气相甲醇分子的核自旋变体的分离和转换机制研究进展

孙振东^{①②}

① 山东大学物理学院, 济南 250100;

② Department of Physics, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

E-mail: zdsun@sdu.edu.cn

2016-04-01 收稿, 2016-04-30 修回, 2016-05-10 接受, 2016-07-05 网络版发表

国家自然科学基金(11074147, 11174186, 11374191, 91536105)和 Japan Society for the Promotion of Science (L-10519)资助

摘要 原子核自旋变体(简称核自旋变体)是分子的基本存在形式. 由核自旋不为零的同种原子组成的所有分子都有两种或两种以上的核自旋变体. 本文先简要地回顾了初期正氢和仲氢分子的研究发展, 然后介绍了几种多原子分子的核自旋变体. 甲醇分子是有内部扭动类分子的原型代表和最重要的恒星大气分子之一, 它有正甲醇和仲甲醇两种核自旋变体. 用激光控制分子的热运动, 利用光诱导漂移技术可以在室温下将正甲醇和仲甲醇分子部分地在空间中分离开, 进而探求它们之间相互转换的物理机制. 本文概述了该技术的基本原理和实验方法, 介绍了气相正甲醇和仲甲醇分子呈现出的反常光诱导漂移量子现象, 以及用量子弛豫理论定量地解释它们在0.3~2 Torr压力范围内的转换率随压力非线性变化新奇关系的最新研究结果. 最后, 简要展望了本研究结果的潜在应用.

关键词 核自旋变体, 精密激光光谱, 精密分子光谱, 精密测量物理, 光诱导漂移, 核自旋变体的分离和转换, 甲醇

核自旋变体^{1)[1,2]}是指因分子中对称位置上的同种原子的原子核自旋状态的不同而引变出的新分子, 它们分别对应一定的总原子核自旋角动量量子数 I . 除了20世纪初就开始研究的正氢和仲氢外, 由于一直没有很有效的核自旋变体分离方法, 直到最近对其他分子的核自旋变体的认识还很有限. 本文从对氢分子的核自旋变体的研究开始概述了几种多原子分子的核自旋变体, 然后重点介绍了利用光诱导漂移技术对气相甲醇分子核自旋变体的分离和转换研究的新进展.

1 氢分子的核自旋变体及正氢和仲氢

核自旋变体的根本性决定了对分子的核自旋变

体的研究在分子相关的基础研究中有重要的科学意义和在实际应用上能起实质性的决定作用. 历史上, 人们对氢分子(H_2)和氢分子核自旋变体的认识和研究曾推动了量子力学的建立和质子自旋的发现, 催生了1932年诺贝尔物理学奖和为后来将液氢作为火箭燃料在空间探索中的利用奠定了理论基础. 1911年, 卢瑟福(Rutherford)等人的 α 粒子散射实验证实了原子的核式结构模型, 发现原子内部有一个原子核^[3]. 1913年, 玻尔(Bohr)把量子化概念引进有核原子结构理论描述氢原子核外电子的运动, 圆满地解释了氢原子光谱谱线的波长变化规律^[2]. 有趣的是, 其间1912年欧肯(Eucken)在研究氢气时发现, 在对足够冷

1) “原子核自旋变体”的英语对照为nuclear spin isomers或nuclear spin modifications. 单词isomers在化学中被译为同分异构体, 指具有相同分子式而有不同的原子位置排列的化合物. 这里, 我们不将nuclear spin isomers或nuclear spin modifications直译为核自旋同分异构体, 以示区别.

引用格式: 孙振东. 气相甲醇分子的核自旋变体的分离和转换机制研究进展. 科学通报, 2016, 61: 2429–2440

Sun Z D. Progress in study on separation and conversion dynamics of nuclear spin isomers of gaseous methanol (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 2429–2440, doi: 10.1360/N972016-00427

却后的氢气逐渐升温时,其转动比热曲线是与通常氢气的转动比热曲线(图1中 $n\text{-H}_2$)大不相同的另一条曲线(图1中 $p\text{-H}_2$)^[4].正当这个反常的比热曲线实验结果困扰了物理学家们十几年悬而未决之时,又出现了另一个与热现象似乎不相关,但也非常令人费解的光学方面的实验结果也是关于氢分子.1924年,梅克(Mecke)发现氢分子频域里的转动光谱谱线呈现有类似图2所示的强度比为3比1的强弱强弱交互更迭^[5].如何解释氢分子的这两个实验结果连同之前久而未解的两种氢原子光谱的阐明成为了当时原子分子物理学和量子力学蓬勃发展时期三个主要的难题,因为除此之外按新量子理论预测得到的结果几乎都被实验验证.

与上述难解之谜相对,令人振奋的是在1924年和1925年,人们对电子的性质不断地得到新的认识.在1924年,德布罗意(de Broglie)^[7]提出了关于电子的

图1 计算出的氢气转动比热曲线^[6]

Figure 1 The calculated rotational specific heat of hydrogen^[6]

图2 氢分子转动光谱^[6]

Figure 2 The rotational spectra of hydrogen^[6]

波粒二象性假设;泡利(Pauli)在研究中发现了关于电子的不相容性并于次年提出了泡利不相容原理^[8].受此原理启发,乌伦贝克(Uhlenbeck)和哥德斯密特(Goudsmit)在1925年提出了电子有 $1/2$ 自旋的假设^[9].从1924年到1927年,当时与泡利和乌伦贝克及哥德斯密特还有狄拉克(Dirac)同样年轻且在玻尔的哥本哈根大学理论物理学研究所曾学习或工作过的只有二十几岁的许多青年,几乎都或多或少地取得了具有划时代历史意义的重要物理发现,其中海森堡(Heisenberg)、洪特(Hund)和丹尼森(Dennison)在这期间与本文相关的研究成果则更突出.对氢原子光谱的研究事实早以使人们相信对其他原子光谱的观测研究也是探索其原子核外电子的排布及其原子结构的最重要手段之一.于是关于比氢原子多一个电子的氦原子及其原子光谱自然成了物理学的早期研究对象.就在1895年拉姆赛(Ramsay)首次证实从地球的钍铀矿中能获取氦气之后的第二年,龙格(Runge)和帕邢(Paschen)就观测了钍铀矿气体的光谱^[10].他们观测记录到氦原子有两套光谱线并把强度强的一套归属于氦(helium),而把强度弱的一套归属于仲氦(par-helium)^[10].后者后来被改写为para-helium,玻尔又建议把前者称为正氦(ortho-helium)^[11].像这样有不同光谱线系的正氦和仲氦,到底它们是不是两种不同种类的氦呢?这是直到1926年的30年间科学家们在研究原子分子结构和创立量子理论中难解的一大谜团.在哥本哈根大学理论物理学研究所工作的海森堡,于1926年的冬天将电子自旋与含有相同电子系统波函数的对称性联系起来,并把该理论思想应用于描述和处理氦原子及其中两个电子的自旋行为,才打破了30年的沉寂局面,正确地解释了正氦和仲氦的物理含义以及它们的光谱与氦原子能级间的关系^[12].氦原子有单重能级态和三重能级态的两套能级.同一个电子组态形成的能级中,前者是一个能级对应一个原子态,原子中两电子的自旋方向反平行;后者是一个能级对应三个原子态,原子中两电子的自旋方向平行.氦原子分布于单重态和三重态的能级中而分别称为仲氦和正氦.两套能级之间的跃迁非常微弱,而跃迁主要在两套能级各自内部产生形成两套光谱.仲氦的单重能级之间的跃迁产生单线结构的光谱,正氦的三重能级之间的跃迁则产生复杂多线结构的光谱.更进一步,海森堡类似地把ortho和para术语也用于氢分子^[11],并唯象地推测了

正氢和仲氢的存在. 这个奇妙的推测孕育了重要的正氢和仲氢概念的产生, 从此开辟了崭新的研究和应用领域. 在诺贝尔奖的获奖词中这样写道: The Nobel Prize in Physics 1932 was awarded to Werner Heisenberg “for the creation of quantum mechanics, the application of which has, inter alia, led to the discovery of the allotropic forms of hydrogen”.

与海森堡同在玻尔的哥本哈根大学理论物理学研究所工作的洪特对原子和分子结构非常熟悉. 在1927年春他刚刚完成的一篇论文中^[13], 研究了分子转动波函数的对称性与能级的关系. 他将氢分子的能级按转动量子数 J 的奇偶分开, 如图3右侧能级图所示, 并指出偶数 J 值和奇数 J 值按 $(-1)^J$ 分别对应对称和反对称转动波函数. 这时的丹尼森离开哥本哈根大学受福勒(Fowler)邀请前往哈佛大学短期访问学习6周, 这期间的第三次报告内容丹尼森临时打算谈论氢分子比热. 在讲稿的准备过程中, 联想到量子理论对双电子原子中电子自旋的处理和描述, 受海森堡和洪特近期关于双原子氢分子研究工作的启发, 丹尼森大胆地假定氢原子核(又叫做质子)具有与电子一样大小为 $1/2$ 的自旋^[14]. 当两个质子的自旋方向是平行和反平行时, 分别成为氢分子的两种原子核自旋变体, 它们对应于海森堡所推测存在的那两种不同的正氢和仲氢. 类比氢原子两个电子的自旋方向为平行和反平行时分别称为正氢和仲氢, 如图4所示, 将两个质子的自旋方向平行时的氢分子称作正氢(ortho-hydrogen, ortho- H_2), 正氢的总自旋角动量量子数 $I=1/2+1/2=1$; 将两个质子的自旋方向反平行时的氢分子称作仲氢(para-hydrogen, para- H_2), 仲氢的总自旋角动量量子数 $I=1/2-1/2=0$. 这样, 正氢和仲氢是分别分布于奇数 J 的能级和含零的偶数 J 能级中, 正氢和仲氢分子中两个电子的位置交换与核自旋交换同时进行时分子的波函数是反对称的. 我们注意到, 这里的正氢和仲氢是关于氢分子中两个质子的自旋方向的, 它们不同于海森堡最初的正氢和仲氢的概念. 那里海森堡提出的正氢和仲氢是关于氢分子中的两个电子的自旋方向的不同, 是在丹尼森提出质子自旋假设之前. 丹尼森的这个重要假设使得他在哈佛大学的第三次报告受到福勒的称赞, 使人们对刚提出的泡利原理的内涵和理解清楚了許多, 使得氢气的转动光谱线的强度差别有了合理的解释. 因为正氢对仲氢的统计权重按 $(2I+1)$ 考虑是3和1, 所以室温下的氢气实际上是由浓度为3/4的正氢

图3 氢分子的能级 $B_0 J(J+1)$ 按转动角动量量子数 J 的分布图, B_0 是转动常数

Figure 3 Energy-level diagram of hydrogen with $B_0 J(J+1)$ by rotational quantum number J , where B_0 is the rotational constant

图4 氢分子的核自旋变体. (a) 正氢; (b) 仲氢

Figure 4 Nuclear spin isomers of hydrogen. (a) Ortho- H_2 ; (b) para- H_2

和浓度为1/4的仲氢分子组成的, 图2中观察到的强弱不同的氢分子光谱线则分别是正氢和仲氢发出的.

氢分子密度较小、质量较轻从而转动常数较大. 从图3氢分子的能级分布图可以看出, 氢分子有较大的能级间隔, 其中正氢($J=1$)和仲氢($J=0$)的第一对能级间隔是 121.706 cm^{-1} , 约为175 K, 远高于液态氢的沸点(20.4 K). 所以, 当将氢气冷却到20.4 K并达到平衡时, 几乎所有的分子都处于 $J=0$ 的属于仲氢分子分布的最低转动能级态. 1929年, 潘霍华(Bonhoeffer)和哈特克(Harteck)根据该原理用冷却方法成功地制备出纯仲氢^[15], 有力地证实了氢分子的两种核自旋变体的存在以及海森堡的推测和丹尼森的假设的正确性, 正氢和仲氢理论及相关量子力学理论取得了巨大胜利. 氢气中的正氢在几乎全部转换成仲氢的漫长过程中, 其能级间的能量差就不断地转化成大量热量释放出去, 所以储存的液氢在空间科学探索的实践中作为火箭燃料被广泛利用. 也正是由于氢气有正氢和仲氢两种核自旋变体以及这里的冷却能

使正氢转换为仲氢的两个因素, 我们才可以理解, 原先1912年欧肯所发现的类似于图1中的 $p\text{-H}_2$ 曲线是仲氢的转动比热曲线; 通常氢气的转动比热曲线 $n\text{-H}_2$ 是反映权重分别为3/4和1/4的正氢 $o\text{-H}_2$ 和仲氢 $p\text{-H}_2$ 的转动比热共同行为的综合曲线. 因此, 丹尼森的假设令人满意地解释了氢分子的转动比热实验曲线和仅用玻尔理论不能解释的氢分子光谱线强度的交替变化现象, 对氢分子两个令人困惑的实验结果的合理解释有了突破性进展. 它促进了1927年泡利自旋理论的形式化, 在量子力学的发展中有里程碑意义, 推动了统计物理学中全同粒子统计与自旋关系理论的建立.

2 多原子分子的核自旋变体及其分离和稳定性

由上节可见, 双原子氢分子的核自旋变体从其术语命名开始就与系统波函数及其对称性等概念以及量子力学中的泡利原理等理论紧密地联系在了一起. 正氢和仲氢是分布于两套不同能级上的氢分子, 而且两套能级之间的跃迁非常微弱, 在光谱跃迁上是禁戒的^[16], 因此它们各自都有一定的稳定性. 进一步的研究表明^[6], 正氢和仲氢分子之间的能级差大以及氢原子核与环境的相互作用弱等因素使它们相当稳定, 在一个大气压的室温下正氢和仲氢间的转换(即正氢或仲氢中任一质子的自旋方向跃变为其反方向)差不多需要一年. 正氢和仲氢之间通常在外场的作用下相互转换, 例如加催化剂活性炭或氢氧化铁等可加速它们之间的相互转换, 从而可制备出纯仲氢^[15]. 那么, 氢分子以外的其他多原子分子有核自旋变体吗? 它们各自又有怎样的稳定性呢?

在自然界中, 由核自旋不为零的同种原子构成的所有分子必定以两种或两种以上的核自旋变体的形式存在. 自然界中几乎所有的分子都是几种核自旋变体组成的混合分子. 现在我们知道这是遵循量子力学中泡利不相容原理的必然结果. 因为当相同原子的原子核自旋状态互换时所形成的总自旋波函数部分必须保证分子体系的总波函数是对称的或是反对称的. 由于满足泡利不相容原理和分子对称群制约的表示能级的量子数往往与上述的同种原子核的总核自旋量子数 I 有关, 因此, 我们可用对应一条光谱线的跃迁能级中基态能级的那组量子数里的某些量子数或其中量子数的某种组合来辨识区分一个

分子的核自旋变体. 例如上述的氢分子是用转动量子数 J 的奇偶性来分别判断正氢和仲氢的. 再如三原子的水分子, 它的能级由 J_{KaKc} 表示, 其中量子数 K_a 和 K_c 分别是总角动量量子数 J 在分子固定坐标系 a 轴和 c 轴上的投影. 水分子有正水和仲水两种核自旋变体, 如图5所示. 正水($ortho\text{-H}_2\text{O}$, $I=1$)和仲水($para\text{-H}_2\text{O}$, $I=0$)分别分布于量子数求和组合 K_a+K_c 为奇数值和偶数值的能级中. 吉洪诺夫(Tikhonov)等人^[17]使用选择吸附凝聚实验测得正水和仲水的寿命分别是 55 ± 5 和 26 ± 5 min, 而在 -18°C 下的转换时间至少要在几个月以上. 但有的研究者发现该实验及结果的重复性还有待进一步的验证^[18]. 后来人们想方设法将正水和仲水分离开. 近年来, 国际上已有研究小组用与当年施特恩-格拉赫实验类似的实验装置将能在非均匀磁场中发生偏转的超冷分子束正水分离出^[19], 而且纯度达到了93%. 前年, 纯正水和纯仲水样品由另一个小组用超冷分子束在非均匀强电场中偏转的方法也制做了出来^[20].

图6所示的是有甲基 CH_3 基团的五原子氟甲烷分子的两种核自旋变体. 当甲基上的3个氢原子核的自旋方向相互平行时是正氟甲烷($ortho\text{-CH}_3\text{F}$), 这时 $I=3/2$; 当甲基上的3个氢原子核的自旋方向其中有一个与另两个反平行时是仲氟甲烷($para\text{-CH}_3\text{F}$), 这时 $I=1/2$. CH_3F 分子的能级用 (J, K) 表示, 其中 K 是转动量子数 J 在分子轴上的投影. 分布于 K 是3的倍数的能级上的分子为正氟甲烷, 而分布于 K 不是3的倍数的能级上的分子则是仲氟甲烷. 由以上叙述我们知

图5 水分子的核自旋变体. (a) 正水; (b) 仲水

Figure 5 Nuclear spin isomers of water. (a) $Ortho\text{-H}_2\text{O}$; (b) $para\text{-H}_2\text{O}$

图6 氟甲烷(CH_3F)分子的核自旋变体. (a) 正氟甲烷; (b) 仲氟甲烷

Figure 6 Nuclear spin isomers of methyl fluoride. (a) $Ortho\text{-CH}_3\text{F}$; (b) $para\text{-CH}_3\text{F}$

道正氢和仲氢都非常稳定. 那么, 氟甲烷的两种核自旋变体也像正氢和仲氢那样稳定吗? 恰波夫斯基(Chapovsky)等人^[21]和纳基尔斯(Nagels)等人^[22]使用光诱导漂移法(light induced drift, LID)^[23]分别将氟甲烷及其同位素($^{13}\text{CH}_3\text{F}$)的两种核自旋变体在空间上部分地分离开, 成功地观测到这两种核自旋变体间的转换率与压力的关系, 得到了它们稳定性的相关重要信息. 氟甲烷及其同位素的两种核自旋变体在压力1 Torr(1 Torr $\approx$ 133.322 Pa)时的转换率以赫兹为单位时分别为 $(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ ^[21]和 $(122 \pm 6) \times 10^{-4}$ ^[22].

3 核自旋变体的分离方法及光诱导漂移原理

分子的核自旋变体的分离通常需要利用其某种物理性质进行, 例如对上述正氢和仲氢分离的冷却法与用于正水和仲水分离的非均匀磁场和电场法. 虽然用冷却法分离正氢和仲氢的成功极大地鼓舞了人们用冷却法研究氢气以外的多原子分子的核自旋变体的热情, 但是这方面失败的实验结果显示冷却法的局限性. 主要原因是多原子分子大都具有很高的沸点并且它们的核自旋变体间的振转能级间隔普遍非常小, 冷却使核自旋变体由气体变成了固体. 用光分解法能分离 H_2CO 的两种核自旋变体^[24]却因所用的激光也破坏 I_2 的核自旋变体^[25]而不能分离 I_2 的核自旋变体. 光诱导漂移法是较为有效的一种分离方法. 到目前为止, 激光的光诱导漂移方法已成功用于分离氟甲烷、 ^{13}C 氟甲烷、乙烯^[26]、 ^{13}C 乙烯^[27]及本文下面要介绍的甲醇分子^[28]的核自旋变体.

光诱导漂移法的原理可作如下理解^[2,23,26]: 假设一个密封气体样品室里某气体分子能够吸收某种激光. 则当该激光以频率 ν_L 照射通过气体分子时, 以不同速度运动的分子对激光 ν_L 将有不同程度的吸收而通常呈现为一个半高全宽(full width at half maximum, FWHM)约为60 MHz的多普勒吸收轮廓. 那些对激光没有吸收的分子称为缓冲气体分子. 现在, 如图7所示^[2], 假定一束强激光通过一个充有吸收激光的气体分子(红球)和没吸收激光的缓冲气体分子(黄球)的低压密封样品室. 当激光频率调谐到, 例如, 多普勒吸收轮廓的低频区域时, 以一定速度朝着激光方向移动的一群吸收激光的气体分子由于多普勒效应将被激发. 与基态的分子(左侧红球)相比, 由于这些被激发了的分子(右侧红球)通常有较大的横截

图7 光诱导漂移法原理示意图^[2]. 大小红球分别代表吸收且被激发和吸收但没被激发的分子, 黄球代表没吸收激光的分子

Figure 7 Explanation of the principle of light-induced drift^[2]. Red spheres in larger size and smaller size represent the excited and unexcited molecules, respectively; the blue spheres represent the laser-nonabsorbing molecules

面, 因而就有较短的平均自由程. 相对于缓冲气体分子而言, 这就产生了沿着激光方向移动的吸收激光的分子的漂移, 从而导致了密封气体样品室两端的气体浓度的差别. 这样激光就有选择性地空间上把分子的一种核自旋变体与其他核自旋变体做了分离.

我们使用LID光诱导漂移法在室温下研究了气相乙炔^[26]和甲醇^[28]两种分子的核自旋变体. 能将这两种分子的一种核自旋变体在空间与其他的核自旋变体部分地分离开, 实验中能制备出浓缩率为1%左右的核自旋变体的样品, 此外还能研究它们的核自旋变体间的相互转换和测定各自的核自旋变体的寿命, 这证明了用光诱导漂移法来分离和研究乙烯和甲醇分子的核自旋变体的有效性和可行性. 以下详细介绍对重要的星际分子甲醇气体的两种核自旋变体的研究进展, 着重介绍所呈现出的反常光诱导漂移量子现象, 以及用量子弛豫理论定量地解释它们由非平衡态向其自然分布状态转换过程中的转换率随压力非线性变化新奇关系的最新研究成果.

4 甲醇分子的核自旋变体及其分离的实验装置和方案

甲醇(CH_3OH)分子的对称性是 $\text{C}_{3v}(\text{M})$ 点群^[16,28,29]. 它有类似于氟甲烷分子的甲基 CH_3 , 但它还有一个O—H键相对于C—O键的内部转动(又称作扭动). 如图8所示, 甲醇有两种核自旋变体. 当甲基上三个自旋为1/2的氢原子核自旋方向都平行一致时的分子为正甲醇(ortho- CH_3OH), 其总自旋角动量量子数为 $I=3/2$; 3个氢原子的原子核自旋方向其中有一个方向相反时的分子称为仲甲醇(para- CH_3OH), 对应的总自旋角动量量子数为 $I=1/2$. 甲醇分子的波函数中含有与分子的对称性A(对称量子数 $\sigma=0$)和对称性E($\sigma=\pm 1$)相关的扭动波函数部分, 所以正甲醇和仲甲醇核自旋变体分别对应着A和E对称成分. 可见, 甲醇核自旋变体

图 8 甲醇分子的核自旋变体. 正甲醇(a)和仲甲醇(b)分别对应着对称量子数 $\sigma=0$ 的A对称和 $\sigma=\pm 1$ 的E对称

Figure 8 Nuclear spin isomers of methanol. Ortho-CH₃OH (a) and para-CH₃OH (b) correspond to the symmetry quantum numbers $\sigma=0$ (or a torsional-symmetry species of A) and ± 1 (or a torsional-symmetry species of E), respectively

的浓缩分离及其相互转换的观测研究能提供甲醇分子的对称性A和E之间的关系以及它们与扭动关系的实验信息. 在分子物理学中, 甲醇是具有扭动的最简单的不对称陀螺形分子, 是研究具有振动-转动-扭动复杂相互作用分子体系的原型代表^[30]. 此外, 甲醇分子在其他许多学科里都是很重要的科学和应用研究对象. (1) 在化学中, 甲醇是最简单的醇类化合物; (2) 在天文学和天文物理学中, 甲醇是最重要的星际大气分子之一^[30,31], 而星际大气分子的核自旋变体的丰度比是天文物理学中的重要参数之一^[32-34]; (3) 尽管核自旋变体和它们的稳定性是量子力学中的基本概念, 从现有的各种教科书, 包括著名的朗道和里弗席兹的《量子力学》教科书里^[1], 都很难找到有关甲醇气体分子核自旋变体的分离和转换的知识表述. 因此, 甲醇分子的核自旋变体的研究具有重要

的科学意义和应用.

如上所述甲醇分子具有振动-转动-扭动复杂相互作用. 多模式间的耦合和相互作用使得甲醇分子的能级相当复杂^[35]. 除了O-H相对于CH₃基的扭动模式外, 甲醇还有C-O带的伸缩等11个振动模式. C-O伸缩振动带的中心频率大约在1033.5波数, 其中心附近有非常丰富且密集分子谱线频率, 许多的跃迁频率与二氧化碳激光器的输出谱线频率很接近. 例如 $R(\sigma \nu K, J)=R(A\ 0\ 0, 10)$ 这条R支谱线的跃迁频率仅比9P16二氧化碳激光输出谱线频率高67 MHz^[28,36], 这个间隔处于分子吸收谱线的多普勒线宽以内. 我们根据光诱导漂移法的原理按表1所示的实验方案研究了甲醇分子的核自旋变体的分离和转换. 用9P16二氧化碳激光控制多普勒线宽内分子的热运动进行速度选择激发甲醇分子, 使正甲醇分子作为吸收气体被浓缩而与缓冲气体分离开, 同时将这些被分离开了的核自旋变体即时地贮存到一个隔离室. 在隔离室里, 这些被浓缩了的核自旋变体将经过一定时间的弛豫过程后恢复到分子原来的自然存在状态. 这个过程表现为与分离开的核自旋变体相关的由量子数表征的光谱谱线强度的变化上. 接着, 将另一台稳频二氧化碳激光分别调节到9P12和9P42输出谱线并用声光调制器对其移频100 MHz后穿过那个隔离室分别与 $R(A\ 0\ 5, 13)$ 和 $P(E\ 0\ 1, 5)$ 甲醇分子跃迁相共振, 这样通过精密地记录和测量吸收光谱线强度的变化, 我们便可探知甲醇分子内的核自旋变体间的动态转换过程.

实验所用装置的框图如图9所示^[28]. 实验中, 我们将输出功率约为16 W的9P16二氧化碳激光束聚焦进入分离用气体室里激发正甲醇分子. 分离用气体室是直径2 mm和长1 m的玻璃毛细管. 从探测激光器

表 1 气相甲醇分子核自旋变体分离和转换的两组实验方案及正甲醇与仲甲醇间转换率与压力关系 $\gamma_{op}=ap/(b+p^2)+cp$ 中的拟合常数^[28]

Table 1 Two experimental schemes and the fitted parameters in the pressure dependence of conversion rate of $\gamma_{op}=ap/(b+p^2)+cp$ at 300 K for the gaseous CH₃OH molecule^[28]

实验方案及编号	CH ₃ OH 跃迁	核自旋变体	激光谱线	Δf (MHz)	a (10^{-2}) (s^{-1} Torr)	b (10^{-2}) (Torr ²)	c (10^{-2}) (s^{-1} Torr ⁻¹)
Separation	$R(A\ 0\ 0, 10)$	ortho	9P16	67	—	—	—
Probe 1	$R(A\ 0\ 5, 13)$	ortho	9P12	107	1.39 ± 0.12	3.2 ± 1.3	0.72 ± 0.08
Probe 2	$P(E\ 0\ 1, 5)$	para	9P42	-133	1.57 ± 0.23	5.2 ± 2.7	0.63 ± 0.12
Average of Cases 1 and 2	—	—	—	—	1.48 ± 0.18	4.2 ± 2.0	0.68 ± 0.10

Δf 表示分子谱线频率与激光输出谱线频率之差

图9 核自旋变体分离和转换实验装置框图^[28]. B.S., 分束器; L, ZnSe透镜; M1~M3, 反射镜; AOM, 声光调制器

Figure 9 Schematic of the experimental setup for observations of separation and conversion of nuclear spin isomers^[28]. B.S., beam splitter; L, ZnSe lens; M1~M3, mirrors; AOM, acousto-optic modulator

输出的激光束经分束器和斩光器斩为位相相反的两束光后, 将它们同时聚焦进入两个设计上相同的气体室. 试验气体样品室和参考气体样品室是设计尺寸上完全相同的玻璃管, 直径3 mm和长20 cm. 声光调制器AOM在探测方案1和2(表1)将探测激光器输出激光线频率分别上偏移和下偏移100 MHz. 最后, 这两条输出激光束的强度差用红外探测器探测后输入到锁相放大器, 再输入到计算机中进行信号显示和数据处理分析.

我们按以下方法记录实验信号^[28]. 考虑到气体室内壁对甲醇分子有吸附, 我们至少在开始记录实验信号的3 min前向3个气体室里充好甲醇气体使其达到动态的吸附平衡. 由图9可知, 由于参考气体室与大容量的气体容器连接在一起, 而试验气体室与分离用气体室用玻璃阀门T连在一起, 所以当阀门T打开时, 分子可以在分离气体室和试验气体室之间移动, 而参考气体室的气压几乎不变. 由于红外探测器记录的是两条输出激光束的强度差, 显然, 当分离用的二氧化碳激光束被挡住的时候, 探测器记录到的两条输出激光束的强度差应该为零. 这样, 我们记录这条强度差为零的基准线半分钟. 紧接着在第30 s, 让9P16激光射入分离气体室历时1 min. 在这1 min里正甲醇核自旋变体被浓缩而被分离. 到1 min时也就是说在第90 s, 关闭阀门T从而将分离气体室与试验气体室隔离开来. 之后, 被分离的核自旋变体分子要重新分布以恢复到它们原有的自然热平衡态. 随后, 我们就在室温下观测和记录转换信号的变化.

5 分离甲醇分子核自旋变体的观测结果及分析

图10给出了按以上步骤在表1所列的两种实验方案下记录到的典型实验信号^[28]. 图中的横轴是时间, 纵轴是光谱线强度的变化值. 可以看出, 每个信号都由3段组成. 第1段是谱线强度差的零基线, 第2段对应核自旋变体分离的LID结果. 在分离激光器的输出功率为16 W、以约30%的透过率穿过压力为0.8 Torr的分离气体室1 min的条件下, 测得在玻璃阀门T关闭的第90 s时对应的正甲醇和仲甲醇的浓缩率分别为约1%和1.8%. 可以看到正甲醇核自旋变体作为吸收分子其浓度被9P16二氧化碳激光浓缩增强了, 而仲甲醇作为缓冲分子成份其浓度降低了. 以下的分析表明LID的这个结果是由于正甲醇分子在激发态的碰撞横截面小于其基态的碰撞横截面的原因.

上述LID现象不同于从前用LID技术对氟甲烷^[21,22]和乙烯分子^[26]的核自旋变体分离的研究结果. 那些研究中的LID的结果表明被激发了的核自旋变体的碰撞横截面大于其基态的碰撞横截面. 因此我们说气体甲醇分子两种核自旋变体呈现出反常光诱导漂移量子现象, 它可以按如下来理解. 我们知道在激光入射进分离气体室前, 室中的气体在杂乱无章地运动. 当激光通过分离气体室时, 室中出现吸收激光的分子和缓冲气体分子. 实验中我们调节激光器的腔长使9P16激光谱线的频率 ν_L 比甲醇($A=0,10$)分子谱线的吸收频率 ν_m 低20 MHz. 这样, 受到

图10 正甲醇在0.80 Torr(a)和仲甲醇(b)在0.76 Torr压力下其浓缩率变化的实验记录信号^[28]. 红实线为拟合曲线

Figure 10 Recorded variation signal of the enrichment for the *ortho*-CH₃OH at 0.80 Torr (a) and the *para*-CH₃OH at 0.76 Torr (b)^[28]. Solid lines in red are the fitted curves

激光照射而与激光照射方向相反以一定速度移动的那一群正甲醇分子将从基态被激发跃迁到激发态. 假定被激发了的分子的碰撞截面变大, 那么, 它们的运动平均自由程将变短, 也就是说这些分子变得不容易移动. 另一方面, 没有被激光照射激发的分子作为缓冲分子就要继续沿着激光方向移动, 从而造成它们在密封气体室的激光出射端聚集, 导致在密封气体室的激光入射端仲甲醇分子的浓度高于出射端, 即在与入射端相连的试验气体室里仲甲醇分子浓度的增加而正甲醇分子浓度的降低. 这个与实验结果相反的推断说明受激发了的正甲醇分子的碰撞横截面应该小于其基态的碰撞横截面. 考虑到LID中分子的浓缩率应与分子的碰撞率、碰撞横截面的变化率、扩散系数的变化率以及基态与激发态间的电偶极矩的变化量有关, 我们希望给出这个新颖实验现象的

定量物理解释. 在用LID分离核自旋变体的过程中, 由于试验气体室里正甲醇分子的快速流入引起了正甲醇分子在气体室内表面的再吸附, 从而造成了其浓缩增加率低于仲甲醇分子相应的浓缩降低率. 这里的再吸附可能是物理吸附与化学吸附并存的吸附. 它主要发生在玻璃阀门 T 关闭前进行核自旋变体的分离使其分子分布处在非平衡的LID过程中. 实验发现, 正甲醇分子的再吸附量随气压或其浓缩增加率的大小而发生明显地变化.

6 气相甲醇分子的核自旋变体的转换观测结果及分析

图10(a)和(b)中信号的第3部分则反映了玻璃阀门 T 关闭后正仲甲醇由非平衡状态向自然平衡状态分子重新分布时相互转换的过程. 可以看出, 正甲醇和仲甲醇核自旋变体的浓度随时间分别减弱和增强且在较短时间内很快趋近平衡状态. 分子的能态混合理论^[28,37]能帮助我们理解观测到的这些转换现象. 我们知道, 扭动造成了甲醇分子的C-O伸缩振动带有非常丰富密集的谱线, 因此对应的能级中可能会存在 A 对称和 E 对称间有很多能量很接近的能级对^[29,35]. 假定正甲醇和仲甲醇有一对非常接近的能级 α 和 α' , 近简并的 α 和 α' 两个能级就可能会由于一种微扰而被混合起来. 这种微扰可能是来自核自旋与转动或者核自旋与核自旋间的弱相互作用. 在这样的能级分布中, 对于正甲醇分子, 当它们由于热运动来到这个微扰附近时, 就会有可能会由于分子间的碰撞而通过这个微扰进入到仲甲醇分子分布的能级态中, 也会由于分子间的进一步碰撞而滞留在仲甲醇分子分布的能级态中. 这样, 随着时间的变化, 仲甲醇分子吸收谱线强度逐渐增强而正甲醇分子的信号强度由于分子数的减少而减弱, 两者向着低于零基线的新平衡状态相互转换. 新平衡基线降低是LID过程中由试验气体室内壁对正甲醇分子的再吸附引起.

恰波夫斯基^[38,39]用“量子弛豫”的模型修改了上述能态混合理论. 从分子的态密度矩阵方程出发, 他得到了分子的正核自旋变体或仲核自旋变体的非平衡浓度的弛豫释放转换分布可用如下指数函数描述,

$$\rho(t) = \rho(0) \exp(-\gamma_{op}t), \quad (1)$$

其中, γ_{op} 是正和仲两种核自旋变体间的转换率, 可用下式表示^[38,39]:

$$\gamma_{\text{op}} = \sum_{\alpha \in 0, \alpha' \in p} \frac{2\Gamma_{\alpha\alpha'} |V_{\alpha\alpha'}|^2}{\Gamma_{\alpha\alpha'}^2 + \omega_{\alpha\alpha'}^2} [W_B(\alpha) + W_B(\alpha')]. \quad (2)$$

(2)式中, $W_B(\alpha)$ 和 $W_B(\alpha')$ 分别是 α 和 α' 能级态的玻尔兹曼因子; $\omega_{\alpha\alpha'}/2\pi$ 是近简并能级对的间隔; $V_{\alpha\alpha'}$ 代表能级 α 和 α' 间相互作用微扰矩阵元; $\Gamma_{\alpha\alpha'}$ 是与气体压力成正比的压力展宽系数. 根据这个量子弛豫理论, 我们用最小二乘法将图10中核自旋变体转换信号的实验曲线拟合于方程 $y=A\exp(-\gamma t)+B$ (这里 A 和 B 分别代表累计信号强度和相对于零基线的信号偏移), 分别得到了它们所对应的转换率 $(4.86 \pm 0.09) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (图10(a)) 和 $(3.39 \pm 0.07) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (图10(b)). 用实验方案1和2, 我们分别观测记录到180个和200个8种不同压力下的转换实验信号. 照例分别对这些信号逐一拟合后得到了所对应压力下核自旋变体的转换率. 对同一气压下的核自旋变体的转换率求平均值后, 获得了如图11所示的转换率对气体压力的实验数据点^[28]. 从图中可以看出, 在压力0.3与1 Torr之间的转换率随着压力的增大下降很快, 而在1与2 Torr之间变化较缓慢. 这个现象同以前对氟甲烷^[21]和乙烯分子^[26]的核自旋变体的研究结果不同. 氟甲烷和乙烯分子中具有相同宇称的两个核自旋变体间的相互转换率关系是压力的线性函数. 为阐明甲醇分子的这个新实验现象, 我们根据甲醇的高分辨率实验观测光谱线的归属标识结果^[29]对其能级间隔 $\omega_{\alpha\alpha'}/2\pi$ 进行了计算, 发现有五对 A 对称和 E 对称能级间隔小于 50 MHz 且符合关系 $|\Delta J| \leq 2$ 和 $|\Delta K| \leq 2$, 计算结果列于表2中^[28]. 我们认为通过这些能级对有可能引起两种核自旋变体分子在不同能态中的相互迁移分布, 导致量子弛豫过程的发生和核自旋变体间的转换. 五组能级对中的最小的间隔是12 MHz, 但其玻尔兹曼因

子较小; 玻尔兹曼因子较大的是表中能级较低的第一对, 但其能级间隔较大. 我们期待正在进行的转换率的计算将有助于澄清这方面的分析和甄别出两种核自旋变体发生转换的主要能级途径.

图 11 正甲醇(a)和仲甲醇(b)核自旋变体的转换率对气体压力的实验和拟合关系曲线^[28]

Figure 11 The observed (solid dots) and fitted (smooth curves in red) conversion rates as a function of pressure for the ortho-CH₃OH (a) and the para-CH₃OH (b)^[28]

表 2 甲醇分子五组 A 与 E 对称间近简并能级对及其小于 47 MHz 的间隔计算值^[28], 能级对满足条件 $|\Delta J| \leq 2$, $|\Delta K| \leq 2$

Table 2 The calculated energy gaps (less than 47 MHz) between five mixed pairs of the A -level and E -level of CH₃OH allowed by the conditions of $|\Delta J| \leq 2$, $|\Delta K| \leq 2$ ^[28]

能级对编号	A 对称能级 ($A \text{ v } \nu_i K^\pm, J$)	A 对称能级项值 (cm^{-1})	E 对称能级 ($E \text{ v } \nu_i K, J$)	E 对称能级项值 (cm^{-1})	能级间隔 $\omega_{\alpha\alpha'}/2\pi$ (MHz)
1	($A \text{ gr } 0 \ 4^-, 24$)	667.48812	($E \text{ gr } 0 \ 2, 25$)	667.48968	47 ± 8
2	($A \text{ gr } 3 \ 6, 28$)	1611.91988	($E \text{ gr } 2 \ 8, 28$)	1611.92075	26 ± 8
3	($A \text{ gr } 4 \ 0, 26$)	1737.18567	($E \text{ co } 0 \ 2, 26$)	1737.18680	34 ± 8
4	($A \text{ co } 2 \ 3, 17$)	1862.34108	($E \text{ ab } 0 \ 4, 15$)	1862.34034	22 ± 10
5	($A \text{ gr } 3 \ 1^+, 34$)	1887.75088	($E \text{ gr } 3 \ 0, 35$)	1887.75049	12 ± 10

根据量子弛豫理论中的(2)式, 经过数学推导和物理过程分析, 我们得出实验中测得的正甲醇和仲甲醇间的转换率可用下式表示^[28],

$$\gamma \approx \gamma_{\text{op}} + d = ap / (b + p^2) + cp + d. \quad (3)$$

(3)式中等式里的前两项都与气体压力 p 有关, 它们的和 γ_{op} 表示因分子内的超精细弱相互作用对核自旋转换率的贡献, 显然 γ_{op} 不是气压的线性函数. 第二和第一项代表核自旋变体分子分别在能级间隔为 $\omega_{aa} \gg \Gamma_{aa}$ 和 $\omega \sim \Gamma_{aa}$ 的能态中相互迁移分布时对核自旋变体转换率的贡献. 本实验中在气压0.3~2 Torr范围内, 压力展宽系数满足关系式 $\Gamma_{aa}/2\pi = Cp$, 且对于甲醇分子而言常数 $C=20 \text{ MHz/Torr}$ ^[40]. 与压力无关的参数 d 则近似表示实验中由吸附有甲醇的试验气体室内壁引起的核自旋变体的转换率. 用最小二乘法将图11中的实验数据点拟合于(3)式, 我们得到了两图中所示的红色实线. 通过拟合得到的参数 d 分别为 $(2.56 \pm 0.54) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (图11(a))和 $(0.82 \pm 0.30) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (图11(b)). 将实验测得的转换率数据减去实验中器壁对转换的影响便得到甲醇分子自身的两种核自旋变体间的转换率. 我们把它们对应于实验方案1和2条件下的数据分别拟合于 γ_{op} 的表达式, 得到了其中含有的 a , b , c 参数值, 拟合结果也列于表1中^[28]. 可以看出, 两组参数值在实验误差范围内符合得很好. 这表

明正甲醇和仲甲醇在量子弛豫过程中发生相互转换.

7 结论和展望

核自旋变体是分子的基本存在形式. 自然界中几乎所有的分子都是几种核自旋变体组成的混合分子, 这是遵循量子力学中泡利不相容原理的必然结果. 对双原子氢分子核自旋变体正氢和仲氢的认识和研究具有着重要的科学意义和应用价值, 对多原子分子核自旋变体的分离和转换的实验研究还正处在黎明阶段. 我们用光诱导漂移法在室温下研究气体甲醇分子的结果证实了正甲醇和仲甲醇的存在, 测量了它们的稳定性, 定量地阐明了它们在弱相互作用下在量子弛豫过程中发生相互转换的量子现象.

室温下对气体分子的核自旋变体的实验结果对天体物理中探索行星物质和恒星周围环境在过去的形成条件以及预见其在未来的演化有潜在的应用价值^[41], 因为甲醇是最重要的恒星大气分子之一, 其两种核自旋变体的丰度比可用来确定星际空间温度. 实验信息和结果还具有重要的实践意义, 因为浓度改变后的核自旋变体的相互转换将影响分子的核磁共振信号强度^[42~44], 还将填补该领域的知识空白和为各相关学科, 例如分子科学、天文学和天体物理、量子力学及量子化学等的发展提供基本和宝贵的相关实验依据.

致谢 本文工作得到K. Takagi, Y. Moriwaki, F. Matsushima (University of Toyama), H. Odashima (Meiji University), P. L. Chapovsky (Institute of Automation and Electrometry), R. M. Lees (University of New Brunswick)和葛美华、郑雨军、仝殿民(山东大学)的指导及课题组成员的帮助, 在此一并表示衷心的感谢.

参考文献

- Landau L D, Lifshitz E M. Quantum Mechanics. 3rd ed. Oxford: Pergamon Press, 1981
- Hougen J T, Oka T. Nuclear spin conversion in molecules. *Science*, 2005, 310: 1913–1914
- Rutherford E. The scattering of alpha and beta particles by matter and the structure of the atom. *Philosoph Mag*, 1911, 21: 669–688
- Eucken A. Die molekularwärme des wasserstoffs bei tiefen temperaturen. *Sitzber Preuss Akad Wiss*, 1912, 141–151
- Mecke R. Zur systematik der bandenspektren. *Z Phys*, 1924, 28: 261–277
- Farkas A. Orthohydrogen, Parahydrogen, and Heavy Hydrogen. London: Cambridge University Press, 1935
- Broglie L D. Waves and quanta. *Nature*, 1923, 112: 540
- Pauli W. Über den zusammenhang des abschlusses der elektronen-gruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren. *Z Phys*, 1925, 31: 765–783
- Uhlenbeck G E, Goudsmit S. Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen zwang durch eine forderung bezüglich des inneren verhaltens jedes einzelnen elektrons. *Die Naturwissenschaften*, 1925, 13: 953–954
- Runge C, Paschen F. On the spectrum of clèveite gas. *Astrophys J*, 1896, 3: 4–28
- Oka T. Orders of magnitude and symmetry in molecular spectroscopy. In: Quack M, Merkt F, eds. *Handbook of High-Resolution Spec-*

- troscopy. New York: John Wiley and Sons Ltd, 2011. 633–658
- 12 Heisenberg W. Mehrkörperproblem und resonanz in der quantenmechanik II. *Z Phys*, 1927, 41: 239–267
 - 13 Hund F. Zur deutung der molekülspektren II. *Z Phys*, 1927, 42: 93–120
 - 14 Dennison D M. A note on the specific heat of the hydrogen molecules. *Proc R Soc London A*, 1927, 115: 483–486
 - 15 Bonhoeffer K F, Harteck P. Experimente über para und orthowasserstoff. *Die Naturwissenschaften*, 1929, 17: 182
 - 16 Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Malabar: Krieger Publishing Company, 1989
 - 17 Tikhonov V I, Volkov A A. Separation of water into its ortho and para isomers. *Science*, 2002, 296: 2363
 - 18 Veber S L, Bagryanskaya E G, Chapovsky P L. On the possibility of enrichment of H₂O nuclear spin isomers by adsorption. *J Exp Theor Phys*, 2006, 102: 76–83
 - 19 Kravchuk T, Reznikov M, Tichonov P, et al. A magnetically focused molecular beam of ortho-water. *Science*, 2011, 331: 319–321
 - 20 Horke D A, Chang Y P, Dlugolecki K, et al. Separating para and ortho water. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11965–11968
 - 21 Chapovsky P L, Krasnoperov L N, Panfilov V N, et al. Studies on separation and conversion of spin modification of CH₃F molecules. *Chem Phys*, 1985, 97: 449–455
 - 22 Nagels B, Schuurman M, Chapovsky P L, et al. Nuclear spin conversion in molecules: Experiments on ¹³CH₃F support a mixing-of-states model. *Phys Rev A*, 1996, 54: 2050–2055
 - 23 Gel'mukhanov F K, Shalagin A M. Light-induced diffusion of gases. *JETP Lett*, 1979, 29: 711–713
 - 24 Peters G, Schramm B. Nuclear spin state relaxation in formaldehyde: dependence of the rate constant on pressure. *Chem Phys Lett*, 1999, 302: 181–186
 - 25 Balykin Y I, Letokhov V S, Mishin V T, et al. Kinetics of photophysical and photochemical processes involving selective excitation of ortho-I₂ by laser radiation. *Chem Phys*, 1976, 17: 111–121
 - 26 Sun Z D, Takagi K, Matsushima F. Separation and conversion dynamics of four nuclear spin isomers of ethylene. *Science*, 2005, 310: 1938–1941
 - 27 Chapovsky P L, Cosléou J, Herlemont F, et al. Separation and conversion of nuclear spin isomers of ethylene. *Chem Phys Lett*, 2000, 322: 424–428
 - 28 Sun Z D, Ge M, Zheng Y. Separation and conversion dynamics of nuclear-spin isomers of gaseous methanol. *Nat Commun*, 2015, 6: 6877
 - 29 Moruzzi G, Winnewiser B P, Winnewiser M, et al. *Microwave, Infrared and Laser Transitions of Methanol: Atlas of Assigned Lines from 0 to 1258 cm⁻¹*. Boca Raton FL: CRC Press, 1995
 - 30 Ball J A, Gottlieb C A, Lilley A E, et al. Detection of methyl alcohol in Sagittarius. *Astrophys J Lett*, 1970, 62: L203–L210
 - 31 Batrla W, Mathews H E, Menten K M, et al. Detection of strong methanol masers towards galactic HII regions. *Nature*, 1987, 326: 49–51
 - 32 Dickens J E, Irvine W M. The formaldehyde ortho/para ratio as a probe of dark cloud chemistry and evolution. *Astrophys J*, 1999, 518: 733–739
 - 33 Kawakita H, Watanabe J, Ando H, et al. The spin temperature of NH₃ in Comet C/1999S4 (LINEAR). *Science*, 2001, 294: 1089–1091
 - 34 Hogerheijde M R, Bergin E A, Christian B, et al. Detection of the water reservoir in a forming planetary system. *Science*, 2011, 334: 338–340
 - 35 Lees R M, Xu L H, Johns J W, et al. Rotation-torsion-vibration term-value mapping for CH₃OH: Torsion-mediated doorways and corridors for intermode population transfer. *J Mol Spectrosc*, 2007, 243: 168–181
 - 36 Lees R M. Giant K doubling in the infrared spectrum of CH₃OH: A sensitive probe for CH₃-rock/CO-stretch/OH-bend vibrational coupling. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 3645–3648
 - 37 Curl R F, Kasper J V V, Pitzer K S. Nuclear spin state equilibration through nonmagnetic collisions. *J Chem Phys*, 1967, 46: 3220–3228
 - 38 Chapovsky P L. CH₃F spin-modification conversion induced by nuclear magnetic dipole-dipole interactions. *Phys Rev A*, 1991, 43: 3624–3630
 - 39 Chapovsky P L, Hermans L J F. Nuclear spin conversion in polyatomic molecules. *Annu Rev Phys Chem*, 1999, 50: 315–345
 - 40 Lees R M, Haque S S. Microwave double resonance study of collision induced population transfer between levels of interstellar methanol lines. *Can J Phys*, 1974, 52: 2250–2271
 - 41 Tielens A G G M. The molecular universe. *Rev Mod Phys*, 2013, 85: 1021–1081
 - 42 Zhivonitko V, Kovtunov K V, Chapovsky P L, et al. Nuclear spin isomers of ethylene: Enrichment by chemical synthesis and application for NMR signal enhancement. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 52: 13251–13255
 - 43 Natterer J, Bargon J. Parahydrogen induced polarization. *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc*, 1997, 31: 293–315
 - 44 Bouchard L, Burt S R, Anwar M S, et al. NMR imaging of catalytic hydrogenation in microreactors with the use of para-hydrogen. *Science*, 2008, 319: 442–445

Progress in study on separation and conversion dynamics of nuclear spin isomers of gaseous methanol

SUN ZhenDong^{1,2}

¹ School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China;

² Department of Physics, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Nuclear spin isomers are the basic molecular species of existence. All molecules possessing identical nuclei with nonzero spin have two or more distinct nuclear spin isomers with different arrangements of total nuclear spin quantum numbers in accordance with Pauli's principle in quantum mechanics. Thus, people have been trying to separate the nuclear spin isomers of more molecules and to study on the conversion mechanisms among the nuclear spin isomers of these molecules for many years. To date, however, except for the ortho-hydrogen and para-hydrogen, such a study has been carried only on a few polyatomic molecules due to the lack of practical enrichment techniques.

The discovery of nuclear spin isomers of hydrogen and the studies on them have played decisive roles in the development of Quantum mechanics and in solving some practical problems. Here, the earlier studies on ortho-hydrogen and para-hydrogen have been briefly summarized; the nuclear spin isomers of two polyatomic molecules of water (H₂O) and methyl fluoride (CH₃F) as well as the studies on them by a few experimental methods have been introduced.

The methanol molecule (CH₃OH) is a prototype molecule with torsion and is one of the important interstellar molecules, which, due to the quantized spin orientations of three hydrogen nuclei of the CH₃ group, has nuclear spin isomers of the ortho-CH₃OH with a total nuclear spin quantum number $I = 3/2$ and the para-CH₃OH with $I = 1/2$. By the use of the laser to control thermal movements of gaseous molecules at room temperature, the nuclear spin isomers of methanol can partially be spatially separated in a technique of light-induced drift, and the interconversion dynamics between nuclear spin isomers of methanol can therefore be experimentally explored. The principle of light-induced drift and the experimental methods, the experimental schemes, and the experimental setup for separation of nuclear spin isomers have been briefly described. Progresses in study on separation and conversion dynamics of ortho-CH₃OH and para-CH₃OH have been reviewed in details. The separation observations clearly show that the enrichment or depletion of the nuclear spin isomers of CH₃OH follows an unusual process of the light-induced drift in which the collision cross section of the excited isomer molecules is smaller than that of their ground-state counterparts. The nuclear spin isomers of methanol also behave a novel relationship of nonlinear pressure dependence of the conversion rate at pressures from 0.3 Torr to 2 Torr. We found that this nonlinear relationship can well be quantitatively explained by the theory of quantum relaxation. The spin conversion observations provide experimental evidence for the existence of weak nuclear-spin-dependent intramolecular hyperfine interactions in CH₃OH and reveal that the conversion is inhibited with increasing collision rates at higher pressures. Finally, a short and brief perspective on potential and practical applications of the experimental results is presented. The results provide basic experimental information for application to nuclear-magnetic resonance signal enhancement, for further improvements in existing knowledge about the dynamics of conversion of nuclear spin isomers of torsion-type molecules in various scientific disciplines, and for exploring the formations and evolutions of stars and planets in interstellar space.

nuclear spin isomers, precision laser spectrum, precision spectra of molecules, precision measurement physics, light-induced drift, separation and conversion of nuclear spin isomers, methanol

doi: 10.1360/N972016-00427