

УДК 533.951

## КРИОМАТРИЧНЫЕ СПЕКТРЫ “МОНОВОДЫ” И РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПОЛУЧЕНИЯ ОБОГАЩЕННОЙ ПАРАВОДЫ И ЕЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОРТОПАРААНАЛИЗА

В. С. Парбузин<sup>1</sup>, Д. И. Давлятшин<sup>1</sup>, В. П. Быстров<sup>2</sup>

*Предложено применить технику криогенной матричной спектроскопии для решения двух задач: а) измерения ортопараотношения в пробах воды по ее матричным ИК-спектрам и б) приготовления обогащенной параводы для калибровки ИК-спектрометра *in situ*. Результаты предварительных матричных экспериментов по получению ИК-спектра “моноводы” в матрице аргона при температуре 15 К подтверждают применимость предложенного метода.*

Публикации сотрудников ИОФ РАН [1, 2] о возможности разделения орто- и парамодификаций воды методом физической адсорбции и о больших временах жизни обогащенных ядерно-спиновых изомеров воды в парах, жидкости и твердой фазе вызвали большой интерес. Помимо чисто научных аспектов, эти публикации привлекли внимание медиков в связи с большими перспективами использования обогащенной параводы в качестве идеального и безвредного контрастного агента для медицинской ЯМР-томографии [3]. Однако ситуация с реальностью описанных в [1, 2] эффектов до сих пор остается неясной. Интригующим является факт адсорбционного обогащения параизомера воды, в то время как хорошо известно, что при адсорбции молекулярного водорода обогащается преимущественно ортоизомер [4]. Появились противоречащие друг

<sup>1</sup>МГУ им. М.В.Ломоносова.

<sup>2</sup>ИОФ им. А.М.Прохорова РАН.

другу публикации, как опровергающие [5], так и подтверждающие [6, 7] факт адсорбционного разделения спиновых изомеров воды, а также работа, в которой на основании теоретических расчетов подвергается сомнению возможность сколь-нибудь длительного существования разделенных ортопарамодификаций воды в жидкой фазе [8].

Анализ ситуации показывает, что наиболее вероятными причинами расхождения точек зрения экспериментаторов являются различия используемых ими спектральных методик измерения орто-параотношения (ОПО) воды, влияние атмосферной влаги, и, главное, невозможность калибровки аппаратуры из-за отсутствия источника воды с неравновесным ортопарасоставом. В лаборатории ИОФ РАН [1, 2, 5] использовали уникальный субмиллиметровый спектрометр с лампой обратной волны (ЛОВ-спектрометр), который позволяет зондировать пары воды на вращательных частотах  $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$  пучком перестраиваемого по частоте монохроматического излучения. Авторы [5], которые анализировали пары воды на выходе из колонки с углем с помощью ИК Фурье-спектрометра, утверждают, что разделение орто-параизомеров не было зарегистрировано. С другой стороны, положительный результат был получен в [7] при пропускании паров воды через колонку с активированным углем в потоке “нулевого” азота. В этой работе был использован лазерный спектрометр [9]. Что касается альтернативного метода измерения ОПО паров воды с помощью ЯМР-спектроскопии, то его до сих пор не удалось реализовать из-за ряда осложнений, в том числе связанных с посторонними сигналами воды на стенках ампулы и датчике ЯМР [10]. Добавим, что до сих пор не имели успеха попытки получить воду с неравновесным ортопарасоставом с помощью альтернативных (не адсорбционных) методов.

Очевидно, что для прояснения столь противоречивой ситуации необходимо привлечение независимой экспериментальной методики, результаты которой не вызвали бы сомнений.

Для реализации такого подхода мы предлагаем воспользоваться криогенной матричной спектроскопией воды [11, 12]. Эта техника потенциально способна решать две самостоятельные задачи: 1) детектировать ОПО тестируемых проб воды с любым ортопарасоставом и 2) аналогично криогенной технологии получения чистого параводорода [13], получать обогащенную параводу с известным равновесным ортопарасоставом непосредственно в матричной пленке и по ней проводить калибровку ИК-спектрометра. По расчету, обогащенную до 50% параводу можно получить путем достижения ортопаравывесия при температуре  $15\text{ К}$  [14]. Такую температуру можно получить в лаборатории с помощью микрофрижератора типа “Криотип”.

Очевидно, что экспериментальные условия для реализации двух вышеупомянутых задач различны. Осуществить измерение ОПО пробы воды можно лишь при условии сохранения ее исходного ортопарасостава. Для этого степень конверсии за время формирования матрицы должна быть достаточно мала. И наоборот, для решения второй задачи, т.е. получения воды с неравновесным ортопараотношением необходимо обеспечить быстрое достижение ортопараравновесия матричной воды, например, путем допирования в матрицу парамагнитного кислорода.

*Эксперимент.* Для получения и исследования ИК-спектров молекул воды, изолированных в аргоновых матрицах, была использована установка на базе ИК Фурье-спектрометра Брукер Эквинокс 55. Спектры регистрировались в области  $8000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с разрешением 1; 0.5 и  $0.3\text{ см}^{-1}$ .

Кроме ИК-спектрофотометра установка включает в себя: микрохолодильник DISPLEX-202, с охлаждаемой оптической подложкой из  $KBr$ , вакуумную систему откачки, систему напуска матричного газа и блок контрольно-измерительной аппаратуры. Контроль температуры осуществлялся посредством градуированного полупроводникового диода. Матричный газ – смесь паров воды и аргона марки “спектрально чистый” в соотношении 1:300 – 1:500 – через игольчатый вентиль-натекатель подавалась из стеклянной системы напуска, снабженной ртутным и масляным дифференциальными манометрами. Скорость подачи составляла  $5\text{--}20\text{ ммоль/час}$ . Матрица формировалась в течение 0.5–1.5 часов при температуре  $12\text{--}15\text{ К}$ , после чего регистрировался спектр. Далее проводились последовательные нагревы матрицы до  $20, 25, 30$  и  $35\text{ К}$ . Существенные изменения в ИК-спектрах происходили при “отжиге” матрицы до  $35\text{ К}$ .

*Анализ спектров.* Сравнение зарегистрированных нами спектров матричной воды (табл. 1) показало их согласие, с точностью до нескольких десятых  $\text{см}^{-1}$ , с ранее опубликованными результатами [11, 12]. Для наших целей был выбран участок спектра в области  $1560\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ , который относится к  $\nu_2$  – полосе деформационных колебаний воды. Представлены интенсивности для трех вариантов спектров, снятых при температуре  $15\text{ К}$ : непосредственно после формирования матрицы ( $t = 0$  часов), а затем через 2 и 3 часа. Из пяти представленных в табл. 1 линий, наибольшей интенсивностью характеризуется линия при  $1599\text{--}1602\text{ см}^{-1}$ , которая относится к невращающейся “моноводы”. С двух сторон от этой линии расположены линии димеров  $(H_2O)_2$  протон-акцепторного и протон-донорного типа [11, 12]. Для целей орто-параанализа нами выбраны линии при  $1573\text{ см}^{-1}$  (орто $H_2O$ ) и при  $1624\text{ см}^{-1}$  (пара $H_2O$ ). Близость этих двух линий матричной воды с аналогичными линиями свободно вращающейся в парах “моноводы”

подтверждает ранее сделанный вывод (см. литературу в [11, 12]) о существовании почти свободного вращения воды в криогенной матрице.

Т а б л и ц а 1

Частоты и отнесение линий в ИК-спектре мономеров и димеров воды, захваченных в матрице аргона при 15 К и при соотношении  $Ar/H_2O = 300$  в сравнении со спектром паров воды

N	Отнесение линий	Спин-изомер	Частота, $см^{-1}$	
			Пары воды [12]	Данная работа
1	$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	орто	1576, 1855	1573
2	РА*			1593
3	NRM*			1599–1602
4	PD*			1612
5	$0_{00} \rightarrow 1_{11}$	пара	1634, 970	1624

\*NRM – неврещающийся мономер; РА – димер протон-акцепторного типа; PD – димер протон-донорного типа [11].

Т а б л и ц а 2

Измерения ортопараотношения (ОПО) и концентраций спиновых изомеров воды в аргоновой матрице по интенсивностям ( $I$ ) линий переходов  $1_{10} \rightarrow 1_{01}$  (орто $H_2O$ ) и  $0_{00} \rightarrow 1_{11}$  (пара $H_2O$ ) при соотношении  $Ar/H_2O = 300$

Время, час	ОПО = $(I_{1573}/I_{1624})$	% пара $H_2O$
Исходная матрица	2.39	29.4
Через 1 час	3.13	24.2
Через 2 часа	2.35	29.8
Среднее	2.62	$27.8 \pm 2.4$
Отогрев до 35 К и охлаждение до 15 К	1.01	50.0

Воспроизводимость криоматричного метода измерения ОПО иллюстрируется данными табл. 2. В ней приведены измеренные значения ОПО, а также рассчитанные из

них концентрации параводы. Среднее значение составляет  $27.8 \pm 2.4\%$  пара $H_2O$ , что близко к равновесному значению 75% орто- и 25% пара $H_2O$  при комнатной температуре.

Незначительное снижение содержания ортоизомера говорит о достаточно низкой степени конверсии ортоводы в параводу за время формирования криоматрицы.

Для ускорения ортопараконверсии матрицу подвергали нескольким последовательным “отжигам” с нагревом до температур 20, 30 и 35 K, после чего ее охлаждали до 15 K и повторно регистрировали спектр. Результаты одного из опытов при  $T = 35 K$  дали величину ОПО, близкую к единице, что соответствует смеси 50% орто $H_2O$  и 50% пара $H_2O$ , то есть равновесному ортопарасоставу при  $T = 15 K$  [14]. Видимо, процесс отогрева способствовал ускорению диффузии кислорода в матрице (кислород присутствует в установке в виде незначительной примеси). Факт получения в нашем матричном эксперименте воды с измененным ОПО свидетельствует о принципиальной возможности осуществлять калибровку ИК-спектрометра *in situ*.

Таким образом, обе поставленные в работе задачи в принципе решены. Показано, что с помощью техники криоматричной ИК-спектроскопии той части захваченной в матрице воды, которая способна совершать свободное или квазисвободное вращение, возможно измерять ее ортопарасостав, а также калибровать спектральную аппаратуру с помощью 50%-ной параводы, получаемой непосредственно в матрице. Ведутся дальнейшие исследования по разработке рабочего варианта криоматричной спектральной техники анализа ортопараотношения спиновых изомеров воды.

Авторы благодарят Л.В. Серебренникова, А.А. Волкова, В.И. Тихонова, Д. Ставровского за полезные дискуссии, Х. Лимбаха и К. Мишо – за предоставление препринтов статей до их публикации.

Работа частично поддержана проектом ЕС N 5032 “Ortho and Para Water”, NEST Adventure.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Tikhonov V. I., Volkov A. A. Science, **296**, 2363 (2002).
- [2] Вигасин А. А., Волков А. А., Тихонов В. И., Щелушкин Р. В. ДАН, **387**, 613 (2002).
- [3] Parbuzin V. S., Ivanov E. B., Makurenkov A. M., Tikhonov V. I., Volkov A. A. “Physico-Chemical Methods of the Mixtures Separation”,

- XX Int. Symp. in: "Ars Separatoria 2005" June 20-23, Szklarska Poreba, Poland, 2005 and <http://www.cordis.lu/nest>.
- [4] Parbuzin V. S., Yakovlev V. A., Lukyanov A. A., Leshchev Y. A. *Ars Separatoria Acta*, **2**, 84 (2003).
- [5] Вебер С. Л., Багрянская Е. Г., Чаповский П. Л. *ЖЭТФ*, **129**, вып.1, 86 (2006).
- [6] Potekhin S. A., Khusainova R. S. *Biophys. Chem.*, **118**, 79 (2005).
- [7] Malyugin S., Moskalev T., Nadezhdinskiy A., et al. in: 5th Int. Conf. Tunable Diode Laser Spectroscopy, July 11-15, Florence, Italy, 2005. <http://www.dls.gpi.ru/TDLS2005/Posters/PostersDLS.htm>.
- [8] Limbach H. H., Buntkowsky G., Matthes J., et al. *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 1 (2006).
- [9] Nadezdinskiy A. I., Omarova P. M. *J. Mol. Spectr.*, **170**, 27 (1995).
- [10] Сергеев Н. М. Частное сообщение.
- [11] Percharid J. P. *Chem. Phys.*, **273**, 217 (2001).
- [12] Michaut X., Vasserot A.-M., Abouaf-Marguin L., *Vibrat. Spectr.*, **34**, 83 (2004).
- [13] Van Kranendonk J. *Solid Hydrogen: Theory of the Properties of Solid H<sub>2</sub>, HD, and D<sub>2</sub>*. Plenum Press, New York, 1983.
- [14] Stephenson C. C., McMahon H. O. *J. Chem. Phys.*, **7**, 614 (1939).

Поступила в редакцию 23 августа 2006 г.