

Лазерное детектирование ядерных спиновых изомеров молекул этилена

П.Л. Чаповский

Создан двухлучевой лазерный спектрометр для измерения спектров поглощения в составной колебательной полосе $\nu_5 + \nu_9$ молекул этилена в области $\lambda = 1.6$ мкм. С помощью спектрометра найден участок спектра, имеющий хорошо разрешенные линии поглощения всех четырех ядерных спиновых изомеров молекул этилена. Идентифицированы вращательные квантовые числа этих линий поглощения и ответственные за них ядерные спиновые изомеры молекул этилена.

Ключевые слова: спектроскопия молекул этилена, ядерные спиновые изомеры молекул, лазерная спектроскопия.

1. Введение

Симметричные молекулы с идентичными ядрами существуют в природе в виде ядерных спиновых изомеров, различающихся спиновыми волновыми функциями тождественных ядер [1]. Это является следствием законов квантовой статистики систем с тождественными частицами, бозонами или фермионами. Ядерные спиновые изомеры молекул – уникальные и малоизученные объекты молекулярной физики. Наиболее известны спиновые изомеры молекул водорода: орто- и параводород с полным спином двух протонов, равным 1 и 0 соответственно. Изомеры водорода, по сути квантовые состояния одной молекулы, характеризуются огромным временем жизни – месяцы при атмосферном давлении. Многоатомные симметричные молекулы также существуют в виде спиновых изомеров. Например, у молекул воды и молекул CH_3F имеются, как и у водорода, две спиновые модификации (орто- и парамодификации), а у метана (CH_4) – три.

Свойства спиновых изомеров многоатомных молекул, в первую очередь процессы их конверсии, фактически только начинают изучаться (см. обзор [2]). Это обусловлено сложностью создания обогащения по спиновым изомерам в газовой фазе из-за почти идентичных физических и химических свойств спиновых изомеров, принадлежащих одной молекуле. Исследование спиновых изомеров имеет фундаментальное значение для молекулярной физики. Они находят применение в астрофизике при изучении состояния космической среды с помощью молекулярных спектров и для усиления сигналов ядерного магнитного резонанса.

Настоящая работа посвящена лазерному детектированию молекул этилена (C_2H_4) и его ядерных спиновых изомеров. Этилен – органическое химическое соедине-

ние, играет важную роль в биологии, являясь газообразным фитогормоном. Мировое промышленное производство этилена превышает 100 млн. тонн в год. Молекулы этилена используются во многих областях промышленности и науки, в частности в астрофизике при исследовании состояния межзвездной среды и экзопланет.

Молекулы этилена имеют спиновые изомеры четырех типов: два с положительной пространственной четностью и два с отрицательной. Для этилена недавно была экспериментально продемонстрирована возможность создания обогащенных по спиновым изомерам образцов с использованием эффекта светоиндуцированного дрейфа [3, 4] и каталитической реакции молекул ацетилен с параводородом [5]. В работе [3] было измерено время конверсии изомеров одной четности (2×10^3 с при давлении 1 Тор) и показано, что изомеры разной четности не конвертируют между собой [3, 6].

Дальнейший прогресс в изучении спиновых изомеров этилена требует разработки эффективной методики оптического детектирования концентраций изомеров. Такое детектирование можно было бы осуществить по спектрам поглощения в фундаментальной полосе ν_7 , имеющей хорошо разрешенные линии поглощения всех четырех спиновых изомеров этилена. Однако колебательная полоса ν_7 находится в области длин волн $\lambda = 10$ мкм, для которой лазеры с плавной перестройкой частоты еще недостаточно хорошо разработаны. Привлекательная альтернатива для детектирования спиновых изомеров этилена заключается в использовании спектров поглощения в составной колебательной полосе $\nu_5 + \nu_9$ в области $\lambda = 1.6$ мкм. Недавно выполненные исследования спектров поглощения в составной полосе $\nu_5 + \nu_9$ [7, 8] показывают наличие участков спектра с хорошо разрешенными вращательными линиями. Однако в указанной области спектра имеется много колебательных полос молекулы этилена, что затрудняет идентификацию спектральных линий. В работах [7, 8] спектры приведены без идентификации принадлежности линий поглощения к конкретным спиновым изомерам молекул этилена. В работе [9] для этилена, охлажденного в молекулярном пучке до 35 К, выполнена идентификация линий поглощения в области $\lambda = 1.6$ мкм. Однако в [9] сложная методика детектирования спектров не позволила добиться согласия амплитуд экс-

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

Поступила в редакцию 21 ноября 2018 г., после доработки – 31 декабря 2018 г.

периментально измеренных линий поглощения с амплитудами линий теоретических спектров.

Целью настоящей работы является создание методики оптического детектирования молекул этилена и его ядерных спиновых изомеров по спектрам поглощения в составной колебательной полосе $\nu_5 + \nu_9$ этилена в области $\lambda = 1.6$ мкм.

2. Лазерный спектрометр

Молекула этилена C_2H_4 (рис.1) является вытянутым асимметричным волчком с вращательными постоянными $A \gg B \approx C$. Свойства симметрии молекулы таковы, что все четыре ядерных спиновых изомера этилена имеют различающиеся вращательные квантовые числа и различные линии поглощения в колебательно-вращательном спектре. На этом основана методика оптического детектирования спиновых изомеров молекулы этилена.

Этилен имеет довольно интенсивные линии поглощения в составной колебательной полосе $\nu_5 + \nu_9$ в области $\lambda = 1.6$ мкм. Для таких линий сечение поглощения достигает 10^{-19} см²/молек. [7, 8]. Вращательные линии поглощения в полосе $\nu_5 + \nu_9$ достаточно хорошо разрешены и при успешной их идентификации спектры этой полосы могут служить основой для создания удобной лазерной диагностики этилена и его ядерных спиновых изомеров.

Схема созданного нами лазерного спектрометра представлена на рис.2. Источником излучения служит перестраиваемый по частоте полупроводниковый лазер ТЕС 500 (Sacher Laserthechnik Group, Германия) с небольшой мощностью излучения (10 мВт), но уникальными спектральными характеристиками. Лазер имеет внешний резонатор с дифракционной решеткой, установленной по мо-

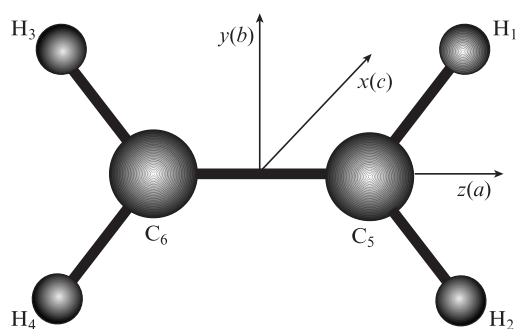


Рис.1. Молекула этилена C_2H_4 и ориентация молекулярной системы координат относительно главных осей инерции молекулы a , b и c .

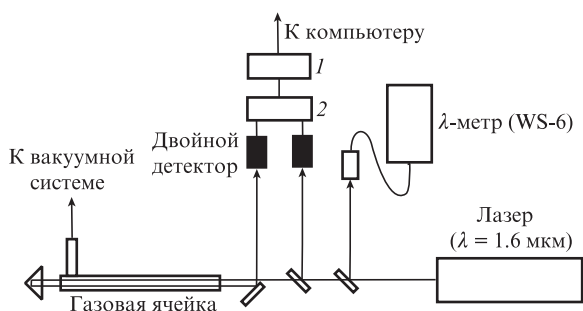


Рис.2. Схема лазерного спектрометра для детектирования молекул этилена и его ядерных спиновых изомеров в области $\lambda = 1.6$ мкм: 1 – система вычитания и усиления сигналов фотоприемников; 2 – АЦП (NI USB 6351).

дифицированной схеме Литтрова, в которой поворот решетки вокруг специально выбранной оси вращения осуществляет и согласованное изменение длины резонатора лазера. Таким способом в лазере ТЕС 500 осуществляется перестройка частоты излучения в диапазоне 5722–6252 см⁻¹ без перескоков по продольным модам резонатора. В небольшом (шириной до 3 см⁻¹) диапазоне частоты излучения можно плавно перестраивать с помощью пьезокерамики, которая поворачивает дифракционную решетку и согласованно изменяет длину резонатора лазера. Ширина линии генерации лазера составляет около 1 МГц.

Измерение частоты излучения лазера проводится в спектрометре с помощью λ -метра (модель WS-6, фирма «Ангстрем», Россия), который содержит встроенную систему калибровки частотной шкалы прибора, обеспечивающую абсолютную погрешность измерения частоты излучения менее 200 МГц. Важная для регистрации небольших участков спектра погрешность измерения интервалов частот оказывается менее 140 МГц. Такой вывод можно сделать на основе экспериментально регистрируемых спектрометром линий поглощения этилена, которые имели полуширину по уровню $1/e$, равную 300 МГц, при доплеровской ширине линии перехода 260 МГц. Отметим, что с использованием диодных лазеров можно реализовать, при необходимости, и существенно более высокое спектральное разрешение при детектировании молекулярных газов (см., напр., [10]).

Управление спектрометром и сбор экспериментальных данных осуществляются с помощью программы LabVIEW. Математическая обработка результатов измерений, например аппроксимация контуров линий поглощения, выполняется программой Mathcad. Программы LabVIEW и Mathcad работают совместно, обмениваясь между собой файлами данных в текстовом формате.

В спектрометре реализована двухлучевая схема измерений. Интенсивности прошедшего через газовую кювету пробного излучения и опорного излучения детектируются двумя германиевыми фотодиодами и вычитаются друг из друга аналоговым способом с помощью операционного усилителя. Нормировка сигнала на интенсивность опорного излучения и расчет оптической плотности среды осуществляются программно. Для увеличения детектируемой оптической плотности пробный пучок проходит через газовую кювету (длина кюветы 32 см) дважды, как показано на рис.2.

Из многих участков спектра составной полосы $\nu_5 + \nu_9$, исследованных нами, наиболее удобным оказался участок, представленный на рис.3. Спектр получен за одно сканирование частоты излучения лазера с помощью пьезокерамики. Время сканирования составляет 15 с. Давление чистого этилена в кювете равно 10 Тор.

3. Теоретическая модель спектра поглощения

Спектры поглощения этилена, подобные приведенному на рис.3, помогут решить поставленную в работе задачу, только если удастся идентифицировать спектральные линии и установить их принадлежность к четырем ядерным спиновым изомерам этилена. Систематика вращательных и ядерных спиновых состояний молекул этилена достаточно сложна и различается в работах разных авторов. В основе систематики лежит выбор ориентации молекулярной системы координат относительно главных осей инерции молекулы и нумерованных ядер водорода

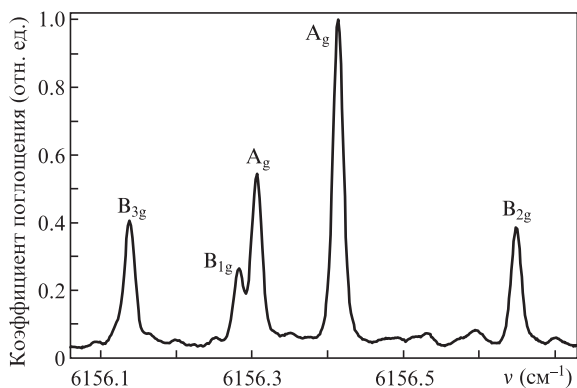


Рис.3. Фрагмент экспериментально измеренного спектра поглощения в составной колебательной полосе $\nu_5 + \nu_9$ молекул этилена при давлении 10 Тор. Указаны типы симметрии вращательных функций молекул этилена в основном колебательном состоянии.

(см. рис.1). Нумерация ядер позволяет связать перестановки идентичных ядер с соответствующими им преобразованиями эйлеровых углов молекулярной системы координат относительно лабораторной. В настоящей работе мы следуем выбору молекулярной системы координат и систематике состояний, описанным в [11]. Наиболее просто обосновать выбор оси квантования z вдоль связи С–С. Молекула этилена – почти симметричный волчок с вращательными постоянными $B \approx C$, поэтому разложение вращательных состояний асимметричного волчка C_2H_4 по состояниям симметричного волчка с определенной проекцией углового момента на направление связи С–С является наиболее точным. Выбор ориентации осей x и y менее критичен и будет объяснен ниже. Молекула этилена с пронумерованными атомами водорода и молекулярной системой координат представлена на рис.1.

Диагонализация вращательного гамильтониана асимметричного волчка C_2H_4 выполнена в [11] в базисе состояний

$$|\alpha, p\rangle = f_k[|\alpha\rangle + (-1)^{p+J}|\bar{\alpha}\rangle], \quad 0 \leq K \leq J, \quad (1)$$

$$f_k = \begin{cases} 1/\sqrt{2}, & K \neq 0, \\ 1/2, & K = 0. \end{cases}$$

Здесь $|\alpha\rangle$ и $|\bar{\alpha}\rangle$ – состояния симметричного волчка с $\alpha \equiv \{J, K, M\}$ и $|\bar{\alpha}\rangle \equiv \{J, -K, M\}$; $K = |k|$; $p = 0, 1$ – квантовое число; J – угловой момент молекулы; k и M – проекции углового момента на ось квантования молекулярной и лабораторной систем координат соответственно. Состояния (1) реализуют одномерные представления группы $D_{2h}(M)$ с характерами, определяемыми соотношениями

$$R_z^\pi |\alpha, p\rangle = (-1)^K |\alpha, p\rangle, \quad R_y^\pi |\alpha, p\rangle = (-1)^{K+p} |\alpha, p\rangle, \quad (2)$$

$$R_x^\pi |\alpha, p\rangle = (-1)^p |\alpha, p\rangle.$$

Операции вращения молекулы этилена R_z^π , R_y^π и R_x^π , а также характеры неприводимых представлений группы $D_{2h}(M)$ даны в табл.1. Для операций перестановок пронумерованных ядер (см. рис.1) и перестановок с инверсией в табл.1 использованы сокращенные обозначения:

$$a = (12)(34), \quad b = (13)(24)(56), \quad c = (14)(23)(56),$$

$$a^* = E^* a, \quad b^* = E^* b, \quad c^* = E^* c, \quad (3)$$

Табл.1. Операции симметрии группы $D_{2h}(M)$ и их характеры [12].

Представление	E R^0	a R_z^π	b R_y^π	c R_x^π	E^* R_z^π	a^* R_y^π	b^* R_x^π	c^* R^0
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1g}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1u}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Примечание. В правой части таблицы обозначения в верхнем ряду соответствуют операциям симметрии, а обозначения в нижнем ряду – эквивалентным вращениям.

где E^* – операция инверсии декартовых координат всех электронов и ядер молекулы в лабораторной системе координат. Данные табл.1 и соотношения (2) показывают, что в зависимости от четности квантовых чисел K и p вращательные состояния $|\alpha, p\rangle$ генерируют четыре неприводимых представления группы $D_{2h}(M)$:

$$A_g(K, p - \text{even}), \quad B_{1g}(K - \text{even}, p - \text{odd}), \quad (4)$$

$$B_{2g}(K, p - \text{odd}), \quad B_{3g}(K - \text{odd}, p - \text{even}).$$

Отметим, что выбор базисных вращательных функций $|\alpha, p\rangle$ согласно (1) и молекулярных осей, как на рис.1, сделал очень простой связь квантового числа p с пространственной четностью состояний: четные состояния (характер операции инверсии $\chi(E^*) = 1$) имеют $p = 0$, а нечетные состояния с $\chi(E^*) = -1$ имеют $p = 1$. Это дает связь квантовых чисел вращательных состояний, принятых в настоящей работе, с часто используемыми в литературе (см. напр., [12]) квантовыми числами K_a, K_c , проекциями углового момента на оси a и c молекулярной системы координат соответственно, в виде

$$K = K_a, \quad p = 0.5[1 - (-1)^{K_c}]. \quad (5)$$

Таким образом, квантовое число K равно K_a , а четности p и K_c совпадают.

Перейдем теперь к спиновым функциям ядер водорода в молекуле C_2H_4 . В [11] показано, что 16 спиновых функций четырех эквивалентных протонов молекулы C_2H_4 генерируют четыре неприводимых представления группы молекулярной симметрии $D_{2h}(M)$:

$$A_g(7), \quad B_{3g}(3), \quad B_{1u}(3), \quad B_{2u}(3). \quad (6)$$

Здесь в скобках указаны ядерные статистические веса спиновых состояний. Представления спиновых состояний (6) имеют характеры операции инверсии $\chi(E^*) = 1$, поскольку операция пространственной инверсии не изменяет спина частиц. Полные спины четырех протонов молекулы C_2H_4 в состояниях (6) можно найти с помощью метода, изложенного в [1]. Состояние A_g содержит одно состояние с полным спином четырех протонов, равным 2, и два состояния со спином, равным 0. Каждое из трех состояний, $B_{3g}(3)$, $B_{1u}(3)$ и $B_{2u}(3)$, имеет полный спин четырех протонов, равный 1.

Зная базисные вращательные и спиновые функции определенной симметрии в группе $D_{2h}(M)$, можно по-

строить теперь полные базисные волновые функции молекулы C_2H_4 . Поскольку все операции симметрии в группе $D_{2h}(M)$ осуществляют перестановки четного числа пар фермионов в молекуле C_2H_4 , то результирующая полная волновая функция, разрешенная квантовой статистикой, должна иметь симметрию A_g либо A_u . Это дает следующие разрешенные полные базисные волновые функции:

$$|A_g\rangle = |A_g\rangle_{nuc} |A_g\rangle_{rot}, \quad |A_g\rangle = |B_{3g}\rangle_{nuc} |B_{3g}\rangle_{rot}, \quad (7)$$

$$|A_u\rangle = |B_{1u}\rangle_{nuc} |B_{1g}\rangle_{rot}, \quad |A_u\rangle = |B_{2u}\rangle_{nuc} |B_{2g}\rangle_{rot}.$$

Данные соотношения определяют корреляции вращательных и ядерных спиновых состояний в молекуле этилена.

До сих пор мы рассматривали базисные спиновые и вращательные состояния. Полные состояния $|\mu\rangle$ молекулы C_2H_4 являются разложением по состояниям одной симметрии из (7):

$$|\mu\rangle = |I, \sigma, S_{spin}\rangle |\beta, p\rangle \equiv |I, \sigma, S_{spin}\rangle \sum_K C_K |\alpha, p\rangle. \quad (8)$$

Здесь I и σ – полный спин четырех протонов и его проекция на лабораторную ось квантования соответственно; S_{spin} – неприводимое представление спинового состояния; C_K – коэффициенты разложения. Вращательное состояние $|\beta, p\rangle$ молекулы этилена имеет симметрию, определенную соотношениями (7).

Расчет волновых функций и энергий вращательных состояний этилена проведен с помощью эффективного гамильтониана Ватсона, учитывающего центробежное искажение молекулы вплоть до членов шестого порядка [13] в разложении по операторам углового момента молекулы. Точные молекулярные константы основного электронного и колебательного состояния C_2H_4 найдены в [14]. Молекулярные константы составного колебательно-вращательного состояния $\nu_5 + \nu_9$ определены в [15]. Расчет спектра поглощения в составной полосе $\nu_5 + \nu_9$ выполнен в настоящей работе с помощью программы PGOHER [16]. При этом использовались равновесные ядерные статистические веса спиновых изомеров согласно (6). Результат расчета, теоретический спектр поглощения в составной полосе $\nu_5 + \nu_9$, представлен на рис.4 для области длин волн, соответствующей экспериментальному спектру на рис.3.

4. Обсуждение и выводы

Программа PGOHER рассчитывает частоты и интенсивности линий поглощения, а также энергии, кванто-

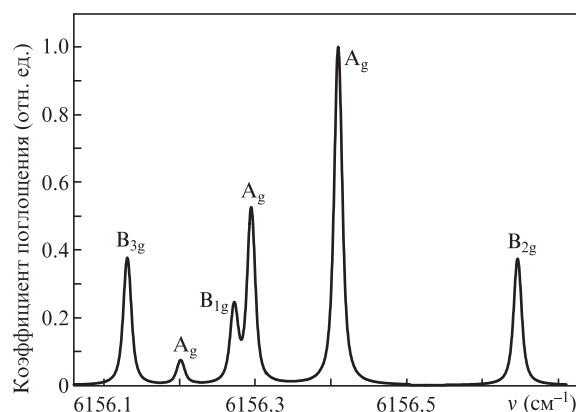


Рис.4. Фрагмент теоретического спектра поглощения в составной колебательной полосе $\nu_5 + \nu_9$ молекул этилена. Указаны типы симметрии вращательных функций молекул этилена в основном колебательном состоянии.

вые числа и типы симметрии нижнего и верхнего вращательных состояний. Важные для обсуждения параметры линий поглощения приведены в табл.2. Очень хорошее совпадение экспериментального и теоретического спектров поглощения (частот и амплитуд спектральных линий) позволяет сделать вывод о правильности идентификации линий измеренного спектра. Вращательные квантовые числа линий поглощения позволяют с помощью соотношений (4), (5) и (7) установить симметрию вращательных и спиновых состояний зарегистрированных переходов составной колебательной полосы $\nu_5 + \nu_9$ в области $\lambda = 1.6$ мкм.

Экспериментальный спектр содержит ряд слабых линий поглощения пока не известной природы. Однако эти линии имеют значительно меньшую амплитуду, чем идентифицированные линии составной полосы $\nu_5 + \nu_9$. В целом погрешность детектирования концентраций ядерных спиновых изомеров этилена с использованием созданного спектрометра и найденного участка спектра поглощения в составной полосе $\nu_5 + \nu_9$ можно оценить на уровне 1%.

К недостаткам разработанной методики детектирования ядерных спиновых изомеров молекул этилена можно отнести относительно высокие давления газа, необходимые для надежной регистрации спектра. В частности, давление газа при регистрации спектра, приведенного на рис.3, составляло 10 Тор. Это ограничение не является принципиальным. Например, можно использовать более чувствительную систему акустооптического детектирования поглощения, как и в работах [7, 8].

Табл.2. Параметры линий поглощения в спектрах, представленных на рис.3 и 4.

ν_{theor} (см ⁻¹)	A_{theor} (отн. ед.)	ν_{exp} (см ⁻¹)	A_{exp} (отн. ед.)	$J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J_{K_a, K_c}$	S_{rot}	S_{spin}
6156.130	0.38	6156.138	0.40	$3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$	B_{3g}	B_{3g}
6156.201	0.069	6156.200	0.052	$13_{2,11} \leftarrow 13_{2,12}$	A_g	A_g
6156.272	0.24	6156.282	0.26	$3_{2,2} \leftarrow 2_{2,1}$	B_{1g}	B_{1u}
6156.294	0.53	6156.306	0.54	$3_{2,1} \leftarrow 2_{2,0}$	A_g	A_g
6156.409	1.00	6156.414	1.00	$3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$	A_g	A_g
6156.645	0.37	6156.649	0.38	$3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$	B_{2g}	B_{2u}

Примечание: ν_{theor} и ν_{exp} – частоты линий теоретического и экспериментального спектров; A_{theor} и A_{exp} – амплитуды линий теоретического и экспериментального спектров; $J'_{K'_a, K'_c}$ и J_{K_a, K_c} – вращательные квантовые числа для верхнего, $\nu_5 + \nu_9$, и основного колебательных состояний соответственно; S_{rot} и S_{spin} – типы симметрии вращательной функции основного колебательного состояния и ядерной спиновой функции.

Таким образом, в работе предложена и экспериментально реализована методика лазерного детектирования молекул этилена и идентификации линий поглощения этилена в составной колебательной полосе $\nu_5 + \nu_9$. Создан лазерный спектрометр и найден участок спектра в области $\lambda = 1.6$ мкм, пригодный для детектирования всех четырех ядерных спиновых изомеров молекул этилена.

Автор признателен И.В.Коптюгу, В.В.Живонитко, Д.Б.Буруевой и К.В.Ковтунову за полезные обсуждения.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Комплексная программа фундаментальных научных исследований СО РАН, проект АААА-А18-118051690028-1) и (в части ядерных спиновых изомеров этилена) Российского научного фонда (проект 17-12-01418).

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1989).
2. Chapovsky P.L., Hermans L.J.F. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **50**, 315 (1999).

3. Sun Z.-D., Takagi K., Matsushima F. *Science*, **310**, 1938 (2005).
4. Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М. *Письма в ЖЭТФ*, **29**, 773 (1979) [*JETP Lett.*, **29**, 711 (1979)].
5. Zhivonitko V.V., Kovtunov K.V., Chapovsky P.L., Koptyug I.V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 13251 (2013).
6. Hougen J.T., Oka T. *Science*, **310**, 1913 (2005).
7. Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N. *Appl. Phys. B*, **90**, 235 (2008).
8. Gonzalez M.A.L., Boudon V., Loëte M., et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **111**, 2265 (2010).
9. Vaernewijck X., Golebiowski D., Herman M. *Mol. Phys.*, **110**, 2735 (2012).
10. Надеждинский А.И., Переславцева А.А., Понуровский Я.Я. *Квантовая электроника*, **44**, 950 (2014) [*Quantum Electron.*, **44**, 950 (2014)].
11. Chapovsky P.L., Zhivonitko V.V., Koptyug I.V. *J. Phys. Chem. A*, **117**, 9673 (2013).
12. Bunker P.R. *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (New York – San Francisco – London: Academic Press, 1979).
13. Watson J.K.G. *J. Chem. Phys.*, **48**, 4517 (1968).
14. Rusinek E., Fichoux H., Khelkhal M., Herlemont F., Legrand J., Fayt A. *J. Mol. Spectrosc.*, **189**, 64 (1998).
15. Bach M., Georges R., Herman M., Perrin A. *Mol. Phys.*, **97**, 265 (1999).
16. Western C.M. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **186**, 221 (2017).