

СЕЛЕКТИВНАЯ ПО СПИН-МОДИФИКАЦИЯМ АДсорбция МОЛЕКУЛ ВОДЫ
НА ПОВЕРХНОСТИ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ

В.К. Конюхов, В.И. Тихонов, Т.Л. Тихонова

Экспериментально установлено, что адсорбция паров воды при комнатной температуре на поверхности керамики из окиси алюминия происходит селективно по спин-модификациям молекул воды. В адсорбированное состояние переходят преимущественно молекулы пара-воды. Наибольшее измеренное время спин-конверсии молекул воды составляет $4,4 \pm 0,2$ суток.

Простые модельные расчеты показывают, что скорость адсорбции молекул на поверхности металла и кристалла зависит от вращательного состояния молекулы [1,2]. Эту зависимость можно обнаружить на опыте в условиях быстрой вращательной релаксации в газовой фазе, если молекулы имеют две или большее число спин-модификаций. Релаксационные переходы происходят между вращательными уровнями внутри каждой модификации и в сильной степени запрещены между модификациями. Скорость адсорбции за счет быстрых переходов усредняется по вращательным уровням каждой модификации и может оказаться неодинаковой для различных модификаций, поскольку усреднение происходит по различным группам вращательных уровней. Таким образом, зависимость скорости адсорбции от вращательного состояния молекулы проявляется в виде различия в скоростях процесса для спин-модификаций. Поэтому разные скорости для разных модификаций могут быть отражением того, что скорость процесса различна для молекул на разных вращательных уровнях.

Селективность процесса адсорбции по спин-модификациям молекул наблюдалась ранее для водорода и дейтерия при низких температурах [3,4]; здесь приводится пример селективной адсорбции многоатомной молекулы при комнатной температуре.

Опыты по адсорбции водяного пара проводились в системе из двух кювет, соединенных коротким патрубком. Одна кювета из дюралюминия объемом 2,4 л заполнялась корундовыми шариками диаметром 2 см, другая — из нержавеющей стали с внутренним диаметром 5 см и длиной 60 см имела на торцах тефлоновые окна общей площадью 40 см², прозрачные в субмиллиметровой области спектра. Объемная концентрация паров воды определялась по величине интегрального коэффициента поглощения на вращательных переходах $4_{13}-5_{24}$ (пара-вода) и $3_{24}-4_{04}$ (орто-вода) в предположении о вращательном равновесии внутри каждой модификации. Оба спектральных перехода принадлежат основному колебательному состоянию молекулы $H_2^{16}O$.

Водяной пар при давлении 3 торр, полученный испарением дистиллированной воды, напускался в обе кюветы, после чего кюветы отсекались от источника водяного пара. На рис. 1 показано, как изменяется концентрация модификаций со временем с момента напуска водяного пара. Кривые нормированы на равновесное при 300 К содержание пара-воды 25% и орто-воды 75%, которое регистрируется сразу после напуска. Кривые показывают, что концентрация обеих модификаций в газовой фазе со временем убывает, что отмечается также по падению давления водяного пара в кювете, однако скорость убывания молекул пара-воды превышает скорость падения давления; для орто-воды ситуация обратная. Пара-вода адсорбируется быстрее, чем орто-вода, так, например, по прошествии 10 минут после напуска объемная концентрация пара-воды составляет 16%, орто-воды — 84%.

Затем патрубок между кюветами пережимался, обмен водяным паром между сосудами прерывался, и продолжались наблюдения за концентрациями орто-воды и пара-воды в кювете из нержавеющей стали. На рис. 2 показано, как изменяются во времени объемные концентрации орто-воды и пара-воды. Кривые нормированы на равновесные концентрации модификаций при 300 К. Они показывают, что водяной пар стремится к полному термодинамическому равновесию с постоянной времени $4,4 \pm 0,2$ суток, что существ-

венно больше, чем время спин-конверсии, которое оценивалось в /5/. Время спин-конверсии водяного пара в сильной степени зависит от материала, из которого изготовлен сосуд, так что взаимное превращение модификаций, как и для водорода, происходит гетерогенным образом на стенках сосуда.

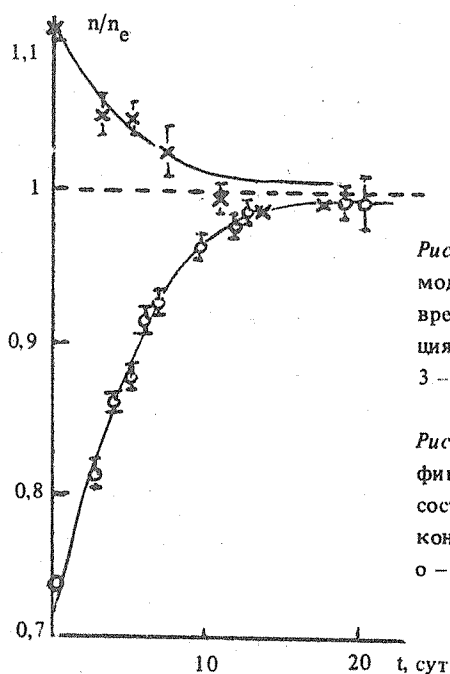
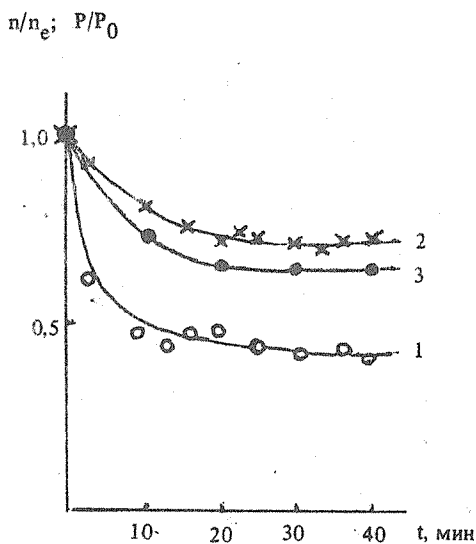


Рис. 1. Концентрации спин-модификаций в зависимости от времени: 1 — пара-модификация, 2 — орто-модификация, 3 — общее давление.

Рис. 2. Релаксация спин-модификаций воды к равновесному состоянию (n_e — равновесная концентрация): \times — орто-вода, o — пара-вода.

Поверхность корундовой керамики, на которой происходит разделение спин-модификаций молекул воды, обычно покрыта при комнатной температуре гидроксильными группами, образующими квадратную решетку. Эта решетка ориентирует дипольные моменты молекул воды при адсорбции /6/. Вращательная селективность адсорбции проявляется лишь при малых значениях анизотропного потенциала взаимодействия молекулы с поверхностью и пропадает при его увеличении /1/. Теплота адсорбции воды на поверхности Al_2O_3 изменяется от 100 ккал/моль для чистой поверхности до 10 ккал/моль для поверхности полностью покрытой OH-группами /7/. В условиях наших опытов реализуется случай малой энергии взаимодействия молекул воды с поверхностью, для которого возможна вращательно-селективная адсорбция. Селективность адсорбции по спин-модификациям молекул воды оказывается проявлением вращательного движения молекулы, магнитные взаимодействия полного ядерного спина молекулы с поверхностью заметной роли не играют.

Следует отметить, что на поверхности Al_2O_3 легко адсорбируются различные спин-модификации воды и водорода: пара-вода и орто-водород. Объяснение преимущественной адсорбции орто-водорода состоит в том, что молекула орто-водорода имеет большую энергию адсорбции по сравнению с пара-модификацией на величину порядка вращательного кванта (180 К). Эта добавка к энергии адсорбции при температуре 20 К сдвигает равновесие газ-адсорбат в сторону адсорбированной фазы, так что поверхностная концентрация орто-водорода выше, чем пара-водорода /4/. При комнатной температуре этот фактор селективной адсорбции для молекул воды роли не играет. Преимущественную адсорбцию пара-воды в рамках принятой здесь модели можно объяснить тем, что вероятность связывания молекулы с поверхностью тем меньше, чем больше вращательное квантовое число молекулы.

Авторы выражают благодарность В.П. Логвиненко и В.Н. Файзулаеву за обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Polanyi J. C., Wolf R. J. Phys. Chem., 82, N 3, 1555 (1985).
2. Gerber R. V. Chemical Review, 87, N 1, 29 (1987).
3. Cunningham C. M., Chapin D. S., Johnston H. L. J. of the Americal Chemical Society, 80, N 10, 2382 (1957).
4. Sandler Y. L. J. Phys. Chem., 58, N 1, 58 (1954).
5. Конюхов В. К. и др. Письма в ЖТФ, 12, в. 23, 1438 (1986).
6. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, под ред. Б.Г. Линсена, М., Мир, 1973, с. 652.
7. Cornelius E. V., Milliken T. H., Oblad A. G. J. Phys. Chem., 59, 809 (1955).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 12 мая 1988 г.