Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 10, с. 699 – 703 © 2021 г. 25 ноября

Ускорение конверсии ядерных спиновых изомеров молекул воды при их колебательном возбуждении

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

Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 8 сентября 2021 г.
После переработки 3 октября 2021 г.
Принята к публикации 4 октября 2021 г.

Молекулы воды существуют в природе в виде ядерных спиновых изомеров, различающихся между собой величиной полного спина ядер водорода: $I = 1$ для орто-H_2O и $I = 0$ для пара-H_2O. В работе теоретически исследовано влияние колебательного возбуждения молекулы на скорость конверсии ядерных спиновых изомеров. Обнаружено, что конверсия изомеров аномально ускоряется (примерно в 50 раз), если возбуждено нормальное колебание ν_2. В состоянии $2\nu_2$ спиновая конверсия ускоряется в 260 раз по сравнению с основным состоянием молекулы. Эффект возникает из-за вращательного искажения молекулы воды и возникновения близких по энергии уровней орто- и параизомеров H_2O в колебательных состояниях ν_2 и $2\nu_2$. Предсказанное ускорение конверсии в колебательно-возбужденных состояниях молекул воды можно применить для обогащения их спиновых изомеров лазерным излучением.

DOI: 10.31857/S1234567821220122

Введение. Свободные молекулы воды существуют в виде ядерных спиновых изомеров: орто-H_2O (полный спин двух протонов $I = 1$) и пара-H_2O ($I = 0$) [1–3]. Каждый из этих изомеров имеет свои специфические вращательные состояния, определяемые законами квантовой статистики систем с идентичными частицами. Молекулы воды исключительно важны для многих областей науки и практики и являются, по-видимому, самыми изученными молекулами в настоящее время. Тем не менее свойства ядерных спиновых изомеров молекул воды, в первую очередь их стабильность, остаются практически не исследованными из-за сложности обогащения изомеров. К настоящему времени обогащение спиновых изомеров молекул воды осуществлено в молекулярных пучках [4–6], в матрицах при низкой температуре [7, 8] и в фуллерене [9, 10]. Разработаны методы измерения орто/пара отношения изомеров воды в газовой фазе [11, 12].

Задача обогащения спиновых изомеров воды в газовой фазе пока не решена экспериментально. Одним из возможных методов может быть лазерное обогащение при возбуждении колебательно-вращательных переходов молекулы H_2O по схемам, предложенным в работах [13–15]. Наибольшую эффективность эти методы обогащения достигают, если скорость конверсии изомеров молекул воды в возбуждаемом колебательном состоянии существенно превосходит скорость конверсии в основном колебательном состоянии H_2O.

Обширные спектроскопические сведения о молекулах воды дают уникальную возможность исследовать конверсию изомеров H_2O в колебательно-возбужденных состояниях. Целью настоящей работы является поиск колебательно-возбужденных состояний H_2O, в которых скорость конверсии спиновых изомеров существенно превышает скорость конверсии в основном колебательном состоянии.

Квантовая релаксация ядерных спиновых изомеров. Ядерные спиновые изомеры многоатомных молекул обладают очень высокой стабильностью, если устранено их взаимодействие с парамагнитными частицами [16]. Без парамагнитных частиц медленная конверсия изомеров все-таки происходит под действием особого процесса, квантовой релаксации, предложенного в теоретической работе [17]. Процесс основан на квантовом смешивании орто- и парасостояний внутримолекулярным взаимодействием и прерывании этого смешивания столкновениями. Последовательно описать квантовую релаксацию можно на основе формализма матрицы плотности [18]. Рассмотрим сначала релаксацию изомеров без внешнего излучения. Гамильтониан молекулы, находящейся в термостате, можно представить в виде двух слагаемых,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hbar\hat{V}. \tag{1}$$

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

Здесь $\hat{H}_0$ – основная часть гамильтониана, имеющая своими собственными состояниями орто- и парасостояния молекулы. $\hbar\hat{V}$ – слабое внутримолекулярное взаимодействие, смешивающее орто- и парасостояния молекулы. Если в системе в начальный момент создано обогащение, например, ортомолекул, то неравновесная добавка ортомолекул $\delta\rho_o(0)$, будет релаксировать по экспоненциальному закону $\delta\rho_o(t) = \delta\rho_o(0)\exp(-\gamma t)$, где скорость спиновой конверсии определяется уравнением [18]

$$\gamma = \sum_{\alpha' \in p,\, \alpha \in o} \frac{2\Gamma\, |V_{\alpha'\alpha}|^2}{\Gamma^2 + \omega^2_{\alpha'\alpha}} \left[W_B(\alpha') + W_B(\alpha)\right]. \qquad (2)$$

Здесь индексы α' и α пробегают, соответственно, по всем пара- и ортосостояниям молекулы, Γ есть скорость релаксации недиагональных элементов матрицы плотности, созданных взаимодействием $\hbar\hat{V}$, $\omega_{\alpha'\alpha}$ есть частотный интервал между состояниями α' и α, $W_B(\alpha')$ и $W_B(\alpha)$ есть больцмановские факторы, определяющие населенность соответствующих состояний. Величины γ, Γ, $V_{\alpha'\alpha}$ и $\omega_{\alpha'\alpha}$ выражены в уравнении (2) в частотных единицах. Качественно квантовую релаксацию спиновых изомеров можно представить как туннелирование изомеров через пары близких по энергии орто-пара состояний, смешанных внутренним взаимодействием $\hbar\hat{V}$.

Лазерное обогащение изомеров поясним на примере колебательного возбуждения ортоизомеров молекул воды (рис. 1). Такое возбуждение способно повлиять на процесс орто-пара конверсии изомеров H_2O благодаря нескольким эффектам: селективному изменению населенности смешиваемых состояний в возбужденном колебательном состоянии [13], изменению населенности всего колебательного состояния ортомолекул [14] и модификации самого процесса смешивания состояний орто- и параизомеров [15]. Последующая релаксация изомеров воды из возбужденного парасостояния в основное колебательное состояние с сохранением спинового состояния (пунктирная линия на рис. 1) приводит к накоплению молекул в парасостоянии, если обратная конверсия изомеров в основном колебательном состоянии молекулы не является быстрой. Эффективность лазерного обогащения изомеров воды можно предсказать, сравнив скорости конверсии в возбужденном и основном колебательных состояниях молекул воды в отсутствии лазерного излучения.

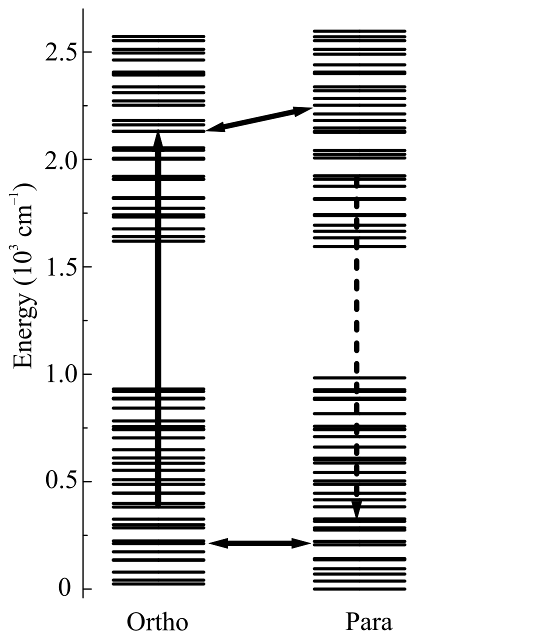

Рис. 1. Орто- и парасостояния в основном колебательном состоянии и в колебательном состоянии (0 1 0) из [19]. Для каждого колебательного состояния представлены вращательные состояния с энергией вращения $< 1000\,\text{см}^{-1}$. Сплошная вертикальная линия показывает оптическое возбуждение H_2O. Пунктирная вертикальная линия показывает колебательную релаксацию молекул. Смешивание орто- и парасостояний H_2O указано горизонтальными стрелками

Спиновые и вращательные состояния H_2O. Спиновые изомеры молекул существуют благодаря законам квантовой статистики. Поэтому построение состояний изомеров молекул воды должно выполняться с использованием перестановочно-инверсионной группы G_4. Группа содержит четыре операции симметрии: тождественное преобразование E, перестановку двух протонов (12), инверсию пространственных координат всех частиц в молекуле E^* и произведение перестановки с инверсией $(12)E^*$. Четыре неприводимых представления группы G_4 удобно обозначить буквами A, либо B, если характеры операции (12) равны $+1$, либо -1 соответственно. Индексами g, либо u будем отмечать представления с характером операции E^*, равным $+1$, либо -1 соответственно.

Достаточно просто построить ядерные спиновые состояния изомеров воды. Система из двух эквивалентных протонов в H_2O имеет четыре спиновых состояния $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$. Здесь $\uparrow$ ($\downarrow$) обозначает состояние спина протона с $+1/2$ ($-1/2$) проекцией спина на лабораторную ось квантования. Четыре спиновых состояния двух протонов порождают приводимое представление группы G_4, которое можно разложить на три полносимметричных состояния A_g

$$|\uparrow\uparrow\rangle,\ \sqrt{1/2}\left[|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right],\ |\downarrow\downarrow\rangle, \qquad (3)$$

и одно состояние с симметрией B_g

$$\sqrt{1/2}\,[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]\,. \qquad (4)$$

Состояния (3) имеют полный спин двух протонов $I = 1$ и принадлежат ортоизомерам. Состояние (4) имеет $I = 0$ и принадлежит параизомерам.

Построение вращательных состояний спиновых изомеров H_2O оказывается более сложным. Выберем молекулярную систему координат с осью квантования z, направленной по оси симметрии молекулы, как в [2] (рис. 2). Молекула воды является асимметричным волчком. Ее вращательные состояния в колебательном состоянии v можно рассчитать с помощью эффективного гамильтониана Ватсона [20, 21],

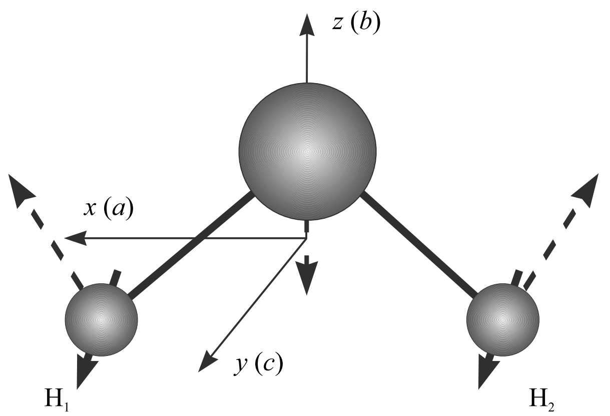

Рис. 2. Молекула воды и молекулярная система координат, использованная в настоящей работе. Буквами в скобках указаны направления главных осей инерции в порядке возрастания соответствующих моментов инерции $I_a < I_b < I_c$. Пунктирными стрелками показано движение ядер молекулы в колебательном состоянии (0 1 0)

$$\hat{H}_0 = E_v + 0.5(b_1 + b_2)\hat{\mathbf{J}}^2 + (b_0 - 0.5(b_1 + b_2))\hat{J}_z^2 + \\ + 0.5(b_1 - b_2)(\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) + \hat{H}_1. \qquad (5)$$

Здесь, E_v – колебательная энергия, $b = (b_0,\, b_1 \ldots b_{41})$ – вектор молекулярных параметров, которые мы определяем в настоящей работе, аппроксимируя экспериментальные энергии вращательных уровней молекул воды из [19]. $\hat{\mathbf{J}}$ – оператор полного углового момента молекулы, а $\hat{J}_z,\ \hat{J}_x, \hat{J}_y$ – проекции $\hat{\mathbf{J}}$ на оси молекулярной системы координат. Первые три слагаемых во вращательной части уравнения (5) описывают жесткий асимметричный волчок, слагаемое $\hat{H}_1$ содержит члены до 12-й степени и описывает вращательное искажение молекулы воды.

Диагонализацию $\hat{H}_0$ выполним с использованием модифицированного базиса Ванга [2, 22],

$$|r,p\rangle = f_k\left[|r\rangle + (-1)^{J+k+p}|\overline{r}\rangle\right]; \\ f_k = (2 + 2\delta_{k,0})^{-0.5};\ p = 0, 1. \qquad (6)$$

Здесь $|r\rangle \equiv |J,k,M\rangle$, $|\overline{r}\rangle \equiv |J,-k,M\rangle$ – состояния симметричного волчка [2], J – угловой момент молекулы (в единицах $\hbar$), $k = 0\ldots J$, $M = -J\ldots J$ – величина проекции $\mathbf{J}$ на ось квантования z молекулярной системы координат и на лабораторную ось квантования соответственно. Состояния $|J,k=0,M,p\rangle$ с нечетными значениями $(J+p)$ не существуют.

Для классификации состояний $|r,p\rangle$ в группе G_4 используют концепцию эквивалентных поворотов молекулы, создаваемых операциями симметрии группы G_4 [23]: $(12) \to R_z$, $E^* \to R_y$, $(12)E^* \to R_x$. Здесь R_z, R_y, R_x есть повороты молекулы на угол π вокруг соответствующих осей. Действия R_z, R_y, R_x на состояния симметричного волчка $|r\rangle$, приведенные в [2], позволяют определить преобразование базисных состояний $|r,p\rangle$

$$R_z|r,p\rangle = (-1)^k|r,p\rangle,\ R_y|r,p\rangle = (-1)^p|r,p\rangle, \\ R_x|r,p\rangle = (-1)^{k+p}|r,p\rangle. \qquad (7)$$

Из этих соотношений видно, что базисные состояния $|r,p\rangle$ преобразуются по четырем неприводимым представлениям группы G_4 в зависимости от четности квантовых чисел k и p. Гамильтониан молекулы $\hat{H}_0$ является полносимметричным в группе G_4 (симметрия A_g). Следовательно, матричные элементы $\hat{H}_0$ между состояниями $|r,p\rangle$ разной симметрии равны нулю. Таким образом, диагонализация $\hat{H}_0$ сводится к диагонализации четырех матриц, составленных с помощью базисных состояний $|r,p\rangle$ одной симметрии. В итоге вращательные состояния асимметричного волчка можно представить в виде разложения по базисным состояниям (6)

$$|J,\mathcal{K},M,p\rangle = \sum_k A_k|r,p\rangle. \qquad (8)$$

Здесь для коэффициентов разложения A_k явно указан только индекс суммирования k, хотя коэффициенты A_k зависят и от других квантовых чисел.

Полное описание состояния асимметричного волчка требует указания всех коэффициентов разложения A_k из (8), что является непрактичным. Удобно использовать следующую сокращенную систематику вращательных состояний молекулы H_2O. Расположим все вращательные состояния с одинаковым набором квантовых чисел J, M, p в порядке возрастания их энергий и пронумеруем эти состояния числами из последовательности $\mathcal{K} = 1, 3, \ldots J$, либо из последовательности $\mathcal{K} = 0, 2, 4 \ldots J$, в зависимости от того, k какой четности присутствуют в разложении (8). Тогда каждое вращательное состояние H_2O будет полностью определено указанием набора квантовых чисел $J, \mathcal{K}, M, p$. Для четырех типов симметрий группы G_4 получаем, что состояния имеют симметрию A_g (A_u), если $\mathcal{K}$ четно, $p = 0\,(1)$ и состояния имеют симметрию B_g (B_u), если $\mathcal{K}$ нечетно, $p = 0$ (1).

Полезно указать связь квантовых чисел $\mathcal{K}, p$, использованных в настоящей работе, со стандартным обозначением вращательных состояний молекул воды с помощью параметров K_a, K_c, см., например, [19]. Эта связь дается соотношениями

$$p = 0.5(1 - (-1)^{K_c}); \quad \mathcal{K} = K_a + (-1)^{J+K_a+K_c} p. \quad (9)$$

Таким образом, p и K_c имеют одинаковую четность. Связь $\mathcal{K}$ и K_a более сложная.

Квантовая статистика требует, чтобы полные состояния H_2O обладали симметрией B_g либо B_u, поскольку полные состояния должны иметь характеры -1 для перестановки протонов (12). Из свойств симметрии спиновых состояний (3) и (4) следует, что для ортомолекул H_2O разрешены только вращательные состояния с нечетными $\mathcal{K}$, а для парамолекул разрешены вращательные состояния с четными $\mathcal{K}$.

Конверсия спиновых изомеров H_2O. В молекулах воды смешивание орто- и парасостояний осуществляется спин-вращательным сверхтонким взаимодействием, имеющим общий вид [24]

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

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 декартовых компонентов спин-вращательного тензора молекул воды выполнен в работе [25]. Сферические компоненты тензора спин-вращательного взаимодействия, осуществляющие смешивание орто- и парасостояний H_2O, имеют следующие значения (согласно определению [2] связи декартовых и сферических компонент тензора второго ранга):

$$C_{2,\pm1} = \mp 35.2 \text{ кГц}; \quad C_{1,\pm1} = -14.1 \text{ кГц}. \quad (11)$$

Расчет конверсии спиновых изомеров в молекуле H_2O под действием спин-вращательного взаимодействия формально совпадает с аналогичным расчетом для молекулы формальдегида, H_2CO [22]. Поэтому, можно воспользоваться полученными в [22] соотношениями, используя компоненты спин-вращательного тензора из (11). Правила отбора для смешивания орто- и парасостояний H_2O спин-вращательным взаимодействием имеют вид

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta k = \pm 1, \quad \Delta p = 0. \quad (12)$$

В расчетах скорости конверсии изомеров молекул воды скорость релаксации Γ недиагонального элемента матрицы плотности в (2) принята одинаковой для всех пар орто-парасостояний. Принятая величина $\Gamma = 5 \cdot 10^8\,\text{с}^{-1}$ соответствует давлению паров воды $\simeq 5$ Торр. В расчетах скорости конверсии в колебательно-возбужденных состояниях использовался тензор спин-вращения из (11).

Таблица 1. Скорости конверсии изомеров молекул воды в основном и в колебательно-возбужденных состояниях (0 1 0) и (0 2 0)

Колебательное состояние	$J', \mathcal{K}', p' – J, \mathcal{K}, p$	γ (10^{-5} с$^{-1}$)
(0 0 0)	3, 0, 1–2, 1, 1	0.35
	Полная скорость*	1.5
(0 1 0)	3, 2, 1–4, 1, 1	53
	Полная скорость*	70
(0 2 0)	5, 0, 1–4, 1, 1	288
	Полная скорость*	387

*Полная скорость конверсии в данном колебательном состоянии.

Молекула H_2O имеет два полносимметричных нормальных колебания $\nu_1 = (1\,0\,0)$ и $\nu_2 = (0\,1\,0)$ с симметрией A_g (как и основное колебательное состояние (0 0 0)) и одно колебательное состояние $\nu_3 = (0\,0\,1)$ с симметрией B_g. Расчет скорости конверсии спиновых изомеров H_2O в колебательных состояниях (1 0 0) и (0 0 1) показал, что скорости конверсии в этих состояниях не отличаются существенно от скорости конверсии в основном колебательном состоянии H_2O. Мы обнаружили, что спиновые изомеры молекул воды в колебательно-возбужденном состоянии (0 1 0) и особенно в состоянии (0 2 0) имеют скорости конверсии существенно большие, чем скорость конверсии в основном колебательном состоянии. Эти данные приведены в табл. 1. Там же указаны наиболее важные для конверсии спиновых изомеров воды орто- и парасостояния. Мы видим из этих данных, что скорость конверсии изомеров в состоянии (0 2 0) превосходит скорость конверсии в основном состоянии в 260 раз.

Возрастание скорости конверсии изомеров H_2O объясняется возникновением близких по энергии пар орто- и парасостояний при возбуждении нормальных колебаний ν_2 и $2\nu_2$ молекулы H_2O. Так для пары вращательных уровней 3, 2, 1–4, 1, 1 расщепление составляет $15.1\,\text{см}^{-1}$ и $0.56\,\text{см}^{-1}$ в колебательных состояниях (0 0 0) и (0 1 0) соответственно. Для пары уровней 5, 0, 1–4, 1, 1 расщепление составляет $26.3\,\text{см}^{-1}$ и $0.4\,\text{см}^{-1}$ в колебательных состояниях (0 0 0) и (0 2 0) соответственно.

Обсуждение и выводы. В работе выполнены расчеты скорости конверсии ядерных спиновых изомеров молекул воды в основном и в колебательно-возбужденных состояниях в газовой фазе. Возбуждение нормальных колебаний (1 0 0) и (0 0 1) не приводит к существенному изменению скорости конверсии изомеров. Обнаружено, что возбуждение нормального колебания ν_2 существенно ускоряет конверсию изомеров H_2O: в 50 раз в состоянии (0 1 0) и в 260 раз в состоянии (0 2 0) по сравнению с конверсией в основном колебательном состоянии. Ускорение конверсии изомеров обусловлено изменением орто-пара расщеплений уровней в H_2O при возбуждении нормального колебания ν_2. Обнаруженный эффект может быть положен в основу обогащения спиновых изомеров молекул воды лазерным излучением по схемам, предложенным в работах [13–15].

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

1. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Krieger, Malabar, FL (1989), v. 1, 2.
2. Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, М. (1989).
3. J. T. Hougen and T. Oka, Science **310**, 1913 (2005).
4. T. Kravchuk, M. Reznikov, P. Tichonov, N. Avidor, Y. Meir, A. Bekkerman, and G. Alexandrowicz, Science **331**, 319 (2011).
5. D. A. Horke, Y.-P. Chang, K. Dlugolecki, and J. Kupper, Angew. Chem. Int. Ed. **53**, 1 (2014).
6. J. Vermette, I. Braud, P.-A. Turgeon, G. Alexandrowicz, and P. Ayotte, J. Phys. Chem. A **123**, 9234 (2019).
7. P.-A. Turgeon, J. Vermette, G. Alexandrowicz, Y. Peperstraete, L. Philippe, M. Bertin, J.-H. Fillion, X. Michaut, and P. Ayotte, J. Phys. Chem. A **121**, 1571 (2017).
8. A. I. Strom and D. T. Anderson, Chem. Phys. Lett. **752**, 137539 (2020).
9. B. Meier, K. Kouřil, C. Bengs, H. Kouřilová, T. C. Barker, S. J. Elliott, S. Alom, R. J. Whitby, and M. H. Levitt, Phys. Rev. Lett. **120**, 266001 (2018).
10. S. S. Zhukov, V. Balos, G. Hoffman et al. (Collaboration), Sci. Rep. **10**, 18329 (2020).
11. A. A. Mamrashev, L. V. Maximov, N. A. Nikolaev, and P. L. Chapovsky, IEEE Trans. THz Sci. Technol. **8**, 13 (2018).
12. A. E. Budarnykh, I. A. Lobach, S. I. Kablukov, and P. L. Chapovsky, Laser Phys. Lett. **17**, 065702 (2020).
13. L. V. Il'ichov, L. J. F. Hermans, A. M. Shalagin, and P. L. Chapovsky, Chem. Phys. Lett. **297**, 439 (1998).
14. A. M. Shalagin and L. V. Il'ichov, Pis'ma v ZhETF **70**, 508 (1999).
15. P. L. Chapovsky, Phys. Rev. A **63**, 063402 (2001).
16. P. L. Chapovsky and L. J. F. Hermans, Annu. Rev. Phys. Chem. **50**, 315 (1999).
17. R. F. Curl, Jr., J. V. V. Kasper, and K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **46**, 3220 (1967).
18. P. L. Chapovsky, Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. **43**, 3624 (1991).
19. J. Tennyson, P. F. Bernath, L. R. Brown et al. (Collaboration), J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **117**, 29 (2013).
20. J. K. G. Watson, J. Chem. Phys. **48**, 4517 (1968).
21. F. Matsushima, H. Odashima, T. Iwasaki, S. Tsunekawa, and K. Takagi, J. Mol. Struct. **352/353**, 371 (1995).
22. P. L. Chapovsky, J. Mol. Struct. **599**, 337 (2001).
23. P. R. Bunker, *Molecular symmetry and spectroscopy*, Academic Press, N.Y., San Francisco, London (1979).
24. E. Ilisca and K. Bahloul, Phys. Rev. A **57**, 4296 (1998).
25. G. Cazzoli, C. Puzzarini, M. E. Harding, and J. Gauss, Chem. Phys. Lett. **473**, 21 (2009).