

Конверсия ядерных спиновых изомеров молекул воды в ультрахолодных условиях космоса

П.Л. Чаповский

Выполнен расчет скорости конверсии ядерных спиновых изомеров молекул воды в космосе в рамках модели квантовой релаксации при отсутствии столкновений частиц. Модель основана на внутримолекулярном смешивании орто- и парасостояний H_2O спин-вращательным взаимодействием и прерывании смешивания радиационными переходами молекулы в поле теплового излучения. Время жизни изомеров воды при температуре теплового излучения $T = 50$ К составляет $\sim 2 \times 10^7$ лет, а при температуре $T = 100$ К оно равно 3×10^6 лет. Времена жизни спиновых изомеров молекул воды оказались большими, но все-таки меньше, например, возраста Солнечной системы. Предложенный процесс конверсии спиновых изомеров молекул воды важен для областей космоса с низкой ($n < 1 \text{ см}^{-3}$) концентрацией частиц.

Ключевые слова: спиновые изомеры молекул воды, отношение орто- и парасостояний молекул в космосе, Солнечная система, межзвездное космическое пространство.

1. Введение

Симметричные молекулы существуют в природе в форме ядерных спиновых изомеров, различающихся между собой состояниями спинов тождественных ядер [1, 2]. Наиболее известны ядерные спиновые изомеры молекул водорода: орто- и пара- H_2 . Изомеры водорода обладают уникальными свойствами, например аномально большим временем жизни, составляющим месяцы при атмосферном давлении водорода и комнатной температуре [3]. Подобно водороду, молекулы воды (рис. 1) также имеют ядерные спиновые изомеры: орто- H_2O (полный спин двух протонов $I = 1$, симметричная волновая функция спинов протонов) и пара- H_2O ($I = 0$, антисимметричная волновая функция спинов протонов). Квантовая статистика требует антисимметричности полных волновых функций H_2O относительно перестановок двух идентичных протонов (фермионов) в молекуле. Это приводит к определенным корреляциям вращательных и спиновых состояний в молекулах H_2O [2]. При заселении многих вращательных состояний молекулы при высоких температурах отношение концентраций орто- и параизомеров H_2O (ortho-to-para ratio, OPR) определяется ядерными статистическими весами спинов протонов в орто- и парасостояниях и равняется трем. При низких температурах, когда заселены только нижние вращательные состояния H_2O , OPR < 3 , и OPR $\rightarrow 0$ при температуре $T \rightarrow 0$. Релаксация (конверсия) орто- и парасостояний изомеров молекул воды в газовой фазе в лабораторных экспериментах пока не обнаружена. Эти исследования имеют обширную и давнюю историю [4]. Современное состояние экспериментов со спиновыми

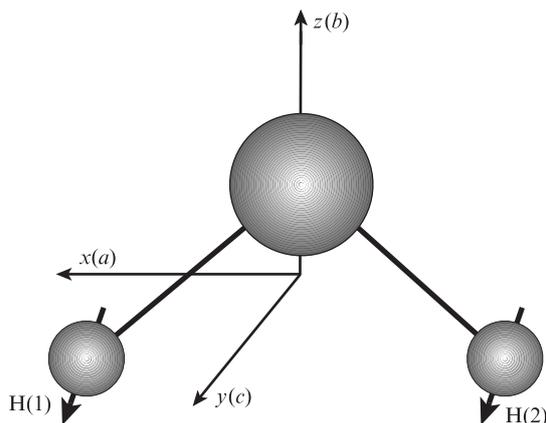


Рис. 1. Молекула воды и молекулярная система координат. В скобках указаны направления главных моментов инерции в порядке убывания вращательных постоянных $B_a > B_b > B_c$.

изомерами воды представлено в работах [5, 6], посвященных конверсии изомеров воды в молекулярных пучках при низкой температуре.

Спектры молекул служат источником важной информации о физических условиях в космическом пространстве. Одними из наиболее распространенных и интенсивно изучаемых молекул в космосе являются молекулы воды [7]. Для них уже с 1980-х гг. выполняются измерения OPR спиновых изомеров как с помощью наземных телескопов, так и космическими аппаратами. При этом были открыты области в космосе, в которых значение OPR молекул воды оказывается меньше высокотемпературного значения 3. Так, в комах комет OPR спиновых изомеров молекул воды находится в диапазоне 2.0 – 3.0 [8, 9]. В межзвездном пространстве также наблюдаются значения OPR < 3 . В исследованиях по космической программе «Гершель» было зарегистрировано OPR = 2.35 ± 0.35 в газовом облаке Sagittarius B2(M) вблизи центра нашей галактики [10].

П.Л. Чаповский. Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090 Россия, Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 1; Новосибирский государственный университет, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2; e-mail: chapovsky@iae.nsk.su

Поступила в редакцию 12 марта 2019 г., после доработки – 26 марта 2019 г.

До последнего времени считалось, что спиновые изомеры молекул воды в космосе обладают исключительно большими временами жизни. Поэтому малые значения OPR изомеров воды объясняли специфическими условиями их образования, например при фотодесорбции с поверхности льда при очень низких температурах. Однако в недавних экспериментах [8, 11] (см. также [12]) было показано, что молекулы воды, десорбированные с поверхности льда при криогенных температурах, имеют высокотемпературное $OPR = 3$. Этот факт хорошо согласуется с интуитивно ожидаемым, поскольку образование молекул воды в химических реакциях или при фотодесорбции требует существенно большей энергии, чем разность энергий между орто- и парасостояниями H_2O .

Для объяснения этого явления необходимо присутствие в космосе физических процессов, которые могут изменить OPR молекул воды от высокотемпературного значения $OPR = 3$, полученного молекулами при их образовании, до меньших значений, определяемых низкой температурой космической среды. В настоящей работе мы предлагаем такой процесс, основанный на конверсии спиновых изомеров молекул воды под действием теплового излучения в космосе.

2. Декогеренция тепловым излучением

Обратимся теперь к лабораторным экспериментам по конверсии ядерных спиновых изомеров многоатомных молекул в газовой фазе. Эти исследования начались относительно недавно после создания методов обогащения спиновых изомеров в газовой фазе. Наибольшее распространение получил метод, основанный на эффекте светоиндуцированного дрейфа [13, 14]. Многочисленные лабораторные эксперименты со спиновыми изомерами многоатомных молекул в газовой фазе позволили установить, что конверсия изомеров осуществляется с помощью специфического процесса – квантовой релаксации (см. работы [14–20] и ссылки в них). Процесс основан на совместном действии двух эффектов: квантовом смешивании орто- и парасостояний молекулы внутримолекулярными сверхтонкими взаимодействиями и прерывании этого смешивания (декогеренции) столкновениями с окружающими частицами.

Квантовая релаксация спиновых изомеров является главным процессом в лабораторных газовых системах при отсутствии парамагнитных катализаторов конверсии изомеров, таких как $Fe(OH)_3$. Важно понять роль квантовой релаксации спиновых изомеров воды в космосе по аналогии с конверсией изомеров в лабораторных условиях. Однако непосредственное применение модели квантовой релаксации к конверсии спиновых изомеров в космосе привело к выводу, что скорость декогеренции столкновениями в космосе слишком мала, чтобы обеспечить конверсию изомеров за астрофизические времена [21–24].

Хорошо известно, что космическое пространство заполнено электромагнитным излучением. Минимальная плотность его энергии определяется микроволновым реликтовым излучением, соответствующим температуре абсолютно черного тела 2.725 К. Молекулы воды, взаимодействующие с тепловым излучением, совершают вынужденные и спонтанные переходы между вращательными состояниями H_2O (рис.2). В силу стохастической природы теплового излучения, эти процессы вызывают прерывание смешивания орто- и парасостояний H_2O подобно прерыванию смешивания столкновениями. Поэтому внутримолекулярное смешивание состояний спиновых изомеров H_2O совместно с радиационными переходами молекулы в поле теплового излучения способно индуцировать конверсию изомеров H_2O . Это составляет существо предложенной в настоящей работе модели.

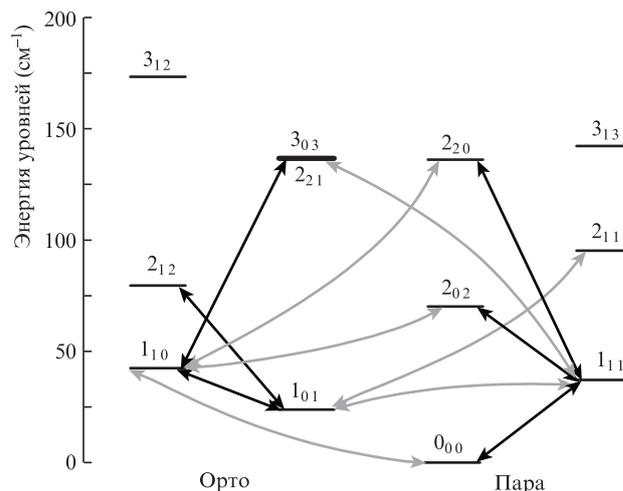


Рис.2. Вращательные орто- и парасостояния молекул воды в основном электронном и колебательном состоянии. Черными стрелками отмечены разрешенные электромагнитные переходы без изменения орто- и парасостояний молекулы. Серыми стрелками отмечено смешивание орто и парасостояний внутримолекулярным спин-вращательным взаимодействием. Указаны квантовые числа вращательных уровней в систематике J_{KaKc} [31].

рывание смешивания орто- и парасостояний H_2O подобно прерыванию смешивания столкновениями. Поэтому внутримолекулярное смешивание состояний спиновых изомеров H_2O совместно с радиационными переходами молекулы в поле теплового излучения способно индуцировать конверсию изомеров H_2O . Это составляет существо предложенной в настоящей работе модели.

Рассмотрим взаимодействие теплового излучения низкой температуры с молекулами воды, находящимися в основном электронном и колебательном состоянии. Распределение плотности энергии в спектре равновесного теплового излучения описывается формулой Планка:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \tag{1}$$

Здесь первый и второй множители определяют плотность состояний фотонов в фазовом пространстве и их среднюю энергию в одном состоянии при температуре T соответственно, k_B – постоянная Больцмана.

Взаимодействие молекулы с тепловым излучением описывается теорией Эйнштейна. Скорость релаксации ортосостояния (α) молекул воды из-за радиационных переходов в другие ортосостояния i с меньшей энергией ($E_i < E_\alpha$) и в ортосостояния j с большей энергией ($E_j > E_\alpha$) есть

$$\Gamma_\alpha = \sum_{i < \alpha} [A_{\alpha i} + B_{\alpha i} \varepsilon(\omega_{\alpha i})] + \sum_{j > \alpha} B_{\alpha j} \varepsilon(\omega_{j\alpha}). \tag{2}$$

Здесь A и B – коэффициенты Эйнштейна для радиационных спонтанных и вынужденных переходов по каналам $\alpha \rightarrow i$ и $\alpha \rightarrow j$. Между коэффициентами A и B существуют известные соотношения:

$$B_{\alpha i} g_\alpha = B_{i\alpha} g_i, \quad B_{\alpha i} = A_{\alpha i} \frac{\pi^2 c^3}{\hbar\omega_{\alpha i}^3}, \quad E_\alpha > E_i, \tag{3}$$

где g_α и g_i – статистические веса ортоуровней α и i соответственно. Формулы, аналогичные соотношениям (2) и

(3), имеют место и для скорости релаксации парасостояний (α') $\Gamma_{\alpha'}$ молекулы H_2O . Скорость декогеренции на переходе $\alpha - \alpha'$ дается выражением [25]:

$$\Gamma_{\alpha\alpha'} = 0.5(\Gamma_{\alpha} + \Gamma_{\alpha'}). \quad (4)$$

Таким образом, для расчета скорости декогерентности $\Gamma_{\alpha\alpha'}$ под действием теплового излучения необходимо знать частоты всех разрешенных орто-орто и пара-пара переходов, скорости радиационной релаксации и статистические веса орто- и парасостояний.

Вращательные спектры молекул воды хорошо изучены теоретически и экспериментально. Спектры поглощения воды в терагерцевой области регистрируются, например, импульсными терагерцевыми спектрометрами в лабораторных условиях [26]. Электродипольные вращательные переходы в молекулах воды разрешены с изменением пространственной четности молекулы и ее углового момента на ± 1 . В базе данных HITRAN приведены частоты вращательных переходов в основном электронном и колебательном состоянии, коэффициенты Эйнштейна A этих переходов и статистические веса состояний [27].

Радиационная релаксация вращательных состояний молекул воды под действием теплового излучения оказывается достаточно быстрой. Например, ортосостояние 1_{10} (см. рис.2) имеет скорость радиационной релаксации $3 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ в поле реликтового излучения с температурой $T = 2.725 \text{ K}$ и $1 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, если температура излучения составляет $T = 30 \text{ K}$. Релаксация состояний молекул воды столкновениями в космосе существенно менее быстрая. Например, скорость релаксации $1 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ столкновениями достигается при очень высокой для открытого космоса плотности частиц 10^8 см^{-3} , если принять сечение столкновения $\sigma = 10^{-14} \text{ см}^2$, а температуру газа $T = 30 \text{ K}$.

3. Конверсия спиновых изомеров молекул воды

Перейдем теперь к расчету скорости конверсии орто- и парасостояний спиновых изомеров молекул воды при внутримолекулярном смешивании орто- и парасостояний и прерывании смешивания тепловым излучением. Гамильтониан молекулы можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{h}\hat{V}. \quad (5)$$

Здесь \hat{H}_0 – основная часть гамильтониана изолированной молекулы, имеющая своими собственными состояниями чистые орто- и парасостояния H_2O (см. рис.2), $\hat{h}\hat{V}$ – сверхтонкое внутримолекулярное взаимодействие, смешивающее орто- и парасостояния H_2O между собой. Пространственная структура молекулы H_2O и молекулярная система координат представлены на рис. 1. Ось квантования z направлена по оси симметрии молекулы (как в [2]). Такой выбор отличается от традиционного для спектроскопии молекул воды [27, 28], но делает анализ их спиновых изомеров более наглядным [29]. Расчет энергий и волновых функций вращательных состояний асимметричного волчка H_2O удобно выполнять с помощью модифицированного базиса Ванга [2, 30]:

$$|a, p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|a\rangle + (-1)^{J+K+p}|\bar{a}\rangle], \quad 0 < K \leq J,$$

$$|a_0, p\rangle = \frac{1 + (-1)^{J+p}}{2}|a_0\rangle, \quad K = 0. \quad (6)$$

Здесь квантовое число $p = 0, 1$; $|a\rangle$ – вращательные состояния симметричного волчка; совокупности квантовых чисел $a \equiv \{J, K, M\}$, $\bar{a} \equiv \{J, -K, M\}$, $a_0 \equiv \{J, K = 0, M\}$; J , K и M – угловой момент молекулы (в единицах \hbar) и его проекции на молекулярную и лабораторную оси квантования соответственно. В зависимости от четности квантовых чисел K и p состояния (6) порождают четыре различных неприводимых представления группы молекулярной симметрии $C_{2v}(M)$.

Каждое вращательное состояние асимметричного волчка H_2O характеризуется квантовыми числами J , M , p , а также совокупностью амплитуд в разложении волновой функции по состояниям (6) с различными числами K . В каждом таком разложении присутствуют только состояния $|a, p\rangle$ одной симметрии. Таким образом, вращательные состояния асимметричного волчка H_2O можно представить в виде

$$|\beta, p\rangle = \sum_K A_K |a, p\rangle. \quad (7)$$

Здесь для коэффициентов разложения A_K указан только индекс суммирования K , хотя A_K зависят и от других квантовых чисел.

Удобно принять следующее соглашение по систематике вращательных состояний молекулы H_2O . Расположим все вращательные состояния (7), принадлежащие каждому из наборов квантовых чисел J , M , p , в порядке возрастания их энергии и пронумеруем их нечетными числами $\mathcal{K} = 1, 3, \dots, J$ либо четными числами $\mathcal{K}' = 0, 2, 4, \dots, J$ соответственно тому, какие, нечетные или четные, K присутствуют в разложении волновой функции по состояниям (6). Тогда каждый вращательный терм H_2O будет полностью определен совокупностью квантовых чисел $\beta \equiv \{J, \mathcal{K}, M, p\}$. Наглядность такой классификации можно пояснить тем, что для вытянутого симметричного волчка, имеющего симметрию $C_{2v}(M)$, должно было бы выполняться $\mathcal{K} = K$.

Отметим, что выбор базисных вращательных состояний (6) и молекулярных осей, как на рис. 1, сделал очень простой связь квантового числа p с пространственной четностью состояний: четные состояния имеют $p = 0$, а нечетные состояния имеют $p = 1$. Для удобства укажем связь квантовых чисел вращательных состояний, принятых в настоящей работе, с часто используемыми для молекул воды (см., напр., [31]) квантовыми числами K_a , K_c :

$$p = 0.5(1 - (-1)^{K_c}), \quad \mathcal{K} = K_a + (-1)^{J+K_a+K_c}p. \quad (8)$$

Таким образом, четности квантовых чисел p и K_c совпадают между собой. Для квантового числа \mathcal{K} справедливо более сложное соотношение (8).

В работе [31] приведены точные экспериментальные значения вращательных уровней H_2O . Мы использовали эти данные для расчета энергий и волновых функций $|\beta, p\rangle$ в молекулярной системе координат рис.1. Для этого вращательный гамильтониан молекулы воды, содержащий разложение по операторам углового момента до 10-й степени [32], диагонализировался в базисе (6), а вращательные постоянные этого гамильтониана находились за-

тем из аппроксимации экспериментальных значений энергий [31] по методу наименьших квадратов. Энергии вращательных уровней основного колебательного состояния представлены на рис.2. Энергетический зазор между нижним ортосостоянием и нижним парасостоянием молекулы H_2O составляет 23.8 см^{-1} .

Разрешенные симметрии координатной и спиновой функций в полной волновой функции H_2O можно установить следующим образом. Поскольку полная волновая функция H_2O должна менять знак при перестановке двух протонов (фермионов), разрешенными оказываются состояния, имеющие нечетные \mathcal{K} и четную по перестановкам спиновую функцию (суммарный спин двух протонов $I = 1$, ортомодификация молекулы) либо четные \mathcal{K} и нечетную по перестановкам спиновую функцию ($I = 0$, парамодификация молекулы). Эти корреляции вращательных чисел \mathcal{K} и спиновой функции протонов I имеют место при произвольных квантовых числах J , M и p .

Квантовое кинетическое уравнение для матрицы плотности системы с гамильтонианом (5) в представлении собственных состояний оператора H_0 имеет стандартный вид [25]:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -i[\hat{V}, \hat{\rho}] + \hat{R}. \quad (9)$$

Матрица радиационных переходов \hat{R} описывает взаимодействие молекулы воды с излучением. В (9) принято, что столкновения между частицами отсутствуют. Поскольку электромагнитное поле не создает переходы между чистыми орто- и парасостояниями H_2O , для матрицы \hat{R} справедливо соотношение

$$\sum R_{\alpha\alpha'} = \sum R_{\alpha'\alpha} = 0, \quad \alpha \in \text{орто}, \alpha' \in \text{пара}. \quad (10)$$

Такие свойства радиационной матрицы \hat{R} позволяют получить из кинетического уравнения (9) уравнение, описывающее изменение во времени полной концентрации ортомолекул $\rho_o = \sum \rho_{\alpha\alpha}, \alpha \in \text{орто}$:

$$\frac{\partial \rho_o}{\partial t} = 2 \text{Re} \sum i \rho_{\alpha\alpha'} V_{\alpha'\alpha}, \quad \alpha \in \text{орто}, \alpha' \in \text{пара}. \quad (11)$$

Необходимые для расчета ρ_o недиагональные элементы матрицы плотности (когерентности) $\rho_{\alpha\alpha'}$ находим из уравнения, которое также следует из (9):

$$\frac{\partial \rho_{\alpha\alpha'}}{\partial t} = -\Gamma_{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha\alpha'} - i V_{\alpha\alpha'} (\rho_{\alpha'\alpha} - \rho_{\alpha\alpha'}). \quad (12)$$

В этом уравнении введена скорость релаксации $\Gamma_{\alpha\alpha'}$ недиагонального элемента матрицы плотности $\rho_{\alpha\alpha'}$. Для теплого излучения $\Gamma_{\alpha\alpha'}$ определена уравнением (4).

Внутримолекулярное взаимодействие \hat{V} не зависит явно от времени. Следовательно, $V_{\alpha\alpha'} = \bar{V}_{\alpha\alpha'} \exp(i\omega_{\alpha\alpha'} t)$, где $\bar{V}_{\alpha\alpha'}$ – не зависящий от времени фактор, а $\omega_{\alpha\alpha'} = (E_\alpha - E_{\alpha'})/\hbar$. Процесс конверсии изомеров H_2O осуществляется при быстрой релаксации молекул по вращательным состояниям внутри орто- и парасемейств состояний и существенно более медленной конверсии орто- и парасостояний. Это позволяет использовать два важных упрощения в уравнении (12). Во-первых, можно принять, что $\rho_{\alpha\alpha'} = \bar{\rho}_{\alpha\alpha'} \exp(i\omega_{\alpha\alpha'} t)$, с не зависящим от времени фактором $\bar{\rho}_{\alpha\alpha'}$. Во-вторых, можно принять равновесные боль-

цмановские распределения по вращательным уровням орто- и парамолекул с текущими полными концентрациями орто- (ρ_o) и параизомеров (ρ_p) H_2O . В результате из (12) получаем

$$\bar{\rho}_{\alpha\alpha'} = \frac{i \bar{V}_{\alpha\alpha'}}{\Gamma_{\alpha\alpha'} + i\omega_{\alpha\alpha'}} (\rho_o W_\alpha - \rho_p W_{\alpha'}). \quad (13)$$

Здесь

$$W_\alpha = Z_o^{-1} \exp(-E_\alpha/k_B T), \quad W_{\alpha'} = Z_p^{-1} \exp(-E_{\alpha'}/k_B T) \quad (14)$$

– больцмановские факторы, а Z_o и Z_p – статистические суммы для орто- и парасостояний соответственно.

Уравнение для ρ_o теперь имеет вид

$$\frac{\partial \rho_o}{\partial t} = -\gamma_{\text{ор}} \rho_o + \gamma_{\text{по}} \rho_p, \quad (15)$$

$$\gamma_{\text{ор}} = \sum \gamma_{\alpha\alpha'}, \quad \gamma_{\text{по}} = \sum \gamma_{\alpha'\alpha}, \quad \alpha \in \text{орто}, \alpha' \in \text{пара}.$$

Частоты $\gamma_{\alpha\alpha'}$ и $\gamma_{\alpha'\alpha}$ имеют смысл парциальных скоростей конверсии изомеров по каналам $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\alpha' \rightarrow \alpha$ соответственно:

$$\gamma_{\alpha\alpha'} = \frac{2\Gamma_{\alpha\alpha'} |V_{\alpha\alpha'}|^2}{\Gamma_{\alpha\alpha'}^2 + \omega_{\alpha\alpha'}^2} W_\alpha, \quad \gamma_{\alpha'\alpha} = \frac{2\Gamma_{\alpha'\alpha} |V_{\alpha'\alpha}|^2}{\Gamma_{\alpha'\alpha}^2 + \omega_{\alpha'\alpha}^2} W_{\alpha'}. \quad (16)$$

Концентрации орто- и параизомеров связаны соотношением $\rho_p = N - \rho_o$, где N – полная концентрация молекул воды. Используя это соотношение, получаем из (15)

$$\frac{\partial \rho_o}{\partial t} = -\gamma \rho_o + \gamma_{\text{по}} N, \quad \gamma = \gamma_{\text{ор}} + \gamma_{\text{по}}. \quad (17)$$

Концентрацию ортоизомеров можно представить как $\rho_o = \bar{\rho}_o + \delta\rho_o(t)$, где $\bar{\rho}_o$ и $\delta\rho_o(t)$ – равновесная и зависящая от времени части концентрации ортомолекул соответственно. Эти величины находим из уравнения (17):

$$\delta\rho(t) = \delta\rho(0) e^{-\gamma t}, \quad \bar{\rho}_o = \frac{\gamma_{\text{по}} N}{\gamma_{\text{ор}} + \gamma_{\text{по}}}, \quad (18)$$

где $\delta\rho(0)$ – неравновесная добавка к концентрации ортомолекул при $t = 0$.

Решение (18) позволяет выразить отношение равновесных концентраций орто- и парамолекул через скорости конверсии орто- и парасостояний:

$$\bar{\rho}_o/\bar{\rho}_p = \gamma_{\text{по}}/\gamma_{\text{ор}}. \quad (19)$$

Анализ этого соотношения обнаруживает интересную особенность квантовой релаксации спиновых изомеров. Предположим для простоты, что для конверсии спиновых изомеров оказалось существенным смешивание только двух состояний: m (орто) и n (пара). Тогда из (19) получаем

$$\frac{\bar{\rho}_o}{\bar{\rho}_p} = \frac{Z_o}{Z_p} \exp\left(\frac{E_m - E_n}{k_B T}\right). \quad (20)$$

Это выражение отличается от общепринятого соотношения $\bar{\rho}_o/\bar{\rho}_p = Z_o/Z_p$ (см., напр., [11]). Отметим, что обе формулы для $\bar{\rho}_o/\bar{\rho}_p$ дают близкие результаты в высокотемпературном пределе при $k_B T \gg (E_m - E_n)$. В настоящее вре-

мая остается неясным, насколько справедливо наше соотношение (19). Поэтому в настоящей работе расчеты выполнены для не слишком низких температур.

В молекуле H_2O имеется два типа сверхтонких взаимодействий: магнитное спин-спиновое взаимодействие между протонами \hat{V}_{SS} и спин-вращательное взаимодействие спинов протонов с магнитным полем, вызванным вращением молекулы, \hat{V}_{SR} . Можно показать, что взаимодействие \hat{V}_{SS} не смешивает орто- и парасостояния H_2O [30], а спин-вращательное взаимодействие их смешивает. В общем случае это взаимодействие можно представить в виде [33]:

$$\hat{V}_{\text{SR}} = \frac{1}{2} \left(\sum_k \hat{I}^{(k)} \cdot C^{(k)} \cdot \hat{J} + \text{h.c.} \right), \quad k = 1, 2. \quad (21)$$

Здесь $\hat{I}^{(k)}$ и $C^{(k)}$ – оператор спина и тензор спин-вращательного взаимодействия n -го протона соответственно, а \hat{J} – оператор углового момента молекулы. Расчет компонентов спин-вращательного тензора молекул воды выполнен в работах [23, 34]. 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):

$$C_{2,\pm 1} = \mp 35.2 \text{ кГц}, \quad C_{1,\pm 1} = 14.1 \text{ кГц}.$$

Расчет смешивания орто- и парасостояний спин-вращательным взаимодействием в молекуле H_2O формально совпадает с аналогичным расчетом для молекулы формальдегида H_2CO [30]. Поэтому можно воспользоваться полученными в [30] соотношениями, используя вышеуказанные значения компонент спин-вращательного тензора. Правила отбора для смешивания орто- и парасостояний H_2O спин-вращательным взаимодействием имеют вид

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta K = \pm 1, \quad \Delta p = 0. \quad (22)$$

Смешанные состояния молекулы воды отмечены на рис.2 серыми стрелками.

Результаты расчета времени жизни $\tau = \gamma^{-1}$ спиновых изомеров H_2O при различных температурах теплового излучения представлены на рис.3. Расчеты выполнены

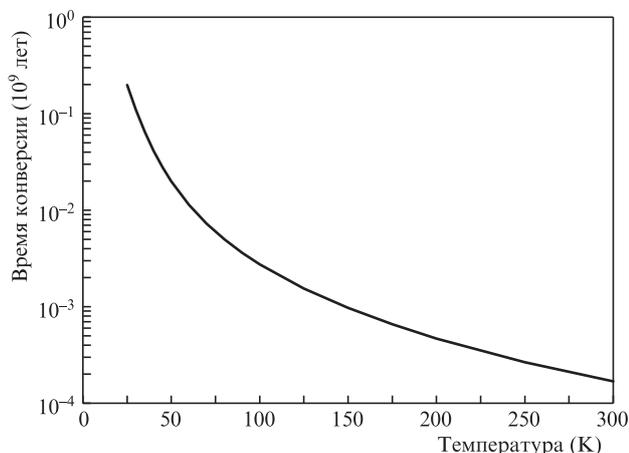


Рис.3. Времена жизни ядерных спиновых изомеров молекул воды при различных температурах равновесного теплового излучения в космосе.

только для умеренно низких температур ($T \geq 25 \text{ К}$) из-за обсуждавшейся выше проблемы справедливости теории в низкотемпературном пределе.

4. Обсуждение и выводы

В работе выполнен расчет скорости конверсии ядерных спиновых изомеров молекул воды в космосе в рамках модели квантовой релаксации, основанной на внутримолекулярном смешивании орто- и парасостояний H_2O спин-вращательным взаимодействием и на прерывании смешивания радиационными переходами молекулы в поле теплового излучения. При температуре теплового излучения $T = 50 \text{ К}$ время жизни изомеров воды составляет $\sim 2 \times 10^7$ лет, а при температуре $T = 100 \text{ К}$ оно равно $\sim 3 \times 10^6$ лет. Времена жизни спиновых изомеров молекул воды оказались меньше возраста Солнечной системы.

Конечно, предложенный в настоящей работе механизм конверсии изомеров воды следует учитывать, если отсутствуют более быстрые, альтернативные процессы, например химические реакции или протонный обмен. В работе [10] для плотности газа 10^4 см^{-3} в облаке Sagittarius B2(M) под действием протонного обмена время жизни изомеров воды оценено в 3×10^5 лет. Предложенный в настоящей статье механизм дает существенно большие времена. Однако оценка времени конверсии в [10] выполнена для очень плотного по космическим меркам газа. В областях с плотностью менее 1 см^{-3} предложенный механизм конверсии изомеров воды, по-видимому, более важен, чем протонный обмен.

Привлекательной особенностью предложенной модели является то, что она основана на надежно установленных эффектах, таких как сверхтонкое смешивание спиновых изомеров, распределение теплового излучения в космосе, спектральные свойства молекул воды. Предложенная модель может быть применена для расчета свойств спиновых изомеров других молекул в космосе: редких изотопов молекул воды, молекул аммиака, метана, формальдегида и многих других распространенных в космосе молекул [7, 24].

Ясно, что должно быть сделано далее. Необходимо обнаружить и изучить конверсию ядерных спиновых изомеров H_2O в газовой фазе в лабораторных экспериментах. Не менее важным является продолжение теории в область низких температур. В будущем, когда теория спиновых изомеров молекул в космосе будет детально разработана, процессы конверсии ядерных спиновых изомеров молекул воды и других молекул могут быть использованы для создания астрофизических часов нового типа.

Автор признателен А.А.Мамрашеву, Е.В.Подивилу и А.М.Шалагину за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-12-01418).

1. Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Malabar, FL: Krieger, 1989, Vol. 1, 2).
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1989).
3. Farkas A. *Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen* (London: Cambridge University Press, 1935, p. 215)
4. Bonhoeffer K.F., Harteck P. *Z. Physikal. Chemie B*, **5**, 293 (1929).
5. Georges R., Michaut X., Moudens A., Goubet M., Pirali O., et al. *J. Phys. Chem. A*, **121**, 7455 (2017).
6. Tanner C.M., Quack M., Schmidiger D. *Mol. Phys.*, **116**, 3718 (2018).

7. Van Dishoeck E.F., Herbst E., Neufeld D.A. *Chem. Rev.*, **113**, 9043 (2013).
8. Hama T., Kouchi A., Watanabe N. *Astrophys. J. Lett.*, **857**, L13 (2018).
9. Willacy K., Alexander C., Ali-Dib M., et al. *Space Sci. Rev.*, **197**, 151 (2015).
10. Lis D.C., Phillips T.G., Goldsmith P.F., et al. *Astron. Astrophys.*, **521**, L26 (2010).
11. Hama T., Kouchi A., Watanabe N. *Science*, **351**, 65 (2016).
12. Curl R.F. Jr, Kasper J.V.V., Pitzer K.S., Sathianandan K. *J. Chem. Phys.*, **44**, 4636 (1966).
13. Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М. *Письма в ЖЭТФ*, **29**, 773 (1979) [*JETP Lett.*, **29**, 711 (1979)].
14. Chapovsky P.L., Hermans L.J.F. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **50**, 315 (1999).
15. Curl R.F. Jr, Kasper J.V.V., Pitzer K.S. *J. Chem. Phys.*, **46**, 3220 (1967).
16. Chapovsky P.L. *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.*, **43**, 3624 (1991).
17. Nagels B., Calas N., Roozmond D.A., Hermans L.J.F., Chapovsky P.L. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4732 (1996).
18. Cacciani P., Cosléou J., Herlemont F., Khelkhal M., Lecointre J. *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.*, **69**, 032704 (2004).
19. Hougen J.T., Oka T. *Science*, **310**, 1913 (2005).
20. Sun Z-D., Takagi K., Matsushima F. *Science*, **310**, 1938 (2005).
21. Tudorie M., Cacciani P., Cosléou J., Herlemont F., Khelkhal M., Puzzarini C., Maret S., Kahane C. *Astron. Astrophys.*, **453**, 755 (2006).
22. Cacciani P., Cosléou J., Khelkhal M., Tudorie M., Puzzarini C., Pracna P. *Phys. Rev. A*, **80**, 042507 (2009).
23. Cacciani P., Cosléou J., Khelkhal M. *Phys. Rev. A*, **85**, 012521 (2012).
24. Hama T., Watanabe N. *Chem. Rev.*, **113**, 8783 (2013).
25. Rautian S.G., Shalagin A.M. *Kinetic Problems of Nonlinear Spectroscopy* (Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1991).
26. Mamrashev A.A., Maximov L.V., Nikolaev N.A., Chapovsky P.L. *IEEE Trans. THz Sci. Technol.*, **8**, 13 (2018).
27. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **203**, 3 (2017).
28. Банкер Ф. *Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия* (М.: Мир, 1981).
29. Вебер С.Л., Багрянская Е.Г., Чаповский П.Л. *ЖЭТФ*, **129**, 86 (2006).
30. Chapovsky P.L. *J. Mol. Struct.*, **599**, 337 (2001).
31. Tennyson J., Zobov N.F., Williamson R., Polyansky O.L., Bernath P.F. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **30**, 735 (2001).
32. Matsushima F., Odashima H., Iwasaki T., Tsunekawa S., Takagi K. *J. Mol. Struct.*, **352/353**, 371 (1995).
33. Ilisca E., Bahloul K. *Phys. Rev. A*, **57**, 4296 (1998).
34. Miani A., Tennyson J. *J. Chem. Phys.*, **120**, 2732 (2004).