

Trennung von *para*- und *ortho*-Wasser**

Daniel A. Horke, Yuan-Pin Chang, Karol Długołęcki und Jochen Küpper*

Abstract: Wasser existiert in Form zweier Kernspinisomere, *para* und *ortho*, definiert durch den Gesamtspin der zwei Wasserstoffatomkerne. In isolierten Wassermolekülen ist die Umwandlung zwischen den beiden Isomeren quantenmechanisch verboten, und sie können als zwei verschiedene Molekülspezies betrachtet werden. Ihre Trennung ist nicht trivial, und reine Proben von *para*-Wasser sind bisher nicht erzeugt worden. Daher sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften, Umwandlungsmechanismen und Wechselwirkungen der beiden Isomere kaum bekannt. Hier demonstrieren wir die Isolierung beider Spinisomere in reinen Molekülstrahlen von *para*- und *ortho*-Wasser im jeweiligen absoluten Grundzustand. Die Moleküle in einzelnen Quantenzuständen sind ideale Proben für Studien zu Umwandlungsmechanismen der Isomere, für Präzisionsspektroskopie, zur Untersuchung fundamentaler physikalischer Symmetriebrechung sowie für kernspinbasierte Anwendungen, z. B. Laborexperimente zur Astrophysik und -chemie oder hochempfindliche NMR-Experimente.

Wegen ihrer Relevanz in verschiedenen wissenschaftlichen Disziplinen, von der astronomischen Bedeutung der *ortho/para*-Verteilung^[1–5] über Studien zu Spinisomerumwandlung,^[6,7] Kernspinauswahlregeln und Stoßdynamik^[8–10] bis hin zur Brechung fundamentaler Symmetrien,^[11] hat es intensive Bemühungen gegeben, die Spinisomere des Wassers zu trennen. Die Generierung angereicherter Proben bestimmter Spinisomere eröffnet zudem neue Möglichkeiten für NMR-Experimente an hypersensitiven Proben mittels Polarisationsübertragung.^[12–14] Während kernspinangereicherte Proben einiger mehratomiger Moleküle, z. B. Fluormethan oder Ethylen,^[15,16] per lichtinduzierter Drift produziert werden konnten,^[7] ist dies bisher für Wasser nicht gelungen. Über Spinisomertrennung mithilfe selektiver Adsorption an

Oberflächen wurde berichtet,^[17] allerdings bleiben diese Ergebnisse kontrovers und nicht reproduzierbar.^[18–21] Untersuchungen der Spinumwandlung in Wasser wurden daher nur an Molekülen in kalten Edelgasmatrices durchgeführt, wobei die relative Besetzung der Spinzustände durch die Proben temperatur kontrolliert werden kann.^[22] In einer aktuellen Arbeit wurde keine Umwandlung von Spinisomeren in Wassermolekülen in der Gasphase festgestellt.^[23]

Kürzlich wurde die Herstellung eines Spinisomers von Wasser in einem magnetischen Hexapolfokussierer demonstriert.^[24] In diesen Experimenten wurde eine der magnetisch aktiven Kernspinprojektionen ($m = +1$) des Grundzustandes von *ortho*-Wasser in die Interaktionskammer fokussiert, während alle anderen Kernspinspezies defokussiert wurden oder vom magnetischen Feld unbeeinflusst divergierten. Der so generierte Molekülstrahl erreichte einen *ortho*-Anteil von 93 %; Simulationen sagen eine maximal mit dieser Methode erzielbare Reinheit von 97 % voraus.^[24,25]

Hier demonstrieren wir die Isolierung beider Spinisomere des Wassers in der Gasphase und trennen *ortho*-Wasser weiter in seine $M = 0$ - und $M = 1$ -Drehimpulsprojektionen. Die erzeugten Proben von Molekülen in einem einzigen Quantenzustand eignen sich ideal für weitere Experimente zur Kernspinumwandlung unter stoßfreien Bedingungen, zur kernspinabhängigen Reaktivität^[8] sowie zur Isolierung von einzelnen Spinisomeren in elektromagnetischen Fallen^[26] oder kalten Matrices.^[25]

Kernspinisomere sind verschiedene molekulare Spezies, die sich aus der Nichtunterscheidbarkeit der identischen Protonen ergeben, die jeweils einen Kernspin ($i = 1/2$) *up* ($m_i = +1/2$) oder *down* ($m_i = -1/2$) aufweisen. Im Falle des Wassermoleküls können die in Abbildung 1 dargestellten Kombinationen des Wasserstoff-Kernspins auftreten. Diese gruppieren sich in eine antisymmetrische (*para*, $I = 0$) und drei symmetrische (*ortho*, $I = 1$) Kernspin-Wellenfunktionen. Das Symmetrisierungspostulat (Pauli-Prinzip) erfordert, dass die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch bezüglich des Austauschs identischer Protonen ist. Dies begrenzt die erlaubten Kombinationen der rovibronischen Wellenfunktionen mit der Kernspin-Wellenfunktion, da ihr Symmetrieprodukt für diesen Austausch antisymmetrisch sein muss. Unter den Konditionen im kalten Molekülstrahl sind alle Moleküle im symmetrischen elektronischen und vibronischen Grundzustand. Die Symmetrierestriktionen erfordern daher, dass jedes Spinisomer nur in bestimmten Rotationszuständen existiert. Die relativen Populationen der Spinisomere können aus der Entartung der Spinzustände abgeleitet werden.

Wir verwenden die verschiedenen Rotationsquantenzustände von *para*- und *ortho*-Wasser und deren unterschiedliche Stark-Wechselwirkungen zur räumlichen Trennung der Spinisomere. Rotationsquantenzustände asymmetrischer Kreisel, wie Wasser, werden durch die Quantenzahlen $J_{K_a K_c} M$

[*] Dr. D. A. Horke, Dr. Y.-P. Chang, K. Długołęcki, Prof. Dr. J. Küpper
Center for Free-Electron Laser Science, DESY
Notkestraße 85, 22607 Hamburg (Deutschland)
E-Mail: jochen.kuepper@cfl.de
Homepage: <http://desy.cfel.de/cid/cmi/>

Prof. Dr. J. Küpper
The Hamburg Center for Ultrafast Imaging
Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg (Deutschland)
und
Fachbereich Physik, Universität Hamburg
Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg (Deutschland)

[**] Wir bedanken uns bei Antoine Moulet für experimentelle Unterstützung in der Anfangsphase des Experimentes. Diese Arbeit wurde neben DESY durch „The Hamburg Center for Ultrafast Imaging—Structure, Dynamics and Control of Matter at the Atomic Scale“ der DFG unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201405986> zu finden.

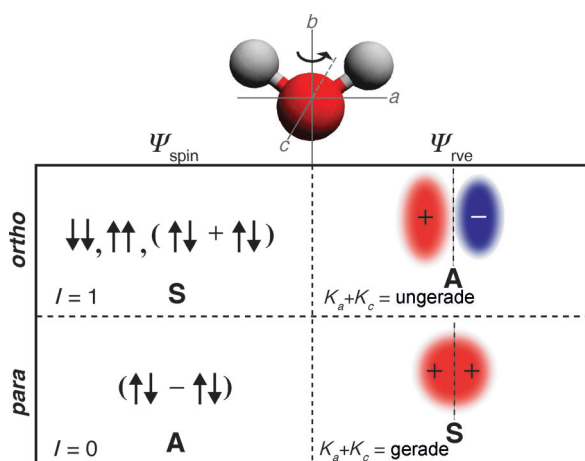


Abbildung 1. Kernspinisomere des Wassers. Die Notwendigkeit einer antisymmetrischen Gesamtwellenfunktion erfordert, dass die symmetrischen (S) Spinwellenfunktionen ψ_{spin} von *ortho*-Wasser nur antisymmetrische (A) rovibronische Eigenzustände ψ_{vib} populieren; für *para*-Wasser entsprechend umgekehrt.

klassifiziert. Hier ist J der Gesamtdrehimpuls, K_a und K_c sind dessen Projektionen auf die jeweiligen Achsen im Koordinatensystem des Moleküls (definiert in Abbildung 1), und M ist dessen Projektion auf die Achse des externen Feldes. Im Koordinatensystem des Moleküls entspricht ein Austausch identischer Protonen einer Rotation um π um die b -Achse; dies ist identisch mit einer Rotation um π um die a -Achse, gefolgt von einer Rotation um π um die c -Achse. Die Symmetrie der Rotationswellenfunktion ist gegeben durch das Produkt der Paritäten dieser Operationen, $P = (-1)^{K_a + K_c}$. Hieraus ergibt sich folgende Regel zur Zuordnung der Rotationszustände: *para*-Wasser existiert in Quantenzuständen, in denen die Summe $K_a + K_c$ gerade ist, und entsprechend *ortho*-Wasser in Zuständen, in denen die Summe ungerade ist. Somit ist der absolute Grundzustand von *para*-Wasser $|0_{00}0\rangle$ und der von *ortho*-Wasser $|1_{01}M\rangle$. Das Verhalten der beiden absoluten Grundzustände in starken elektrischen Feldern ist in Abbildung 2 dargestellt und macht die Aufhebung der Entartung der *ortho*-Zustände im elektrischen Feld deutlich. Die Unterschiede in der Stärke der Stark-Wechselwirkung führen zu unterschiedlichen effektiven, raumfesten Dipolmomenten μ_{eff} für verschiedene Quantenzustände (Abbildung 2b).

Die Kraft, die das Feld auf die Moleküle ausübt, ist proportional zum Produkt $\mu_{\text{eff}} \nabla E$.^[27] Da beide Grundzustände des Wassers hochfeldsuchend sind (Abbildung 2), ist keine Trennung mithilfe elektrostatischer Fokussierung möglich.^[26] Von Experimenten zur elektrischen Ablenkung von Wasser wurde bereits berichtet.^[28,29] Allerdings ermöglicht nur die hier gezeigte Kombination von sehr starken elektrischen Feldern mit sehr kalten Molekülstrahlen die Trennung der Kernspinisomere des Wassers. Mithilfe quantenzustandsaufgelöster Spektroskopie können diese eindeutig zugeordnet werden. Der experimentelle Aufbau nutzt einen Überschallmolekülstrahl zur Erzeugung einzelner Wassermoleküle mit Rotationstemperaturen von 8 K. Unter diesen Bedingungen sind mehr als 99 % von *para*- und mehr als 96 % von *ortho*-

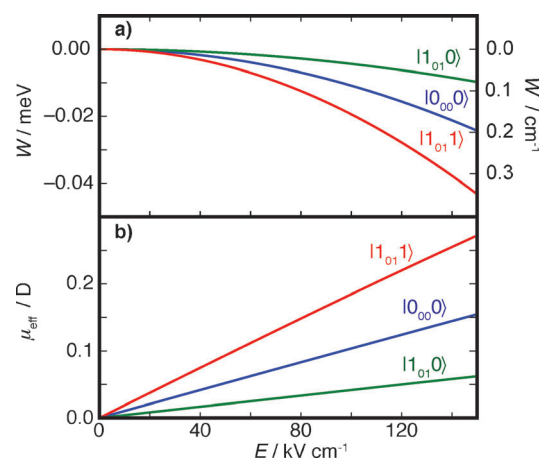


Abbildung 2. Berechnete a) Stark-Energieverschiebungen W und b) effektive Dipolmomente μ_{eff} als Funktion des elektrischen Feldes für die absoluten Grundzustände von *para*- und *ortho*-Wasser.

Wasser im absoluten Grundzustand. Mithilfe eines starken inhomogenen elektrischen Feldes wird der Molekülstrahl im rechten Winkel zur Flugrichtung – gemäß dem Verhältnis von effektivem Dipolmoment zu Masse (μ_{eff}/m) – aufgeteilt.^[27,30] Quantenzustandsaufgelöste Detektion des Wassers erfolgt mithilfe (2+1)-resonanzverstärkter Mehrphotonenionisation (REMPI). Ein entsprechendes Spektrum ist den Hintergrundinformationen beigelegt.

Räumliche Profile einzelner Quantenzustände im Molekülstrahl sind in Abbildung 3 dargestellt, ergänzt durch Trajektoriensimulationen (durchgezogene Linien; siehe Hintergrundinformationen für Details). Im Nullfeld (Abbildung 3a) sind die *para*- und *ortho*-Bestandteile des Strahls gemischt und symmetrisch um die räumliche Nullposition verteilt.

Ein an dieser Position aufgenommenes REMPI-Spektrum bestätigt dies und ergibt ein *para/ortho*-Verhältnis von 1:3, in Übereinstimmung mit der Erhaltung der Spintemperatur während der Überschallexpansion. Das Anlegen eines elektrischen Feldes verschiebt den Molekülstrahl aufwärts. Das Ausmaß der Ablenkung ist abhängig vom effektiven Dipolmoment und sorgt für eine Aufteilung der *para*- und *ortho*-Zustände (Abbildung 3b). Ist das angelegte Feld ausreichend groß, gabelt sich das Signal des *ortho*-Wassers entsprechend den beiden Komponenten $M = 0$ und $M = 1$ auf (dargestellt in Abbildung 3 durch grüne und rote Schattierungen). Übereinstimmend mit den berechneten Stark-Kurven und effektiven Dipolmomenten (Abbildung 2a,b) erfährt der $|1_{01}1\rangle$ -Zustand die größte und der $|1_{01}0\rangle$ -Zustand die kleinste räumliche Ablenkung, während der $|0_{00}0\rangle$ -Zustand in der Mitte liegt. Eine Koexpansion von Wasser in Neon bei einer Ablenkspannung von 15 kV ist ausreichend, um den $|1_{01}1\rangle$ -Zustand räumlich abzutrennen und in der Region $y > 4$ mm eine reine Probe zu erzeugen. Ein REMPI-Spektrum an dieser Position bestätigt dies (Abbildung 4b). Die Reinheit des erzeugten *ortho*-Strahls ist 97 % und wird hauptsächlich durch verbleibendes Hintergrundwasser in der Vakuumkammer begrenzt. Simulationen ergeben eine maximal mögliche Reinheit von 99 % im bestehenden Aufbau. Durch die Nutzung langsamerer Molekülstrahlen (z. B. Argonexpansi-

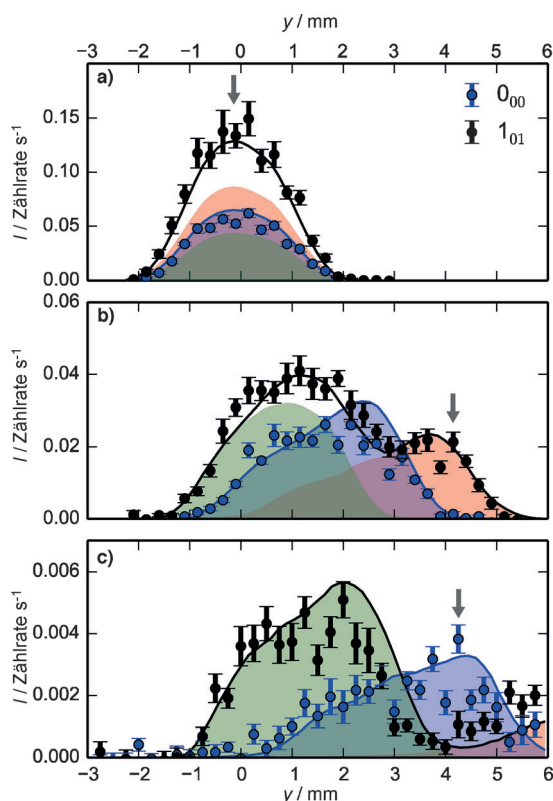


Abbildung 3. Gemessene (Datenpunkte) und simulierte (Linien) räumliche Profile für Wasser, expandiert in 40 bar Neon und für Deflektorspannungen von a) 0 kV und b) 15 kV. Die Daten in (c) entsprechen einer 15-bar-Argonexpansion für 15 kV Deflektorspannung. $M=0$ - und $M=1$ -Projektionen des $|1_{01}\rangle$ -Zustandes sind mit grünen bzw. roten Schattierungen gekennzeichnet. Blaue Schattierungen markieren den $|0_{00}\rangle$ -Zustand. Graue Pfeile kennzeichnen die Position, an der die Spektren in Abbildung 4 aufgenommen wurden. Balken entsprechen einem Standardfehler.

on) kann die räumliche Trennung weiter vergrößert und der $|1_{01}\rangle$ -*ortho*-Zustand nahezu komplett entfernt werden. Dies führt zu einer angereicherten Probe von *para*-Wasser (Abbildung 3c), wie das REMPI-Spektrum (Abbildung 4c) verdeutlicht. Eine Reinheit von 74 % des *para*-Zustandes wird erreicht, Simulationen zeigen erzielbare Reinheiten von > 87 %, wenn Hintergrundwasser effektiv unterdrückt wird. Ein Aufbau mit zwei separaten Deflektoreinheiten könnte Reinheiten von > 96 % erreichen. Der langsamere Wasserstrahl in der Argonexpansion ermöglicht weiterhin die Herstellung einer reinen Probe von *ortho*-Wasser mit der Projektion des Drehimpulses $M=0$ im Bereich $-1 < y < 0$ mm. Alle anderen Quantenzustände wurden aus diesem Bereich abgelenkt und hinterlassen so eine Probe im $|1_{01}0\rangle$ -Zustand mit > 99 % Reinheit.

Die gemessenen Dichten der produzierten Molekülstrahlen sind im Bereich 10^8 cm⁻³ für Neon- und 10^7 cm⁻³ für Argonexpansionen. Letztere sind limitiert durch die längere Gaspulsdauer sowie möglicherweise durch inverses Seeding aufgrund der höheren Masse des Argons gegenüber Wasser. In Kombination mit der stärkeren Ablenkung im langsameren Strahl führt dies zu Kollisionen von Molekülen mit Skimmern oder Elektroden und verringert so die Dichte in

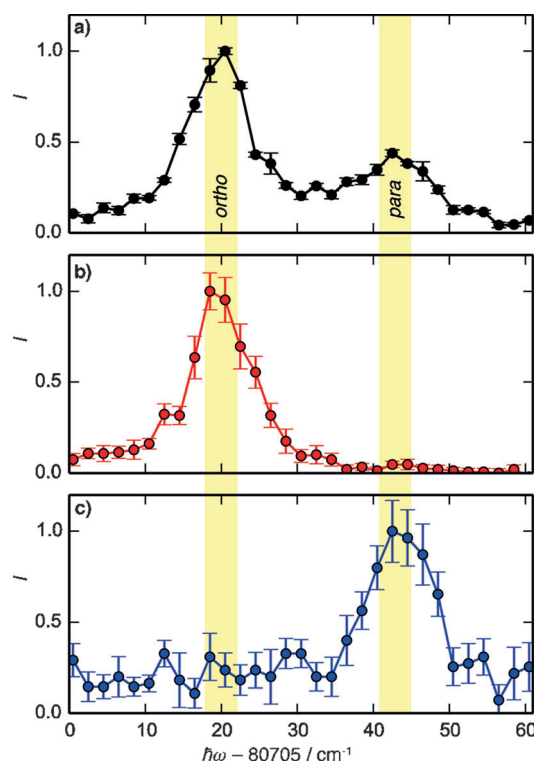


Abbildung 4. Rotationsaufgelöste (2+1)-REMPI-Spektren mit den charakteristischen Übergängen von *para*- und *ortho*-Wasser. a) Unangelenkter Molekülstrahl mit thermisch populierte Spinzuständen. b) Reine *ortho* ($|1_{01}\rangle$)-Probe, erzeugt in einer Neonexpansion bei 15 kV Deflektorspannung. c) Reine *para* ($|0_{00}\rangle$)-Probe, erzeugt in einer Argonexpansion bei 15 kV Deflektorspannung. Balken entsprechen einem Standardfehler.

der Interaktionskammer. Die erzielten Dichten sind ausreichend für Präzisionsspektroskopie oder laborbasierte Streuexperimente.^[6,7]

Mit dem derzeitigen Aufbau können bei einer Wiederholrate von 20 Hz ca. 10^{13} kernspinselektierte Moleküle (oder 1 Pikoliter) am Tag generiert werden. Durch die Nutzung von höheren Wiederholraten^[31] oder kontinuierlichen Molekülstrahlen könnte dieser Wert erheblich erhöht werden. Die erzeugten Mengen sollten ausreichen für die Produktion von kernspinselektierten Oberflächenschichten, z.B. hochpolarisierbaren Lagen von *ortho*-Wasser – unter der Voraussetzung, dass genügend niedrige Raten der Kernspinnwandlung erreicht werden. Die Herstellung von reinen *para*-Wasserproben eröffnet neue Möglichkeiten für hochempfindliche NMR-Experimente durch Polarisationstransfer mittels Wasseraddition, vergleichbar mit *para*-Wasserstoff-induziertem Polarisationstransfer (PHIP),^[12,13] allerdings mit einem größeren chemischen Anwendungsbereich.

Die hier präsentierte Technik zur Trennung von Quantenzuständen ist allgemein anwendbar auf alle polaren, neutralen Moleküle und ermöglicht die räumliche Trennung einzelner Quantenzustände und Kernspinisomere.

Eingegangen am 6. Juni 2014

Online veröffentlicht am 5. September 2014

Stichwörter: Kalte Moleküle · Kernspintrennung · Isomere · Laserspektroskopie · Quantenzustandsselektion

- [1] M. J. Mumma, H. A. Weaver, H. P. Larson, D. S. Davis, M. Williams, *Science* **1986**, 232, 1523.
- [2] M. R. Hogerheijde et al., *Science* **2011**, 334, 338.
- [3] E. F. van Dishoeck, E. Herbst, D. A. Neufeld, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 9043.
- [4] A. G. G. M. Tielens, *Rev. Mod. Phys.* **2013**, 85, 1021.
- [5] D. C. Lis, E. A. Bergin, P. Schilke, E. F. van Dishoeck, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 9661.
- [6] R. F. Curl, Jr., J. V. V. Kasper, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3220.
- [7] P. L. Chapovsky, L. J. F. Hermans, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, 50, 315.
- [8] M. Quack, *Mol. Phys.* **1977**, 34, 477.
- [9] T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* **2004**, 228, 635.
- [10] D. Uy, M. Cordonnier, T. Oka, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 3844.
- [11] D. Mazzotti, P. Cancio, G. Giusfredi, M. Inguscio, P. De Natale, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 1919.
- [12] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57, 2645.
- [13] L.-S. Bouchard, S. R. Burt, M. S. Anwar, K. V. Kovtunov, I. V. Koptug, A. Pines, *Science* **2008**, 319, 442.
- [14] M. Emondts, M. P. Ledbetter, S. Pustelny, T. Theis, B. Patton, J. W. Blanchard, M. C. Butler, D. Budker, A. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, 112, 077601.
- [15] L. N. Krasnoperov, V. N. Panfilov, V. P. Strunin, P. L. Chapovsky, *JETP Lett.* **1984**, 39, 143.
- [16] Z.-D. Sun, K. Takagi, F. Matsushima, *Science* **2005**, 310, 1938.
- [17] V. I. Tikhonov, A. A. Volkov, *Science* **2002**, 296, 2363.
- [18] H.-H. Limbach, G. Buntkowsky, J. Matthes, S. Gründemann, T. Pery, B. Walaszek, B. Chaudret, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 551.
- [19] S. L. Veber, E. G. Bagryanskaya, P. L. Chapovsky, *J. Exp. Theor. Phys.* **2006**, 102, 76.
- [20] G. Buntkowsky et al., *Z. Phys. Chem.* **2009**, 222, 1049.
- [21] P. Cacciani, J. Cosléou, M. Khelkhal, *Phys. Rev. A* **2012**, 85, 012521.
- [22] L. Abouaf-Marguin, A. M. Vasserot, C. Pardanaud, X. Michaut, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 447, 232.
- [23] C. Manca Tanner, M. Quack, D. Schmidiger, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 10105.
- [24] T. Kravchuk, M. Reznikov, P. Tichonov, N. Avidor, Y. Meir, A. Bekkerman, G. Alexandrowicz, *Science* **2011**, 331, 319.
- [25] P.-A. Turgeon, P. Ayotte, E. Lisitsin, Y. Meir, T. Kravchuk, G. Alexandrowicz, *Phys. Rev. A* **2012**, 86, 062710.
- [26] S. Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem, N. Vanhaecke, G. Meijer, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 4828.
- [27] F. Filsinger, J. Küpper, G. Meijer, L. Holmegaard, J. H. Nielsen, I. Nevo, J. L. Hansen, H. Stapelfeldt, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 064309.
- [28] H. Scheffers, *Phys. Z.* **1939**, 40, 1.
- [29] R. Moro, J. Bulthuis, J. Heinrich, V. V. Kresin, *Phys. Rev. A* **2007**, 75, 013415.
- [30] F. Filsinger, J. Küpper, G. Meijer, J. L. Hansen, J. Maurer, J. H. Nielsen, L. Holmegaard, H. Stapelfeldt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6900; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7033.
- [31] S. Trippel, T. Mullins, N. L. M. Müller, J. S. Kienitz, K. Długołęcki, J. Küpper, *Mol. Phys.* **2013**, 111, 1738.