

УДК 539.196

## РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДЫ НА СПИН-МОДИФИКАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ СПИН-КОНВЕРСИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

В. К. Конюхов, В. П. Логвиненко, В. И. Тихонов

*Получены образцы воды неравновесной по орто- и пара-концентрациям. Измерено время спин-конверсии в жидкой и твердой фазе. Время спин-конверсии для жидкости при комнатной температуре составляет 45 мин. Для льда при температуре жидкого азота – 4,5 мес.*

Задача разделения воды на спин-модификации – ортоводу и параводу – была поставлена в тридцатые годы нашего столетия после того, как удалось разделить водород на ортоводород и параводород [1]. Разделение водорода оказалось возможным при охлаждении его в газообразном состоянии до температур существенно меньших, чем величина вращательного кванта водорода. Попытки разделить воду таким же образом были безуспешными. Основными причинами неудач были небольшой, в сравнении с водородом, вращательный квант и значительно более высокая температура конденсации воды.

В основу разделения воды на спин-модификации был положен обнаруженный нами эффект вращательно-селективной конденсации молекул воды в сверхзвуковом потоке углекислого газа [2]. Спектроскопические исследования сверхзвукового потока углекислого газа, содержащего небольшую примесь паров воды показали, что при конденсации, происходящей в потоке, в конденсат уходят преимущественно молекулы параводы. Газовая фаза потока при этом оказывается обогащенной молекулами ортоводы. В работе [3] описан метод получения газовой смеси, обогащенной параводой. Последующее вымораживание паров воды из газовой фазы позволило получать воду в твердой фазе, обогащенную либо орто-, либо парамодификацией.

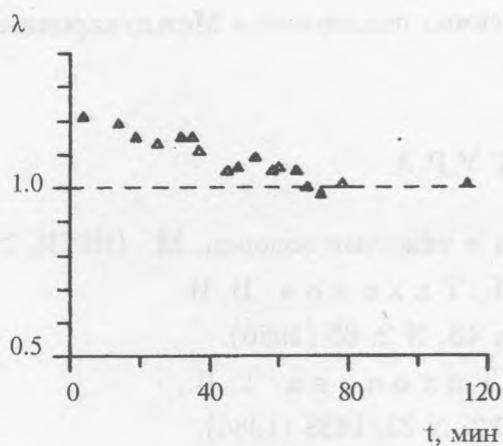
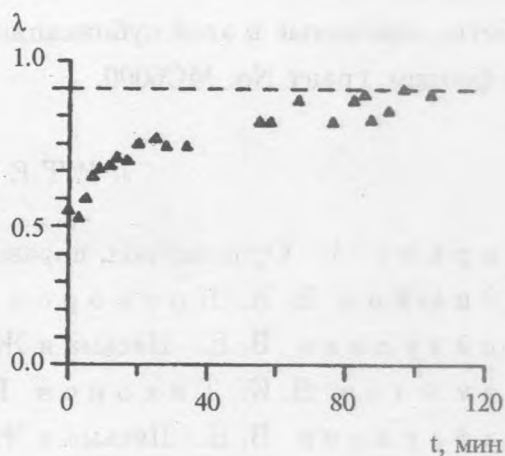
Как известно, вода в равновесном состоянии состоит на 75% из ортоводы и на 25% из параводы. Вода, обогащенная одной из спин-модификаций, является неравновесной

и релаксирует к равновесному состоянию. Соответствующее этому процессу время релаксации называется временем спин-конверсии. В работе [4] определено время спин-конверсии для молекул воды в газовой фазе. В настоящей работе определяются времена спин-конверсии молекул воды в жидкой и твердой фазах.

Время спин-конверсии определяется из серии последовательных во времени измерений. Через определенные промежутки времени измеряются концентрации ортоводороды и параводороды. Такие измерения нетрудно провести для газовой фазы. Для молекулы воды, как и для молекулы водорода, каждой спин-модификации соответствует свой вращательный спектр. Измеряя интегральное поглощение для линий вращательного спектра молекулы воды, возможно определить по отдельности концентрацию орто- и параводороды [5]. Такой способ невозможно реализовать для жидкой фазы, т.к. в жидкости вращательные линии настолько широки, что сливаются в сплошной континуум. Однако определить концентрацию спин-модификаций в жидкой фазе возможно, если измерения проводить в газовой фазе и учесть, что парциальные давления насыщенных паров орто- и параводороды над поверхностью пропорциональны их концентрациям в жидкости [6]. Предполагается, что при фазовом переходе вода-пар не происходит спин-конверсии.

Для измерения времени спин-конверсии в жидкой воде пробирка из стекла с замороженной ортоводородой в виде слоя снега на ее внутренней стенке погружалась в сосуд с водой комнатной температуры. После таянья снега и установления теплового равновесия между талой водой и водяной баней начинались с интервалом в 3 мин измерения концентрации орто- и параводороды в насыщенном паре над поверхностью жидкости с помощью субмиллиметрового спектрометра. Концентрация ортоводороды определялась по линии  $1_{01} - 1_{10}$  вращательного спектра молекулы воды, для измерений концентрации параводороды использовалась линия  $2_{02} - 2_{11}$ . Результаты измерений для воды, обогащенной ортомодификацией, приведены на рис. 1 и 2.

Из графиков на рисунках видно, что в начальный момент вода находится в неравновесном состоянии: концентрация ортоводороды составляет 90%, что превышает равновесную (75%), а концентрация параводороды 10% меньше равновесной (25%). Состав воды, как следует из рис. 1 и 2, релаксирует к равновесному состоянию с характерным временем  $\tau_{liq} \approx 45$  мин. Это время оказывается близким к времени установления равновесного изотопного состава после смешения обычной и тяжелой воды ( $\tau_{isot} \approx 1$  час). Известно, что установление равновесия в последнем случае происходит через диссоциацию молекул на радикалы  $H, OH, D, OD$  с последующей рекомбинации радикалов в молекулы  $H_2O, D_2O, HDO$ . Близость времен  $\tau_{liq}$  и  $\tau_{isot}$  позволяет сделать предположение, что про-

Рис. 1. Относительная концентрация  $\alpha$  ортоводы как функция  $t$ .Рис. 2. Относительная концентрация  $\alpha$  параводы как функция  $t$ .

Процесс установления равновесия по спин-модификациям может также происходить через диссоциацию и рекомбинацию молекул воды.

Описанный выше механизм релаксации молекул воды в жидкой фазе является, вероятно, не единственным. В случае водорода спин-конверсия происходит из-за переориентации спинов в молекуле без диссоциации. В частности, процесс спин-конверсии происходит при взаимодействии с частицами парамагнитных веществ и окислов [7]. То обстоятельство, что  $\tau_{liq}$  в наших опытах оказывается меньше  $\tau_{isot}$  можно объяснить попаданием в воду примесей в виде мельчайших частиц окислов и кислорода из воздуха. Влияние примесей на время спин-конверсии было хорошо установлено в серии опытов, где при получении ортоводы водяные пары проходили через клапан, содержащий стальные детали. Время  $\tau'_{liq}$  в этом случае оказалось 8 мин, что более чем в 5 раз меньше, чем время  $\tau_{liq}$  в чистой воде. После того, как стальные детали в клапане были заменены на детали из нержавеющей стали, время релаксации вернулось к значению 45 мин, характерному для чистой воды.

Проводилась оценка времени спин-конверсии для льда при температуре жидкого азота. Измерялась концентрация параводы описанным выше способом сразу после ее приготовления, а затем через три недели хранения. Сопоставление концентраций показало, что для льда в таких условиях релаксация к равновесному состоянию происходит

с временем 4,5 мес.

Работы, описанные в этой публикации, частично поддержаны Международным научным фондом, грант No. MC6000.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фаркас А. Ортоводород, параводород и тяжелый водород. М., ОНТИ, 1936.
- [2] Конюхов В. К., Прохоров А. М., Тихонов В. И., Файзулаев В. Н. Письма в ЖЭТФ, **43**, N 2, 65 (1986).
- [3] Конюхов В. К., Тихонов В. И., Тихонова Т. Л., Файзулаев В. Н. Письма в ЖТФ, **12**, N 23, 1438 (1986).
- [4] Конюхов В. К., Тихонов В. И., Тихонова Т. Л. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9, 12 (1988).
- [5] Тихонов В. И. Труды ИОФАН, **12**, 65 (1988).
- [6] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., Наука, 1990.
- [7] Illisa E. Progress in Surface Science, **41**, N 3, 217 (1992).

Поступила в редакцию 4 апреля 1995 г.