Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 2, с. 75 – 79

Аномальное орто/пара отношение ядерных спиновых изомеров H_2O при низких температурах

П. Л. Чаповский[+*1)], *А. А. Мамрашев*[+]

[+]*Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 12 ноября 2019 г.
После переработки 12 ноября 2019 г.
Принята к публикации 30 ноября 2019 г.

Предложена теоретическая модель ядерных спиновых изомеров молекул H_2O, находящихся внутри фуллерена C_{60}. Модель объясняет аномально высокую стабильность ортоизомеров H_2O, обнаруженную в экспериментах B. Meier et al. (Nature Commun. **6**, 8112 (2015)) при температуре $T = 5$ K.

DOI: 10.31857/S0370274X20020046

Введение. Молекулы воды (рис. 1) существуют в природе в виде ядерных спиновых изомеров [1].

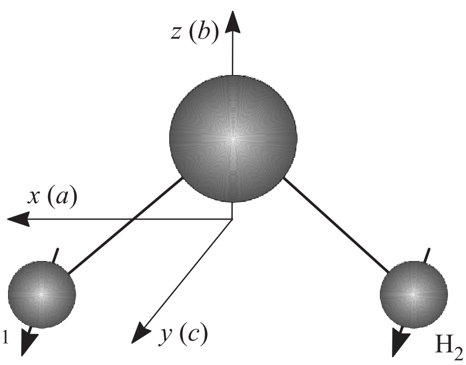

Рис. 1. Молекула H_2O и молекулярная система координат с осью квантования z, направленной по оси симметрии молекулы. Буквами отмечены главные оси инерции в порядке возрастания моментов инерции: $I_a < I_b < I_c$

Орто-H_2O имеет полный спин ядер водорода $I = 1$ (симметричная по перестановкам идентичных ядер водорода спиновая волновая функция), а пара-H_2O имеет антисимметричную спиновую функцию с $I = 0$. Квантовая статистика разрешает только антисимметричные по перестановкам комбинации спиновых и пространственных волновых функций в полной волновой функции H_2O. Это снимает вырождение по энергии орто- и парасостояний и определяет исключительно большие времена конверсии спиновых изомеров H_2O.

Молекулы воды и ее спиновые изомеры важны для многих разделов науки и практики. Например, только ортоизомеры H_2O создают сигнал в ядерном магнитном резонансе (ЯМР) воды. Параизомеры H_2O не создают сигнала ЯМР, поскольку имеют нулевой полный спин ядер водорода. В астрофизике измерения орто/пара отношений (*ortho-to-para ratio*, OPR) изомеров молекул воды позволяют понять физические условия в удаленных космических объектах [2–6].

Для задач астрофизики важны свойства спиновых изомеров воды, находящихся в условиях разреженного газа при очень низких температурах. До недавнего времени лабораторные эксперименты в таких условиях не представлялись возможными. Ситуация изменилась благодаря созданию нового вещества, в котором молекулы H_2O находятся внутри фуллерена C_{60}, сокращенно $H_2O@C_{60}$ (см. работы [7–9] и приведенную там библиографию).

Молекулы воды внутри C_{60} находятся в состоянии почти свободного вращения и имеют физические свойства, подобные свойствам молекул воды в газовой фазе, обладая, например, и ядерными спиновыми изомерами. Новое вещество, $H_2O@C_{60}$, позволяет выполнять эксперименты со спиновыми изомерами молекул воды при любых, в том числе и гелиевых температурах. В работе [9] была исследована конверсия спиновых изомеров молекул воды при низких температурах и было обнаружено, что ортомолекулы H_2O при температуре 5 K не переходят полностью в парасостояние в радикальном противоречии с существующими в настоящее время физическими представлениями. В этой работе мы предлагаем объяснение обнаруженной в работе [9] аномалии.

[1)]e-mail: chapovsky@iae.nsk.su

Вращательные состояния H_2O. Молекула воды и молекулярная система координат представлены на рис. 1. Мы используем, как и ранее [6], молекулярную систему координат с осью квантования z, направленной по оси симметрии молекулы. Такая ориентация осей отличается от общепринятой [10], но упрощает описание спиновых изомеров H_2O, поскольку перестановка идентичных ядер водорода в этой системе координат эквивалентна повороту на угол π вокруг оси квантования z.

Расчет волновых функций и энергий H_2O в основном электронном и колебательном состоянии выполнен с помощью эффективного вращательного гамильтониана молекул воды из [11]. Необходимые для расчета вращательные постоянные H_2O в системе молекулярных координат рис. 1 определены нами с помощью экспериментальных значений энергий вращательных уровней H_2O из работы [12]. Рассчитанные таким образом энергии уровней совпадают с экспериментальными данными [12] с точностью $7 \cdot 10^{-3}\,\text{см}^{-1}$ для значений углового момента $J = 0 \ldots 9$. Энергии вращательных уровней H_2O представлены на рис. 2, где для удобства сопоставления

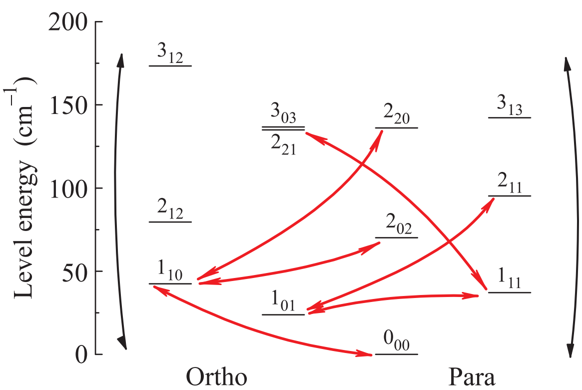

Рис. 2. (Цветной онлайн) Вращательные состояния молекулы H_2O. Указана стандартная систематика вращательных состояний H_2O: J_{K_a,K_c} [12]. Изогнутыми красными стрелками отмечено смешивание нижних орто и пара состояний. Вертикальные стрелки указывают вращательную релаксацию внутри орто и пара состояний

с данными [12], указана традиционная систематика вращательных уровней J_{K_a,K_c}, использующая молекулярную систему координат с осью квантования по главной оси инерции a. Вращательные состояния на рис. 2 разделены на четыре колонки: по принадлежности к орто- и параизомерам H_2O и по пространственной четности. В систематике J_{K_a,K_c} ортоизомеры имеют нечетные значения $K_a + K_c$, параизомеры имеют четные значения $K_a + K_c$, пространственная четность состояний определяется четностью квантового числа K_c. Изогнутые стрелки на рис. 2 указывают смешивание нижних вращательных состояний H_2O внутримолекулярным спин-вращательным взаимодействием (см. ниже). Такое смешивание осуществляется между состояниями с одинаковой четностью и с правилом отбора по угловому моменту $|\Delta J| \leq 1$. Вертикальные стрелки символизируют релаксацию H_2O по вращательным состояниям молекул воды с сохранением спинового состояния ядер водорода.

Традиционно принято считать (см., например, [2]), что концентрации орто- (ρ_o) и пара- (ρ_p) изомеров молекул воды (и других молекул) в состоянии теплового равновесия определяются соотношениями

$$\rho_o = \rho Z_o/(Z_o + Z_p); \quad \rho_p = \rho Z_p/(Z_o + Z_p);$$
$$\rho_o/\rho_p = Z_o/Z_p. \qquad (1)$$

Здесь $\rho = \rho_o + \rho_p$ – полная концентрация молекул. Статистические суммы для орто- (Z_o) и пара- (Z_p) изомеров имеют вид

$$Z_o = \sum 3 \cdot (2J+1) e^{-E_\alpha/k_B T}, \quad \alpha \in \text{ortho};$$
$$Z_p = \sum (2J'+1) e^{-E_{\alpha'}/k_B T}, \quad \alpha' \in \text{para}. \qquad (2)$$

Здесь J, E_α и J', $E_{\alpha'}$ – угловой момент и энергия орто- и парасостояний H_2O соответственно, k_B – постоянная Больцмана, T – температура газа. Дополнительный фактор 3 для Z_o в (2) возникает из-за вырождения по направлению полного спина ядер водорода ($I = 1$) в орто-H_2O.

Равновесное орто/пара отношение при низких температурах по традиционной теории (1) представлено на рис. 3 (жирная красная линия). Мы видим, что традиционная теория (1) предсказывает "вымораживание" ортоизомеров молекул воды при низкой температуре. При температуре $T = 5\,\text{K}$ орто/пара отношение согласно (1) составляет $\simeq 0.01$. Это в 10 раз меньше значения OPR = 0.12, измеренного в работе [9].

Квантовая релаксация спиновых изомеров. Последовательный расчет концентраций орто- и параизомеров молекул воды должен быть основан на теории взаимных превращений спиновых изомеров H_2O. Такой теорией может служить квантовая релаксация ядерных спиновых изомеров молекул [13, 14]. Качественную картину этого процесса поясним на примере молекул воды в газовой фазе, предполагая смешанными только два состояния H_2O: m (орто) и n (пара). Пусть в начальный момент времени молекула воды помещена в ортосостояние. В результате столкновений с "немагнитными" окружающими

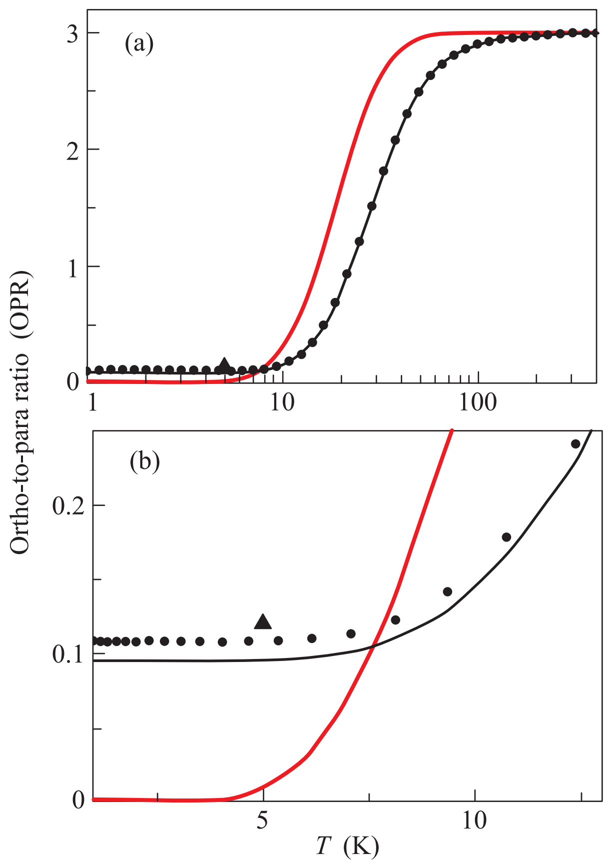

Рис. 3. (Цветной онлайн) Орто/пара отношение (OPR) ядерных спиновых изомеров молекул воды. (a) – Температуры $T = 1{-}400$ K; (b) – $T = 1{-}13$ K. Жирная (красная) линия – OPR по традиционной теории (1). Тонкая (черная) линия – расчет в модели квантовой релаксации при $\Gamma = 8.2 \cdot 10^9\,\text{c}^{-1}$. Точки – расчет с $\Gamma = 1 \cdot 10^{12}\,\text{c}^{-1}$. ▲ – экспериментальное значение из [9]

частицами молекула воды будет совершать переходы между вращательными состояниями без изменения своего спинового состояния. Так будет продолжаться до тех пор, пока молекула не окажется на уровне m. После этого, во время свободного пролета между столкновениями, внутримолекулярное взаимодействие подмешает состояние n к состоянию m, и следующее столкновение уже будет иметь вероятность перевести молекулу в другие парасостояния. Так осуществляется конверсия спиновых изомеров в модели квантовой релаксации.

Модель квантовой релаксации проверена для изомеров в газовой фазе при комнатной температуре в многочисленных работах (см. [15–17] и приведенные там ссылки). Наиболее убедительное доказательство справедливости квантовой релаксации получено в экспериментах по резонансам пересечения уровней в конверсии спиновых изомеров молекул CH_3F [18, 19].

Новое вещество $H_2O@C_{60}$ делает возможным сопоставление квантовой релаксации изомеров с экспериментом и при низких температурах.

Представим полный гамильтониан молекул H_2O в C_{60} в виде суммы двух частей

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hbar\hat{V}. \tag{3}$$

Здесь $\hat{H}_0$ – основная часть гамильтониана H_2O, имеющая своими собственными состояниями чистые орто- и парасостояния, представленные на рис. 2; $\hbar\hat{V}$ – слабое внутримолекулярное взаимодействие, смешивающее орто- и парасостояния H_2O.

Квантовое кинетическое уравнение для матрицы плотности молекул H_2O с гамильтонианом (3) в представлении собственных состояний $\hat{H}_0$ имеет стандартный вид [20]

$$\partial\hat{\rho}/\partial t = -i[\hat{V}, \hat{\rho}] + \hat{S}. \tag{4}$$

Здесь $\hat{S}$ – интеграл столкновений, описывающий взаимодействие молекулы H_2O с окружающей ее оболочкой C_{60}. Будем предполагать, как это принято в модели квантовой релаксации спиновых изомеров, что окружение молекулы воды не создает в ней ортопара переходы "напрямую". В этом приближении для интеграла столкновений справедливы соотношения

$$\sum S_{\alpha\alpha} = \sum S_{\alpha'\alpha'}; \quad \alpha \in \text{ortho}, \quad \alpha' \in \text{para}, \tag{5}$$

которые означают сохранение концентрации каждого спинового изомера H_2O при взаимодействии с C_{60}. Представление (5) является приближением, справедливым при очень медленных орто-пара переходах в H_2O, индуцированных прямым взаимодействием с C_{60}.

Общее решение задачи (3)–(5) для слабого сверхтонкого взаимодействия $\hbar\hat{V}$ и невырожденных орто- и парасостояний молекулы приведено, например, в [6, 14]. Уравнение, описывающее изменение во времени полной концентрации, например, ортоизомеров, $\rho_o = \sum \rho_{\alpha\alpha}$, $\alpha \in$ ortho имеет вид

$$\partial\rho_o/\partial t = -\gamma_{op}\rho_o + \gamma_{po}\rho_p;$$
$$\gamma_{op} = \sum_{\alpha\in o;\ \alpha'\in p} \gamma_{\alpha\alpha'}; \quad \gamma_{po} = \sum_{\alpha\in o;\ \alpha'\in p} \gamma_{\alpha'\alpha}. \tag{6}$$

Частоты $\gamma_{\alpha\alpha'}$ и $\gamma_{\alpha'\alpha}$ имеют смысл парциальных скоростей конверсии изомеров по каналам $\alpha \to \alpha'$ и $\alpha' \to \alpha$, соответственно, и имеют вид

$$\gamma_{\alpha\alpha'} = \frac{2\Gamma_{\alpha\alpha'}|V_{\alpha\alpha'}|^2}{\Gamma^2_{\alpha\alpha'} + \omega^2_{\alpha\alpha'}} W_\alpha; \quad \gamma_{\alpha'\alpha} = \frac{2\Gamma_{\alpha'\alpha}|V_{\alpha'\alpha}|^2}{\Gamma^2_{\alpha'\alpha} + \omega^2_{\alpha'\alpha}} W_{\alpha'}. \tag{7}$$

Здесь $\Gamma_{\alpha\alpha'}$ – скорость релаксации недиагонального элемента матрицы плотности $\rho_{\alpha\alpha'}$ (скорость декогеренции); $\omega_{\alpha'\alpha}$ – частота соответствующего орто-пара перехода; W_α и $W_{\alpha'}$ – больцмановские факторы орто- и парасостояний,

$$W_\alpha = Z_o^{-1} e^{-E_\alpha/k_B T}; \quad W_{\alpha'} = Z_p^{-1} e^{-E_{\alpha'}/k_B T}. \qquad (8)$$

Уравнение (6) позволяет выразить отношение стационарных концентраций орто- и парамолекул (OPR) через скорости орто-пара конверсии

$$\mathrm{OPR} \equiv \overline{\rho}_o/\overline{\rho}_p = \gamma_{po}/\gamma_{op}. \qquad (9)$$

Для расчета параметра OPR с помощью уравнения (9) необходимо знать скорости декогеренции $\Gamma_{\alpha\alpha'}$. В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением приближенной модели квантовой релаксации изомеров H_2O, в которой все $\Gamma_{\alpha\alpha'}$ принимаются равными между собой, $\Gamma_{\alpha\alpha'} \equiv \Gamma$, со значением $\Gamma = 8.2 \cdot 10^9\,\mathrm{c}^{-1}$. При такой величине Γ модель квантовой релаксации воспроизводит время конверсии изомеров H_2O, равное 12 ч при температуре $T = 3.5\,\mathrm{K}$ [7].

Для расчета необходимо также знать матричные элементы $V_{\alpha'\alpha}$ сверхтонкого взаимодействия, смешивающего орто- и парасостояния молекулы H_2O. В молекуле воды есть два наиболее сильных сверхтонких взаимодействия: спин-спиновое взаимодействие ядер водорода между собой и спин-вращательное взаимодействие спинов ядер водорода с магнитным полем, возникающим из-за вращения молекулы. Спин-спиновое взаимодействие ядер водорода не смешивает состояния орто- и параизомеров H_2O [6]. Спин-вращательное взаимодействие, $\hat{V}_{SR}$, смешивает спиновые изомеры H_2O и может быть представлено в виде [21]

$$\hat{V}_{SR} = \frac{1}{2}\left(\sum_n \hat{\mathbf{I}}^{(n)} \bullet \mathbf{C}^{(n)} \bullet \hat{\mathbf{J}} + h.c.\right); \quad n = 1, 2. \qquad (10)$$

Здесь $\hat{\mathbf{I}}^n$ и $\mathbf{C}^n$ – оператор спина и тензор спин-вращательного взаимодействия n-го протона, соответственно. $\hat{\mathbf{J}}$ – оператор углового момента молекулы. Расчет компонентов спин-вращательного тензора молекул воды выполнен в работе [22]. Сферические компоненты тензора спин-вращательного взаимодействия, осуществляющие смешивание орто- и парасостояний H_2O, имеют такие значения (согласно определению [1] связи декартовых и сферических компонент тензора второго ранга):

$$C_{2,\pm 1} = \mp 35.2\ \text{кГц}; \quad C_{1,\pm 1} = 14.1\ \text{кГц}. \qquad (11)$$

Результат расчета орто/пара отношения для изомеров молекул H_2O в диапазоне температур $T = 1{-}400\,\mathrm{K}$ представлен на рис. 3 (тонкая черная линия, $\Gamma = 8.2 \cdot 10^9\,\mathrm{c}^{-1}$). При высоких температурах, когда заселено много вращательных состояний молекул воды, $\mathrm{OPR} = 3$ и определяется отношением ядерных статистических весов орто- и параизомеров H_2O. В высокотемпературном пределе квантовая релаксация дает значение OPR, совпадающее с традиционной моделью (1).

Низкотемпературное значение орто/пара отношения в модели квантовой релаксации составляет $\mathrm{OPR} = 0.1$ и практически не изменяется в области температур $T = 1{-}8\,\mathrm{K}$. Такая зависимость OPR от температуры радикально отличается от предсказаний традиционной модели (1): $\mathrm{OPR} \to 0$ при $T \to 0$. При температуре $T = 5\,\mathrm{K}$ традиционная модель (1) дает $\mathrm{OPR} = 0.01$, что на порядок меньше значения $\mathrm{OPR} = 0.1$ согласно теории квантовой релаксации.

В работе [9] исследованы спиновые изомеры H_2O в C_{60} при низких температурах. Детектирование изомеров осуществлялось двумя способами: по величине диэлектрической восприимчивости $H_2O@C_{60}$ и по величине ЯМР-сигнала протонов в молекуле воды. При $T = 5\,\mathrm{K}$ оба метода детектирования обнаруживают значительную концентрацию ортомолекул, не релаксирующую в парасостояние. Эта неисчезающая концентрация ортомолекул существенно превышает концентрацию ортомолекул H_2O по традиционной теории (1) при $T = 5\,\mathrm{K}$.

Авторы [9] оперируют долей (Φ) ортомолекул воды в образце, поскольку ЯМР сигнал пропорционален Φ. Этот параметр просто связан с OPR: $\Phi = \mathrm{OPR}/(1 + \mathrm{OPR})$. Для температуры $T = 5\,\mathrm{K}$, в [9] измерено стационарное значение $\Phi = 0.13$, что соответствует $\mathrm{OPR} = 0.15$. Процедура измерения стационарного значения Φ при $T = 5\,\mathrm{K}$ в [9] использует референтное значение Φ при $T = 25\,\mathrm{K}$. Квантовая релаксация дает меньшие значения Φ при $T = 25\,\mathrm{K}$, чем традиционная теория (1), использованная авторами [9]. Соответственно, измеренное в [9] стационарное значение доли ортомолекул должно быть пропорционально уменьшено и приведет к значению измеренного орто/пара отношения $\mathrm{OPR} = 0.12$. Это значение указано на рис. 3 (черный заполненный треугольник).

Обсуждение и выводы. В работе выполнен расчет орто/пара (OPR) отношения концентраций спиновых изомеров молекул воды в модели квантовой релаксации в диапазоне температур $T = 1{-}400\,\mathrm{K}$. При высоких температурах квантовая релаксация дает значение $\mathrm{OPR} = 3$ в полном согласии с традиционной моделью, основанной на статистических суммах орто- и параизомеров молекул H_2O.

При низких температурах традиционная теория предсказывает "вымораживание" ортомолекул H_2O: OPR $\to 0$ при $T \to 0$. В радикальном противоречии с этим результатом квантовая релаксация предсказывает существование неисчезающей фракции ортомолекул H_2O: OPR $= 0.1$ в диапазоне температур $T = 1{-}8$ K. Этот результат оказывается малочувствительным к параметру модели, скорости декогеренции Г. Так, увеличение Г в 120 раз приводит к увеличению низкотемпературного значения OPR только на $\simeq 10\,\%$ (черные точки на рис. 3). Слабую чувствительность OPR к величине Г при низких температурах просто понять. При низких температурах каждая из скоростей спиновой конверсии воды γ_{op} и γ_{po} определяется в основном смешиванием только одной пары уровней. Поэтому величина OPR $= \gamma_{po}/\gamma_{op}$ практически не зависит от Г.

Результаты расчета орто/пара отношения для спиновых изомеров H_2O в модели квантовой релаксации объясняют существование неисчезающей концентрации ортоизомеров молекул воды, обнаруженной в работе [9] при низких температурах. По-видимому, это состояние является метастабильным, и существенно более длительное наблюдение изомеров H_2O при низкой температуре привело бы к переходу всех изомеров H_2O в парасостояние. Такие эксперименты пока не выполнены.

Авторы признательны Е. В. Подивилову и А. М. Шалагину за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 17-12-01418).

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, М. (1989).
2. T. Hama, A. Kouchi, and N. Watanabe, Science **351**, 65 (2016).
3. K. Willacy, C. Alexander, M. Ali-Dib, C. Ceccarelli, S. B. Charnley, M. Doronin, Y. Ellinger, P. Gast, E. Gibb, S. N. Milam, O. Mousis, F. Pauzat, C. Tornow, E. S. Wirström, and E. Zicler, Space Sci. Rev. **197**, 151 (2015).
4. T. Hama, A. Kouchi, and N. Watanabe, Astrophys. J. Lett. **857**, L13 (2018).
5. D. C. Lis, T. G. Phillips, P. F. Goldsmith, et al. (Collaboration), Astron. Astrophys. **521**, L26 (2010).
6. P. L. Chapovsky, Quantum Electron. **49**, 473 (2019).
7. C. Beduz, M. Carravettab, J. Y. Chenc, et al. (Collaboration), Proc. Natl. Acad. Sci. USA **109**, 12894 (2012).
8. S. Mamone, M. Concistre, E. Carignani, B. Meier, A. Krachmalnicoff, O. G. Johannessen, X. Lei, Y. Li, M. Denning, M. Carravetta, K. Goh, A. J. Horsewill, R. J. Whitby, and M. H. Levitt, J. Chem. Phys. **140**, 194306 (2014).
9. B. Meier, S. Mamone, M. Concistre, et al. (Collaboration), Nat. Commun. **6**, 8112 (2015).
10. I. E. Gordon, L. S. Rothman, C. Hill et al. (Collaboration), J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **203**, 3 (2017).
11. F. Matsushima, H. Nagase, T. Nakauchi, H. Odashima, and K. Takagi, J. Mol. Spectrosc. **193**, 217 (1999).
12. J. Tennyson, N. F. Zobov, R. Williamson, O. L. Polyansky, and P. F. Bernath, J. Phys. Chem. Ref. Data **30**, 735 (2001).
13. R. F. Curl, Jr., J. V. V. Kasper, and K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **46**, 3220 (1967).
14. P. L. Chapovsky, Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys. **43**, 3624 (1991).
15. P. L. Chapovsky and L. J. F. Hermans, Annu. Rev. Phys. Chem. **50**, 315 (1999).
16. Z. Sun, K. Takagi, and F. Matsushima, Science **310**, 1938 (2005).
17. Z. D. Sun, M. Ge, and Y. Zheng, Nat. Commun. **6**, 6877 (2015).
18. B. Nagels, N. Calas, D. A. Roozemond, L. J. F. Hermans, and P. L. Chapovsky, Phys. Rev. Lett. **77**, 4732 (1996).
19. P. Cacciani, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, and J. Lecointre, Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys. **69**, 032704 (2004).
20. S. G. Rautian and A. M. Shalagin, *Kinetic Problems of Nonlinear Spectroscopy*, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1991), 439 p.
21. E. Ilisca and K. Bahloul, Phys. Rev. A. **57**, 4296 (1998).
22. G. Cazzoli, C. Puzzarini, M. E. Harding, and J. Gauss, Chem. Phys. Lett. **473**, 21 (2009).