

УДК 533.15

О ВОЗМОЖНОСТИ СОРТИРОВКИ ОРТО И ПАРА МОЛЕКУЛ ВОДЫ ПРИ ДИФФУЗИИ В НАНОПОРАХ

П. О. Капралов, В. Г. Артемов, А. А. Лескин, В. И. Тихонов, А. А. Волков

Обосновывается возможность пространственной сортировки орто и пара молекул воды при фильтрации водяного пара в нанопористой среде. Указывается на три фактора, которые в сочетании способны произвести сортировку: кнудсеновский характер движения молекул в нанопорах, наличие в порах неоднородных приповерхностных электрических полей и недавно реализованная в экспериментах с молекулярными пучками сортировка молекул воды в неоднородном электрическом поле по вращательным состояниям.

В адсорбционных экспериментах с водяным паром наблюдается явление, состоящее в том, что орто и пара молекулы воды взаимодействуют с адсорбентом по-разному: при определенных газодинамических условиях спиновое орто/пара (О/П) отношение отклоняется от нормального значения 3:1 [1-3]. Эффект плохо воспроизводится и происхождение его не вполне понятно. В работе [4] по динамической сорбции водяного пара причиной нарушения нормального О/П-отношения названа диффузия молекул воды внутрь адсорбента. Такая диффузия в мелкопористых адсорбентах и мембранах осуществляется путем проникновения молекул внутрь твердой матрицы по узким микроскопическим каналам (фильтрация). В случае воды в процессе участвуют молекулы двух типов – орто и пара, различающиеся спиновыми состояниями. Перед тем, как войти в каналы, орто и пара молекулы с нормальным О/П-отношением бомбардируют из газовой фазы внешнюю геометрическую поверхность твердой матрицы. При атмосферном давлении длина свободного пробега λ молекул в газе составляет величину порядка 100 нм. В каналах с характерными размерами менее 100 нм молекулы попадают в состояние вакуума (кнудсеновский газ): соударения молекул между собой влияния на

свойства газа не оказывают, главная роль переходит к соударениям со стенками. Хрестоматийной является задача о стационарном протекании такого кнудсеновского газа через трубку длиной l малого диаметра $\alpha \ll \lambda$ [5]. Принимается, что на входное отверстие трубки каждую секунду поступает N молекул, а на другом конце поддерживается вакуум. Требуется определить поток молекул через трубку. Оказывается, что только в предельном случае, когда молекулы отражаются от стенок зеркально, потоки молекул через входное и выходное отверстия трубки равны. В реальности, значительная часть вошедших в трубу молекул после соударений с шероховатыми стенками летит обратно, образуя встречный поток. Выходное количество молекул N_1 не равно входному N и зависит от характера взаимодействия молекул со стенками трубки. Из соображений размерности зависимость N_1 от N получается в следующем виде:

$$N_1 = CN \frac{\alpha}{l},$$

где C – константа, зависящая от формы поперечного сечения трубки и характера отражения молекул от стенок. Результат имеет строгое обоснование в рамках молекулярно-кинетической теории.

Мы полагаем, что константа C для орто и пара молекул воды, в силу различия их спектров вращательных состояний, может быть разной и, следовательно, направленные потоки орто и пара молекул по каналам твердой матрицы тоже могут различаться.

Возможность различия в характере движения орто и пара молекул воды при многократных отражениях от стенок внутри каналов следует из работы [6], в которой проведено теоретико-экспериментальное исследование поведения молекулярных пучков воды в неоднородных полях квадрупольного конденсатора. Обнаружена сильная зависимость траекторий полета молекул от их вращательных состояний. На рис. 1 суммированы данные из рис. 4 и 7 работы [6]. Схематично представлены интенсивности расходящихся пучков молекул воды после пролета ими 152 мм пространства с неоднородным электрическим полем на расстоянии 712 мм от выхода. Как выясняется, наибольшие отклонения претерпевают молекулы с уровнями $|J\tau M\rangle = |1, -1, 1\rangle$ и $|1, 1, 1\rangle$. Эти уровни относятся к числу сильно заселенных. По этим причинам при движении в квадрупольном конденсаторе молекулы $|1, -1, 1\rangle$ и $|1, 1, 1\rangle$ двумя интенсивными хорошо разделенными потоками уходят из главного молекулярного пучка. На рисунке показан след одного из них – левого, кривая 3. Похожий правый след (не показан) располагается симметрично относительно нулевой отметки.

Для нас важным является тот факт, что молекулы с уровнями $|1, -1, 1\rangle$ и $|1, 1, 1\rangle$ – только орто молекулы и они радикально, с хорошим разрешением, отделены от главной

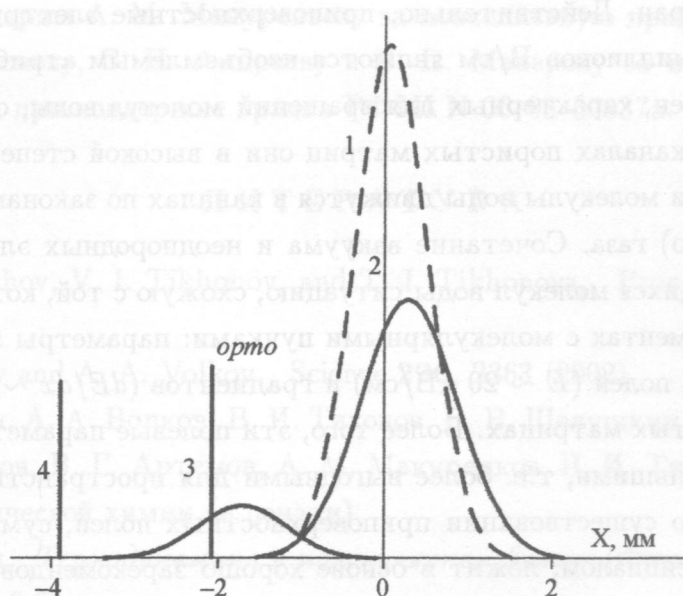


Рис. 1. Интенсивности потоков орто и пара молекул воды, разделенных неоднородным электрическим полем (схематическое изображение данных работы [4]). Ось x перпендикулярна пучку. 1 – исходный пучок в нулевом электрическом поле; 2 и 3 – разделенные компоненты при поле на пластинах 20 кВ; 3 – пучок молекул с уровня $|1,1,1\rangle$ (орто молекулы), вертикальный штрих – теоретическое ожидание; 4 – теоретическое ожидание для молекул $|1,1,1\rangle$ при поле на пластинах 27.5 кВ; 2 – пучок, лишенный молекул $|1,-1,1\rangle$ и $|1,1,1\rangle$ (пара обогащенный до уровня 1.7:1).

части пучка. В соответствии с этим пучок молекул воды, расходящийся веером на выходе квадрупольного конденсатора, содержит в боковых лепестках преимущественно орто молекулы. В центральной части пучок, соответственно, пара обогащен. Таким образом, получается, что сортировка молекул воды в неоднородном электрическом поле по вращательным состояниям сопровождается их сортировкой по спиновым состояниям. Этот факт нетривиален, поскольку пространственное разделение орто и пара пучков определяется исключительно свойством вращательных уровней молекулы воды. Другими словами, разное поведение ансамблей орто и пара молекул воды в неоднородном электрическом поле на фундаментальном уровне предписывается спецификой устройства молекулы воды.

Сказанное наводит на мысль о том, что условия для сортировки молекул воды по орто и пара состояниям могут создаваться естественным путем в пористых матрицах

адсорбентов и мембран. Действительно, приповерхностные электрические поля с напряженностями до миллионов В/см являются необъемлемым атрибутом поверхности, и в масштабах времен, характерных для вращений молекул воды, они могут считаться постоянными. В каналах пористых матриц они в высокой степени неоднородны. В процессе фильтрации молекулы воды движутся в каналах по законам сильно разреженного (кнудсеновского) газа. Сочетание вакуума и неоднородных электрических полей создает для движущихся молекул воды ситуацию, схожую с той, которая искусственно создается в экспериментах с молекулярными пучками: параметры эксперимента в [6], – величины рабочих полей ($E \sim 20$ кВ/см) и градиентов ($dE/dx \sim 60$ кВ/см²) вполне реализуемы в пористых матрицах. Более того, эти полевые параметры могут быть на порядки величин большими, т.е. более выгодными для пространственного разделения пучков. Положение о существовании приповерхностных полей, суммарно называемых адсорбционным потенциалом, лежит в основе хорошо зарекомендовавшей себя теории объемного заполнения пор [7].

Слабое место аналогии движений молекул в пучках и порах связано с температурой газа. В экспериментах с пучками газ для сортировки приготавливается истечением его из сверхзвукового сопла, в результате чего вращательная температура газа оказывается значительно ниже комнатной. Именно этот фактор в [6] обеспечивает высокую степень заселенности уровней $|1, -1, 1\rangle$ и $|1, 1, 1\rangle$ и, соответственно, снабжает пространственно выделенные пучки большим количеством орто молекул – до 20% от общего числа. Основной пучок при этом оказывается пара обогащенным до уровня 1.7:1. В пористой матрице при комнатной температуре пара обогащение должно быть значительно ниже, по оценке – 2.8:1. Однако процесс фильтрации по своей сути дает возможность для пространственного накопления эффекта. Этот вопрос пока остается открытым.

Рассмотренный эффект О/П сортировки молекул воды в неоднородном электрическом поле внутри каналов пористой матрицы мог бы объяснить, на наш взгляд, явление разделения водяного пара на О/П компоненты в экспериментах по динамической сорбции [1–3]. В этом представлении хорошо видны трудности задачи О/П разделения: процесс фильтрации включает в себя множество взаимодействующих микроскопических режимов движения молекул так, что проблема выделения из них ответственных за О/П разделение чрезвычайно сложна. Проверка выдвинутой гипотезы и выработка на ее основе оптимальных экспериментальных условий для О/П разделения представляется первоочередным пунктом программы по препаративному разделению воды на О/П компоненты фильтрационным методом.

Авторы благодарны А. М. Макуренкову за повседневную практическую помощь, а также В. К. Конюхову, С. Н. Андрееву и В. П. Макарову за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 06-08-00937а.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] V. K. Konyukhov, V. I. Tikhonov, and T. I. Tikhonova, Proc. Gen. Phys. Inst. **12**, 208 (1990).
- [2] V. I. Tikhonov and A. A. Volkov, Science **296**, 2363 (2002).
- [3] А. А. Вигасин, А. А. Волков, В. И. Тихонов, Р. В. Щелушкин, ДАН **387**, 1 (2002).
- [4] П. О. Капралов, В. Г. Артемов, А. М. Макуренков, В. И. Тихонов, А. А. Волков, Журнал физической химии (в печати).
- [5] Д. В. Сивухин, *Термодинамика и молекулярная физика* (Физматлит МФТИ, Москва, 2003) т. 2, § 96.
- [6] R. Moro, J. Vulhuis, J. Heinrich, and V. V. Kresin, Phys. Rev. A **75**, 013415 (2007).
- [7] С. Грег, К. Синг, *Адсорбция, удельная поверхность, пористость* (Мир, Москва, 1984).

Институт общей физики
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 7 мая 2008 г.