

УДК 539.19

## ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ЧЕТНОСТЬ И РАЗДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА СПИНОВЫЕ ИЗОМЕРЫ

В. К. Конюхов

*Предлагается теоретическое объяснение эффекта изменения концентрации спиновых изомеров молекулы воды в газовой фазе при взаимодействии молекул с поверхностью твердого адсорбента. Объяснение основывается на изменении корреляционной связи между спиновыми моментами протонов и вращением молекулы. Новая корреляционная связь возникает при взаимодействии молекулы с постоянным электрическим полем, которое существует вблизи поверхности. При новой (внешней) корреляционной связи возникают ортомолекулы и парамолекулы воды, и разделение на спиновые модификации происходит по вырожденным состояниям каждого вращательного уровня молекулы. Разделение молекул воды на спиновые модификации при прежней (внутренней) корреляционной связи происходит по вращательным уровням молекул. Отношение концентраций орто-параводы в газовой фазе при внешней корреляционной связи сравнивается с экспериментом по разделению спиновых изомеров воды хроматографическим методом. Имеется количественное согласие между расчетным значением отношения и измеренным для молекул воды на конечной стадии процесса разделения.*

В работе используется следующее представление о свободном вращении молекулы воды до ее контакта с поверхностью адсорбента. Предполагается, что молекулу окружают небольшие по величине электромагнитные поля, и молекула ведет себя как изолированная квантовая система. Единственное физически выделенное направление совпадает

с осью симметрии молекулы, вдоль которой направлен дипольный момент молекулы. Спиновая подсистема молекулы, состоящая из двух протонов, объединенных в состояния  $s = 1$  и  $s = 0$ , использует это направление в качестве оси квантования. При вращении молекулы относительно этой оси на угол  $\pi$  меняются местами протоны, и вращательные волновые функции молекулы приобретают множители  $w = -1$  (ортовода) и  $w = +1$  (паравода). В сочетании с одновременной перестановкой моментов в спиновой волновой функции возникают два изомерных состояния молекулы воды ортовода ( $s = 1, w = -1$ ) и паравода ( $s = 0, w = +1$ ).

Если молекула воды оказывается вблизи поверхности адсорбента в области, где существует сильное постоянное электрическое поле, то вектор электрического поля определяет новую ось квантования для спиновых степеней свободы молекулы. Это направление должно быть общим для спиновых функций протонов и для вращательных функций, так как вращение молекулы сводится к перемещению протонов в пространстве.

Молекула воды реагирует на появление выделенного направления в пространстве тем, что для вращательных функций начинает действовать новая классифицирующая операция, которая призвана заменить прежнюю классификацию, связанную с осью симметрии молекулы. Новая операция, внешняя вращательная четность, производит сортировку  $(2j + 1)$  вырожденных состояний на четные и нечетные для каждого вращательного уровня энергии. Такая сортировка вращательных состояний по проекции на ось  $Oz$  лабораторной системы координат происходит, например, в электрическом поле при штарк-эффекте. Вращательная четность ранее использовалась при построении вращательных функций асимметричного волчка, сейчас ее следует распространить на вырожденные вращательные состояния каждого уровня. В результате такой сортировки возникают состояния молекулы с определенной внешней вращательной четностью, которая сохраняется во времени и после того, как молекула покинула область, где существует электрическое поле.

У молекул с определенной внешней вращательной четностью имеется разделение вращательных состояний на четные и нечетные. Например, для  $(2j + 1)$  вращательных уровней при  $j = 1$  при свободном вращении два уровня  $1_{01}, 1_{10}$  принадлежат ортомодификации и один уровень  $1_{11}$  принадлежит парамодификации. Каждый из этих уровней имеет  $(2j + 1)$  состояний. Для вращения с определенной внешней четностью уровни  $1_{01}, 1_{11}$  имеют по два состояния с положительной четностью (парасостояния) и по одному состоянию с отрицательной четностью (ортосостояния). Уровень  $1_{10}$  имеет одно четное состояние и два нечетных состояния.

*Усовершенствования в квантовой теории асимметричного волчка.* Чтобы обосновать новую корреляционную связь между спинами протонов и вращением в молекуле воды, требуются новые подходы в математическом описании вращения многоатомных молекул в наиболее сложном случае асимметричного волчка.

В традиционной теории роль базисных функций, которые используются при построении собственных функций вращательного гамильтониана, играют  $D$ -функции Вигнера. Эти функции являются элементами матрицы представления группы  $SU(2)$ . Здесь предлагается заменить  $D$ -функции однородными гармоническими полиномами от переменных  $x_4, x_3, x_2, x_1$ , так как и  $D$ -функции, и полиномы определены на трехмерной сфере  $S^3$  в вещественном евклидовом пространстве  $R_4$ . Такая замена вполне оправдана, так как матричные элементы представлений с целым значением  $j$  уже являются однородными полиномами степени  $2j$  от переменных  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ , которые используются для обозначения элементов унитарной матрицы  $g \in SU(2)$ . Это нововведение позволяет применять аналитические компьютерные программы, ориентированные на работу с полиномами. Интегрированием на сфере  $S^3$  проверяется ортогональность и нормировка базисных полиномов и вычисляются матричные элементы операторов дипольного момента.

Второе изменение касается алгебры операторов, которые используются в теории углового момента, из которых в частности создается вращательный гамильтониан. Если в матричных представлениях группы  $SU(2)$  использовать полиномы, то в качестве операторов углового момента целесообразно применить алгебру операторов группы  $SO(4)$ . Алгебра  $so(4)$  содержит две коммутирующих подалгебры, каждая из которых изоморфна алгебре  $so(3)$ . Операторы  $B_1, B_2, B_3$  одной подалгебры следует отнести к молекулярной системе координат, операторы  $A_1, A_2, A_3$  другой подалгебры – к лабораторной системе. Собственные значения операторов  $A_3, B_3$  на базисных полиномах (матричных элементах) соответствуют индексу строки и индексу столбца матрицы представления (см. [1]).

*Определение и свойства вращательной четности.* Прежде чем давать определение внешней вращательной четности, следует сказать о моделях, которые используются для интерпретации корреляционной связи спинов и вращательного движения молекул. Начиная с молекулы водорода, существует убеждение, что операции перестановки протонов и перестановки спиновых моментов должны обладать определенной степенью наглядности, например, что вращение молекулы переставляет протоны в пространстве. Такая картина соответствует молекуле водорода, но для молекулы воды она становится



малоинформативной. Например, вращение на угол  $\pi$  относительно оси симметрии молекулы с математической точки зрения оказывается не вращением, но сдвигом на сфере  $S^3$  с помощью кватерниона  $\mathbf{j}$ .

На самом деле следует иметь группу  $P$  преобразований из двух элементов, которая действует на вращательные волновые функции молекулы так, чтобы эти функции являлись собственными функциями операторов группы  $P$  с собственными значениями 1 или  $-1$ . Операторы группы должны коммутировать с вращательным гамильтонианом, тогда квантовое число четности сохраняется во времени.

Следующее замечание относится к спиновым функциям протонов. Традиционно симметрия спиновой функции  $\psi_n$  (нечетная или четная) определяется некоторой перестановкой в базисных функциях прямого произведения двух представлений. Другой, более последовательный метод определения четности спиновой функции  $\psi_n$ , основывается на симметрии коэффициентов Клебша–Гордана (КГ). При образовании прямого произведения представлений базисные вектора  $(j_a, m_a)$ ,  $(j_b, m_b)$  исходных представлений получают порядковые номера 1 и 2, и это условие сохраняется и в том случае, когда исходные представления одинаковые. В соответствии с этим для коэффициентов КГ существенна последовательность связывания представлений, т.е. какое представление считать первым, а какое вторым. Если сумма  $(j_a + j_b - J)$  число четное (ортомолекула), то последовательность связывания роли не играет, если это число нечетное (парамолекула), то изменение последовательности связывания вызывает появление знака минуса у коэффициентов КГ. Поэтому изменение последовательности связывания исходных спиновых векторов эквивалентно перестановке состояний протонов.

Оператор  $P_{ex}$  внешней четности имеет несколько эквивалентных определений в зависимости от того, на какие объекты он действует. Наиболее высокий уровень соответствует преобразованию элементов группы  $SU(2)$ . Здесь преобразование  $P_{ex}: g \mapsto igi^{-1}$ ,  $g \in SU(2)$  является автоморфным отображением группы на себя с помощью кватерниона  $\mathbf{i}$ . Если иметь дело с представляющими матрицами, то действие  $P_{ex}: \beta \mapsto (-\beta)$ ,  $\gamma \mapsto (-\gamma)$  сводится к изменению знака у двух элементов матрицы  $g \in SU(2)$ . Если иметь дело с полиномами от переменных  $x_4, x_3, x_2, x_1$ , то действие  $P_{ex}: x_2 \mapsto (-x_2)$ ,  $x_1 \mapsto (-x_1)$  вызывает изменение знака у двух координат.

В качестве иллюстрации того, как действуют операторы  $P_{in}$ ,  $P_{ex}$  на базисные функции и вращательные функции, рассмотрим случай  $j = 1$ . Матрица (1) является представлением  $j = 1$  группы  $SU(2)$ . В (2) приводятся волновые функции вращательного уровня молекулы воды без нормирующих множителей, где в форме столбцов записы-

ваются функции состояний. Матричное равенство (3) указывает соответствие между переменными. Подстановки отображают действие операторов на матричные элементы.

$$\begin{vmatrix} \delta^2 & \sqrt{2}\gamma\delta & \gamma^2 \\ \sqrt{2}\delta\beta & \alpha\delta + \gamma\beta & \sqrt{2}\gamma\alpha \\ \beta^2 & \sqrt{2}\alpha\beta & \alpha^2 \end{vmatrix} \quad (1)$$

$l_{11}$	$l_{10}$	$l_{01}$
$\delta^2 + \gamma^2$	$\gamma\delta$	$\delta^2 - \gamma^2$
$\delta\beta + \gamma\alpha$	$\alpha\delta + \gamma\beta$	$\delta\beta - \gamma\alpha$
$\beta^2 + \alpha^2$	$\alpha\beta$	$\beta^2 - \alpha^2$

(2)

$$\begin{vmatrix} P_{ex} & \alpha & \beta & \gamma & \delta \\ & \alpha & \beta & -\gamma & -\delta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} P_{in} & \alpha & \beta & \gamma & \delta \\ & \beta & -\alpha & \delta & -\gamma \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_4 + ix_3 & x_2 + ix_1 \\ -(x_2 - ix_1) & x_4 - ix_3 \end{vmatrix}. \quad (3)$$

Из свойств, общих для операторов  $P_{in}$ ,  $P_{ex}$ , нужно отметить то, что они коммутируют с вращательным гамильтонианом, поэтому сохраняются во времени. Собственными функциями  $P_{in}$  являются состояния каждого вращательного уровня с одинаковым собственным значением для всех состояний уровня. Собственными функциями  $P_{ex}$  являются не только функции вращательного уровня, но все матричные элементы представления (1), так что этот оператор обладает более широким действием. По этой причине, когда вращательные волновые функции молекулы не существуют, т.е. разрушены когерентные суперпозиции базисных полиномов, оператор  $P_{ex}$  сохраняет свое значение.

*Сопоставление с экспериментом.* Существующая сейчас точка зрения на соотношение концентраций спиновых изомеров молекул воды в газовой фазе до и после взаимодействия их с адсорбентом основывается на измерениях поглощения на вращательных или колебательно-вращательных линиях поглощения. Считается, что отнесение вращательных линий поглощения к орто- или параизомеру до и после взаимодействия остается неизменным, что основано на классификации вращательных уровней по четности оператором  $P_{in}$ . Если допустить, что при взаимодействии с поверхностью часть молекул изменили свою корреляционную связь с внутренней {in} на внешнюю {ex}, то отнесение линий по  $P_{in}$  становится неверным. При внешней корреляционной связи каждый вращательный уровень молекулы воды становится частично ортоуровнем и частично парауровнем в соответствии с числом четных и нечетных состояний. По этой причине в условиях полного термического равновесия населенность ортоуровней по классификации  $P_{in}$  уменьшается, населенность парауровней наоборот увеличивается.

Эксперименты по разделению спиновых изомеров воды ставились следующим образом [2]. Во вращательном спектре молекулы выбирались две близко расположенные по частоте линии, одна из которых, переход  $0_{00} - 1_{11}$ , принадлежит параизомеру, другая, переход  $3_{03} - 3_{12}$  – ортоизомеру при классификации по четности оператором  $P_{in}$ . Регистрация величины поглощения на переходах производилась направленным субмиллиметровым излучением. Было зарегистрировано, что на протяжении 5 часов из разделительной колонки выходили пары воды с большим содержанием ортомолекул. Далее на продолжении 8 часов наблюдался выход молекул с почти постоянным отношением орто/пара, которое изменяется от 2 до 1.6 к концу наблюдения. Приводимые ниже расчеты должны подтвердить предположение, что на этом этапе разделения из колонки выходят преимущественно молекулы воды с внешней корреляционной связью. Для упрощения расчетов предполагалось, что излучение линейно-поляризовано.

Измерение интегрального поглощения на вращательных переходах производилось направленным излучением, поэтому из трех операторов проекции дипольного момента молекулы на лабораторную систему координат следует оставить только два:  $q_y, q_x$ . Электрическое поле в излучении перпендикулярно направлению распространения волны вдоль оси  $Oz$ , поэтому компонента  $q_z E_z = 0$ . Операторы  $q_y = x_4^2 - x_3^2 + x_2^2 - x_1^2$ ,  $q_x = 2(x_4 x_1 + x_3 x_2)$  четны по классификации  $P_{ex}$ , поэтому переходы происходят между четно-четными и нечетно-нечетными состояниями вращательных уровней с изменением квантового числа  $m$  на  $\pm 1$ . Для перехода  $3_{03} - 3_{12}$  имеется 6 пар четных состояний и 6 пар нечетных состояний с одинаковой суммой квадратов матричных элементов 1.09256, равной половине табличного значения этой величины для параметра асимметрии молекулы  $\kappa = -0.43838$  [3]. Для перехода  $0_{00} - 1_{11}$  имеется две четно-четных компоненты с суммой квадратов, равной 1. Согласно принятому соглашению переходы между всеми парами состояний происходят независимо, поэтому при определении вероятности перехода между уровнями суммируются квадраты матричных элементов [3]. Линейно-поляризованное излучение волны представлялось как сумма двух циркулярно поляризованных излучений.

Число молекул воды на вращательных состояниях определялось вычислением статсумм для внутренней и внешней корреляционных связей. В случае внешней связи учитывалось чередование уровней, у которых число четных состояний на единицу больше, чем нечетных, и наоборот. Оказалось, что с хорошей точностью населенности парасостояний (типа  $A, B_2$  для  $P_{in}$  и {even} для  $P_{ex}$ ) не зависят от типа корреляционной связи. Населенности ортосостояний (типа  $B_1, B_3$  для  $P_{in}$  и {odd} для  $P_{ex}$ ) также не за-



висят от того, какая корреляционная связь реализована в молекуле, но число молекул в этих состояниях из-за ядерного статвеса в три раза больше, чем в парасостояниях.

После всей подготовительной работы проведем расчет отношения орто/пара с учетом изменения корреляционной связи с внутренней на внешнюю. Величина поглощения на переходе  $0_{00} - 1_{11}$  не зависит от вида корреляционной связи, изменения происходят на переходе  $3_{03} - 3_{12}$ . Ориентировочный подсчет производится следующим образом. В случае внутренней связи в поглощении участвовали 12 пар состояний с ядерным статвесом 3. При внешней связи в поглощении участвуют 6 пар {odd} с весом 3 и 6 пар {even} с весом 1. Взяв отношение первого и второго случаев, получим уменьшение поглощения в 1.5 раза. Точный подсчет с разностями населенности состояний для нижнего и верхнего уровней дает величину 1.4635.

Для лучшего согласования с экспериментальной зависимостью отношения концентраций спиновых изомеров от времени допустим, что не все молекулы приобрели внешнюю корреляционную связь, часть из них осталась с внутренней корреляционной связью. Подсчет показывает, что в момент времени  $t = 5$  часов концентрация {ex} составляла 65%, далее доля молекул с внешней связью увеличилась до 91%.

*Механизмы возникновения молекул с внешней корреляционной связью.* Сейчас можно указать три механизма, которые вызывают сортировку вращательных состояний молекулы воды по внешней четности  $P_{ex}$ , и при дополнительном взаимодействии молекулы с окружающей средой становится возможным изменение коореляционной связи {in}  $\longleftrightarrow$  {ex}. Взаимодействие со средой как классическим объектом редуцирует состояние молекулы к определенному типу корреляционной связи.

Пусть молекула воды удерживается силами притяжения поверхности так, чтобы сохранилась возможность свободного вращения молекулы относительно некоторой оси. Этой оси вращения следует сопоставить эрмитов оператор  $A'_3$  углового момента лабораторной системы координат

$$A'_3 = \frac{1}{2}(A'_{12} + A'_{34}), \quad A'_{12} = ix_2 \frac{\partial}{\partial x_1} - ix_1 \frac{\partial}{\partial x_2}, \quad A'_{34} = ix_4 \frac{\partial}{\partial x_3} - ix_3 \frac{\partial}{\partial x_4}.$$

Этот оператор определен на всех элементах матрицы представления при любом целом  $j$ , его собственные значения являются индексами строки. Оператор  $A'_3$  не изменяется при подстановке  $x_2 \mapsto (-x_2)$ ,  $x_1 \mapsto (-x_1)$ , следовательно, он инвариантен относительно  $P_{ex}$ . По правилу применения теории групп в квантовой механике собственные функции оператора  $A'_3$  классифицируются по представлениям оператора инвариантности  $P_{ex}$ , другими словами, все матричные элементы разделяются на четные и нечетные

относительно  $P_{\text{ex}}$ .

Пусть молекула воды вблизи поверхности адсорбента попадает в постоянное электрическое поле. Электрическое поле частично снимает вырождение вращательных уровней молекулы, поэтому сортировку вращательных состояний по симметрии оператора  $q_z = 2(-x_4x_1 + x_3x_2)$  удобно вести с помощью теории возмущений по варианту постоянно действующего возмущения. Вектор электрического поля  $E$  направлен по оси  $Oz$  лабораторной системы координат. Оператор  $q_z$  нечетен относительно  $P_{\text{ex}}$ , поэтому связывает вращательные состояния противоположной четности. Однако реальных переходов между этими состояниями оператор  $q_z$  не вызывает. Совершаются виртуальные переходы, которые начинаются и оканчиваются на состояниях одинаковой четности. Следовательно, штарк-эффект для молекулы воды также вызывает сортировку вращательных состояний по  $P_{\text{ex}}$ .

Последний вариант воздействия на молекулу воды, которое вызывает сортировку вращательных состояний по четности  $P_{\text{ex}}$ , был описан выше как действие резонансного электромагнитного поля направленного и поляризованного излучения.

*Заключение.* В настоящей работе показана возможность существования молекул воды с внешней корреляционной связью. При появлении молекул с внешней связью изменяется поглощение на вращательных переходах. Молекулы с внутренней и внешней связью являются термодинамически равновесными формами существования молекул воды.

Молекулы воды с внешней корреляционной связью столь же устойчивы к внешним воздействиям, как и молекулы с внутренней связью, так как спиновые степени свободы поддерживают эту устойчивость. Продолжительность существования молекул с внешней связью позволяет объяснить большое время существования воды в газовой и жидкой фазе с измененной концентрацией спиновых изомеров [4].

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. К. Конюхов. Квантовая электроника **33**(11), 1022 (2003).
- [2] V. I. Tikhonov, A. A. Volkov. Science **296**, 2363 (2002).
- [3] М. Стрендберг. Радиоспектроскопия (ИЛ, Москва, 1956).
- [4] В. К. Конюхов, В. П. Логвиненко, В. И. Тихонов. Краткие сообщения по физике ФИАН, No. 5-6, 83 (1995).