

УДК 539.19

ЗАМЕТКИ ПО ПОВОДУ НЕУДАЧНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПО РАЗДЕЛЕНИЮ СПИНОВЫХ ИЗОМЕРОВ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

В. К. Колюхов

Анализируются возможные причины, по которым в работе С. Л. Вебера, Е. Г. Багрянской и П. Л. Чаповского (ЖЭТФ, 2006, 129, вып. 1, стр. 86 – 95) не было зарегистрировано разделение спиновых изомеров молекулы воды методом газовой хроматографии. Указываются прежние работы, где успешное разделение спиновых изомеров воды и тяжелой воды было получено при сверхзвуковом течении разреженного газа с конденсацией, а также при селективной адсорбции молекул воды на поверхности твердой углекислоты и корундовой керамики.

Настоящие заметки связаны с фундаментальным направлением в исследовании физико-химических свойств воды, разделением молекул воды на спиновые изомеры. Наиболее важные результаты применения ортоводы и параводы следует ожидать в биологии и медицине, так как за время эволюции все живое адаптировалось к соотношению орто : пара = 3 : 1, и реакция организма на воду с измененным соотношением изомеров может оказаться ярко выраженной.

Группа исследователей из Новосибирска [1] попыталась воспроизвести один из экспериментов по разделению спиновых модификаций (изомеров) воды [2]. Эксперименты [1] окончились неудачей, обогащения спиновых изомеров не было зафиксировано. Публикация [1] может вызвать у читателей сомнение не только в результатах [2], но и вообще в том, что обогащение спиновых изомеров ранее было достигнуто. Однако есть основания полагать, что неудача [1] связана не с отсутствием эффекта, а с недостаточно точным воспроизведением ранее отработанных методик.

Обогащение спиновых изомеров воды и тяжелой воды было получено в работах [2 – 6] двумя методами:

1. В экспериментах со сверхзвуковыми струями, где спин-селективная адсорбция молекул воды происходила на микрочастицах из молекул CO_2 , которые возникали в результате конденсации газообразной углекислоты [3, 4]. Подтверждением того, что вода избирательно по спиновым модификациям конденсируется на твердой углекислоте, является исследование [5], где впервые была зафиксирована селективная адсорбция паров воды на поверхности твердого тела.

2. Хроматографическим методом, где разделение происходило в потоке газа-носителя в результате многократной адсорбции и десорбции молекул воды [2]. В работе [1] сделана попытка воспроизвести хроматографический метод.

Неудача с разделением спиновых изомеров может быть связана как с методом приготовления газообразной смеси, так и с конструкцией регистрирующей системы.

В работе [1] имеется резкое несоответствие режима работы разделительной колонки с теми условиями, которые рекомендовались [2], и с общими требованиями к давлению газовой смеси, которые следовали из экспериментальных данных прежних работ по разделению [5, 6]. На выходе разделительной колонки или в реакционном объеме с адсорбентом давление газовой смеси должно составлять 2 – 5 *Torr*. В работе [1] это давление завышено более чем на два порядка и составляет 0.5 – 0.75 *атм*.

Другая причина состоит в нарушении условия $V_{column} \gg V_{cell}$ между объемом разделительной колонки V_{column} и объемом измерительной кюветы V_{cell} , которое следует из принципа действия разделительной колонки. Как описывается в [2], в поток газа-носителя впрыскивается маленькая порция воды, которая испаряется и заполняет небольшой участок по длине колонки. Эта зона с парами воды перемещается по колонке вместе с потоком газа-носителя, постепенно разделяясь на две зоны. Головная зона, состоящая из ортомолекул, обгоняет следующую за ней зону парамолекул, так как пара-молекулы задерживаются в адсорбированном состоянии дольше, чем ортомолекулы. Емкость измерительной кюветы должна быть не больше, чем количество газа в каждой из зон, чтобы кювета сначала заполнилась газом с ортомолекулами, а затем газом с парамолекулами. Если же объем кюветы большой, то в нее попадут молекулы воды из двух зон, и разделение зафиксировать невозможно. Именно такая ситуация реализовалась в работе [1], геометрический объем V_{column} разделительной колонки с учетом заполнения ее адсорбентом был в 4 – 10 раз меньше, чем объем V_{cell} измерительной кюветы, так что зарегистрировать отдельно хроматографический пик ортоводы и параводы в таких условиях было невозможно.

В работе [1] обсуждается роль молекул кислорода (раздел 3.2), как парамагнитного релаксанта, и приводится оценка критической концентрации молекул O_2 по давлению в 1 Torr. В то же время, если в газодном тракте есть конструктивные элементы, выполненные из магнитных материалов, то именно они вызывают быструю, по сравнению с молекулами кислорода, спин-релаксацию пара к равновесному состоянию.

Следующая причина, которая отмечается в работе [1], состоит в адсорбированной воде на стенках измерительной кюветы, что ведет к “замещению равновесными молекулами воды со стенок кюветы” молекул воды в газовой фазе. Такой процесс действительно имеет место и устранение его состоит не в “радикальном подавлении адсорбции в измерительной кювете”, но в замещении адсорбированных на стенках “равновесных” молекул теми молекулами, которые поступают из разделительной колонки. Достаточно длительно промывать газом из колонки измерительную кювету, и все “равновесные” молекулы будут замещены молекулами с измененным содержанием спиновых изомеров. Такая рекомендация справедлива, если на стенках кюветы не происходит спин-конверсии. Нами было установлено, что на стенках кюветы из нержавеющей стали и тефлоне процесса спин-релаксации нет, и обогащенный спиновым изомером газ может храниться в такой кювете в течение нескольких дней [6] (литература работы [1], ссылка [6]).

Что касается воздействия микроволнового излучения на молекулы воды в газовой фазе, то здесь ситуация совершенно ясная. Если частота излучения соответствует разрешенному дипольному переходу между чисто вращательными уровнями или между колебательно-вращательными уровнями молекулы, то возможны переходы внутри каждой из спиновых модификаций. Радиационные переходы между уровнями различных модификаций запрещены по симметрии, что является одним из самых строгих запретов в квантовой механике. Подробно методика измерений концентраций молекул воды по величине интегрального поглощения на вращательных переходах молекулы воды приводится в [7], где обсуждается вопрос о влиянии мощности микроволнового излучения на точность измерений, когда измерения производятся по необходимости на разнесенных по диапазону частотах (разные спин-модификации, разные спектральные линии!).

Вызывает недоумение рассуждения авторов работы [1] по поводу “происхождения сигнала, имитирующего обогащение в работах [6 – 8] (литература работы [1], ссылки [6 – 8])”. По мнению авторов работы [1] “возможна различная десорбция паров воды под действием микроволнового излучения”. Остается непонятным, десорбцию с каких поверхностей имеют в виду авторы работы [1]. Если это стенки кюветы, то излучение

ЛОВ в любой постановке эксперимента фокусируется и коллимируется с тем, чтобы исключить интерференцию с отраженным от стенок кюветы излучением, так что попадание микроволнового излучения на них исключается. Прямым доказательством того, что никакой мистики с “ложными сигналами” в определении концентрации спиновых изомеров воды по спектрам поглощения молекулы воды нет, является эксперимент с заменой субмиллиметрового излучения на инфракрасное [8]. В работе [8] было проведено сравнение концентраций спиновых изомеров, которые сначала определялись по поглощению субмиллиметрового излучения, а затем по поглощению инфракрасного излучения на длине волны 1.37 мкм. Измерения дали совпадающие результаты. Тем самым, опасения авторов работы [1] относительно достоверности регистрации неравновесного состояния молекулы воды представляются необоснованными.

Необходимо отметить, что и теоретическая часть работы [1] содержит ряд существенных неточностей, которые возникли из-за “адаптирования к проблеме ядерных спиновых изомеров” хорошо известной теории вращательных и инфракрасных спектров молекулы воды.

В работе [1] предлагается классифицировать вращательные уровни и волновые функции молекулы воды по “неприводимым представлениям группы молекулярной симметрии C_{2v} ”. На самом деле, классификация вращательных функций асимметричного волчка ведется по представлениям группы D_2 , группы инвариантности вращательного гамильтониана [9]. Правда, группа пространственной симметрии (формы) молекулы C_{2v} и группа D_2 изоморфны, но группа D_2 содержит только вращения на угол π относительно направлений главных моментов инерции молекулы. Группа C_{2v} содержит отражение в плоскости симметрии молекулы, операцию, относительно которой вращательный гамильтониан не инвариантен. Собственные функции гамильтониана, линейные комбинации D -функций Вигнера, они же вращательные волновые функции молекулы, не преобразуются по представлениям группы C_{2v} (умножаются на ± 1) при действии оператора отражения, но преобразуются более сложным образом [10]. По этим причинам группой, классифицирующей вращательные состояния молекулы воды, может быть только группа D_2 .

В разделе 2 работы [1] содержится ошибочное утверждение, что молекула с пространственной симметрией C_{2v} , например, молекула воды может быть “вытянутым симметричным волчком”. Молекула H_2O имеет ось симметрии только второго порядка, тогда как молекулы типа симметричного волчка обязательно обладают осью симметрии третьего и более высокого порядка [11].

Подведем итог. Общая ситуация в проблеме разделения спиновых изомеров молекулы воды и тяжелой воды представляется мне следующим образом. Факт разделения или обогащения спиновых изомеров молекулы воды следует считать установленным. Такой вывод основывается на многократной повторяемости результата обогащения газовой фазы ортомодификацией или парамодификацией молекул воды и тяжелой воды при различных методиках разделения на многих адсорбентах в многих экспериментальных ситуациях [2, 4 – 6]. Последние публикации на эту тему [12], в том числе с успешным применением диодной лазерной спектроскопии [13].

Методики экспериментальной работы с парами воды и тем более с жидкой водой требуют большой тщательности. Достаточно не выполнить хотя бы одно условие в постановке эксперимента, чтобы разделение спиновых изомеров не получилось. Можно выразить сожаление, что в работе [1] “эксперименты не увенчались успехом”.

Автор выражает благодарность В. И. Тихонову и А. А. Волкову за обсуждение экспериментов по разделению спиновых изомеров воды, С. И. Яковленко за деятельную помощь при подготовке этой публикации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вебер С. Л., Багрянская Е. Г., Чаповский П. Л. ЖЭТФ, **129**, вып. 1, 86 (2006).
- [2] Tikhonov V. I. and Volkov A. A. Science, **296**, 2363 (2002).
- [3] Конюхов В. К., Прохоров А. М., Тихонов В. И., Файзулаев В. Н. Письма в ЖЭТФ, **43**, вып. 2, 65 (1986).
- [4] Конюхов В. К., Прохоров А. М., Тихонов В. И., Файзулаев В. Н. Письма в ЖТФ, **12**, вып. 23, 1438 (1986).
- [5] Конюхов В. К., Тихонов В. И., Тихонова Т. Л. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 12, 18 (1988).
- [6] Конюхов В. К., Тихонов В. И., Тихонова Т. Л. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9, 12 (1988).
- [7] Тихонов В. И. Труды ИОФАН, **12**, 65 (1988).
- [8] Степанов Е. В., Тихонов В. И., Миляев А. А. Квантовая электроника, **35**, N 3, 205 (2005).
- [9] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория, М., Наука, 1989.
- [10] Конюхов В. К. Квантовая электроника, **33**, вып. 11, 1022 (2003).

- [11] Д а в ы д о в А. С. Квантовая механика, М., Физматлит, 1963.
- [12] T i k h o n o v V. and V o l k o v A. ChemPhysChem, 7, 1 (2006).
- [13] M a l y u g i n S., M o o s k a l e v T., N a d e z h d i n s k i i A., et al. 5th Intrn. Conf. on Tunable Diode Laser Spectroscopy, July 11 – 15, 2005, Florence, Italy.

Институт общей физики
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 7 июля 2006 г.