

## ПРОТОННЫЙ ОБМЕН ВНУТРИ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

В. К. Конохов

*Рассматривается обмен квантовыми состояниями между ядерными спинами двух протонов в составе молекулы воды. Показано, что такой внутримолекулярный обмен не разрушает спиновые изомеры молекулы и не вызывает квантовых переходов между синглетным и триплетными состояниями спиновой системы молекулы.*

**Ключевые слова:** орто- и пара вода, протонный обмен.

Протонный обмен играет существенную роль в динамике водородосодержащих молекул при химических реакциях, адсорбции и в ядерном магнитном резонансе. Обычно под этим термином понимается несколько самостоятельных молекулярных процессов, например, туннелирование протонов через пространственные потенциальные барьеры, перемещение атомов водорода как при свободном вращении молекулы. В настоящей публикации под протонным обменом внутри и между молекулами понимается квантовый обмен состояниями между ядерными спиновыми моментами молекул.

Протонный обмен играет определенную роль в образовании и сохранении спиновых изомеров молекулы воды. В литературе имеется, однако, утверждение, что протонный обмен в жидкой воде делает невозможным разделение и сохранение спиновых изомеров [1]. В настоящей статье приводится пример, когда это утверждение неправильно.

Таким процессом оказывается обмен между спиновыми моментами протонов в составе молекулы воды с распространенным изотопическим составом, когда носителями ядерного спина являются два протона со спином  $1/2$ . Этот процесс самый быстрый из обменов, так как протоны расположены близко друг к другу, но его параметры, например, частота обмена в жидкой воде, остаются неизвестными.

Известно, что спиновые изомеры могут быть у молекул, которые имеют два, три или больше одинаковых ядер. Однако этого условия недостаточно, должно выполняться условие химической эквивалентности ядер, точнее равноценность тех мест в молекуле, где находятся ядра.

Применительно к молекуле воды химическая эквивалентность протонов означает, что ядерный остов молекулы имеет форму равнобедренного треугольника, а электронная оболочка молекулы остается неизменной при повороте молекулы на угол  $\pi$  относительно оси симметрии. И до тех пор, пока эти условия выполнены, молекула воды обладает спиновыми изомерами.

С точки зрения химической эквивалентности полезно сравнить молекулу воды с линейной молекулой закиси азота  $^{15}\text{N}_2\text{O}$ , у которой атомы азота  $^{15}\text{N}$  имеют спиновые моменты  $1/2$ . Спиновые системы двух молекул полностью совпадают, но в молекуле  $^{15}\text{N}_2\text{O}$  ядра азота неэквивалентны, так как один из атомов  $^{15}\text{N}$  находится ближе к атому кислорода, чем другой. Спиновых изомеров у этой молекулы нет, что подтверждается экспериментом по наблюдению радиационного перехода между уровнями, которые можно назвать квазисинглетным и квазитриплетным уровнями энергии ядерной системы молекулы [2]. В молекуле воды из-за эквивалентности протонов квантовый переход между синглетным и триплетным уровнями строго запрещен по симметрии.

Матрицу оператора обмена  $P$  в вычислительном базисе  $\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$  возможно получить несколькими эквивалентными способами, например, используя матрицу перестановок двух элементов базиса  $|01\rangle, |10\rangle$ , или с помощью  $XU$ -модели, или на основе оператора магнитного диполь-дипольного взаимодействия двух спиновых моментов. В последнем случае можно получить оценку энергии взаимодействия  $J$ , которая в молекуле может значительно отличаться от случая свободного пространства за счет экранировки атомными электронами.

Ниже приводятся матрицы оператора обмена  $P$  и две его собственные функции (матрицы), которые соответствуют синглетному состоянию  $S$  (собственное значение  $-J$ ,  $m = 0$ ) и триплетному состоянию  $T_0, m = 0$ . Две других собственных функции триплета соответствуют базисным элементам  $|00\rangle, |11\rangle$ . Триплетные состояния имеют собственное значение  $J$ , так что энергетический зазор между спиновыми состояниями в нулевом магнитном поле составляет  $2J$ . Эти утверждения можно проверить прямыми вычислениями

$$JP = J \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad S = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad T_0 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Чтобы убедиться, что обмен действительно происходит, нужно вычислить эволюцию одного спинового момента, например, первого под действием оператора  $P$ , если спиновая система находится в состоянии  $|01\rangle$ , первый спин вверх, второй спин вниз. Выбор начального состояния обусловлен тем, что именно на это состояние действует оператор  $P$ . Вычисления производятся по формуле (1), которая состоит из двух операций, совместной эволюции во времени двух спиновых моментов и частичного суммирования, с помощью которого из результирующей матрицы исключаются состояния второго спина

$$\rho_1(t) = Tr_2[U(t)|01\rangle\langle 01|U^\dagger(t)]. \quad (1)$$

Здесь оператор эволюции  $U = \exp(-i\omega t P)$ ,  $\omega = J/\hbar$ , матрица начального состояния  $|01\rangle\langle 01| = \text{diag}(0, 1, 0, 0)$ . Операцию частичного суммирования для нашего случая можно найти в литературе [3].

В результате получается диагональная матрица  $\rho_1(t) = \text{diag}[\cos^2(\omega t), \sin^2(\omega t)]$ . Если взять проекцию на состояние спин вверх  $p_{\text{up}}(t) = Tr[\rho_1(t) \star \text{diag}(1, 0)] = \cos^2(\omega t)$ , где звездочка означает матричное умножение, то получается вероятность  $p_{\text{up}}(t)$  обнаружить в момент времени  $t$  первый спиновый момент с проекцией спина вверх на ось квантования угловых моментов. Аналогично вычисляется вероятность  $p_{\text{down}}(t) = Tr[\rho_1(t) \star \text{diag}(0, 1)] = \sin^2(\omega t)$  обнаружить первый спиновый момент с проекцией спина вниз.

Такие же вычисления возможно провести для второго спинового момента и начального состояния  $|01\rangle\langle 01|$ , усредняя по состояниям первого спина, и получить матрицу эволюции  $\rho_2(t) = \text{diag}[\sin^2(\omega t), \cos^2(\omega t)]$ .

Для моментов времени  $t_i = 0, t_f = \pi/2\omega$  и матриц плотности первого и второго спинов справедливы следующие равенства  $\rho_1(t_f) = \rho_2(t_i)$ ,  $\rho_2(t_f) = \rho_1(t_i)$ . Откуда следует, что начальное состояние  $|01\rangle\langle 01|$  превратилось в состояние  $|10\rangle\langle 10|$ , т.е. произошел непрерывный во времени обмен состояниями.

Следует отметить, что в обмене участвуют только два состояния  $S, T_0$  спиновой системы, матрицы плотности  $|00\rangle\langle 00|, |11\rangle\langle 11|$  двух других состояний коммутируют с оператором  $P$ , поэтому сохраняются в неизменном виде при обмене. Сохраняется не только суммарная проекция двух спинов, но сохраняется также проекция каждого спинового момента по отдельности.

Частота обмена  $\omega$  задает временную шкалу для спиновой системы молекулы, состояния  $S, T_0$  существуют на временах  $t \gg 2\pi/\omega$ , вопрос о существовании шкалы времен, на которых существуют состояния  $|00\rangle\langle 00|, |11\rangle\langle 11|$ , остается открытым.

Молекулам параводы соответствует синглетное состояние  $S$  спиновых моментов протонов, с молекулами ортоводы ассоциируются три триплетных спиновых состояния  $T_0$ ,  $|00\rangle\langle 00|$ ,  $|11\rangle\langle 11|$ . Можно показать, что каждое из этих состояний коммутирует с оператором протонного обмена  $P$ , который выполняет здесь роль гамильтониана, и поэтому они сохраняются в том числе и на временах  $t \gg 2\pi/\omega$ . Так что общее утверждение, что протонный обмен разрушает спиновые изомеры молекулы воды, в данном случае оказывается ошибочным.

Протонный обмен внутри молекулы воды никак не проявляет себя в ядерном магнитном резонансе, так как все три компоненты суммарного ядерного спина  $X, Y, Z$  молекулы коммутируют с оператором  $P$  протонного обмена.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Н.-Н. Limbach, G. Buntkowsky, J. Matthes, et al., Chem. Phys. Chem. **7**, 551 (2006).
- [2] G. Pileio, M. Carravetta, M. H. Levitt, Phys. Rev. Lett. **103**, 083002 (2009).
- [3] S. Felloni, A. Leporati, G. Strini, arXiv: 0912.0026v1 [quant-ph] 1 Dec 2009.

Поступила в редакцию 15 ноября 2011 г.