

УДК 539.144

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭФФЕКТА СПИН-СЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

В. К. Конюхов

*Предложена теоретическая модель, качественно объясняющая преимущественную адсорбцию молекул параводы на поверхности твердых тел. Предполагается, что молекулы воды в адсорбированном состоянии сохраняют способность к вращению, однако это вращение качественно отличается от свободного вращательного движения в газовой фазе. Модель предсказывает различие в числе четных и нечетных вращательных функций в свободном и адсорбированном состояниях.*

Эффект спин-селективной адсорбции молекул воды на поверхности конденсированной среды, при которой происходит селекция молекул по спиновым модификациям и разделение воды на ортоводу и параводу, наблюдается для ионных кристаллов ( $Al_2O_3$ ) [1] и молекулярных кристаллов (твердая углекислота) [2] при различных экспериментальных условиях (сверхзвуковой поток газа с кластерами) [3]. Спиновое состояние молекулы воды проявляется также при образовании димерных молекул с атомами аргона [4] и гелия [5].

Трудности построения теоретической модели, которая может объяснить эффект спин-селективной адсорбции молекул воды, состоят в том, что адсорбция происходит при комнатной температуре, когда заселены несколько нижних вращательных состояний, которые принадлежат как параводе, так и ортоводе. Надежда количественно объяснить селективную адсорбцию за счет различия в населенности вращательных уровней параводы и ортоводы оказывается несостоятельной. Теоретическая модель, представленная в настоящей публикации, исходит из предположения, что число молекул воды той или другой модификации определяется числом четных и нечетных вращательных волновых функций, которые имеются у молекулы воды, и что их число различно для

адсорбированной и свободной молекулы. Эти функции вместе со спиновыми функциями протонов участвуют в соответствии с принципом Паули в образовании полной антисимметричной функции молекулы.

При физической адсорбции молекул воды на поверхности твердых тел молекулы сохраняют способность к вращательному движению. Однако вращение в адсорбированном состоянии происходит иначе, чем в свободном пространстве. Например, если молекула воды закрепилась на поверхности с помощью водородной связи, то вращение происходит относительно направления этой связи. В газовой фазе молекула воды, будучи свободной, способна совершать вращение относительно любой пространственной оси. Вращение относительно оси может иметь заторможенный характер, если имеется потенциальный барьер по углу вращения. Для описания этих ситуаций вводится понятие несвободного, стесненного вращения, которое следует понимать как антитезу свободному вращательному движению. Предполагается, что при несвободном вращении молекула имеет вращательную волновую функцию, которая является собственной функцией оператора квадрата углового момента. Волновая функция имеет определенную симметрию (четность), что позволяет использовать понятие спиновых модификаций молекулы в адсорбированном состоянии.

В случае заторможенного вращения волновая функция является линейной комбинацией базисных функций с одинаковой четностью, поэтому понятие спиновой модификации молекулы остается справедливым [5].

Цель настоящей публикации состоит в том, чтобы сопоставить концентрации спиновых модификаций для случая свободного вращения молекулы в газовой фазе и для несвободного вращения молекулы в адсорбированном состоянии, предполагая, что концентрации молекул ортоводы и параводы пропорциональны соответственно числу нечетных и четных вращательных функций. Сопоставление производится для малых значений вращательного углового момента. Как будет показано ниже, при несвободном вращении число четных функций больше, чем нечетных, так что на поверхности концентрация молекул параводы должна быть выше, чем в водяном паре над поверхностью. Это вывод подтверждается опытными данными по адсорбции молекул воды на поверхности твердой углекислоты и окиси алюминия [1, 2].

Математически принцип несвободного, стесненного, вращения выражается тем, что движение разрешено для ограниченного числа плоскостей по сравнению со свободным вращением, где вращение возможно в любой плоскости. Обычно для описания свободного вращения многоатомных молекул используется группа  $SU(2, C)$  и ее представления с

целочисленным значением углового момента [6, 7]. В настоящей работе описание свободного и несвободного вращений проводится с помощью группы  $SO(4, R)$  и ее подгруппы  $SO(3, R)$ , где плоскости и оси вращения задаются при построении группы системой прямоугольных координат соответственно в четырехмерном и трехмерном евклидовом пространствах [8]. Трехмерное пространство можно совместить с физическим пространством, направив, например, ось  $Oz$  вдоль оси вращения адсорбированной молекулы. Преимущество описания свободного вращения с помощью группы  $SO(4, R)$  состоит в возможности в деталях проследить, как преобразуются операторы углового момента и волновые функции свободного вращения, когда сокращается число плоскостей с разрешенным вращением.

Свободное вращение (группа  $SU(2, C)$ ) характеризуется двумя угловыми моментами (инфинитезимальными операторами): правого  $A_1, A_2, A_3$  и левого  $B_1, B_2, B_3$  регулярных представлений, действие которых определено на пространстве функций  $D_{mn}^j(\varphi, \theta, \psi)$  [8]. Компоненты операторов  $A_a, B_b$  ( $a, b = 1, 2, 3$ ) коммутируют друг с другом. Компоненты  $A$  связываются с молекулярной системой координат и используются для построения вращательного гамильтониана  $H$  молекулы, компоненты  $B$  относятся к лабораторной системе координат. Они требуются для того, чтобы выразить главное свойство свободного вращения: инвариантность системы относительно любых пространственных вращений. Это свойство выражается условием, что гамильтониан  $H$  коммутирует со всеми  $B$ -компонентами:  $[H, B_b] = 0, B_b = 1, 2, 3$  [9].

Т а б л и ц а 1

Соответствие между инфинитезимальными операторами вращений группы  $SU(2, C)$  и группы  $SO(4, R)$ . Для первой группы  $A$  – операторы правого регулярного представления,  $B$  – операторы левого регулярного представления. Для второй группы  $A_{jk}$  – операторы вращений в плоскости ( $jk$ )

	$SU(2, C)$	$SO(4, R)$
$A_1$	$\frac{\sin \psi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \cos \psi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \psi \frac{\partial}{\partial \psi}$	$\frac{1}{2}(A_{31} - A_{42})$
$A_2$	$\frac{\cos \psi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} - \sin \psi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \cos \psi \frac{\partial}{\partial \psi}$	$\frac{1}{2}(A_{32} - A_{14})$
$A_3$	$\frac{\partial}{\partial \psi}$	$\frac{1}{2}(A_{12} - A_{43})$
$B_1$	$\operatorname{ctg} \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \psi}$	$\frac{1}{2}(A_{31} + A_{42})$
$B_2$	$-\operatorname{ctg} \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} - \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \psi}$	$\frac{1}{2}(A_{32} + A_{14})$
$B_3$	$-\frac{\partial}{\partial \phi}$	$\frac{1}{2}(A_{12} + A_{43})$

Инфинитезимальные операторы  $A_{jk}$  группы  $SO(4, R)$   $A_{jk} = x_k \partial / \partial x_j - x_j \partial / \partial x_k$  имеют два индекса, которые указывают плоскость  $(jk)$ , в которой происходит вращение. Соответствие между операторами (табл. 1) группы  $SU(2, C)$  и группы  $SO(4, R)$  устанавливается заменой на сфере  $S^3$  бисферической системы координат ( $SU(2, C)$ ) на сферическую ( $SO(4, R)$ ) [8].

Приведем соображения о выборе плоскостей, в которых разрешается вращение молекул в адсорбированном состоянии. Молекула, находящаяся вблизи поверхности раздела, подвергается действию сильных электромагнитных полей, которые исходят от частиц конденсированной среды. Действие внешних полей на свободную молекулу описывается дополнительным членом в полном гамильтониане (эффект Штарка, эффект Зеемана, переменное электромагнитное поле), который содержит направляющие косинусы [10]. Направляющие косинусы – это матричные элементы представляющей матрицы группы  $SO(3, R)$ . При большом значении внешнего поля дополнительные члены становятся главными в полном гамильтониане молекулы, и структура группы  $SO(3, R)$  становится определяющей, так что вращения в плоскостях (32), (13), (12) трехмерного пространства остаются разрешенными. Второе соображение о сокращении разрешенных вращений состоит в появлении новой операции симметрии, симметрии по отношению к отражению трех пространственных координат (пространственной инверсии  $I$ ). Под действием  $I$  операторы  $A_k$  превращаются в операторы  $B_k$  и обратно ( $k = 1, 2, 3$ ) [11]. Операторы  $A_{j,k}$  ( $j, k = 1, 2, 3$ ) инвариантны относительно инверсии.

Редукцию инфинитезимальных операторов группы  $SO(4, R)$  на группу  $SO(3, R)$  с сохранением обозначений, свойственных свободному вращению (группа  $SU(2, C)$ ), удобнее всего произвести, сложив  $B$ -операторы и  $A$ -операторы с одинаковыми индексами. Оператор квадрата углового момента

$$K^2 = \sum_{k=1}^3 (B_k^2 + 2B_k A_k + A_k^2)$$

инвариантен относительно операции  $I$ , так что собственные функции этого оператора преобразуются по четному или нечетному представлению группы  $(I, E)$ , здесь  $E$  – единичный элемент. Действие оператора  $I$  на функции  $D_{mn}^j(g)$  равносильно замене их аргументов  $g \in SU(2, C)$  на  $g^{-1}$  [12]:  $ID_{mn}^j(g) = D_{mn}^j(g^{-1}) = (-1)^{m-n} D_{-n-m}^j(g)$ .

Собственные функции оператора  $K^2$  являются линейными комбинациями членов вида  $D_{mn}^j(g) \pm D_{mn}^j(g^{-1})$ , спектр собственных значений образует ряд  $k_1 = 2j, 2j - 1, \dots, 0$  из  $2j + 1$  значений. Вычисление собственных значений и нахождение собственных функций оператора  $K^2$  имеет аналогию с выделением неприводимых представлений в про-

пространстве размерности  $(2j+1)^2$ , если  $D$ -функции трактовать как парные произведения базисных функций пространств представления с одинаковой размерностью  $(2j+1)$ . Собственным функциям оператора  $K^2$  можно сопоставить базисные функции пространств представления группы  $SO(4, R)$  и позаимствовать там обозначения для этих функций. По-прежнему имеются три параметра или квантовых числа  $k_0 \geq k_1 \geq k_2$ , которые идентифицируют функцию  $(k_0, k_1, \pm k_2)$ . Смысл этих квантовых чисел следующий:  $k_0 = 2j$ ,  $k_1$  – число, определяющее собственные значения  $k_1(k_1+1)$  оператора  $K^2$ ,  $\pm k_2$  – аналогичное число оператора  $B_3^+ A_3$ , который коммутирует с  $K^2$  и играет роль проекции углового момента на ось квантования.

Волновая функция молекулы, которая связана с пространственным (вращательным) и спиновым движением ядер,  $\Psi_R \Psi_S$ , не содержит функции колебательного движения ядер. Предполагается, что молекула воды находится в основном колебательном состоянии с симметричной колебательной функцией. Написанная выше функция согласно принципу Паули антисимметрична (нечетна) по отношению к одновременной перестановке пространственных и спиновых координат протонов. В результате сложения спиновых моментов протонов получается одна нечетная функция  $\Psi(0, 0)$  и три четных функции  $\Psi(1, 1)$ ,  $\Psi(1, 0)$ ,  $\Psi(1, -1)$ . Ядро атома кислорода  $^{16}O$  (нулевой спиновый момент) не учитывается при записи спиновой функции молекулы. Если принять, что число четных и нечетных вращательных функций одинаково и что вероятность объединения в полную антисимметричную функцию для спиновых и вращательных функций не зависит от их четности, то отношение числа молекул ортоводы к числу молекул параводы  $N_{орто} : N_{пара} = 3 : 1$  определяется только статистическим весом спиновых состояний.

Классификация вращательных функций по симметрии (четности) основывается на некотором пробном преобразовании координат этой функции. Прodelать операцию, подобную операции перестановки спиновых координат протонов, невозможно, так как вращательная функция описывает пространственное движение всех ядер молекулы. Пробное преобразование  $P$  для функций несвободного вращения – это операция  $I$  пространственной инверсии  $I(k_0, k_1, k_2) = (-1)^{k_1}(k_0, k_1, k_2)$ .

Пробное преобразование  $P$  для функций свободного вращения должно быть совместимым с главным условием свободного вращения, инвариантностью системы относительно любых пространственных вращений. Другими словами, операция  $P$  должна коммутировать с  $B$ -операторами углового момента:  $[P, B_k] = 0$ ,  $k = 1, 2, 3$ . Группа таких преобразований  $(R_x, R_y, R_z, E)$  известна в теории молекулярных спектров, по ее предста-

влениям классифицируются уровни энергии и вращательные функции асимметричного волчка [6]. Этим преобразованиям соответствуют вращения на угол  $\pi$  относительно координатных осей в группе  $SO(3, R)$ . Для классификации по четности подходит любое из трех преобразований, наиболее просто преобразуются  $D$ -функции, если  $P = R_z$ ,  $R_z D_{mn}^j(g) = D_{mn}^j(g_z g) = (-1)^m D_{mn}^j(g)$ . Числа четных и нечетных функций для свободного и несвободного вращений приводятся в табл. 2 для нескольких значений  $j$  вращательного углового момента. Различие в числе функций имеется, если  $j$  – нечетное число.

Т а б л и ц а 2

*Число четных и нечетных вращательных волновых функций для нижних вращательных состояний в случае свободного вращения молекулы (газовая фаза) и несвободного вращения молекулы (адсорбированное состояние)*

$j$	свободное вращение		несвободное вращение	
	четн.	нечетн.	четн.	нечетн.
0	1	0	1	0
1	3	6	6	3
2	15	10	15	10
3	21	28	28	21
4	45	36	45	36

Концентрация молекул ортоводы и параводы в свободном и адсорбированном состояниях согласно основному тезису настоящей статьи определяется только числом четных и нечетных состояний (собственных функций оператора квадрата углового момента), которые имеются у вращательных степеней свободы молекулы воды. Графики отношения  $N_{неч} : N_{ч}$  для свободного и несвободного вращения приведены на рис. 1. На горизонтальной оси цифрами 0, ..., 5 указаны варианты, когда в свободном и адсорбированном состояниях имеются молекулы с  $j = 0, j = 0, 1 \dots j = 0, 1, 2, 3, 4$ . Видно, что в адсорбированном состоянии число молекул параводы (четная вращательная функция) всегда больше, чем число молекул ортоводы (нечетная вращательная функция). Число четных и нечетных функций сравнивается, когда учитываются молекулы с большими квантовыми числами углового момента.

Построенная выше модель качественно правильно объясняет опытные данные по спин-селективной адсорбции молекул воды. Возможно и количественное согласие, если

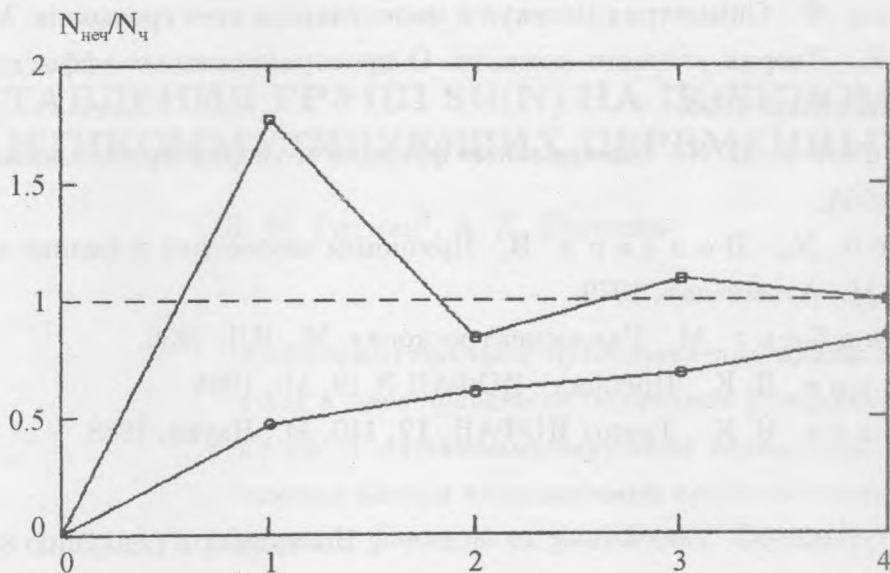


Рис. 1. Отношение числа нечетных вращательных функций  $N_{\text{неч}}$  к числу четных вращательных функций  $N_{\text{ч}}$  для различных вариантов расчета (см. текст). Свободное вращение – кружки, вращение в адсорбированном состоянии – квадраты.

допустить, что молекулы с большим значением вращательного углового момента не захватываются адсорбирующей поверхностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Конюхов В. К., Тихонов В. И., Тихонова Т. Л. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9, 12 (1988).
- [2] Конюхов В. К., Тихонов В. И., Тихонова Т. Л. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 12, 18 (1988).
- [3] Конюхов В. К., Тихонов В. И., Тихонова Т. Л., Файзулаев В. Н. Письма в ЖТФ, 12, N 23, 1438 (1986).
- [4] Miles J. Weida and David J. Nesbitt. J. Chem. Phys., 106, N 8, 3078 (1997).

- [5] Е р і ф а н о в S. Yu. and F a i z u l a e v V. N. Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters, **23**, 85 (1992).
- [6] Б а н к е р Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М., Мир, 1981.
- [7] З а р Р. Теория углового момента. О пространственных эффектах в физике и химии, М., Мир, 1993.
- [8] В и л е н к и н Н. Я. Специальные функции и теория представлений групп. М., Наука, 1965.
- [9] Г и б с о н У., П о л л а р д В. Принципы симметрии в физике элементарных частиц. М., Атомиздат, 1979.
- [10] С т р е н д б е р г М. Радиоспектроскопия. М., ИЛ, 1956.
- [11] К о н ю х о в В. К. Препринт ИОФАН N 19, М., 1984.
- [12] К о н ю х о в В. К. Труды ИОФАН, **12**, 110, М., Наука, 1988.

Поступила в редакцию 8 июля 1998 г.