

Separation von *para*- und *ortho*-Wasser**

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

Wasser existiert in Form zweier nuklearen Spinisomeren, *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 molekulare Spezies betrachtet werden. Deren Separation nicht trivial ist 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 Isolation beider Spinisomere in reinen Molekularstrahlen 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 hochsensitive 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] zur Brechung fundamentaler Symmetrien^[11] wurden große experimentelle Anstrengungen unternommen um die Spinisomere des Wassers zu trennen. Die Erzeugung 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. Spinisomertrennung mittels 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 Edelgasmatrixen durchgeführt, wobei die relative Besetzung der

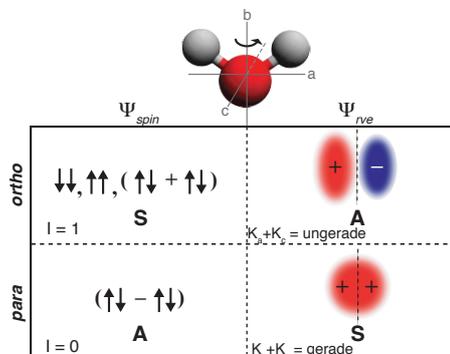


Abbildung 1: Kernspinisomere des Wassers. Die Notwendigkeit einer antisymmetrischen Gesamtwellenfunktion erfordert, dass die symmetrischen (*S*) Spinwellenfunktionen Ψ_{spin} von *ortho*-Wasser nur antisymmetrische (*A*) ro-vibronische Eigenzustände Ψ_{vib} populieren; für *para*-Wasser entsprechend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

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 Darstellung 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 erzeugte Molekularstrahl erreichte einen *ortho*-Anteil von 93%; Simulationen sagen eine maximal mit dieser Methode erzielbare Reinheit von 97% voraus^[24,25].

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

Kernspinisomere sind verschiedene molekulare Spezies die sich aus der Nichtunterscheidbarkeit der identischen Protonen ergeben, welche jeweils einen Kernspin ($i = 1/2$) *up* ($m_i = +1/2$) oder *down* ($m_i = -1/2$) besitzen. 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 Symmetrierungspostulat erfordert, dass die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch ist bezüglich des Austauschs identischer Protonen. Dies begrenzt die

[*] 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
E-mail: jochen.kuepper@cfel.de
http://desy.cfel.de/cid/cmi/

Prof. Dr. J. Küpper
The Hamburg Center for Ultrafast Imaging
Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg
Department of Physics, University of Hamburg
Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg

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

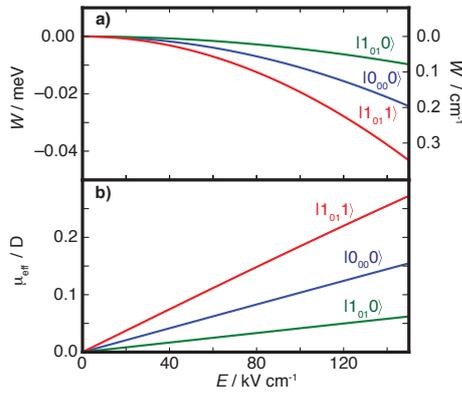


Abbildung 2: Berechnete a) Starkenergieverschiebungen W und b) effektive Dipolmomente μ_{eff} als Funktion des elektrischen Feldes für die absoluten Grundzustände von *para* und *ortho*-Wasser.

erlaubten Kombinationen der rovibronischen Wellenfunktionen mit der Kernspin-Wellenfunktion, da ihr Symmetrieprodukt für diesen Austausch antisymmetrisch sein muss. Die Konditionen im kalten Molekülstrahl erzeugen 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 $J_{K_a K_c M}$ 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, raumbezogenen Dipolmomenten μ_{eff} für verschiedene Quantenzustände, siehe Abbildung 2 b).

Die Kraft, die das Feld auf die Moleküle ausübt, ist proportional zum Produkt $\mu_{\text{eff}} \cdot \nabla E$ ^[27]. Da beide Grundzustände des Wassers hochfeldsuchend sind (Abbildung 2) ist eine Separation mittels elektrostatischer Fokussierung nicht möglich^[26]. Von Experimenten zur elektrischen Ablenkung

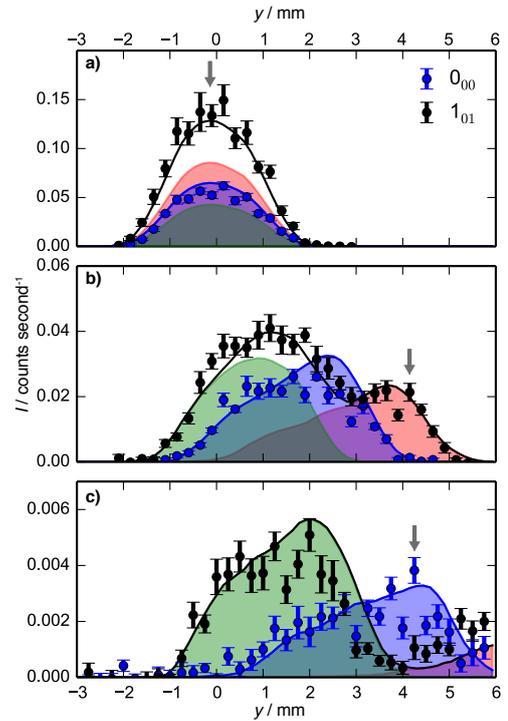


Abbildung 3: Gemessene (Datenpunkte) und simulierte (Linien) räumliche Profile für Wasser expandiert in 40 bar Neon und bei Deflektorspannungen von a) 0 kV und b) 15 kV. Die Daten in c) entsprechen einer 15 bar Argon Expansion bei 15 kV Deflektorspannung. $M = 0$ und $M = 1$ Projektionen des $|1_{01}\rangle$ 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 Abb. 4 aufgenommen wurden.

von Wasser wurde bereits berichtet^[28,29]. Allerdings erlaubt nur die hier gezeigte Kombination von sehr starken elektrischen Feldern mit sehr kalten Molekülstrahlen die Trennung der Kernspinisomere des Wassers. Mittels 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 $> 99\%$ von *para*- und $> 96\%$ von *ortho*-Wasser im absoluten Grundzustand. Mittels eines starken inhomogenen elektrischen Feldes wird der Molekülstrahl im rechten Winkel zur Flugrichtung – gemäß des Verhältnis von effektivem Dipolmoment zu Masse (μ_{eff}/m) – aufgeteilt^[27,30]. Quantenzustandsaufgelöste Detektion des Wassers erfolgt mittels (2+1) resonanzverstärkter Mehrphotonenionisation (REMPI). Ein entsprechendes Spektrum ist den ergänzenden Informationen beigelegt.

Räumliche Profile einzelner Quantenzustände im Molekülstrahl sind in Abbildung 3 dargestellt, ergänzt durch Trajektorienimulationen (durchgezogene Linien, siehe ergänzende Informationen für Details). Im Nullfeld, Abbildung 3 a, 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 *ortho:para* Verhältnis von 3:1, in Übereinstimmung mit der Erhaltung der Spintemperatur während der Überschallexpansion. Das Anlegen eines elektrischen Feldes verschiebt den

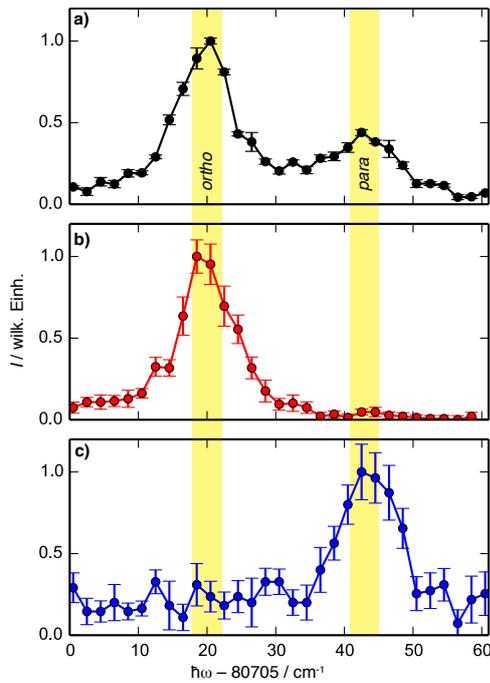


Abbildung 4: Rotationsaufgelöste (2+1) REMPI Spektren mit zwei charakteristischen Übergängen für *para* und *ortho*-Wasser. a) Unabgelenkter Molekularstrahl mit thermisch populierte Spinzuständen. b) Reine *ortho* ($|1_{01}1\rangle$) Probe erzeugt in einer Neon Expansion bei 15 kV Deflektorspannung. c) Reine *para* ($|0_{00}0\rangle$) Probe erzeugt mittels Argon Expansion und 15 kV Deflektorspannung.

Molekularstrahl aufwärts. Das Ausmaß der Ablenkung ist abhängig vom effektiven Dipolmoment und sorgt für eine Aufteilung der *para*- und *ortho*-Zustände (Abbildung 3 b). Ist das angelegte Feld ausreichend groß, gabelt sich das Signal des *ortho*-Wassers entsprechend der zwei Komponenten $M = 0$ und $M = 1$ auf (dargestellt in Abbildung 3 durch grüne und rote Schattierungen). Übereinstimmend mit den berechneten Starkkurven und effektiven Dipolmomenten (Abbildung 2 a and 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 4 b). Die Reinheit des erzeugten *ortho*-Strahls ist 97 %, und wird hauptsächlich begrenzt durch verbleibendes Hintergrundwasser in der Vakuumkammer. Simulationen ergeben eine maximal mögliche Reinheit von 99% im bestehenden Aufbau. Durch die Nutzung langsamerer Molekularstrahlen (z.B. Argon-Expansion) kann die räumliche Trennung weiter vergrößert werden und der $|1_{01}1\rangle$ -*ortho*-Zustand nahezu komplett entfernt werden. Dies führt zu einer angereicherteren Probe von *para*-Wasser (Abbildung 3 c), wie das REMPI Spektrum (Abbildung 4 c) verdeutlicht. Eine Reinheit von 74 % des *para*-Zustandes wird erreicht, Simulationen zeigen erzielbare Reinheiten von $> 87\%$ wenn Hintergrundwasser effektive unterdrückt wird. Ein Aufbau mit zwei separaten Deflektoreinheiten könnte Reinheiten von $> 96\%$ erreichen. Der langsamere Wasserstrahl in der Argon Expansion 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 Molekularstrahlen sind im Bereich 10^8 cm^{-3} für Neon- und 10^7 cm^{-3} für Argon-Expansionen. Letztere ist limitiert durch die längere Gaspulsdauer sowie möglicherweise durch *reverse seeding* aufgrund der höheren Masse des Argons im Vergleich zum 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 der Interaktionskammer. Die erzielten Dichten sind ausreichend für Präzisionsspektroskopie oder laborbasierte Streuungsexperimente^[6,7].

Mit dem derzeitigen Aufbau können bei einer Wiederholrate von 20 Hz ca. 10^{13} kernspinselektierte Moleküle (oder 1 picoliter) am Tag erzeugt werden. Durch die Nutzung von höheren Wiederholraten^[31] oder kontinuierliche Molekularstrahlen könnte dies erheblich erhöht werden. Die erzeugten Mengen sollten ausreichend sein für die Produktion von kernspinselektierten Oberflächenschichten, z. B. hochpolarisierbaren Lagen von *ortho*-Wasser – unter der Voraussetzung, dass niedrige Raten der Kernspinnentspannung erreicht werden. Die Herstellung von reinen *para*-Wasser Proben eröffnet neue Möglichkeiten für hochsensitive NMR Experimente durch Polarisationstransfer mittels Wasseraddition, vergleichbar mit *para*-Wasserstoff induziertem Polarisationstransfer (PHIP)^[12,13], allerdings mit einem größerem chemischen Anwendungsbereich.

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

- [1] M. J. Mumma, H. A. Weaver, H. P. Larson, D. S. Davis, M. Williams, *Science* **1986**, 232, 1523.
- [2] M. R. Hogerheijde, E. A. Bergin, C. Brinch, L. I. Cleaves, J. K. J. Fogel, G. A. Blake, C. Dominik, D. C. Lis, G. Melnick, D. Neufeld, *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. 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. Spec.* **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. Kopytyug, A. Pines, *Science* **2008**, 319, 442.
- [14] M. Emonds, 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, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 551.

- [19] S. L. Veber, E. G. Bagryanskaya, P. L. Chapovsky, *J. Exp. Theor. Phys.* **2006**, *102*, 76.
- [20] G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Walaszek, A. Adamczyk, Y. Xu, H. Breitzke, A. Schweitzer, T. Gutmann, M. Wächtler, N. Amadeu, *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. Bekerman, 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.
- [31] S. Trippel, T. Mullins, N. L. M. Müller, J. S. Kienitz, K. Długołęcki, J. Küpper, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 1738.