

УДК 539.19

## ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

В. К. Колюхов

*Предлагается квантовая модель взаимного превращения спиновых изомеров молекулы воды с участием протона соседней молекулы воды. Молекулы взаимодействуют за счет магнитных диполь-дипольных сил, которые дают начало флип-флоп процессам. Дополнительная энергия адсорбции, различная по величине и по знаку для синглета и триплета, возникает в результате быстрого обмена спиновыми состояниями внутри акцепторной молекулы. Более медленный флип-флоп процесс определяет совместную эволюцию всех трех протонов, в результате которой происходит переход между синглетным и триплетными состояниями. На основании разработанной модели обсуждаются экспериментальные данные по орто-параводе.*

**Ключевые слова:** ортовода, паравода, адсорбция.

Теория взаимного превращения спиновых изомерных форм молекул воды или водорода имеет долгую историю. Переходы между спиновыми изомерами или спиновыми модификациями в сильной степени запрещены принципом Паули, который связывает между собой симметрию спиновых волновых функций с симметрией вращательной и колебательной функций молекулы. Обычно рассматривается изолированная от внешних воздействий молекула в основном симметричном электронном и колебательном состояниях, поэтому играют роль только спиновые степени свободы двух протонов и вращательное движение молекулы. Вводится несколько необычный оператор взаимодействия между спиновой системой и вращением молекулы, где два спиновых момента по-разному взаимодействуют с вращением [1]. Такой спин-вращательный оператор связывает спиновые волновые функции орто- и параизомеров и разрешает переход между модификациями в свободной молекуле. С некоторыми вариантами этот же подход

---

Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

реализуется в более поздней работе [2]. Общее обсуждение проблемы двух спиновых моментов в молекулах водорода и воды содержится в [3].

При таком подходе используются чистые спиновые состояния (изолированная квантовая система), предполагается, что все суперпозиционные состояния имеют физический смысл и сохраняются во времени. Примером может служить суперпозиция вращательного углового момента и угловых моментов протонов в молекуле воды, что дает начало сверхтонкому расщеплению энергетических уровней молекулы. Это расщепление наблюдается в молекулярном пучке при мазерном способе регистрации спектра [4]. Если допустить, что молекула воды не полностью изолирована от внешних воздействий, то большая часть суперпозиционных состояний вообще не возникает или быстро затухает из-за эффекта декогеренции. По этой причине использование чистых состояний становится невозможным, и для описания квантовой системы следует применять смешанные состояния и соответственно операторы и матрицы плотности.

В настоящей работе с самого начала предполагается, что нет интерференции между синглетной и триплетной частями спиновой волновой функции, что соответствует широкой практике оперирования с синглетным и триплетным состояниями в электронных спектрах молекул как самостоятельными физическими объектами. Второе предположение относится к триплетному состоянию, которое является смешанным, с равной вероятностью для трех слагаемых (операторов проекций на состояния  $m = 0, \pm 1$ ), что также представляется физически обоснованным [5]. Спиновые степени свободы молекулы рассматриваются отдельно от вращательных и колебательных. Справедливость такого предположения основывается на существовании протонного ЯМР спектра высокого разрешения в органических жидкостях [6].

В настоящей работе содержится ответ на вопрос о том, как происходит переход молекулы из синглетного состояния в триплетное и обратно с участием одного протона соседней молекулы воды. Дается ответ на другие проблемы орто-параоводы, как то: 1) почему селективная по спиновым изомерам адсорбция происходит только на поверхности, покрытой слоем молекул воды, 2) почему для регистрации отклонения от естественного соотношения паравода:ортовода = 1:3 требуется большое число циклов адсорбция-десорбция, 3) что такое тонкая настройка экспериментальных условий для обогащения воды спиновым изомером.

Модель молекулярных процессов, которая используется в настоящей работе, состоит в следующем. На поверхности адсорбента находится донорная молекула воды, с ней взаимодействует акцепторная молекула воды, пришедшая из газовой фазы. Акцеп-

торная молекула может находиться в синглетном (парамолекула), триплетном (ортомолекула) или в смешанном состоянии с произвольной концентрацией пара- и ортокомпонент. Молекулы некоторое время эволюционируют совместно под действием магнитного диполь-дипольного взаимодействия протонов. После десорбции акцепторная молекула с некоторыми вероятностями оказывается в одном из трех упомянутых выше состояний.

Так как взаимное расположение взаимодействующих молекул на поверхности сегодня достоверно не известно, то используется конфигурация свободной димерной молекулы воды [7]. Из димерной модели берутся расстояния между протонами и учитывается, что один из протонов донорной молекулы (протон 1) находится дальше от протонов акцепторной молекулы (протоны 3 и 4), по этой причине взаимодействие с ним не учитывается, предполагая, что протоны 3 и 4 взаимодействуют друг с другом и с ближайшим к ним протоном 2 донорной молекулы [8].

Диполь-дипольное взаимодействие протонов дает начало двум процессам, которые протекают с различной скоростью. Самый быстрый процесс – это взаимодействие протонов 3 и 4 внутри акцепторной молекулы. Матрица оператора обмена состояниями  $\hat{P}_{34}$  коммутирует с матрицами плотности синглетного и триплетного состояний, поэтому этот процесс не изменяет спинового состояния молекулы, но создает дополнительную энергию к энергии взаимодействия электронных оболочек молекул. В связанном состоянии молекулы удерживаются силами дисперсионного взаимодействия. Энергия обмена состояниями между каждым протоном акцепторной молекулы с протоном 2 донорной молекулы порождает процесс совместной эволюции в 4.5 раза более медленный, который известен в ЯМР и полимерной физике как флип-флоп процесс [9].

Оператор диполь-дипольного взаимодействия состоит из двух частей, операторы первой части совпадают с операторным выражением изотропного обменного взаимодействия в ферромагнетиках, вторая часть операторного выражения содержит направляющие косинусы [10]. Применительно к молекулам в газе считается, что вращательное движение молекул, как более быстрое по сравнению с обменом, усредняет направляющие косинусы, и вторую часть диполь-дипольного оператора полагают равной нулю [9]. Гамильтонианы, соответствующие двум процессам, имеют вид:

$$H_{hh} = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{r_{hh}^3} \hat{P}_{34}, \quad H_{ad} = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{r_{ad}^3} \hat{P}_{ad}, \quad K_{i,j} = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{r_{i,j}^3}.$$

Энергетический множитель имеет различное значение для обмена внутри молекулы  $K_{34} = 2.72$  МГц,  $r_{hh} = 0.151$  нм и обмена между молекулами  $K_{23} = K_{24} = 0.646$  МГц,

$r_{ad} = 0.245$  nm.

Операторы обмена состояниями  $\hat{P}_{23}, \hat{P}_{24}$  действуют в пространстве трех спиновых моментов размерностью  $8 \times 8$ , которое представляет прямое произведение  $\mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_3 \otimes \mathcal{H}_4$  с базисом  $|2\rangle \otimes |3\rangle \otimes |4\rangle$ , который образован прямым произведением базисных векторов двумерных подпространств. Операторы  $\hat{P}_{23}, \hat{P}_{24}$  можно записать через операторы Паули:

$$\begin{aligned}\hat{P}_{23} &= K_{23}/4[(\mathbf{I} + \sigma_z) \otimes (\mathbf{I} - \sigma_z) \otimes \mathbf{I} + (\mathbf{I} - \sigma_z) \otimes (\mathbf{I} + \sigma_z) \otimes \mathbf{I} + \\ &+ (\sigma_x + i\sigma_y) \otimes (\sigma_x - i\sigma_y) \otimes \mathbf{I} + (\sigma_x - i\sigma_y) \otimes (\sigma_x + i\sigma_y) \otimes \mathbf{I}] \\ \hat{P}_{24} &= K_{24}/4[(\mathbf{I} + \sigma_z) \otimes \mathbf{I} \otimes (\mathbf{I} - \sigma_z) + (\mathbf{I} - \sigma_z) \otimes \mathbf{I} \otimes (\mathbf{I} + \sigma_z) + \\ &+ (\sigma_x + i\sigma_y) \otimes \mathbf{I} \otimes (\sigma_x - i\sigma_y) + (\sigma_x - i\sigma_y) \otimes \mathbf{I} \otimes (\sigma_x + i\sigma_y)].\end{aligned}$$

Матрицы этих операторов, как всякая матрица перестановки, имеют на каждой строке и в каждом столбце единицу, остальные матричные элементы равны нулю. Операторы  $\hat{P}_{23}, \hat{P}_{24}$  содержат единичный двумерный оператор  $\mathbf{I}$ , он описывает состояние спина донорного протона, так как после исключения спиновых переменных протона 1 (частичное суммирование) спиновый момент протона 2 обязательно оказывается в полностью деполяризованном состоянии. Оператор  $\hat{P}_{34}$  обмена состояниями внутри акцепторной молекулы можно получить из  $\hat{P}_{23}$ , исключив множитель с оператором  $\mathbf{I}$ .

Обмен состояниями между спином донорного протона и спинами акцепторных протонов сохраняет общую проекцию всех спиновых моментов на ось кванования. Ноль обозначает спин вверх, единица – спин вниз, донорный протон отделяется запятой от акцепторных протонов. Первый столбец соответствует  $\hat{P}_{23}$ , второй столбец –  $\hat{P}_{24}$ .

$$\begin{aligned}|0, 10\rangle &\iff |1, 00\rangle & |0, 01\rangle &\iff |1, 00\rangle \\ |0, 11\rangle &\iff |1, 01\rangle & |0, 11\rangle &\iff |1, 10\rangle\end{aligned}$$

Эволюция во времени системы донорный протон-акцепторная молекула происходит с гамильтонианом  $H_{ad}$ , где  $\hat{P}_{ad} = \hat{P}_{23}$  или  $\hat{P}_{ad} = \hat{P}_{24}$

$$\rho = \exp(-iP_{ad}t)\rho(0)\exp(iP_{ad}t),$$

где  $P_{ad}$  – матрица, представляющая оператор  $\hat{P}_{ad}$ .

После исключения подсистемы донорного протона матрицы плотности синглетного и триплетного состояний как функция времени имеют вид:

$$\rho_{\text{singlet}} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 - \cos(t)^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(t)^2 + 1 & -2 \cos(t)^2 & 0 \\ 0 & -2 \cos(t)^2 & \cos(t)^2 + 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 - \cos(t)^2 \end{bmatrix},$$

$$\rho_{\text{triplet}} = \frac{1}{12} \begin{bmatrix} \cos(t)^2 + 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\cos(t)^2 + 3 & 2\cos(t)^2 & 0 \\ 0 & 2\cos(t)^2 & -\cos(t)^2 + 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos(t)^2 + 3 \end{bmatrix}.$$

Безразмерное время  $t = \tau K_{23}$ , где  $\tau$  – время пребывания молекул в связанном (адсорбированном) состоянии. Матрицы оказываются одинаковыми для случаев  $\hat{P}_{ad} = \hat{P}_{23}$  и  $\hat{P}_{ad} = \hat{P}_{24}$ .

После окончания эволюции (происходит десорбция) акцепторная молекула может остаться в прежнем синглетном или триплетном состояниях или совершить спин-конверсию и перейти в другое состояние. Чтобы определить соответствующие вероятности, следует вычислить проекции на синглетное и триплетное подпространства. Матрицы проекционных операторов  $\Pi_s = \rho_{\text{singlet}}(0)$ ,  $\Pi_t = 3\rho_{\text{triplet}}(0)$  удовлетворяют условиям ортогональности  $\text{Tr}(\Pi_s \Pi_t) = 0$  и образуют разложение единицы  $\Pi_s + \Pi_t = 1$ .

Наиболее интересны вероятности спин-конверсии из синглетного и триплетного состояний. Вероятности обратных процессов получаются вычитанием этих величин из единицы

$$p_{\text{singlet} \Rightarrow \text{triplet}} = 3 \sin(t)^2 \quad p_{\text{triplet} \Rightarrow \text{singlet}} = \sin(t)^2.$$

Оказывается, что в любой момент времени вероятность превращения синглета в триплет в три раза больше вероятности обратного процесса превращения триплета в синглет. Балансное уравнение связывает концентрации  $n_s, n_t$  спиновых модификаций с вероятностями  $p_{st}, p_{ts}$  перехода молекулы из одной спинового состояния в другое. Константа равновесия  $k$  выражается через вероятности процессов

$$n_s p_{st} = n_t p_{ts}, \quad k = \frac{n_s}{n_t} = \frac{p_{ts}}{p_{st}}.$$

Если длительность пребывания молекулы в адсорбированном состоянии не зависит от того, в каком спиновом состоянии находится молекула, то  $k = 1/3$ , что соответствует естественному (чаще всего встречающемуся в природе) соотношению концентраций, паравода 25%, ортовода 75%.

Приближение одинаковых времен адсорбции для синглета и триплета оказывается не вполне правильным, так как существует обменное взаимодействие между протонами внутри акцепторной молекулы. Энергию взаимодействия можно оценить, взяв среднее значение для синглета  $\text{Tr}(H_{\text{hh}} \rho_{\text{singlet}})$  и триплета  $\text{Tr}(H_{\text{hh}} \rho_{\text{triplet}})$

$$E_s = K_{34} \hbar (1 - 3 \cos(t)^2) / 2, \quad E_t = K_{34} \hbar (1 + \cos(t)^2) / 2.$$

Добавка к энергии имеет различную величину для синглета и триплета, и знак добавочной энергии указывает, что общая отрицательная энергия связи синглета увеличивается, а триплета уменьшается при  $t = 0$ .

Изменение продолжительности пребывания молекул в связанном состоянии за счет добавочной энергии вычисляется из общей зависимости времени жизни от энергии связи

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT), \quad \frac{\delta\tau}{\tau} = \frac{\delta E}{kT}.$$

Окончательное выражение для константы равновесия  $k$  учитывает малую величину добавочной энергии  $\delta E/kT \ll 1$  и содержит безразмерное время  $z$  пребывания в адсорбированном состоянии синглета и триплета, которое без учета добавочной энергии предполагается строго одинаковым

$$k = \frac{1}{3} - \frac{4 \cos(z)^3 z K_{34} \hbar}{3 \sin(z) kT}.$$

Область изменения переменной  $z$  следует разделить на три части. Первая область  $0 \leq z < \pi/4$  соответствует коротким  $z \ll 1$  временам адсорбции, здесь добавка  $\delta k < 0$  константе  $k$  отрицательна, и при многократном повторении цикла адсорбция-эволюция-десорбция нарабатывается ортовода. Вторая – более обширная область  $\pi/4 \leq z \leq 3\pi/4$ , где в средней точке  $z = \pi/2$ ,  $\delta k = 0$ , а по краям  $\delta k$  имеет различные знаки. Эта область состояния с естественным содержанием орто- и параводы  $k = 1/3$ . В третьей области  $3\pi/4 \leq z < \pi$  добавка положительна, и нарабатывается паравода.

Предложенная в настоящей работе квантовая микроскопическая модель конверсии спиновых модификаций молекул воды объясняет другие закономерности, которые наблюдаются в экспериментах с орто-параводой.

Обогащение какой-либо модификацией оказывается возможным, если поверхность адсорбента покрыта слоем молекул воды. На сухой поверхности и поверхности жидкой воды обогащение не наблюдается [11].

Для регистрации отклонения от естественного соотношения пара:орто=1:3 требуется много,  $10^7 - 10^8$  циклов адсорбция-эволюция-десорбция. Если это условие не выполняется, то отклонения нет, как, например, в экспериментах с прекурсором [12].

Требуется тщательный подбор экспериментальных условий (адсорбент, температура, давление паров воды), чтобы обогащение наблюдалось, следует согласовать частоту  $\omega$  обмена между протонами донорной и акцепторной молекул и временем  $\tau$  пребывания молекулы в адсорбированном состоянии  $\omega\tau \sim 1$ , иначе эксперимент обречен на неудачу.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] R. F. Curle, V. V. Kasper, and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **46**, 3220 (1967).
- [2] A. Miani and J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **120**, 2732 (2004).
- [3] H. H. Limbach, G. Buntkowsky, J. Matthes, et al., *Chem. Phys. Chem.* **7**, 551 (2006).
- [4] J. Verhoeven and A. Dymanus, *J. Chem. Phys.* **52**, 3222 (1970).
- [5] S. D. Bartlett, T. Rudolph, and R. W. Spekkens, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 555 (2007).
- [6] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, and P. Wothers, *Organic Chemistry* (Oxford, Univ. Press, 2000).
- [7] L. B. Braly, J. D. Cruzan, K. Liu, et al., *J. Chem. Phys.* **112**, 10293 (2000).
- [8] A. Halkier, H. Koch, P. Jurgensen, et al., *Theor. Chem. Acc.* **97**, 150 (1997).
- [9] E. Fischer, R. Kimmich, N. Fatkullin, and G. Yatsenko, *Phys. Rev. E* **62**, 775 (2000).
- [10] A. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces* (Clarendon Press, Oxford, 1996).
- [11] В. К. Конюхов, В. И. Тихонов, Т. Л. Тихонова, В. Н. Файзулаев, *Письма в ЖТФ*, **12**, 1438 (1986).
- [12] В. Г. Артемов, А. А. Лескин, П. О. Капралов и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **37**(3), 22 (2010).

Поступила в редакцию 2 апреля 2010 г.