

УДК 539.19

ЗАПРЕТ НА ОРТО-ПАРА ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛЕ ВОДЫ

В. К. Конюхов

Теоретически рассматриваются три вида запретов на переходы между вращательными состояниями спиновых изомеров молекулы H_2^{16}O , основанные на симметрии молекулы. Это симметрия электронной оболочки молекулы, спиновых функций протонов, расположения ядер молекулы в пространстве и вращательного гамильтониана. Запрет на дипольные переходы между изомерами и запрет на переходы, основанный на принципе Паули, были известны ранее. Существует еще один запрет, который является следствием симметричного расположения протонов относительно ядра кислорода. Указываются условия, при которых исчезают запреты на орто-пара переходы в молекуле воды. В общем виде эти условия реализуются, когда молекула теряет перечисленные выше симметрии. Переходы разрешены в дипольном приближении, если спиновые моменты протонов свободные и не образуют суперпозиционных состояний и длины О-Н связей различны из-за нелинейности колебаний молекулы. Переходы индуцируются компонентой дипольного момента, которая возникает при деформации электронной оболочки молекулы.

Спиновые изомеры или спиновые модификации молекулы воды обладают неожиданно длительной временной стабильностью. В парах воды при взаимодействии с адсорбентом изменяются концентрации спиновых изомеров. Вместо равновесного значения концентраций орто : пара = 3 : 1 происходит обогащение паров воды орто-модификацией.

Такое неравновесное состояние разреженного водного пара сохраняется при комнатной температуре несколько суток. Это означает, что квантовые переходы между модификациями в свободной молекуле воды происходят крайне редко. Следовательно, существует сильный запрет на орто-пара переходы в молекуле воды. В настоящей работе анализируется природа этого запрета с использованием нескольких видов симметрий, которыми обладает молекула воды.

Первая оценка времени спин-конверсии была сделана при работе со сверхзвуковыми струями, она оказалась равной нескольким минутам [1]. Время существования изомерно-го неравновесия в разреженном водном паре составляло около четырех суток [2]. Затем было измерено время спин-конверсии в жидкой фазе при комнатной температуре, оно оказалось порядка одного часа, такое же по порядку величины значение было получено в более поздних опытах [3, 4]. Если неравновесную орто-пара воду растворить в глицерине, то время спин-конверсии увеличивается до нескольких недель [5].

В настоящей работе обосновывается тезис, что запрет на орто-пара переходы имеет симметричный характер, что в основе запрета лежат различного вида симметрии, которые присущи молекуле H_2^{16}O . Различаются симметрии четырех видов: (I) симметрия электронной оболочки, (II) симметрия ядерных функций протонов, (III) симметрия расположения ядер в пространстве и (IV) симметрия вращательного гамильтониана. Первые три симметрии в комбинации с симметрией вращательного гамильтониана имеют одно следствие: запрет на орто-пара переходы в молекуле воды.

Первый наиболее известный запрет связан с симметрией электронной оболочки молекулы (I–IV). Пространственное распределение электронной плотности в молекуле H_2O таково, что отлична от нуля только одна компонента d_y дипольного момента, совпадающая по направлению с осью симметрии второго порядка. Эта ось является биссектрисой равнобедренного треугольника, в вершинах которого расположены ядра молекулы.

Вращательные функции молекулы типа асимметричного волчка классифицируются по представлениям A, B_1, B_2, B_3 группы D_2 , группы инвариантности вращательного гамильтониана [6]. Эта классификация связана с формой молекулы только тем, что все три главных момента инерции молекулы оказываются различными. Например, классификация на основе группы D_2 сохраняется для молекулы HDO .

Существование только одной компоненты дипольного момента типа B_2 разделяет множество $\mathcal{M}$ вращательных состояний молекулы H_2O на два подмножества $\mathcal{M}_p = \{A, B_2\}$ и $\mathcal{M}_o = \{B_1, B_3\}$. По симметрии дипольные переходы разрешены внутри $\mathcal{M}_p$ и $\mathcal{M}_o$, но запрещены между ними. Например, у молекулы HDO , кроме ком-

поненты дипольного момента типа B_2 , имеется небольшая по величине компонента типа B_1 , по этой причине у молекулы НДО нет запрета для переходов между A , B_2 и B_1 , B_3 , как нет и самого деления на подмножества.

Группа D_2 имеет четыре одномерных представления A, B_1, B_2, B_3 , где элементам группы соответствуют числа ± 1 . Здесь A – полносимметричное представление, где все элементы группы представлены числом $+1$. Представления можно перемножать по правилу $B_i \times B_i = A$; $B_i \times B_j = B_k$, где индексы $i, j, k = 1, 2, 3$ располагаются в любой последовательности.

Эти правила можно применить к вычислению матричных элементов операторов, определенных на множестве M . Если произведение трех представлений оказывается полносимметричным $\langle B_i | B_j | B_k \rangle = A$, то матричный элемент отличен от нуля. Во всех других случаях он обращается в нуль при интегрировании произведения трех функций по области определения их аргументов.

Таким образом, симметрия электронных функций молекулы H_2O относительно операций точечной группы C_{2v} в сочетании с симметрией вращательного гамильтониана устанавливает деление M на подмножества M_p, M_o , между которыми запрещены дипольные переходы. Эти подмножества ассоциируются с пара-молекулами и орто-молекулами.

Второй запрет на орто-пара переходы связан с перестановкой двух тождественных частиц в молекуле H_2O . Операция симметрии предполагает одновременную перестановку спиновых и пространственных переменных протонов. Роль пространственной волновой функции протонов выполняют вращательные функции молекулы. Эта симметрия типа (II – IV) имеет своим следствием антисимметричность полной волновой функции молекулы $H_2^{16}O$ относительно перестановки ферми-частиц [7]. В данном случае полная функция состоит из произведения вращательной и спиновой функций молекулы. Предполагается, что молекула находится в основном электронном и колебательном состояниях. Эта симметрия лежит в основе определения спиновых модификаций или спиновых изомеров молекулы воды.

Существенно, что в этом случае спины протонов не являются свободными, но образуют устойчивые суперпозиционные комбинации с целочисленным значением спинового квантового числа S . Спиновые функции преобразуются по симметричному (орто, $S = 1$) и несимметричному (пара, $S = 0$) представлениям группы перестановок.

Запрет на орто-пара переходы во вращательном спектре молекулы H_2O основан на сохранении антисимметрии полной волновой функции при взаимодействии молекулы

с окружением. Чтобы переход реализовался, следует одномоментно изменить вращательную и спиновую функции молекулы, что возможно только в случае одновременного действия возмущения в координатном и спиновом пространствах.

Последний вид запрета по симметрии (III – IV) не затрагивает спиновых степеней свободы молекулы и основан на симметрии пространственного расположения протонов в молекуле H_2O .

В группе C_{2v} выделяется подгруппа $H = \{E, C_\pi^{(y)}\}$. Группы D_2 и H действуют как группы преобразований на множестве $\mathcal{M}$ вращательных функций молекулы воды, поэтому элементам $C_\pi^{(x)}, C_\pi^{(y)}, C_\pi^{(z)}$ соответствуют операторы R_x, R_y, R_z .

Физический смысл оператора R_y в группах существенно различный. Операторы группы D_2 выражают симметрию вращательного гамильтониана, и они существуют всегда при любом расположении ядер в пространстве, если три главных момента инерции молекулы различаются по величине. Оператор R_y , когда он находится в составе группы H , имеет применительно к молекуле воды смысл только в том случае, если сохраняется форма молекулы в виде равнобедренного треугольника. Этот элемент симметрии исчезает, например, при переходе молекулы на высоко расположенные колебательные уровни энергии, где сказывается нелинейность колебательного движения ядер и длина связей ОН для протонов перестает быть одинаковой [8].

Основное утверждение настоящей работы состоит в том, что симметрия молекулы относительно операции R_y , которая меняет местами протоны в молекуле, есть симметрия квантовой системы, как она понимается при установлении правил суперотбора [9]. Это правило устанавливает запрет на образование вращательных суперпозиционных состояний, если состояния принадлежат различным спиновым изомерам.

Каждое вращательное состояние (функция) молекулы, базисное или суперпозиционное, являются собственными функциями оператора R_y для двух собственных значений $+1, -1$ этого оператора. Другими словами, результат действия R_y на вращательную функцию сводится к умножению ее на ± 1 . Если это условие не выполнено для некоторого состояния

$$\psi = a\psi_1 + b\psi_2, \quad (1)$$

то таких суперпозиционных состояний в природе не существует.

Действительно, если $\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{M}_p$ или $\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{M}_o$, то оба слагаемых в (1) умножаются на $+1$ или -1 под действием оператора R_y , следовательно, $R_y\psi = \psi$ или $R_y\psi = -\psi$. Если же $\psi_1 \in \mathcal{M}_p$, но $\psi_2 \in \mathcal{M}_o$, то слагаемые в (1) получают различные знаки и функция ψ не преобразуется по представлениям группы H .

В работе [10] анализируется возможность переходов между спиновыми изомерами молекулы H_2O с точки зрения энергетической близости колебательно-вращательных уровней молекулы, так как энергия взаимодействия спинов протонов с магнитным полем за счет вращения молекулы маленькая ($\sim 40\text{kHz}$). Спины протонов предполагаются свободными, так что запрета типа (II – IV) на орто-пара переходы нет. Энергия прямого магнитного дипольного взаимодействия протонов в молекуле воды имеет такой же порядок величины [11].

Следуя работе [12] предполагается, что энергия взаимодействия спинов с магнитным полем первого и второго протонов различна по знаку для того, чтобы получить нечетный оператор взаимодействия по перестановке протонов, который обеспечивает возможность переходов. В явном виде записываются суперпозиционные вращательные функции, принадлежащие различным спиновым изомерам с матричным элементом оператора взаимодействия.

Если принять во внимание запрет типа (III – IV), то суперпозиционных функций из орто, парамолекул быть не может до тех пор, пока молекула сохраняет ось симметрии второго порядка. Но переходы становятся возможными, если этой симметрии нет. В этом утверждении состоит уточнение условий работы [10], при которых орто-пара вращательные переходы становятся возможными.

В заключение работы можно описать условия, при которых орто-пара переходы в молекуле H_2O становятся возможными. Общее условие состоит в том, что молекула должна потерять большую часть своих симметрий. Во-первых, спиновые моменты протонов не должны образовывать корреляционную связь, которая приводит к появлению целочисленных угловых моментов. Спины протонов должны взаимодействовать с внешними магнитными полями как свободные частицы. Во-вторых, пространственное расположение протонов в молекуле не должно быть симметричным относительно ядра кислорода. В этом случае исчезает запрет, который трактовался выше как правило суперотбора, и возникает компонента дипольного момента, лежащая в плоскости молекулы и направленная от протона к протону. За счет этой компоненты становятся возможными орто-пара переходы во вращательном спектре молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. К. Конюхов, В. И. Тихонов, Т. Л. Тихонова, В. Н. Файзулаев, Письма в ЖТФ 12(23), 1438 (1986).

В работе [10] анализируется возможность переходов между спиновыми изомерами молекулы H_2O с точки зрения энергетической близости колебательно-вращательных уровней молекулы, так как энергия взаимодействия спинов протонов с магнитным полем за счет вращения молекулы маленькая ($\sim 40\text{kHz}$). Спины протонов предполагаются свободными, так что запрета типа (II – IV) на орто-пара переходы нет. Энергия прямого магнитного дипольного взаимодействия протонов в молекуле воды имеет такой же порядок величины [11].

Следуя работе [12] предполагается, что энергия взаимодействия спинов с магнитным полем первого и второго протонов различна по знаку для того, чтобы получить нечетный оператор взаимодействия по перестановке протонов, который обеспечивает возможность переходов. В явном виде записываются суперпозиционные вращательные функции, принадлежащие различным спиновым изомерам с матричным элементом оператора взаимодействия.

Если принять во внимание запрет типа (III – IV), то суперпозиционных функций из орто, парамолекул быть не может до тех пор, пока молекула сохраняет ось симметрии второго порядка. Но переходы становятся возможными, если этой симметрии нет. В этом утверждении состоит уточнение условий работы [10], при которых орто-пара вращательные переходы становятся возможными.

В заключение работы можно описать условия, при которых орто-пара переходы в молекуле H_2O становятся возможными. Общее условие состоит в том, что молекула должна потерять большую часть своих симметрий. Во-первых, спиновые моменты протонов не должны образовывать корреляционную связь, которая приводит к появлению целочисленных угловых моментов. Спины протонов должны взаимодействовать с внешними магнитными полями как свободные частицы. Во-вторых, пространственное расположение протонов в молекуле не должно быть симметричным относительно ядра кислорода. В этом случае исчезает запрет, который трактовался выше как правило суперотбора, и возникает компонента дипольного момента, лежащая в плоскости молекулы и направленная от протона к протону. За счет этой компоненты становятся возможными орто-пара переходы во вращательном спектре молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. К. Конюхов, В. И. Тихонов, Т. Л. Тихонова, В. Н. Файзулаев, Письма в ЖТФ 12(23), 1438 (1986).

- [2] В. К. Конюхов, В. И. Тихонов, Т. Л. Тихонова, Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9, 12 (1988).
- [3] В. К. Конюхов, В. П. Логвиненко, В. И. Тихонов, Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5-6, 83 (1995).
- [4] V. I. Tikhonov and A. A. Volkov, Science **296**, 2363 (2002).
- [5] V. I. Tikhonov, A. M. Makurenkov, V. G. Artemov, et al., Physics of Wave Phenomena **15**(2), 106 (2007).
- [6] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теоретическая физика. Т. 3 Квантовая механика, 5 изд. (Наука, Москва, 2002).
- [7] R. McWeeny, Methodes of molecular quantum mechanics, 2nd ed. (Academic Press, London, San Diego, California, 2001).
- [8] S. E. Chio, J. C. Light, J. Chem. Phys. **97**(10), 7031 (1992).
- [9] D. Giulini, Decoherence: A Dynamical Approach to Superselection Rule? in: Breuer H.-P., Petruccione F. (eds.) Relativistic quantum measurement and decoherence (Springer, Berlin, 2000).
- [10] A. Miani and J. Tennyson, J. Chem. Phys. **120**(6), 2732 (2004).
- [11] В. К. Конюхов, Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9-10, 14 (1997).
- [12] R. F. Curle, Jr. Jerome, V. V. Kasper, and K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **46**(8), 3220 (1967).

Поступила в редакцию 20 декабря 2007 г.