

УДК 533.15

СЕЛЕКТИВНАЯ АДсорбция СПиНОВЫХ ИЗОМЕРОВ ВОДЫ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

П. О. Капралов, В. И. Тихонов

Описывается эксперимент по адсорбции молекул воды на поверхности нанопористого полимерного адсорбента в кнудсеновском режиме в условиях селективного воздействия излучения ИК-диапазона. Используется резонансное возбуждение колебательно-вращательного перехода ортомодификации молекул H_2O на длине волны 1.85 мкм. Показана применимость данного метода для получения водяного пара с неравновесным соотношением концентраций орто- и парамодификаций молекул воды.

Ключевые слова: диодная лазерная спектроскопия, колебательно-вращательное возбуждение, поверхностная адсорбция, спиновые изомеры воды, орто-пара отношение.

Одним из следствий квантовой механики является существование спиновых модификаций симметричных молекул – спин-изомеров. В начале прошлого века, с момента их предсказания, возникла проблема разделения или обогащения спин-изомеров, т.е. получение неравновесного соотношения их концентраций при данной температуре. Задачу осложняет тот факт, что физические и химические свойства спиновых изомеров практически одинаковы.

Наиболее простым оказалось разделение водорода на орто- и параводород [1]. Водород – очень легкая молекула и благодаря аномально большой вращательной постоянной, нижний вращательный уровень ортоводорода на 170 см^{-1} выше нижнего уровня параводорода и при сильном охлаждении практически весь водород оказывается в парасостоянии. Однако подобный метод обогащения неприменим для более тяжелых молекул, так как для них разница между основными состояниями спин-изомеров много меньше и для их разделения требовалась бы очень низкая температура, при которой молекулы конденсируются.

Позднее был осуществлен метод разделения спин-изомеров водорода при селективной адсорбции на поверхности окиси алюминия, где преимущественно адсорбируются

ИОФ РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: Kapralov_pavel@mail.ru.

молекулы ортоводорода, т.к. их энергия сорбции превышает энергию сорбции параводорода на 170 см^{-1} [2]. Эффективным способом разделения смесей на основе разности энергий сорбции является хроматография. Так в работе [3] получено полное разделение орто- и параводорода на хроматографической колонке.

Молекула воды, также как и водород, имеет два протона и состоит из ортомодификации и парамодификации в соотношении 3:1. Разделение воды на спин-изомеры представляет особый интерес из-за ее огромной роли в физических, химических и биологических процессах, происходящих в природе. Последствия возможных нарушений равновесного отношения спин-изомеров пока неизвестны. Для исследования этих вопросов требуется разработка методов, позволяющих получить неравновесную по концентрации спин-изомеров воду в достаточном количестве.

Криогенный метод, использованный при разделении спин-изомеров водорода, для воды не годится, так как расстояние между основными состояниями орто- и параизомеров воды равно 20 см^{-1} . Разделение спин-изомеров воды оказалось возможным с помощью хроматографии благодаря селективности адсорбции орто- и парамолекул воды на адсорбенте, заполняющем колонку [4, 5]. Различие коэффициентов адсорбции орто- и парамолекул воды наблюдается при малых давлениях паров воды, соответствующих кнудсеновскому характеру течения газов в колонке. Разница эта невелика, поэтому для получения заметных величин разделения спин-изомеров требуются колонки большой длины, что при малых давлениях газа приводит к большому времени выхода хроматографического импульса, его диффузионному расплыванию и малой концентрации молекул на выходе, поэтому эффективность работы таких колонок мала.

Сочетание хорошо разработанного хроматографического метода с селективным колебательно-вращательным возбуждением молекул воды позволит существенно увеличить производительность разделения спин-изомеров. Ранее использование селективного возбуждения было предложено Н. В. Карловым и А. М. Прохоровым для лазерного разделения изотопов [6]. Согласно предположениям, сделанным в этой статье, отношение коэффициентов отражения от поверхности колебательно-возбужденных и равновесных молекул (R^* и R) дается формулой:

$$\frac{R^*}{R} = \left(\frac{1}{R} \right)^{h\nu_{\text{vib}}/h\nu_{\text{vib}}+E}, \quad (1)$$

где $h\nu_{\text{vib}}$ – энергия колебательного кванта, а E – тепловая энергия молекулы. При $h\nu_{\text{vib}} \gg E$ $R^* \rightarrow 1$, а коэффициент прилипания $S^* = 1 - R^* \rightarrow 0$. Этот вывод был экспериментально подтвержден в опытах по разделению изотопов бора (при колеба-

тельном возбуждении молекул BCl_3 [7]), а также при взаимодействии колебательно-возбужденных молекул CO_2 с охлаждаемой поверхностью [8]. В монографии [9] описаны различные подходы к проблеме лазерного разделения изотопов в атомарных парах.

Адсорбированные молекулы находятся на поверхности в течение времени, определяемого формулой Френкеля:

$$\tau_{\text{ads}} = \tau_0 \exp(Q/k_B T), \quad (2)$$

где $\tau_0 = 10^{-13} \dots 10^{-12}$ с – средний период колебаний адсорбированных молекул, Q – энергия сорбции, k_B – постоянная Больцмана. При прохождении молекул через узкий цилиндрический канал в кнудсеновском режиме скорость их дрейфа определяется столкновениями со стенками. Так как коэффициент прилипания возбужденных и невозбужденных молекул к стенкам различен, то и скорость дрейфа для них будет различна. При $h\nu_{\text{vib}} \gg E R^* \rightarrow 1$, т.е. возбужденные молекулы отражаются, а невозбужденные адсорбируются и находятся на поверхности стенок в течение времени τ_{ads} . Коэффициент кнудсеновской диффузии D равен:

$$D = 2rV_t/3 = 2r^2/3\tau_f, \quad (3)$$

где r – радиус цилиндрического канала, V_t – средняя тепловая скорость молекулы воды, а τ_f – среднее время пролета молекул между стенками. Для невозбужденных молекул при определении D к времени τ_f следует прибавить τ_{ads} :

$$\frac{D^*}{D} = \frac{\tau_f + \tau_{\text{ads}}}{\tau_f}. \quad (4)$$

При использовании адсорбента с большой энергией сорбции коэффициент диффузии для возбужденных молекул D^* оказывается много больше, чем для молекул в основном состоянии.

На рис. 1 изображена схема установки для исследования влияния колебательного возбуждения спин-изомеров молекулы воды на их адсорбцию. Разреженный водяной пар при давлении 4 мТорр поступал в трубку длиной 200 мм и внутренним диаметром $d_1 = 4$ мм, в конце которой находился цилиндр из полимерного адсорбирующего материала MN-500 длиной 20 мм. По оси цилиндра было просверлено отверстие диаметром $d_2 = 1.5$ мм. При давлении 4 мТорр длина свободного пробега молекул воды составляет порядка 2 см, что много больше d_1 и d_2 , то есть течение в трубке и внутри адсорбента было кнудсеновским, и определялось главным образом столкновениями молекул с поверхностью трубки и адсорбента.

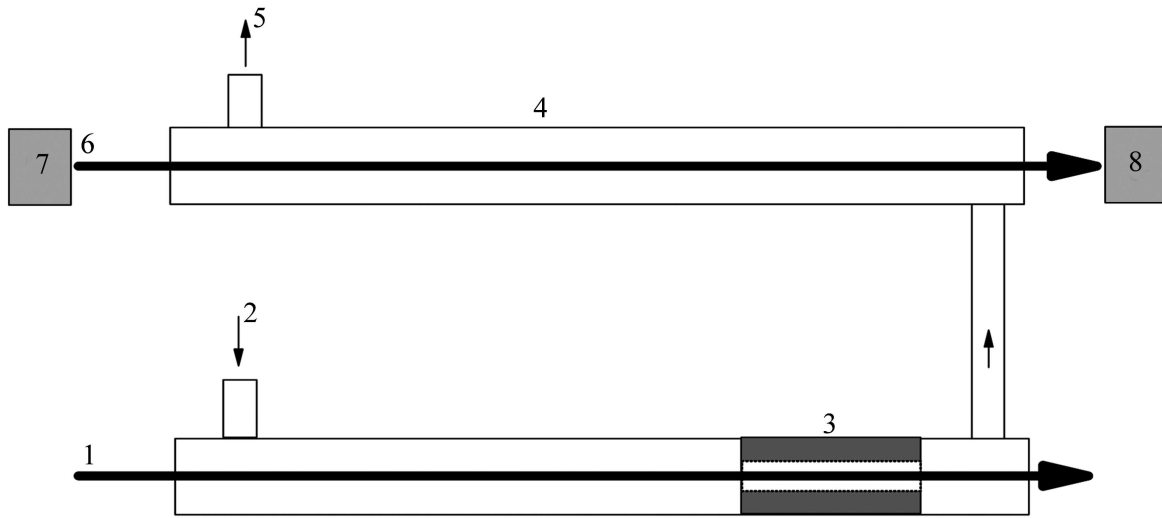


Рис. 1: Схема экспериментальной установки: 1 – луч возбуждающего лазера, 2 – вход подачи водяного пара, 3 – трубка из адсорбирующего материала, 4 – измерительная кювета диодно-лазерного спектрометра, 5 – откачка, 6 – луч лазера спектрометра, 7 – диодный лазер, 8 – фотоприемник.

Вдоль оси трубки и цилиндра направлялся сфокусированный луч диодного лазера на частоте 5393.648 см^{-1} колебательно-вращательного перехода $\langle 000 \rangle 2_{12} - \langle 011 \rangle 3_{13}$ ортомодификации молекулы воды. Мощность излучения лазера равна 0.5 мВт, а диаметр пучка излучения составлял примерно 1 мм. Часть молекул воды, находящихся в области лазерного пучка, переходят из основного состояния в колебательно-возбужденное $\langle 011 \rangle$.

Плотность молекул n^* в возбужденном состоянии определяется отношением скорости индуцированных переходов к скорости колебательной релаксации, и равна:

$$n^* = \frac{\Delta W}{\hbar\omega SL \left(\frac{V_t}{Nd_1} + \frac{P}{\tau_{\text{vib}}} \right)} = \frac{W\alpha}{\hbar\omega S \left(\frac{V_1}{Nd_1} + \frac{P}{\tau_{\text{vib}}} \right)}, \quad (5)$$

где $W/S \approx 50 \text{ мВт/см}^2$ – плотность мощности лазерного излучения, α – коэффициент поглощения, $\hbar\omega = 1.07 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ – энергия колебательного кванта, P – давление водяного пара, $N \approx 40$ – число соударений со стенками, приводящее к релаксации [10], $\tau_{\text{vib}} = 3.5 \text{ мкс} \cdot \text{Торр}$ – время колебательной релаксации молекулы воды [11]. В кнудсеновском режиме вторым членом в скобках, возникающим из-за столкновений молекул друг с другом, можно пренебречь. Для указанных выше величин $n^* \approx 7.3 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3}$. Плотность молекул в основном состоянии при давлении 4 мТорр, $n \approx 1.4 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$, т.е. $n^*/n = 5 \cdot 10^{-5}$. Водяной пар, у которого соотношение возбужденных и невозбужденных

молекул $n^*/n = 5 \cdot 10^{-5}$, поступает в канал диаметром $d_2 = 1.5$ мм внутри адсорбента MN-500. Скорости диффузии для них внутри канала сильно различаются из-за большой энергии сорбции на поверхности адсорбента MN-500 (2)–(4). Поток молекул J равен [12]:

$$J = D \frac{\Delta n}{L} S. \quad (6)$$

Откуда следует:

$$\frac{J^*}{J} = \left(\frac{D^*}{D} \right) \left(\frac{n^*}{n} \right). \quad (7)$$

Время пролета между стенками $\tau_f = d_2/V_t = 2.8 \cdot 10^{-6}$ с. Энергия сорбции для использованного адсорбента, MN-500, равна 51.5 кДж/моль, следовательно, в соответствии с (2), $\tau_{\text{ads}} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ с при температуре 298 К. Из (4) следует, что $D^*/D = 100$, и, следовательно, $J^*/J = 5 \cdot 10^{-3}$. Пройдя через канал в адсорбенте, молекулы воды поступали в измерительную ячейку, где концентрации орто- и параизомеров воды измерялись с помощью диодного лазерного спектрометра, описанного в [13], и определялось орто-пара отношение спин-изомеров воды. Так как лазерное излучение воздействовало только на ортомолекулы, то следовало ожидать небольшого, порядка $5 \cdot 10^{-3}$, увеличения орто-пара отношения.

Относительная точность измерения орто-пара отношения составляла около 1%, и прямое наблюдение такого отклонения невозможно, поэтому использовалась методика синхронного детектирования. Лазер, генерирующий возбуждающее излучение, работал периодически, включаясь на 25 с, затем 25 с он был выключен, и так далее. Также численно генерировалась гребенка стробирующих импульсов, синхронных с лазерными. С помощью стробирующей гребенки из временной зависимости орто-пара отношения выделялись участки, во время которых лазер был включен, и вычислялось среднее значение орто-пара отношения на этих участках. Затем вычислялось среднее значение для участков, во время которых лазер был выключен, и определялась разность между обоими средними значениями за весь период измерения. Усреднение проводилось по более, чем 10000 точек, что повышало точность измерений примерно в 100 раз.

При обработке результатов учитывалось, что молекулы, находящиеся в колонке во время облучения лазером, попадают в измерительную ячейку с задержкой, определяемой скоростью перетекания газа. Т.к. величина этой задержки была точно неизвестна заранее, то разность между средними значениями для орто-пара отношения измерялась в зависимости от сдвига фазы стробирующего импульса относительно лазерного.

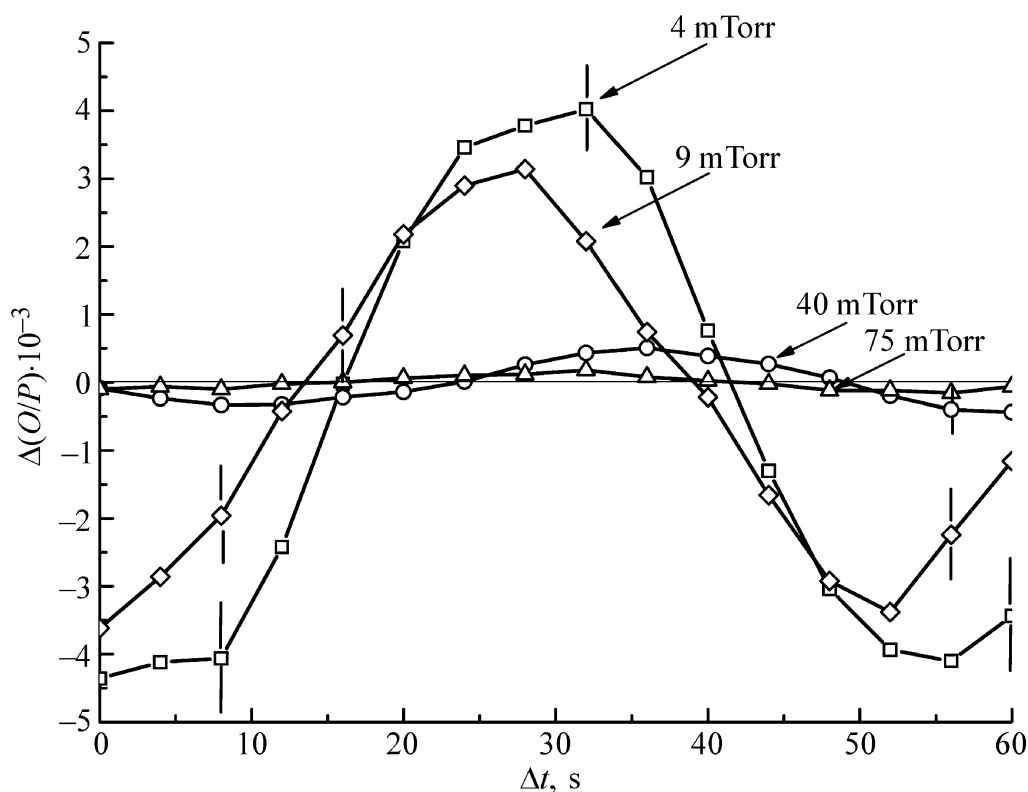


Рис. 2: Отклонение орто-пара отношения от равновесного (3:1) значения в зависимости от сдвига фазы при синхронном детектировании для различных давлений водяного пара.

Измеренные зависимости приведены на рис. 2. Они имеют характерный для синхронного детектирования синусоидальный вид с максимумом, соответствующим сдвигу на 30 сек. Отклонение орто-пара отношения от равновесного уменьшалось при возрастании давления. Максимальное значение отклонения порядка 0.4% достигалось при давлении водяного пара 4 мТорр.

Зависимость $\Delta(O/P)$ от давления можно учесть, определяя n^* с помощью формул (5) и (7). Эта зависимость представлена на рис. 3 сплошной линией. Экспериментальные результаты приведены в виде точек. Видно хорошее соответствие между экспериментальными данными и результатами теоретического расчета.

Полученные результаты позволяют утверждать, что селективное возбуждение молекул воды на колебательно-вращательном переходе монохроматическим излучением лазера в сочетании с хроматографическими методами разделения позволяют получать водяной пар с отличающимся от равновесного соотношением концентраций спиновых

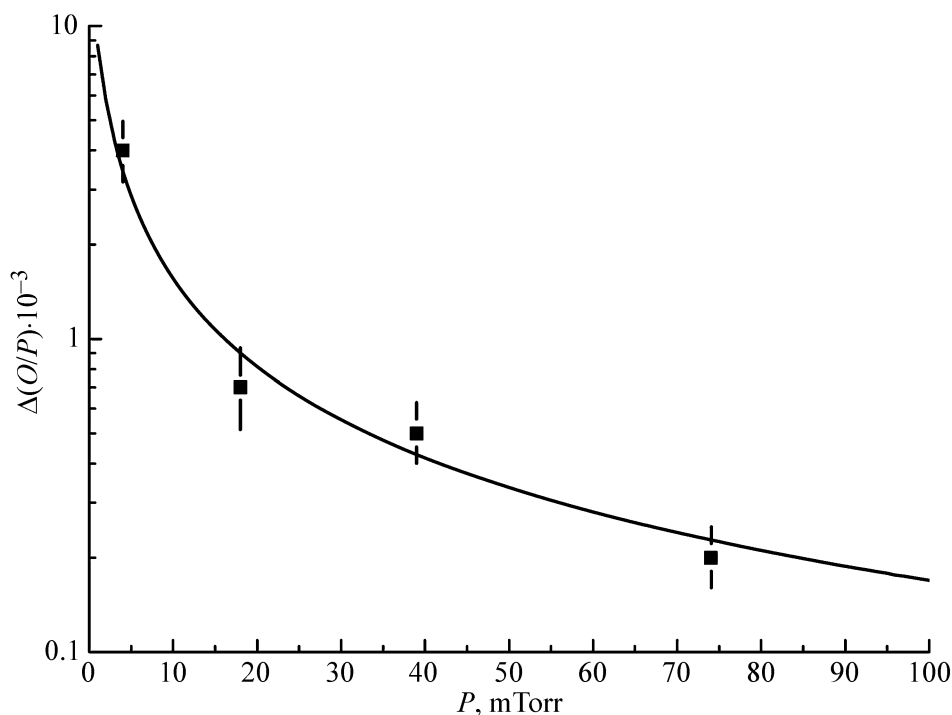


Рис. 3: Максимальное отклонение орто-пара отношения от равновесного значения в зависимости от давления водяного пара. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет по формуле (7) с учетом (5).

орто- и параизомеров. В проведенных экспериментах при мощности лазерного излучения порядка 0.5 мВт было получено увеличение орто-пара отношения на 0.4% относительно равновесного. При увеличении мощности возбуждающего излучения величина отклонения от равновесия пропорционально увеличивается, пока не будет достигнуто оптическое насыщение возбуждаемого колебательно-вращательного перехода. В частности, при повышении мощности излучения до 50 Вт из формул (5) и (7) следует: $n^*/n = 5 \cdot 10^{-3}$, и $J^*/J = 0.5$, а т.к. в возбужденном состоянии находятся практически только ортомолекулы и, учитывая, что в основном состоянии находится 0.75 орто- и 0.25 парамолекул, получим $N_0/N_p = (0.5 + 0.75)/0.25 = 5 : 1$, вместо равновесного значения 3:1. В случае насыщения $\frac{n^*}{N} \rightarrow 1$, $J^*/J \rightarrow 100$, т.е. на выходе из колонки можно ожидать поток практически только из ортомолекул.

Авторы выражают благодарность В. Д. Травкину за предоставленные материалы по измерению энергии адсорбции на адсорбенте MN-500, а также А. А. Волкову и В. Г. Артемову за участие в обработке результатов эксперимента и обсуждение результатов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. Farcas, *Orthohydrogen, parahydrogen and heavy hydrogen* (Cambridge University Press, Cambridge, 1935).
- [2] Y. L. Sandler, *J. Chem. Phys.* **29**, 97 (1958).
- [3] A. Purer and R. L. J. Kaplan, *Chromatog. Sci.* **9**, 59 (1971).
- [4] V. I. Tikhonov and A. A. Volkov, *Science* **296**, 2363 (2002).
- [5] П. О. Капралов, В. Г. Артёмов, А. М. Макуренков и др., *Журнал физической химии* **83**(4), 1 (2009).
- [6] Н. В. Карлов, А. М. Прохоров, *УФН* **123**(1), 57 (1977).
- [7] К. С. Гочелашвили, Н. В. Карлов, А. И. Овченков и др., *ЖЭТФ* **70**, 531 (1976).
- [8] Ю. В. Бражовский, Ю. С. Куснер, А. К. Ребров и др., *Письма ЖЭТФ* **23**, 288 (1976).
- [9] P. A. Bokhan, V. V. Buchanov, M. M. Kalugin, et al., *Laser isotope separation in atomic vapor* (Willey-VCH, Verlag, Gmbh 2006).
- [10] В. А. Капитанов, О. Ю. Никифорова, Ю. Н. Пономарев, Б. А. Тихомиров, *Оптика атмосферы и океана* **7**(11-12), 1463 (1994).
- [11] P. F. Zittel and D. E. Masturzo, *J. Chem. Phys.* **95**(11), 8005 (1991).
- [12] Д. В. Сивухин, *Общий курс физики т. 2* (М., Физматлит, 2005), стр. 363.
- [13] П. О. Капралов, В. Г. Артёмов, А. М. Макуренков и др., *ПТЭ*, № 6, 123 (2008).

Поступила в редакцию 19 июня 2013 г.