификация линий колебательно-вращательной полосы ν_2 молекулы H_2O . Спектр, построенный по этим данным, будем условно называть теоретическим, хотя в его основе лежат экспериментальные данные. Процедура сопоставления теоретического спектра с нашими измерениями заключалась в следующем. По данным работы [21] строились два спектра поглощения, отдельно для орто- и парамолекул. Вклад каждой линии в спектр считался лоренцевским с полушири-

ной на полувысоте, равной аппаратной функции нашего спектрометра (0.2 см^{-1}), амплитудой и частотой, табулированными в работе [21]. При этом величины поглощения линий в спектрах орто- и параизомеров брались отнесенными к единичной концентрации орто- и парамолекул вместо нормировки на полное давление паров воды, принятой в [21]. Полученные таким образом два теоретических спектра использовались далее для аппроксимации измеренных спектров варьированием концентраций орто- и парамолекул, по которым затем и рассчитывалось орто/пара-отношение концентраций спиновых изомеров. Эксперимент был построен так, что мы измеряли отличие орто/пара-отношения от равновесного значения при различных воздействиях на пары воды. Выбранный нами для этих целей фрагмент спектра поглощения (рис. 5) содержит линии орто- и параизомеров примерно равной интенсивности, чтобы уменьшить возможные ошибки, возникающие при регистрации сильно различающихся по амплитуде пиков. Тем не менее из сопоставления теоретического и экспериментального спектров видно, что наши измерения хорошо согласуются с теорией как для интенсивных, так и для слабых пиков.

Использованная нами методика определения орто/пара-отношения концентраций изомеров критическим образом зависит от правильности идентификации принадлежности линий поглощения спиновым изомерам H_2O . Для того чтобы проверить правильность идентификации, проведенной в работе [21], мы выполнили собственный расчет спектра поглощения в полосе ν_2 . Для этого по данным работы [13] были найдены молекулярные постоянные молекулы H_2O для первого колебательного состояния ν_2 , а затем рассчитан спектр поглощения в этой полосе. Сопоставление этого спектра со спектром из работы [21] не выявило ошибок в идентификации линий поглощения. Наш расчетный спектр поглощения показывал очень точное совпадение частот линий поглощения со спектром из работы [21] и совпадение амплитуд линий в пределах примерно 10%. Различие расчетных и экспериментальных амплитуд линий обусловлено тем, что мы использовали упрощенную модель, в которой электрический дипольный момент молекулы считается неподверженным центробежным искажениям [10, 21]. Поскольку точный расчет амплитуд линий поглощения в спектре молекул H_2O является весьма сложной задачей, мы использовали для анализа наших данных экспериментальные результаты работы [21].

Методика проведения измерений с хроматографической колонкой заключалась в следующем. Каж-

дой серии измерений предшествовало тщательное удаление паров воды из внутренней части фурье-спектрометра с целью уменьшения амплитуды фоновых линий воды. Это достигалось многочасовой продувкой внутреннего объема прибора азотом, полученным при испарении жидкого азота и не содержащим паров воды. Мы добивались амплитуды фоновых линий воды на уровне не более 10% от амплитуд пиков воды в измерительной кювете. Величина орто/пара-отношения для фоновых линий воды была равна 3.

Далее следовала менее продолжительная сушка адсорбента, которая осуществлялась продувкой его чистым азотом при температуре 40–52 °С. Продолжительность сушки варьировалась в различных экспериментах, однако не должна была быть слишком длительной, поскольку слишком глубокая сушка приводила к тому, что пары воды могли вообще не появиться на выходе колонки, полностью поглощаясь адсорбентом.

После сушки адсорбента температура колонки снижалась до 35–45 °С, и мы выполняли контроль работоспособности прибора по постоянству нулевого уровня прибора и достаточно малой амплитуде фоновых пиков воды. Когда стабильный режим достигался, поток газа-носителя направлялся в течение 5–7 мин через объем, содержащий воду, и насыщался ее парами. С этого момента регистрация орто/пара-отношения велась постоянно. В каждом цикле измерений (продолжительностью 3 мин) прибор выполнял несколько сканирований, усреднял треки и проводил фурье-анализ, записывая в файл измеренный спектр пропускания. Расчет орто/пара-отношения осуществлялся по этим данным позднее.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ

Обсудим результаты, полученные в экспериментах с хроматографической колонкой. В качестве газа-носителя использовался азот особой чистоты. На рис. 6а представлена в относительных единицах зависимость концентрации паров воды в измерительной кювете от времени, начиная с момента добавления паров воды в разделительную колонку. Пары воды появлялись в измерительной кювете с задержкой 15–25 мин в зависимости от установленной скорости потока газа-носителя. Передний фронт временной зависимости концентрации паров воды был достаточно крутым, и на него попадало не более одного измерения. Задний фронт этой зависимости был

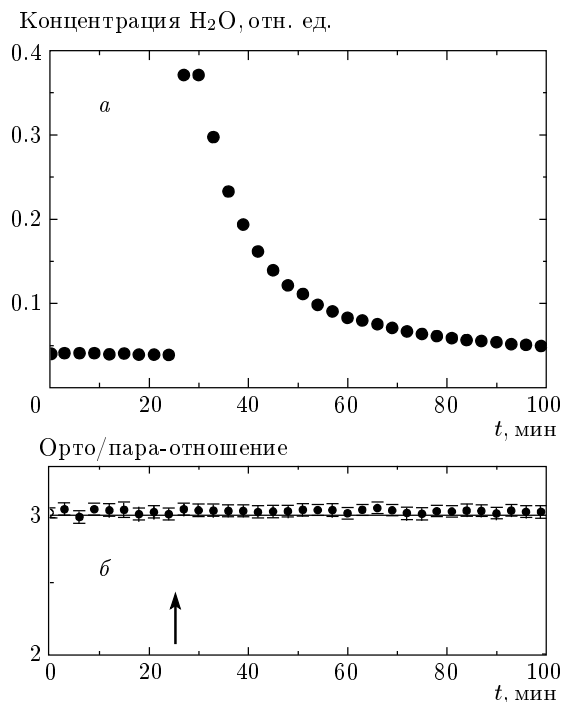


Рис. 6. Результаты измерения обогащения изомеров H_2O в эксперименте с хроматографической колонкой: временные зависимости концентрации паров воды в измерительной кювете (а) и орто/пара-отношения концентраций изомеров H_2O (б). Стрелка указывает момент появления паров воды в кювете

достаточно затянутым. На рис. 6б представлена зависимость орто/пара-отношения концентраций изомеров от времени. В пределах точности измерений (3–5%) это отношение остается равным равновесному, т. е. равным трем, для всех порций паров воды, прошедшей через хроматографическую колонку.

Мы предприняли попытки обнаружить эффект, используя в качестве газа-носителя технический азот, а также азот, полученный при испарении жидкого азота. В экспериментах варьировались также и другие доступные нам параметры: температура и длительность сушки адсорбента, давление и расход газа-носителя, количество паров воды на входе в колонку. Мы также выполнили анализ обогащения изомеров на хвосте временной зависимости (см. рис. 6). Здесь для увеличения сигнала пары воды намораживались при температуре жидкого азота в достаточном количестве в специальном объеме (см. рис. 5), а затем направлялись в измерительную кювету. Во всех выполненных нами экспериментах устойчиво повторялось полное отсутствие обогаще-

ния спиновых изомеров воды.

Специальные эксперименты были также выполнены по методике, описанной в работе [6]. В этой методике обогащение изомеров воды осуществляется в результате селективной сорбции изомеров на поверхности корундовой керамики, помещенной в соседний с измерительной кюветой объем. Наши измерения по этой методике также не дали положительного результата.

6. ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, нам не удалось получить обогащение спиновых изомеров молекул H_2O по методикам, описанным в работах [6–8]. Важно отметить, что мы не наблюдали отличия орто/пара-отношения от равновесного ни в одном из выполненных нами экспериментов.

Отсутствию заметного обогащения изомеров в наших экспериментах можно дать простое объяснение. Хотя молекулы воды и подвержены очень сильной адсорбции, различие в величине сорбции орто- и параизомеров, по-видимому, очень мало. Отметим, что это различие в величине адсорбции, если и существует, скорее всего, не будет создавать накапливающегося эффекта при распространении паров воды вдоль колонки, поскольку при каждом акте десорбции вода будет переходить в газовую фазу в равновесном (или очень близком к нему) состоянии по спиновым изомерам.

Есть еще одно обстоятельство, препятствующее, по-нашему мнению, получению обогащения изомеров H_2O по методикам работ [6–8]. Поскольку вода подвержена сильной адсорбции, обогащенные порции паров воды, попадая в измерительную кювету, будут замещаться «равновесными» молекулами воды, находящимися на стенках кюветы. По-видимому, наблюдение обогащения спиновых изомеров H_2O возможно только при радикальном подавлении адсорбции в измерительной кювете.

Принципиальный вопрос — происхождение сигнала, имитирующего обогащение в работах [6–8]. Мы можем высказать пока только предположение. По-нашему мнению, основное различие наших подходов заключается в способах регистрации орто/пара-отношения концентраций изомеров. В отличие от нашего способа, метод, использованный в работах [6–8], заключается в поочередном измерении спектров поглощения двух изомеров H_2O . При этом возможна различная десорбция паров воды под действием микроволнового излучения. Та-

кая десорбция будет чувствительной ко многим экспериментальным параметрам: мощности и расходимости микроволнового излучения, коэффициентам поглощения излучения, энергиям взаимодействующих с излучением вращательных уровней. Наша схема регистрации, использующая фурье-спектрометр, принципиально лишена этого недостатка, поскольку в фурье-спектрометре освещение образца осуществляется очень широкополосным излучением, взаимодействующим одновременно практически со всеми линиями поглощения в ИК-области спектра.

Во избежание недоразумений отметим, что обсуждаемый нами ложный сигнал в работах [6–8] не требует для своего возникновения селективной по спиновым изомерам десорбции. Необходимо лишь различие более «грубых» характеристик, например, интенсивностей зондирующего излучения на частотах пробных линий либо коэффициентов поглощения для этих линий. Отметим, что использованные для диагностики в работах [6–8] вращательные линии имеют коэффициенты поглощения, различающиеся в три раза.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнен анализ конверсии спиновых изомеров молекулы H_2O в результате внутримолекулярного смешивания спиновых состояний сверхтонким спин-вращательным взаимодействием. Оценена скорость конверсии, индуцированной столкновениями с парамагнитными молекулами O_2 . Эти данные использованы для определения допустимых давлений газа-носителя и допустимых примесей кислорода в методике обогащения изомеров молекулы H_2O с помощью хроматографической колонки.

В работе предпринята попытка получить обогащение ядерных спиновых изомеров H_2O по методикам работ [6–8]. Нам не удалось этого сделать ни с помощью хроматографической колонки, ни при адсорбции на поверхности корундовой керамики. Высказано предположение, что причиной появления ложного сигнала в работах [6–8] может быть индуцированная микроволновым излучением десорбция молекул H_2O .

Отметим в этой связи уникальные свойства фурье-спектрометрии для анализа изотопного и изомерного составов сильноадсорбируемых веществ. В фурье-спектрометрах образцы газа зондируются широкополосным излучением, которое не создает селективного воздействия на компоненты смеси, имеющие подобные спектральные характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1989).
2. A. Farkas, *Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen*, Cambridge University Press, London (1935), p. 215.
3. P. L. Chapovsky and L. J. F. Hermans, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **50**, 315 (1999).
4. Ф. Х. Гельмуханов, А. М. Шалагин, *Письма в ЖЭТФ* **29**, 773 (1979).
5. Л. Н. Красноперов, В. Н. Панфилов, В. П. Струнин, П. Л. Чаповский, *Письма в ЖЭТФ* **39**, 122 (1984).
6. В. К. Конюхов, В. И. Тихонов, Т. Л. Тихонова, *Кратк. сообщ. по физике ФИАН*, вып. 9, с. 12 (1988).
7. V. I. Tikhonov and A. A. Volkov, *Science* **296**, 2363 (2002).
8. А. А. Вигасин, А. А. Волков, В. И. Тихонов, Р. В. Щедушкин, *ДАН* **387**, 613 (2002).
9. Ф. Банкер, *Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия*, (Мир, Москва (1981).
10. А. Д. Быков, Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников, *Коллебательно-вращательная спектроскопия водяного пара*, Наука, Новосибирск (1989).
11. P. L. Chapovsky and E. Ilisca, *Phys. Rev. A* **63**, 062505(1) (2001).
12. P. L. Chapovsky, *J. Mol. Struct.* **599**, 337 (2001).
13. J. Tennyson, N. F. Zobov, R. Williamson et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **30**, 735 (2001).
14. F. Matsushima, H. Odashima, T. Iwasaki et al., *J. Mol. Struct.* **352/353**, 371 (1995).
15. R. F. Curl, Jr., J. V. V. Kasper, and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **46**, 3220 (1967).
16. K. Bahloul, M. Irac-Astaud, E. Ilisca, and P. L. Chapovsky, *J. Phys. B* **31**, 73 (1998).
17. A. Miani and J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **120**, 2732 (2004).
18. P. L. Chapovsky, *Chem. Phys. Lett.* **254**, 1 (1996).
19. B. Nagels, P. Bakker, L. J. F. Hermans, and P. L. Chapovsky, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 387 (1998).
20. F. Gesmundo and C. Asmundis, *J. Phys. Chem. Sol.* **35**, 1007 (1974).
21. L. H. Coudert, *J. Mol. Spectr.* **181**, 246 (1997).