

УДК 535.343

## ТЕМНА ЛИ «ТЁМНАЯ ВОДА»?

*А. Ф. Крупнов, М. Ю. Третьяков*

Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород, Россия

В работе рассматриваются особенности экспериментальных исследований столкновительного уширения молекулярных линий давлением водорода при очень низких температурах методами микроволновой спектроскопии. Показано, что эффект преимущественной адсорбции орто-водорода стенками газовой ячейки спектрометра может существенно повлиять на результаты измерений и привести к ошибочной интерпретации данных астрофизических исследований межзвёздного пространства.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в астрофизике значительно выросли возможности и значение методов микроволновой спектроскопии. Как и ранее, в основном они применяются в миллиметровой и субмиллиметровой областях длин электромагнитных волн, в которых обусловленные молекулами спектральные линии наиболее интенсивны. В настоящее время перспективные исследовательские инструменты выведены за пределы поглощающей в этой области атмосферы Земли. Характерным для современной астрофизической микроволновой спектроскопии инструментом является супергетеродинный спектрометр высокого разрешения HIFI, установленный на космическом аппарате HERSCHEL. Наблюдениям с помощью HIFI оказываются доступны тысячи спектральных линий молекул межзвёздной среды, которые активно исследуются в рамках международного проекта «HIFI Consortium», включающего около 30 научно-исследовательских институтов и университетов Европы, США и Канады.

Для интерпретации наблюдаемых спектров требуются лабораторные исследования параметров присутствующих в них линий. Хорошо освоенные к настоящему времени методы измерения частот линий от покоящихся молекул и интерпретации широкодиапазонных молекулярных спектров останутся за рамками данной работы. Её предметом являются лабораторные измерения столкновительных параметров спектральных линий, по возможности, в условиях, близких к условиям межзвёздной среды. Важнейшим из параметров является низкая температура, лежащая в интервале примерно от 10 до 100 К, характерная для молекулярных космических облаков. Излучение межзвёздных молекул поддерживается их постоянным возбуждением за счёт соударений в основном с молекулами водорода как наиболее распространёнными в межзвёздной среде. Сама молекула водорода неполярна, и её спектр в микроволновой области не наблюдается. При соударениях кинетическая энергия молекул водорода преобразуется во вращательную энергию других, в основном полярных, молекул, которые впоследствии излучают её в виде спонтанного излучения, которое и наблюдается радиотелескопами.

Термин «тёмная вода» был введён [1, 2] как отражающий суть результатов экспериментов по исследованию столкновительного уширения спектральных линий молекулы воды за счёт столкновений с молекулами водорода, которые будут подробно рассмотрены ниже. Они показали, что при низких температурах, вопреки теоретическим предсказаниям, коэффициент уширения начинает резко уменьшаться. Это означает, что эффективность столкновительного возбуждения соответствующих энергетических состояний молекул воды тоже должна резко уменьшаться с падением температуры. Вместе с этим будут уменьшаться и интенсивности соответствующих

спектральных линий, регистрируемых радиотелескопом. Таким образом, даже если молекул воды в межзвёздной среде много, их вращательные линии должны иметь низкую интенсивность. Таким образом, в отличие от характерных, например, для земной атмосферы условий молекулы воды, находящиеся в межзвёздных облаках, излучают слабо, т. е. являются «тёмными».

Неожиданные результаты работ [1, 2] и новый звучный термин быстро получили широкое распространение. В статье [3] была предложена гипотеза, которая позволяла объяснить наблюдаемые экспериментальные зависимости [1] без пересмотра существующих теорий межмолекулярного взаимодействия. Тем не менее, в ответной работе [4] авторы выражают сомнения в её справедливости. Более того, в публикациях [5–11], появившихся позднее [3], результаты [1], соответствующие концепции «тёмной воды», принимались, по меньшей мере, как одна из возможностей. В некоторых работах эти результаты принимались безоговорочно, в некоторых — как варианты, в некоторых — как возможное свидетельство новой столкновительной динамики в соударениях молекул  $H_2$  и  $H_2O$ . Эта ситуация потребовала детального анализа как условий эксперимента, данных, получаемых при низкотемпературных измерениях столкновительного уширения линий [1, 12–15], и соответствующих теоретических расчётов [7], так и предложенной гипотезы [3], чему и посвящена настоящая работа.

## 1. СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ И УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ

Механизм столкновительного возбуждения лежит в основе процессов охлаждения облаков межзвёздного газа. Спонтанное излучение возбуждённых столкновениями молекул, приводящее к уменьшению их энергии и, в конечном счёте, к охлаждению газа, определяется известным коэффициентом Эйнштейна  $A$ . Эффективность же возбуждения зависит от сечения соударений исследуемых молекул с наиболее распространёнными в космосе молекулами водорода. Сечение соударений может быть определено из квантовомеханических расчётов или измерено экспериментально. В настоящее время существуют развитые методы вычислений интересующих нас параметров молекул, однако всегда есть потребность сравнения их результатов с экспериментом, позволяющего определить их качество и пределы точности. В лаборатории обычно измеряется уширение спектральных линий исследуемых молекул за счёт их столкновений с молекулами или атомами нужного газа, которое пересчитывается в сечение соударений. Такой способ довольно хорошо освоен для достаточно высоких температур, типичных для земной атмосферы, см., например, [16]. Однако распространению этих методов на низкотемпературную область препятствует происходящая при этом конденсация практически всех интересующих астрофизиков газов. В космосе этот процесс сильно замедлен отсутствием стенок, а в лаборатории размеры ячеек спектрометра невелики и конденсация происходит практически мгновенно. Для обхода этой проблемы был разработан так называемый метод столкновительного охлаждения [17]. В нём используется динамический режим наблюдения спектральных линий: в холодную ячейку спектрометра, заполненную определённым количеством исследуемого в качестве партнера по соударениям «буферного» газа, который ещё не конденсируется при температуре эксперимента (обычно это гелий или водород), через подогреваемую трубочку непрерывно напускается газ, уширение спектральных линий которого исследуется, см., например, [1, 12]. Без заполняющего ячейку «буферного» газа исследуемый газ тут же сконденсировался бы на стенках ячейки; в ячейке же с «буферным» газом процесс конденсации замедляется за счёт времени диффузии исследуемого газа через «буферный». В результате поступающий в ячейку исследуемый газ непрерывно намораживается на стенках, но времени диффузии молекул от источника к стенке достаточно для измерения уширения исследуемой линии «буферным» газом при температурах ниже температуры конденсации исследуемого газа. Первые подобные опыты были выполнены с гелием, а затем они были расши-

рены и на водород. Этими двумя газами исчерпывается список «буферных» газов в таком методе, но именно они играют существенную роль в космосе.

## 2. ИССЛЕДОВАНИЯ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОГО УШИРЕНИЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ

В первых экспериментах по применению метода столкновительного охлаждения с гелием в качестве буферного газа [17, 18] авторы отмечали согласие экспериментальных и расчётных значений параметров столкновительного уширения в пределах погрешности измерений. Неожиданности появились при исследованиях уширения водородом линий молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$  в широком интервале температур [13, 15].

Следует отметить, что качественный ход температурной зависимости уширения линий за счёт столкновений определяется обычными термодинамическими свойствами газов. Число молекул в единице объёма при охлаждении газа увеличивается обратно пропорционально температуре. При этом средняя тепловая скорость движения молекул уменьшается пропорционально квадратному корню из температуры. Среднее время между соударениями обратно пропорционально результату одновременного действия этих двух механизмов и поэтому изменяется прямо пропорционально квадратному корню из температуры. Столкновительное уширение обратно пропорционально среднему времени между соударениями, т. е. обратно пропорционально квадратному корню из температуры. Строго говоря, такая степенная зависимость столкновительного уширения от температуры точна лишь для идеального газа; теоретические расчёты, учитывающие конкретные энергетические состояния молекул и особенности межмолекулярных взаимодействий при соударениях, позволяют уточнить показатель степени, но не меняют качественной картины.

Вместо предсказываемого из теоретических соображений монотонного увеличения уширения линий с падением температуры в экспериментах [13, 15] выявились две области: при более высоких температурах поведение уширения линий за счёт столкновений с молекулами водорода хорошо следовало ожидаемому, однако при охлаждении ниже 40 К для линии  $J'_{Ka'Kc'} \leftarrow J_{KaKc} = 1_{10} \leftarrow 1_{01}$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  [13] и ниже 28 К для линии  $J = 5 \leftarrow 4$  молекулы  $\text{CO}$  [14] уширение резко падало с уменьшением температуры, что не согласовывалось с известными теоретическими результатами. Для линии  $J = 5 \leftarrow 4$  молекулы  $\text{CO}$  уширение вновь начинало увеличиваться при температурах ниже 20 К. Эти единичные, по существу, измерения не имели существенных последствий, а обнаруженное несогласие с теорией было воспринято, с одной стороны, как указание на необходимость более строгого квантового расчёта в низкотемпературной области, а с другой — как указание на необходимость более обширных и точных экспериментальных исследований.

Существенно более значительным было исследование уже шести лежащих в терагерцовой области частот линий воды, выполненное той же группой в Jet Propulsion Laboratory, которой NASA было поручено обеспечение лабораторными данными исследований космической обсерватории HERSCHEL и прочих космических исследовательских инструментов, таких, как SWAS, «Odin» и др. [1]. И в американском, и в европейском космических агентствах исследованиям воды в космосе придаётся весьма большое значение. Так, одной из ключевых программ HERSCHEL с гарантированным временем наблюдений является программа WISH [14], в которой участвуют исследователи многих стран. Изучение сечений столкновений молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  с её главным партнёром по соударениям — молекулой  $\text{H}_2$ , необходимое для пересчёта наблюдаемых интенсивностей линий в концентрацию числа молекул в космосе, требуется в первую очередь, см., например, обзор [19]. Не беря в расчёт стоимость создания и обслуживания спектрометра и разработку методик измерений, усилия группы JPL, затраченные на эти исследования, можно оценить расчётом чистого времени наблюдений, эквивалентного 360 дням непрерывной работы исправной

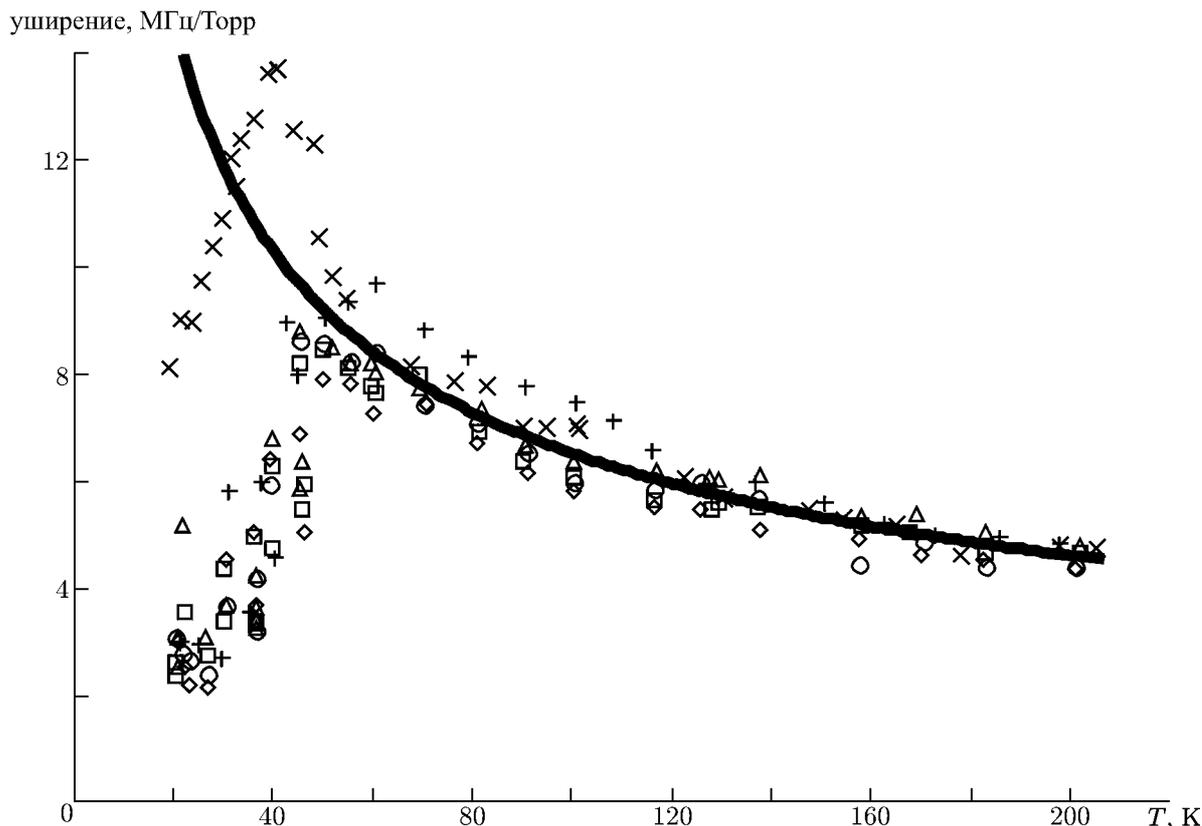


Рис. 1. Зависимость экспериментально измеренных в работе [1] значений параметра уширения шести линий воды от температуры  $T$ : значки  $\Delta$  соответствуют линии  $1_{11} \leftarrow 0_{00}$ ,  $\times$  —  $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ ,  $+$  —  $2_{02} \leftarrow 1_{11}$ ,  $\circ$  —  $3_{12} \leftarrow 2_{21}$ ,  $\square$  —  $3_{12} \leftarrow 3_{03}$ ,  $\diamond$  —  $3_{21} \leftarrow 3_{12}$ . Жирной кривой показана обычная степенная зависимость уширения с показателем степени  $x = -0,5$

аппаратуры при 8-часовом рабочем дне. Эти исследования столкновений молекул воды и водорода при низких температурах являются первыми и в настоящее время единственными. Поэтому неудивительно внимание, уделённое как им самим, так и обработке их результатов.

Одним из основных результатов, полученных в работе [1], явилась повторяемость резкого падения уширения с уменьшением температуры уже для шести спектральных линий воды, не объясняемое существовавшими теориями. Авторы статьи [1], сделав подгонку экспериментальных зависимостей под эмпирические кривые, не соответствующие какой-либо физической модели, не выдвинули объяснений этого резкого падения, но оценили астрофизические следствия обнаруженного явления. В материалах самой статьи и доклада на крупнейшей мировой спектроскопической конференции в 2010 году в г. Колумбус, США, под названием «Тёмная вода» [2] в качестве этих следствий были указаны, во-первых, устранение воды как главного охладителя холодных облаков межзвёздного газа, что замедляет скорость их коллапса, т. е. процесс звёздообразования, и, во-вторых, необходимость пересмотра существующих оценок количества молекул воды в газовых облаках в сторону её значительного увеличения. То и другое связывалось с резким уменьшением сечения соударений вода—водород при низких температурах, т. е. с резким ослаблением столкновительного возбуждения молекул воды молекулами водорода. Указывалось также, что ненаблюдаемая «тёмная» вода может являться вместилищем связанного кислорода.

В работе [1] исследовалось уширение линий  $1_{11} \leftarrow 0_{00}$ ,  $2_{02} \leftarrow 1_{11}$ ,  $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ ,  $3_{12} \leftarrow 2_{21}$ ,  $3_{12} \leftarrow 3_{03}$  и  $3_{21} \leftarrow 3_{12}$  молекулы воды  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Эксперимент проводился по методу столкновительного

охлаждения в области температур примерно  $20 \div 200$  К и давлений водорода, игравшего роль «буферного» газа,  $0,1 \div 1,5$  Торр. Температура газа в ячейке в работе [1] определялась по доплеровской ширине линии при малых давлениях. При этом следует указать, что температура стенок ячейки, измерявшаяся термометром, оказалась на  $30 \div 40$  К ниже температуры газа, что будет обсуждаться позднее. Результаты этих измерений, совмещённые все вместе, приведены на рис. 1. График показывает единообразное поведение уширения для всех исследованных линий воды, и лишь у линии  $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ , измеренной отдельно от других, видны незначительные количественные отклонения, по-видимому, связанные с несколько другими условиями эксперимента. Это единообразие наблюдается несмотря на то, что частоты исследованных линий различаются более, чем вдвое — от  $0,556$  до  $1,16$  ТГц, вращательные квантовые числа  $J$  принимают значения от 0 до 3, а энергии нижнего уровня — от 0 до  $173 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 1 жирной линией показана также экстраполяция зависимости уширения от температуры из более высокотемпературной области на область низких температур. Она соответствует обычной степенной зависимости с показателем  $x = -0,5$ .

### 3. ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА КАК ПАРТНЁРА МОЛЕКУЛ ВОДЫ ПО СОУДАРЕНИЯМ

Как известно, см., например, [20], молекула  $\text{H}_2$  может находиться в двух спиновых модификациях — в орто-состоянии, когда суммарный спин ядер равен единице, и в пара-состоянии, когда суммарный спин ядер равен нулю. При этом из симметрии волновых функций оказывается, что орто-водород может находиться только в нечётных по вращательному квантовому числу  $J$  состояниях, а пара-водород — только в чётных. Из-за лёгкости молекулы  $\text{H}_2$  расстояния между её вращательными уровнями превышают их среднюю тепловую энергию даже при комнатной температуре. Число молекул  $\text{H}_2$  в орто-состояниях относится к числу молекул в пара-состояниях как  $3 : 1$ , т. е. статистическое отношение концентраций орто- и пара-водорода (отношение орто/пара) равно 3. Хотя это значение соответствует высокотемпературному пределу, оно приближённо верно при комнатной температуре и соответствует так называемому «нормальному» водороду. При понижении температуры отношение орто/пара в условиях равновесия орто- и пара-состояний уменьшается, см. формулы в [20]. При низкой температуре заселёнными оказываются лишь самые нижние вращательные уровни, соответствующие пара-водороду с  $J = 0$  и орто-водороду с  $J = 1$ . Даже при  $80$  К суммирование по всем остальным уровням изменяет отношение орто/пара менее, чем на 1%. Поэтому в области низких температур часто приняты обозначения либо «пара» и «орто», либо « $J = 0$ » и « $J = 1$ ». Переходы между орто- и пара-состояниями запрещены, и процесс конверсии водорода между орто- и пара-состояниями при низких температурах является медленным. Учёт состава газообразного водорода по спиновым состояниям существенен для спектроскопии, т. к. между молекулами  $\text{H}_2$ , находящимися в состояниях  $J = 1$  (орто) и  $J = 0$  (пара), имеется существенное различие — анизотропия и изотропия потенциала взаимодействия соответственно, или, говоря более привычным «спектроскопическим» языком, наличие или отсутствие квадрупольного момента молекулы. Это принципиальное различие обуславливает различное сечение их соударений с другими молекулами, которое, естественно, больше для орто-водорода. Этот эффект был довольно давно обнаружен экспериментально в соударениях с аммиаком [21]; для столкновений молекул  $\text{H}_2$  с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  теоретически получено различие, составляющее при низких температурах примерно порядок величины [22, 23]. Это же отличие приводит к различным особенностям взаимодействия с поверхностью, которые будут рассмотрены в следующем параграфе.

#### 4. ПРЕИМУЩЕСТВЕННАЯ АДСОРБЦИЯ

Орто-водород адсорбируется на различных адсорберах более сильно, чем пара-водород. Это явление, названное преимущественной адсорбцией, было обнаружено при температуре 90 К для адсорбирования на  $\text{TiO}_2$  [24], и затем наблюдалось на многих других адсорберах, например на  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  [25], Alcoa activated alumina, состоящем преимущественно из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlOOH}$  [26] и на углеродных нанотрубках [27], при различных температурах от 12 до 90 К. Преимущественная адсорбция может проявляться очень сильно. На её основе была создана, например, полупромышленная установка, способная при стандартных условиях — температура 273 К, давление 760 Торр производить в день до 40 литров метастабильного орто-водорода с чистотой 99 % [25]. Напомним, что в работе [1], где давление водорода изменялось от 0,1 до 1,5 Торр, адсорбируется ничтожное по сравнению с этой производительностью количество водорода. Коэффициент разделения водорода по спиновым состояниям путём преимущественной адсорбции увеличивается с уменьшением температуры; согласно измерениям он равен 1,6 при 90 К [24] и 16 [28], или даже 39 [26], при 20,4 К.

Одним из наилучших адсорберов является так называемый аморфный водяной лёд [29]. Он образуется при медленном намораживании молекул воды из паровой фазы на достаточно холодную поверхность. В этих условиях конденсирующиеся молекулы недостаточно подвижны для того, чтобы сформировать кристаллическую структуру и образующаяся сконденсированная масса имеет значительную внутреннюю энергию, являясь аморфной и микропористой, и характеризуясь огромной адсорбирующей поверхностью [30]. Адсорбционная способность аморфного льда характеризуется площадью его эффективной адсорбирующей поверхности на единицу массы, которая может достигать величин от 400  $\text{м}^2/\text{г}$  [31] до нескольких тысяч  $\text{м}^2/\text{г}$  [32], что сравнимо с адсорбционной способностью активированного угля. Для случая адсорбции на аморфном льду анизотропная часть взаимодействия орто-водорода с поверхностью может быть представлена как электростатическое взаимодействие между частичными зарядами на молекулах поверхности и квадрупольным моментом молекулы  $\text{H}_2$  [29].

В микроволновой спектроскопии явление преимущественной адсорбции ранее не привлекало к себе особого внимания, по-видимому, потому, что для его проявления нужно было именно «роковое совпадение», случившееся в экспериментах со столкновительным охлаждением воды [1], где в качестве буферного газа использовался водород, часть молекул которого подвержена преимущественной адсорбции, а на стенках ячейки спектрометра неизбежно и непрерывно образовывался один из лучших адсорберов — аморфный лёд.

#### 5. ЧТО ПРОИСХОДИТ В ЯЧЕЙКЕ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Авторы [1], не учитывая возможности изменения спинового состава водорода в ячейке, полагали, вслед за авторами [12], что водород в ячейке сохраняет то же самое отношение орто/пара, равное 3, как и в исходном баллоне. Это, как указывалось выше, было бы справедливо при учёте только конверсии между спиновыми состояниями, которая, как медленный процесс, не смогла бы изменить состав газа за время эксперимента. Адсорбция же представляет собой быстрый процесс. Как уже говорилось, в работе [1] температура стенок, измеренная термометром, была значительно ниже кинетической температуры газа, измеренной по доплеровскому уширению линий. Это отличие нашло отражение, в частности, в том, что на рис. 2 работы [1] и на рис. 1 данной работы резкое уменьшение параметра уширения линии  $1_{11} \leftarrow 0_{00}$  происходит примерно при 45 К, а на рис. 2 работы [7], где эти же, как видно и по ссылкам, и по разбросу точек, экспериментальные данные анализируются в сравнении с теоретическими расчётами, резкое уменьшение происходит

примерно при 80 К. По-видимому, в работе [1] по оси абсцисс отложена температура датчика на стенке ячейки, а в работе [7] — температура газа. Таким образом, сильное уменьшение наблюдаемого в [1] уширения начиналось при температурах газа  $70 \div 80$  К, что соответствовало температуре датчика на одной из стенок ячейки  $32 \div 43$  К, и продолжалось при понижении температуры ещё на  $20 \div 30$  К, т. е. до температуры стенок порядка 10 К. При этом последняя оказывалась достаточно низкой для того, чтобы коэффициент разделения по спиновым состояниям в области измерений стал достаточно велик. В работе [33] указано, что аморфный лёд, точнее его разновидность — «аморфный лёд высокой плотности», который и является лучшим адсорбером, легко образуется при  $T < 40$  К на любой поверхности с хорошей теплопроводностью, в частности на поверхности алюминия, из которого и была выполнена ячейка столкновительного охлаждения в экспериментах [1], о чём говорилось в предшествующей работе тех же авторов [15]. Для воды, которая является полиаморфным веществом, температура  $30 \div 40$  К является началом области фазового перехода между «аморфным льдом высокой плотности», образующимся при более низких температурах, и аморфным льдом малой плотности, формирующимся при более высоких температурах [33]. Преимущественная адсорбция орто-водорода на аморфном льду при напуске нормального водорода с отношением орто/пара, равным 3, в содержащую аморфный лёд вакуумную камеру специально исследовалась и рассчитывалась в [29]. При 12 К в спектре вновь образованного слоя адсорбата наблюдался инфракрасный спектр только орто-водорода, а содержание пара-водорода в слое было оценено авторами как равное  $5 \pm 5\%$ , что согласуется с рассчитанной ими величиной, равной примерно 7%. Таким образом, в эксперименте [1] были в точности выполнены все условия формирования аморфного льда на стенках ячейки.

## 6. AB INITIO РАСЧЁТЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для объяснения полученных в [1] необычных зависимостей в работе [7] был предпринят наиболее точный на сегодняшний день расчёт *ab initio* уширения двух из шести исследованных в [1] линий воды. Авторами [7] получено хорошее согласие в высокотемпературной области (рис. 2) и сильное расхождение результатов расчёта и эксперимента в низкотемпературной области, чему было дано два возможных объяснения: 1) неприменимость «ударного приближения» и 2) «драматическая конверсия водорода между спиновыми состояниями»; термины будут пояснены ниже.

Отметим, что ударное приближение использовалось авторами [1] косвенным образом для определения столкновительной ширины линии методом подгонки её аналитической формы, найденной в рамках ударного приближения, под наблюдаемый профиль. Применение не соответствующего условиям эксперимента профиля, естественно, привело бы к систематической ошибке в определении параметра уширения. Однако в работе [1] не содержится упоминания об изменении профиля линии в различных условиях эксперимента. С расчётной точки зрения неприменимость ударного приближения соответствует необходимости учёта «столкновительных резонансов», или образования короткоживущих комплексов. Однако на теоретических кривых зависимости сечений соударений от температуры в [7] также не видно влияния «резонансов». Как выяснилось, вывод о неприменимости ударного приближения оказался основанным скорее на недоразумении, но на нём всё же следует остановиться, т. к. ошибочные результаты оказались быстро распространяющимися. В качестве примера можно указать работу [5], в которой это объяснение со ссылкой на [7] принимается уже как доказанное, хотя авторы [7] не провели расчётов или оценок, которые указывали бы на улучшение согласия теории с экспериментом в случае учёта неприменимости ударного приближения.

Рассмотрим условия применимости ударного приближения, следуя работе [34], на которую

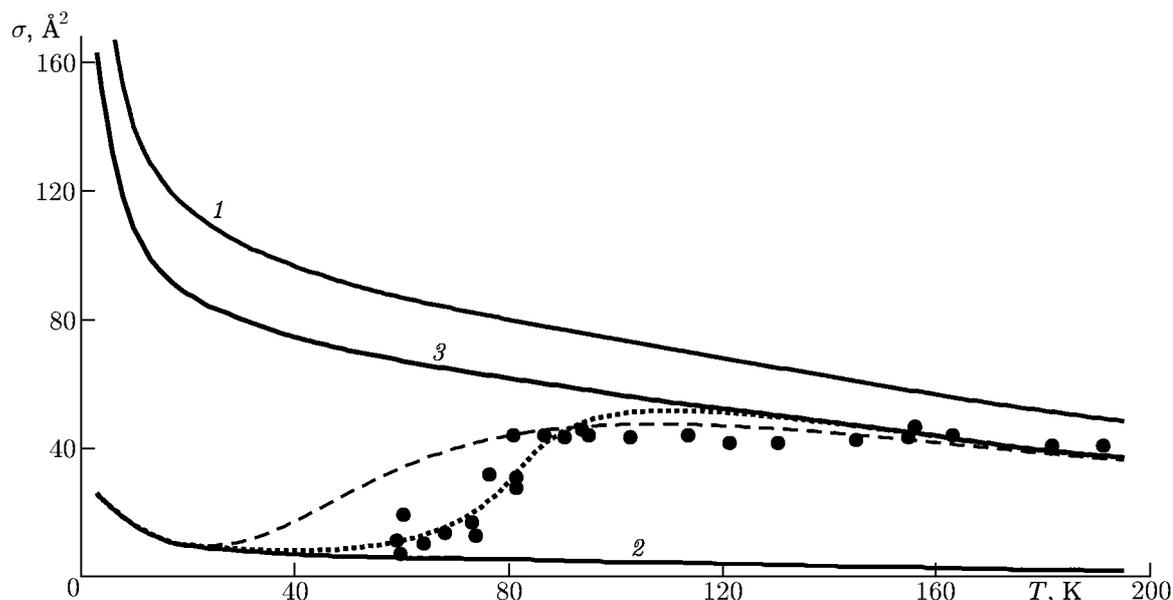


Рис. 2. Сечение столкновительного взаимодействия  $\sigma$ , для линии  $1_{11} \leftarrow 0_{00}$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Точками показаны экспериментальные значения [1] по данным работы [7], см. текст. Кривые 1–3 иллюстрируют проведённые в [7] расчёты соответственно для орто-водорода, пара-водорода и «нормального» водорода с отношением орто/пара, равным 3. Пунктирная кривая соответствует равному значению отношения орто/пара для каждой температуры. Точками показана качественная зависимость, соответствующая изменению спинового состава водорода из-за преимущественной адсорбции

ссылаются и авторы [7]. Сделать это необходимо, т. к. в формуле (5) работы [7] содержится явная опечатка. Ударное приближение означает, что время столкновительного взаимодействия молекул много меньше времени между соударениями. Оно применимо при выполнении приведённого в [34] условия малости объёма взаимодействия, или объёма соударения  $U$ , по сравнению с объёмом на одну молекулу в газе:  $U \ll n^{-1}$ , где  $n$  — концентрация молекул. Величина  $U$  определяется как

$$U = v\sigma\tau/2,$$

где  $v$  — средняя скорость,  $\sigma$  — сечение соударений молекул,  $\tau$  — время соударения, определённое в [7] как

$$\tau = 1/(2\pi\Gamma),$$

где  $\Gamma$  — ширина столкновительного резонанса, т. е. характерных пиков, возникающих, как показывают *ab initio* расчёты, на графике зависимости сечения столкновений от энергии взаимодействия и соответствующих резонансному столкновительному взаимодействию в охлаждённом газе молекул, находящихся в определённых состояниях при определённых условиях, см., например, [35].

Сделаем оценку условия применимости ударного приближения исходя из значений параметров, использованных в [7], а именно:  $T \sim 80$  К,  $\sigma \sim 50 \text{ \AA}^2$ , что соответствует  $5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ ,  $v \sim 1$  км/с, ширина резонанса  $\Gamma \sim 1 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует  $3 \cdot 10^{10} \text{ Гц}^{-1}$  и условий эксперимента [1], а именно давлений  $0,1 \div 1,5$  Торр, что соответствует  $13,3 \div 200$  Па. Объём взаимодействия,

<sup>1</sup> Следует отметить, что определение авторами [7] времени взаимодействия из ширины столкновительного резонанса  $\Gamma \sim 1 \text{ см}^{-1}$  весьма спорно. Такая ширина получается в расчётах взаимодействия молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и пара-водорода и при значительно более низких температурах [35]. Большая же часть уширения определяется молекулами орто-водорода, взаимодействие с которыми и нужно учитывать в первую очередь. В работе [36], посвящённой расчётам взаимодействия воды и орто-водорода, отмечается, что в этом случае резонансы не играют существенной

рассчитанный на основе этих данных, равен  $1,3 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ . По неизвестной причине авторы [7] считали, что концентрация молекул  $n$  в эксперименте [1] была равна примерно  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ , ссылаясь на частное сообщение Б. Друэна (B. Drouin). В результате из равенства объёма на молекулу  $n^{-1} \sim 10^{-20} \text{ см}^3$  и оценённого ими объёма взаимодействия  $10^{-20} \text{ см}^3$  они сделали заключение, что ударное приближение неприменимо.

Концентрация молекул может быть оценена по закону состояния идеального газа как

$$n = L \frac{273}{T} \frac{p}{760},$$

где  $L = 2,69 \cdot 10^{19}$  — число Лошмидта, т. е. концентрация молекул при  $T = 273 \text{ К}$  и давлении  $p = 760 \text{ Торр}$ , что соответствует  $101 \text{ кПа}$ . В условиях эксперимента [1]  $n \sim 1,21 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при давлении  $0,1 \text{ Торр}$  и  $n \sim 1,82 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при давлении  $1,5 \text{ Торр}$ , что соответствует объёму на молекулу  $8,26 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3$  при давлении  $0,1 \text{ Торр}$  и  $5,49 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$  при давлении  $1,5 \text{ Торр}$ . Таким образом, для всего диапазона давлений, использованного в эксперименте [1], объём на молекулу получается соответственно от 4000 до 60000 раз больше объёма взаимодействия и, следовательно, условие применимости ударного приближения выполняется с большим запасом. В результате неприменимость ударного приближения не может служить объяснением сильного различия между экспериментальными и теоретическими результатами в [7].

Вторым объяснением различия является возможная роль конверсии водорода между спиновыми состояниями: «Возможно также, что, по ещё неизвестным причинам, происходит драматическая конверсия молекул орто-водорода в молекулы пара-водорода при низких температурах, обусловленная некоторыми парамагнитными загрязнениями в стенках ячейки, хотя и не имеется никаких экспериментальных намёков, которые указывали бы на это объяснение в настоящий момент [7]» (перевод авторов).

Под «драматической конверсией» авторы [7] подразумевают гипотетическое явление, которое уменьшало бы отношение орто/пара водорода в ячейке спектрометра от «нормального» значения на входе спектрометра до величины, соответствующей термодинамическому равновесному бальмановскому распределению для каждой температуры за время, меньшее времени эксперимента, равного примерно 16 мин для измерения профиля линии в одной точке [1].

Рассмотрим результаты, представленные на рис. 1 и 2 работы [7], и на рис. 2 данной статьи, на которых показаны расчётные зависимости сечения взаимодействия молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с молекулами орто- и пара-водорода [7] и точки, изображающие результаты эксперимента [1]. Расчётные кривые демонстрируют ожидаемое различие между ними, составляющее около одного порядка в соответствии с [22, 23], и возрастание обоих сечений с понижением температуры. Там же показана линия, соответствующая расчётному сечению соударений, определяемому «нормальным» водородом с отношением орто/пара, равным 3, которое ожидалось в эксперименте [1]. Напомним, что такая величина отношения орто/пара характеризует водород только на входе в установку. На рисунках имеются также пунктирные кривые, соответствующие равновесному в каждой точке отношению орто/пара, т. е. результату упоминаемой в [7] «драматической конверсии»; в данной работе для построения этой кривой использовалась работа [20]. Видно, что существуют целые области низких температур, а именно  $T < 70 \text{ К}$  на рис. 1 работы [7],  $T < 80 \text{ К}$  на рис. 2

роли после усреднения по энергиям взаимодействия, в противоположность случаю взаимодействия с молекулами пара-водорода [35]. Более того, на рис. 8 работы [12] можно видеть, что даже до усреднения на кривой зависимости сечения соударений молекул орто-водорода и СО от энергии резонансы практически не видны при температурах выше  $30 \text{ К}$  и не меняют форму кривой даже при более низких температурах. Это означает, что реальное время взаимодействия намного меньше, чем получаемое для  $\Gamma \sim 1 \text{ см}^{-1}$  согласно приведённой формуле. Кроме того, пики столкновительных резонансов отсутствуют и на расчётных кривых работы [7].

работы [7] и на рис. 2 данной работы, где экспериментальные значения сечений соударений, отражающие соответствующие отношения орто/пара, становятся меньше, чем сечения, рассчитанные для термодинамического равновесия в газе. Имеются экспериментальные точки, расположенные до 4,5 раз ниже кривой, соответствующей равновесным значениям отношения орто/пара, что невозможно объяснить процессом конверсии. Последняя может только уменьшить значение отношения орто/пара от «нормального», т. е. равного 3, до соответствующего данной температуре равновесного.

Таким образом, «драматическая конверсия», рассмотренная в работе [7], также не может служить объяснением сильного различия между данными эксперимента и теории не только потому, что не ясен её физический механизм, но и потому, что она не описывает экспериментальные результаты [1].

В действительности, существование целой области низких температур, где экспериментальное значение отношения орто/пара становится меньше, чем его величина, определённая из условия термодинамического равновесия в газе, является указанием на действие другого, не конверсионного, механизма изменения населённостей уровней орто- и пара-водорода, для которого термодинамическое равновесие в газе не является пределом. Такой механизм известен и заключается в уже упоминавшейся выше преимущественной адсорбции орто-водорода на стенках ячейки, см., например, [24–27, 29]. Действие этого механизма объясняет уменьшение отношения орто/пара до величин ниже, чем значения, определяемые термодинамическим равновесием в газе при заданной низкой температуре.

Преимущественная адсорбция молекул орто-водорода на стенках ячейки приводит в условиях ограниченного количества водорода в ней [13] к обогащению газового образца молекулами пара-водорода, имеющим на порядок меньшее сечение соударений с молекулами воды, чем молекулы орто-водорода и, следовательно, к уменьшению параметра уширения линий воды, что и наблюдалось в эксперименте [1]. Разумеется, изменение отношения орто/пара водорода одинаково влияло на уширение всех наблюдавшихся линий молекулы  $H_2O$ . Это объяснение и содержалось в работе [3].

## 7. ОБСУЖДЕНИЕ

Качественно поведение уширения и линейно связанного с ним сечения соударений с понижением температуры при учёте преимущественной адсорбции орто-водорода можно описать как перемещение вначале вдоль кривой температурной зависимости для нормального водорода, при котором значения этих параметров увеличиваются, затем переход с кривой для нормального водорода на кривую для пара-водорода, соответствующий уменьшению значений этих параметров, и затем, с дальнейшим понижением температуры, опять увеличение их значений, но уже вдоль кривой для пара-водорода. На рис. 2 этот процесс показан точечной кривой, для построения которой использовалась экспоненциальная «переключающая» функция с эмпирически подобранными параметрами. Обе ветви этой зависимости видны только в работе [15] для случая уширения линий молекул  $CO$  за счёт столкновений с молекулами  $H_2$ . В рассматриваемой работе [1], где вследствие столкновений с молекулами водорода уширялись линии молекул  $H_2O$ , область температур, соответствующая второму повышению значений указанных параметров, не исследовалась.

Отметим одно существенное отличие эксперимента со столкновительным охлаждением от «обычных» экспериментов по исследованию адсорбции, в которых однократно использовалась специально приготовленная поверхность, см., например, [32]. В рассматриваемом нами эксперименте со столкновительным охлаждением поверхность адсорбера постоянно обновлялась благодаря непрерывному напуску в ячейку спектрометра паров  $H_2O$ . Эксперимент [37] показывает, что

пористая аморфная вода, намёрзшая даже на непористый водяной лёд в количестве  $10^{15}$  молекул на  $1 \text{ см}^2$ , соответствующем одному мономолекулярному слою, резко меняет его адсорбционные свойства по отношению к водороду, добавляя «новые места» с повышенной энергией адсорбции и делая распределение по энергиям адсорбции практически неотличимым от такового для монолитного пористого аморфного льда. Исходя из хорошей линейности зависимостей столкновительной ширины исследуемых линии от давления, продемонстрированной в работе [1], можно, по-видимому, утверждать, что в опытах со столкновительным охлаждением при каждом значении температуры слой образовавшегося на стенках аморфного льда соответствовал по своей разновидности, своим адсорбционным свойствам и коэффициенту разделения по спиновым состояниям именно данной температуре и был «свежим», т. е. обладающим согласно [33] наибольшей адсорбционной способностью и содержащим вакантные позиции со всеми возможными энергиями адсорбции [32]. Напомним, что для аморфных веществ существуют не точки, а области фазовых переходов, а свойства аморфного льда зависят также от способа его приготовления [32, 33].

Следствия неоднозначности, вносимой наличием резко различных значений сечений соударения  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  в экспериментальном исследовании [1] и теоретических расчётах [22, 23], проявились в работе [9], посвящённой обработке и интерпретации данных космической обсерватории HERSCHEL. Не имея информации, какое из значений сечения соударений следует предпочесть, авторы [9] использовали оба, получив при расчёте профиля линии  $1_{10}-1_{01}$  для одного из наблюдавшихся космических источников соответственно два результата, противоположные по знаку и резко отличающиеся по форме, см. рис. 3 из [9].

Детально рассмотренный в данной работе механизм изменения состава образца, по-видимому, повлиял и на результаты работ [12] и [15], где также методом столкновительного охлаждения исследовалось уширение лежащих в микроволновой области спектра линий  $J = 1 \leftarrow 0$ ,  $J = 2 \leftarrow 1$  и  $J = 5 \leftarrow 4$  молекулы CO за счёт столкновений с молекулами  $\text{H}_2$  при низких температурах. На рис. 10 работы [12] приведены как экспериментальные, так и расчётные зависимости сечений соударений для линии  $J = 1 \leftarrow 0$ . Расчётные сечения для орто-водорода оказываются при температурах ниже 25 К примерно на 30 % больше, чем для пара-водорода. Данные об адсорбции молекул  $\text{H}_2$  на льду из молекул CO практически отсутствуют. Известно, что существует аморфная форма льда из молекул CO, см., например, [38] и ссылки там, но соответствующие данные весьма ограничены. Однако известно, что энергия адсорбции молекул  $\text{H}_2$  на льду из молекул CO примерно в два с половиной раза меньше энергии адсорбции молекул  $\text{H}_2$  на льду из молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [39]. Это согласуется со значительно меньшим различием сечений соударений для орто- и пара-водорода при столкновениях с молекулой CO при понижении температуры [12] по сравнению с различием сечений для орто- и пара-водорода при столкновениях с молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  [7, 22, 23], где оно составляет примерно порядок величины. В работе [12] для области температур  $T > 100 \text{ К}$ , где использовались обычные методы спектроскопии, экспериментальные точки с точностью до ошибок эксперимента лежат между расчётными кривыми для пара- и орто-водорода, т. е. там, где находилась бы кривая для «нормального» водорода с отношением орто/пара, равным 3, что свидетельствует о согласии эксперимента и расчёта в этой температурной области. В области же температур  $T < 25 \text{ К}$ , где применялся метод столкновительного охлаждения, экспериментальные точки лежат практически, с точностью до ошибок эксперимента, на расчётной кривой для пара-водорода. Это опять свидетельствовало бы о согласии расчёта и эксперимента, если принять, что для молекулярной пары  $\text{H}_2-\text{CO}$  работает тот же адсорбционный механизм обогащения газа в ячейке молекулами пара-водорода, что и для рассматриваемой в этой статье пары  $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Авторы [12], будучи уверенными в совпадении состава водорода в ячейке с «нормальным» составом водорода в баллоне, т. е. характеризуемым отношением орто/пара, равным 3, отнесли расхождение примерно на 30 % между данными эксперимента и расчётной кривой для

нормального водорода, см. рис. 10 работы [12], к неточности расчёта, которая и была оценена ими как примерно 30 % в низкотемпературной области. Сходные зависимости можно видеть и на других графиках работы [12]. Из результатов нашей работы следует, что эксперимент и расчёт в работе [12] согласуются с точностью в несколько раз лучшей, чем 30 %, и результаты [12] свидетельствуют о действии механизма преимущественной адсорбции орто-водорода на стенках ячейки и в этом случае. Этот вывод подтверждается и рассмотрением результатов независимого эксперимента, приведённого в работе [15], где исследовалось уширение линии  $J = 5-4$  молекулы CO за счёт столкновений с молекулами  $H_2$  и атомами He. В этой работе в низкотемпературной области, т. е. при температурах около  $20 \div 30$  К, наблюдалась именно описанная выше картина изменения параметра уширения, см. рис. 8 работы [15] — с понижением температуры вначале увеличение уширения, затем его уменьшение, соответствующее обогащению образца молекулами пара-водорода и затем опять его увеличение, но уже вдоль кривой для пара-водорода. К сожалению, в этой работе не приводится расчёт сечения столкновений с молекулами  $H_2O$  для молекул орто- и пара-водорода раздельно, как в [12]. Для грубой ориентировки на рис. 8 работы [15] можно указать расчётную кривую для гелия, который, как известно, значительно ближе по своим свойствам по отношению к столкновениям к пара-водороду, чем к орто-водороду, см., например, [22]. Следует учитывать, что температуры, указанные в [15], измерены на стенках ячейки, а сама установка спектрометра со столкновительным охлаждением была та же, что и использованная позднее в [1], что позволяет предполагать существование различий между температурой газа и температурой стенок, подобных обнаруженным в [1].

Явление преимущественной адсорбции молекул орто-водорода является фактически универсальным, т. к. оно обусловлено принципиальными физическими различиями разновидностей молекулы  $H_2$ . Образование аморфных, в т. ч. метастабильных, разновидностей льда также является весьма общим явлением, поскольку оно связано с тем, что у молекул, конденсируемых на поверхности из разреженных паров, при достаточно низких температурах нет достаточной энергии, чтобы преобразоваться в стабильный кристаллический лёд, имеющий минимальную энергию, см., например, [30, 40].

## ВЫВОДЫ

1) Необычные зависимости уширения спектральных линий воды за счёт столкновений с молекулами  $H_2$  при низких температурах [1] не являются отражением нового физического явления. Причиной их является изменение отношения концентраций водорода в орто- и пара-состояниях, вызванное преимущественной адсорбцией молекул орто-водорода на стенках ячейки, покрытых в условиях эксперимента со столкновительным охлаждением аморфным водяным льдом, и на порядок величины меньшее сечение столкновений молекул  $H_2O$  с преимущественно остающимся в газе молекулами пара-водорода. Этот вывод подтверждает как гипотезу, выдвинутую в [3], так и справедливость теоретических расчётов [7] и делает излишним термин «тёмная вода», который не имеет в данном контексте реального физического содержания.

2) Для интерпретации данных астрофизических наблюдений и соответствующих расчётов вплоть до появления новых экспериментальных данных, учитывающих эффект преимущественной адсорбции молекул орто-водорода, пока следует использовать расчётные *ab initio* зависимости сечения соударений от температуры.

3) Результаты работ, посвящённых исследованиям сечений соударений в молекулярной паре  $H_2$ —CO при низких температурах [12, 15], требуют частичного пересмотра, т. к. механизм, рассмотренный выше, является весьма общим и его учёт в несколько раз улучшает согласие расчёта и эксперимента.

4) Явление преимущественной адсорбции молекул орто-водорода необходимо учитывать при постановке низкотемпературных спектроскопических экспериментов с водородом в качестве «буферного» газа.

5) Для устранения главного источника ошибок при использовании водорода в экспериментах со столкновительным охлаждением наилучшим и доступным в настоящее время путём является изучение столкновительного взаимодействия исследуемого газа отдельно с чистым орто- и пара-водородом, что в настоящее время возможно экспериментально.<sup>2</sup>

Работа была частично поддержана РФФИ (грант 09-02-00053).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dick M. J., Drouin B. J., Pearson J. C. // Phys. Rev. A. 2010. V. 81. Art. no. 022706.
2. Drouin B. J., Dick M. J., Pearson J. C., Bergin E. A. // 65th Int. Symp. Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, USA, 2010. P. 88. [http://molspect.chemistry.ohio-state.edu/symposium\\_65](http://molspect.chemistry.ohio-state.edu/symposium_65).
3. Krupnov A. F. // Phys. Rev. A. 2010. V. 82. Art. no. 036703.
4. Drouin B. J., Pearson J. C., Dick M. J. // Phys. Rev. A. 2010. V. 82. Art. no. 036704.
5. Van Dishoeck E. F., Kristensen L. E., Benz A. O., et al. // Publ. Astron. Soc. Pacific. 2011. V. 123. P. 138.
6. Van Dishoeck E. // COST Conf., Grenoble, France 2010. [http://www.strw.leidenuniv.nl/WISH/wish\\_results.php](http://www.strw.leidenuniv.nl/WISH/wish_results.php).
7. Wiesenfeld L., Faure A. // Phys. Rev. A. 2010. V. 82. Art. no. 040702(R).
8. Bergin E. A., Hogerheijde M. R., Brinch C., et al. // Astron. Astrophys. 2010. V. 521. P. L33.
9. Caselli P., Keto E., Pagani L., et al. // Astron. Astrophys. 2010. V. 521. P. L29.
10. Ad van der Avoird, Nesbitt D. J. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. Art. no. 044314.
11. Drouin B. J. // The 21st Int. Conf. High Resolution Molecular Spectroscopy, Poznan, Poland, 2010. P. 215.
12. Mengel M., Flatin D. C., De Lucia F. C. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 4069.
13. Dick M. J., Drouin B. J., Pearson J. C. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2009. V. 110. P. 619.
14. <http://www.strw.leidenuniv.nl/WISH/>
15. Dick M. J., Drouin B. J., Crawford T. J., Pearson J. C. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2009. V. 110. P. 628.
16. Третьяков М. Ю., Голубятников Г. Ю., Паршин В. В. и др. // Изв. вузов. Радиофизика 2008. Т. 51, № 9. С. 789.
17. Messer J. K., De Lucia F. C. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 2555.
18. Wiley D. R., Bittner D. N., De Lucia F. C. // Mol. Phys. 1989. V. 67. P. 455.
19. Van Dishoeck E. F. // Europhysics News. 2011. V. 42. P. 26.
20. Farkas L. // Ergebn. Exakt. Naturwiss. 1933. V. 12. P. 163. (пер.: Фаркаш Л. // УФН. 1935. Т. 15, № 3. С. 347).
21. Oka T. // Interstellar Molecules / Ed. by B. H. Andrew. Dordrecht: Reidel, 1980. P. 221.
22. Phillips T. R., Maluendes S., Green S. // Astrophys. J. Suppl. Ser. 1996. V. 107. P. 467.
23. Dubernet M.-L., Daniel F., Grosjean A., et al. // Astron. Astrophys. 2006. V. 460. P. 323.
24. Sandler Y. L. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 58.
25. Clouter M. J. // J. Phys. E. 1972. V. 5. P. 1099.

<sup>2</sup> За время, пока статья находилась на рассмотрении в редколлегии журнала, состоялась конференция, на которой авторы [1] представили экспериментальные результаты, подтверждающие справедливость выводов данной работы [41].

26. Silvera I. F. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1 275.
27. Trasca R. A., Kostov M. K., Cole M. W. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. Art. no. 035410.
28. Cunningham C. M., Johnston H. L. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 2 377.
29. Buch V., Devlin J. P. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 4 195.
30. Buch V. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 3 814.
31. Mayer E., Pletzer R. // Nature. 1986. V. 319. P. 298.
32. Amiaud L., Fillion J. H., Baouche S., et al. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. Art. no. 094702.
33. Jenniskens P., Blake D. F., Wilson M. A., Pohorille A. // Astrophys. J. 1995. V. 455. P. 389.
34. Baranger M. // Phys. Rev. 1958. V. 111. P. 481.
35. Dubernet M.-L., Grosjean A. // Astron. Astrophys. 2002. V. 390. P. 793.
36. Grosjean A., Dubernet M.-L., Ceccarelli C. // Astron. Astrophys. 2003. V. 408. P. 1 197.
37. Fillion J.-H., Amiaud L., Congiu E., et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 4 396.
38. Dartois E., Baurecker S. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. Art. no. 154715.
39. Lee T. J. // Nature Phys. Sci. 1972. V. 237. P. 99.
40. Brandt J. C. // Encyclopedia of the Solar System / Ed. by L.-A. McFadden, P. R. Weissman, T. V. Johnson. Elsevier, 2007. P. 557.
41. Drouin B. J., Pearson J. C., Wiesenfeld L., Faure A. // 66th Int. Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, USA, 2011. P. 155 (TF13).  
[http://molspect.chemistry.ohio-state.edu/symposium\\_66/symposium/Program/TF.html](http://molspect.chemistry.ohio-state.edu/symposium_66/symposium/Program/TF.html)

Поступила в редакцию 5 мая 2011 г.; принята в печать 22 июля 2011 г.

### IS “DARK WATER” REALLY DARK?

*A. F. Krupnov and M. Yu. Tret'yakov*

We study features of studying experimentally the collisional widening of molecular lines by hydrogen pressure at very low temperatures using the methods of microwave spectroscopy. It is shown that the effect of dominant adsorption of orthohydrogen by the walls of the gas cell of the spectrometer can influence significantly the measurement results and lead to erroneous interpretation of the data yielded by astrophysical studies of the interstellar space.