

ОРТО – ПАРА НЕРАВНОВЕСИЕ ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ  
ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

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

*Исследуется адсорбция паров  $D_2O$  на поверхности твердой углекислоты при температуре жидкого азота. Показано, что в условиях, близких к тем, при которых осуществлялась конденсация, процесс адсорбции паров  $D_2O$  оказывается селективным по спин-модификациям.*

В работах /1, 2/ сообщалось о наблюдении эффекта вращательной селективности при гетерогенной конденсации молекул тяжелой воды в сверхзвуковом потоке углекислого газа. В работах /1 – 3/ вращательная селективность объяснялась стерическим эффектом, возникающим на начальной стадии конденсации при образовании димеров  $D_2O - CO_2$ . В настоящей работе экспериментально обоснован другой возможный механизм селективности, связанный с адсорбцией молекул воды на поверхности кластеров углекислоты.

В работе /4/ наблюдалась равновесность по спин-модификациям, возникающая при адсорбции воды на поверхности окиси алюминия. В настоящей работе исследуется адсорбция паров  $D_2O$  на поверхности твердой углекислоты при температуре жидкого азота и показано, что в условиях, близких к тем, при которых осуществлялась конденсация в /1 – 3/, процесс оказывается селективным по спин-модификациям.

Для опытов использовалась стеклянная азотная ловушка, которая помещалась в жидкий азот, заполнялась углекислым газом и, в результате этого, на ее поверхности образовывался слой твердой углекислоты. Ловушка наполнялась парами  $D_2O$ , которые оседали на стенки, покрытые углекислотой. Затем содержимое ловушки откачивалось, и она вынималась из жидкого азота. Спустя некоторое время, замороженные на стенках углекислота и вода испарялись и поступали в измерительную кювету из нержавеющей стали с тефлоновыми окнами /4/. Состав водяного пара исследовался в измерительной кювете с помощью ЛОВ-спектрометра /5/. Чтобы определить распределение молекул по спин-модификациям, одновременно измерялось интегральное поглощение на вращательных переходах  $1_{01} - 1_{10}$  (пара-модификация  $D_2O$ ) и  $4_{31} - 5_{24}$  (орто-модификация  $D_2O$ ). На рис. 1 представлена зависимость величины  $(N_o/N_p)/(N_o/N_p)_{eq}$  от концентрации  $D_2O$  в смеси  $D_2O - CO_2$  (кривая 1), где  $N_o$ ,  $N_p$  – соответственно плотности орто- и пара-молекул  $D_2O$ . Видно, что в полученных парах воды наблюдается избыток орто-молекул, причем неравновесность почти пропадает при малых и при больших концентрациях  $D_2O$ , достигая максимума при  $n_{D_2O}/n_{CO_2} = 0,2$ . Здесь  $n_{D_2O}$ ,  $n_{CO_2}$  – число молекул углекислого газа и молекул тяжелой воды, осажденных на стенках ловушки.

Сопоставим полученную зависимость с результатами работы /3/, в которой с помощью трубки Пито выделялись частицы конденсата из сверхзвуковой струи углекислого газа с парами тяжелой воды. Из-за вращательной селективности процесса конденсации смесь оказывалась обогащенной орто-модификацией  $D_2O$ , степень обогащения зависела от концентрации  $D_2O$  в смеси  $D_2O - CO_2$ . Зависимость степени обогащения от концентрации  $D_2O$  также приведена на рис. 1 (кривая 2). Обе кривые имеют одинаковый характер, причем положение максимума достигается при близких значениях концентраций.

Для объяснения вида кривых 1 и 2 воспользуемся результатами работы /6/, где показано, что вращательная селективность при адсорбции наблюдается в случае малой теплоты адсорбции и пропадает при больших значениях теплоты адсорбции. Если поверхность неоднородна и на ней имеются центры с различной теплотой адсорбции, то наблюдаемая селективность зависит от степени покрытия поверхности. Неоднородность поверхности кластеров может возникать из-за их пористой структуры /7/. При малой степени покрытия вода захватывается активными центрами; адсорбция вращательно неселективна. По мере заполнения актив-

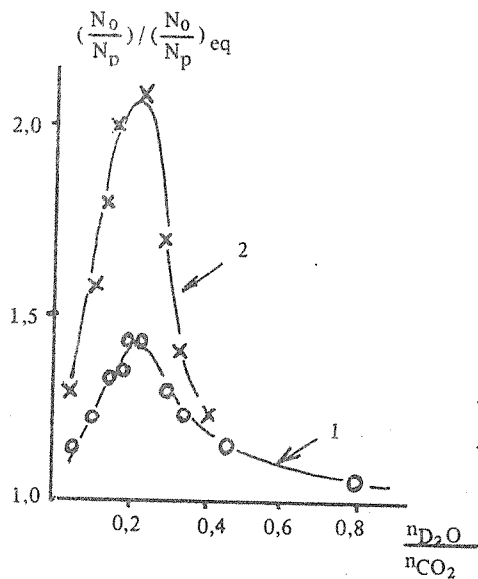


Рис. 1. Орто - пара неравновесность молекул  $D_2O$  в зависимости от концентрации паров тяжелой воды в смеси  $CO_2 - D_2O$ : кривая 1 - настоящая работа; кривая 2 - результаты [3/.

ных центров молекулы воды начинают покрывать оставшуюся часть поверхности, и на этом этапе адсорбции наблюдается селективность.

При очень большом количестве воды поверхность полностью покрыта молекулами воды, и адсорбция должна быть неселективна из-за значительной величины энергии конденсации воды.

Проведенное исследование показало, что возможным процессом, объясняющим вращательную селективность при конденсации в сверхзвуковой струе, может быть селективная адсорбция на поверхности кластеров. С точки зрения авторов, именно при захвате молекул воды кластерами возникает орто - пара неравновесие, так как основная доля молекул воды попадает в кластеры на стадии их роста.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Конюхов В. К. и др. Письма в ЖЭТФ, 43, 65 (1986).
2. Конюхов В. К. и др. Труды ИОФАН, 12, 100 (1988).
3. Конюхов В. К. и др. Письма в ЖТФ, 12, 1438 (1986).
4. Конюхов В. К., Тихонов В. И., Тихонова Т. Л. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 9, 12 (1988).
5. Булатов Е. Д. и др. ЖТФ, 49, 1290 (1979).
6. Adams J. E. Chem. Phys. Lett., 110, 155 (1984).
7. Plummer P. L. M., Hale V. N. J. Chem. Phys., 56, 4329 (1972).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 1 июля 1988 г.