超冷分子碰撞的相干控制：共振的作用

Adrien Devolder[1],Timur V. Tscherbul[2], 和 Paul Brumer[1*]

[1]化学物理理论组，多伦多大学化学系及量子信息与量子控制中心，多伦多，安大略省 *M5S 3H6*，加拿大

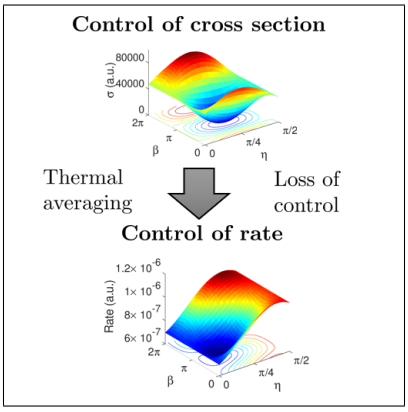
[2]内华达大学里诺分校物理系，里诺，内华达州 *89557*，美国

电子邮箱：adrien.devolder@utoronto.ca;ttscherbul@unr.edu,paul.brumer@utoronto.ca

摘要

我们研究了受到密集转动振动共振影响的超冷分子-分子散射的相干控制。为表征共振谱，我们采用基于多通道量子亏损理论的简化模型，研究对散射截面和反应速率的控制。研究表明，在共振能量附近可以实现完全控制；然而，由于不同共振之间最优控制参数呈随机分布，对大量共振进行热平均会显著降低反应速率的可控程度。我们还表明，测量相干控制的程度，有助于提取有关直接散射与碰撞复合物形成的相对贡献，以及系统所处统计区域的有效信息。

目录图



引言.– 超冷双碱金属分子气体为量子信息、多体物理、精密测量和可控化学带来了令人振奋的机遇。[1–3] 遗憾的是，与分子碰撞相关的非预期俘获损失限制了这些机遇。两个双碱金属分子之间的碰撞动力学涉及一个无势垒且很深的势能面，并被认为受到密集转动振动共振的影响。[4,5] 大量共振的出现与长寿命四原子复合物的形成有关，[6] 而这种复合物已在 KRb-KRb散射实验中得到观测。[7] 两种复合物解离机制可以解释观测到的俘获损失。首先，如果两个物种具有反应性，复合物可以解离并进入其中一个反应通道。其次，如果两个物种不具有反应性，复合物可能被俘获光光解离；这一机制最初由 Christianen等人从理论上提出，[8] 随后在 RbCs 实验中得到证实。[9,10] 然而，光解离机制无法解释 NaRb 和 NaK 分子中观测到的损失，[11] 其成因仍是一个未解之谜。此外，许多研究表明，共振大量出现与量子混沌有关。[12–18]

超冷双碱金属分子-分子散射的理论描述十分复杂，遗憾的是，准确的量子散射计算远超当前计算能力所及。不过，当对大量共振取平均时，可以用统计方法描述散射的某些方面。统计方法此前已用于核反应、[19,20] 单分子反应[21] 和化学反应，[22,23] Mayle等人[4] 最早将其引入超冷分子碰撞领域，此后得到广泛应用。[5,18,24–27] 这些方法的一个关键量是态密度 ρ，Mayle等人[5]计算了该量，随后 Christiaenen等人[8]使用准经典方法对其进行了改进。这些计算所得的 ρ 值过小，难以满足统计模型适用所需的较大数值。不过，损失过程能够使共振展宽，并可通过共振重叠进入统计区域。[27] 这或许可以解释为何某些实验结果与统计模型相符。[28]

另一种可能的解释是，外场引起的对称性破缺会使 ρ 取值更高。[29] 也可以通过研究原子-双原子分子碰撞来了解统计模型的适用性，因为这类碰撞更便于进行数值模拟。例如，测得超冷原子-分子碰撞复合物（Rb-KRb）的寿命比 RRKM理论预测的长五个数量级，[30] 这表明统计描述可能失效。

对于潜在应用而言，控制俘获损失是一项关键挑战。人们提出了多种控制机制：电屏蔽，[31–33] 微波屏蔽，[34–36]光学屏蔽[37] 或磁控制。[38,39] 这些方法依赖外场，并要求分子/原子制备在明确的内态上。然而，对于某些应用而言，使用外场可能并不理想。例如，外场的存在可能会对分子能级造成显著扰动，从而限制光谱实验的精度。值得注意的是，本文聚焦的相干控制是一种无场方法：分子被制备在内部态的叠加态中，通过改变初始叠加态的系数来控制超冷碰撞。相干控制的原理在于由此产生的干涉。[40] 在此前的工作中，我们证明超冷区域非常适合相干控制，并展示了通过相消（相长）干涉，可以完全抑制（或激活）碰撞自旋交换等共振过程。[41] 此外，如我们通过对光学定理的推广所描述的那样，可以利用初始叠加态对总截面进行广泛控制。[42]

缺乏针对超冷双碱金属分子—分子碰撞的精确耦合道计算，这给相干控制的模拟带来了挑战，因为相干控制依赖于完整的 S矩阵元（包括其相位）。否则，就无法准确预测控制景观。不过，如下文所述，我们仍可深入了解其可控性。具体而言，我们引入一种初步模型，随机生成共振样本。借助该模型，我们可以研究两类碰撞物理量的控制：一类是对大量共振进行能量平均后定义的物理量，另一类则是不进行能量平均的物理量，

例如反应速率和截面。在孤立共振能量附近，截面可以得到完全控制；而另一方面，即使在单一碰撞能量下，许多共振的重叠也会限制控制程度。类似地，对大量孤立共振进行能量平均，会降低反应速率的可控制程度。这些结果还表明，相干控制有望成为探测超冷散射统计区域的一种手段。

散射模型–考虑一个包含 $2+N_f$ 个开放通道的简单模型：其中 2 个位于反应物排列中（分别记为 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$），N_f 个在产物排列中（记为$|3\rangle$ $|4\rangle$ ...，$|N_f+2\rangle$），默认将该值设为 100。系统最初被制备为通道 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$的叠加态，这对应于两个不同的能量简并双分子内态在 s 波区域中的超冷散射：

$$|\Psi_{ini}\rangle = \cos\eta\,|1\rangle + \sin\eta e^{i\beta}\,|2\rangle\,. \tag{1}$$

这里，$\eta = [0, \pi/2]$ 和 $\beta = [0, 2\pi]$ 是叠加参数，分别与初始散射态 (1) 的不同分量 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 之间的相对布居和相位有关。

为描述超冷双分子散射，我们采用多通道量子亏损理论（MQDT）方法，[4,26] 该方法将短程动力学与长程动力学分离开来。详细内容见补充信息。首先，通过使用五个参数随机生成共振样本，对短程反应矩阵（K）进行参数化：ρ、w、x、s_{dir} 和 Γ_{loss}。其中，ρ 为共振密度，w 为用于参数化共振能量的Brody参数，而 x 是决定共振宽度统计特性的参数。s_{dir} 给出了直接散射的程度，最后，Γ_{loss} 是通向未观测通道的损失率，例如光激发后或与第三个分子碰撞后的损失率。通过改变这些参数，可以达到不同的状态。由于模型中共振的生成是随机的，对结果的讨论集中于任意共振样本中所观察到的共同性质。在此，我们聚焦于孤立共振情形（较小的

x 和 $\Gamma_{loss} = 0$），其中共振宽度 Γ_r^T 小于平均能级间距d；以及有损共振情形（ x 较小但 Γ_{loss}取值较大），这正是双碱金属散射的预期状态。[27]

长程 S 矩阵通过通常的 MQDT 代数过程，由短程 K 矩阵得到。[4,26] 在我们的模型中，多通道量子亏损理论仅应用于开放通道空间，而导致共振的闭合通道则包含在短程 K 矩阵的参数化中。[4,5,26] 这与其他明确纳入闭合通道的多通道量子亏损理论表述不同。[43] 利用 S 矩阵，可计算从初始叠加态（式 1）到产物通道 $|p\rangle$ 的反应截面：

$$\begin{aligned}\sigma_{sup\to p}(\eta,\beta,E) =& \frac{\pi}{k^2}\Big(\cos^2\eta|S_{1p}|^2 + \sin^2\eta|S_{2p}|^2 \\ &+2\sin\eta\cos\eta\ Re(S_{1p}S_{2p}^{*}e^{-i\beta})\Big).\end{aligned} \tag{2}$$

其中， k 为相对动量， E 为碰撞能量。

对所有产物通道求和，即可得到总反应截面 $\sigma_{sup\to reac} = \sum_{p=3}^{N_f+2}\sigma_{sup\to p}$，进而通过热平均得到反应速率：

$$k_{reac}(\eta,\beta) = \sqrt{\frac{8}{\pi\mu E_{th}}}\int \sigma_{sup\to reac}(E)\frac{E}{E_{th}}e^{-E/E_{th}}dE, \tag{3}$$

其中， $E_{th} = k_B T$ 为热能， k_B 为玻尔兹曼常数， $T = 500$ nK为超冷分子气体的温度， μ 为KRb-KRb的约化质量。需要指出的是，尽管下文的计算针对KRb-KRb散射，但本文的主要结论具有普遍性，同样适用于其他双碱金属碰撞。我们用控制指数来量化控制程度，其定义为干涉贡献与未处于叠加态时截面的几何平均值之比：

$$R_c(E) = \frac{|\sigma_{int}|}{\sqrt{\sigma_{1\to reac}\sigma_{2\to reac}}}. \tag{4}$$

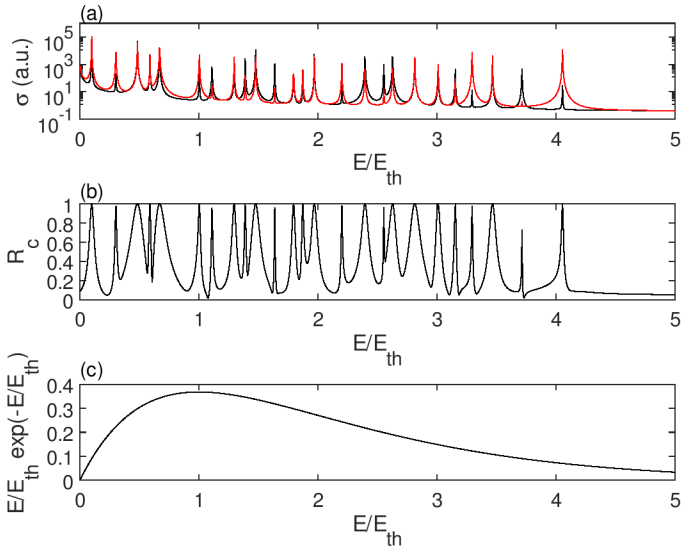


图1：初始通道 $|1\rangle$ ($\sigma_{1\to reac}$)（黑色）和 $|2\rangle$ ($\sigma_{2\to reac}$)（红色）的截面的能量依赖性（a），以及使用 $\rho = 5$, $x = 0.0001$, $s_{dir} = 0.0001$, $w = 1$ 和 $\Gamma = 0$生成的代表性共振样本所得到的控制指数（R_c）的能量依赖性（b）。(c) 热分布 $\frac{E}{E_{th}} e^{-E/E_{th}}$

这里， $\sigma_{int} \equiv \frac{\pi}{k^2} \sum_{p=3}^{N_f+2} S_{1p} S_{2p}^*$ 为截面中的干涉贡献， $\sigma_{1\to reac}$和 $\sigma_{2\to reac}$ 分别为初始通道 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$的反应散射截面。请注意，控制指数的这一定义依据施瓦茨不等式，因此 $R_c(E)$ 的取值介于零和一之间。反应速率的控制指数也可采用类似的定义：

$$R_{c,rate} = \frac{\left| \int \sigma_{int} E e^{-E/E_{th}} dE \right|}{\sqrt{\left(\int \sigma_{1\to reac} E e^{-E/E_{th}} dE \right) \left(\int \sigma_{2\to reac} E e^{-E/E_{th}} dE \right)}}. \tag{5}$$

能量分辨量的控制（例如截面）。– 这里我们考虑这样一种情况：分子气体的麦克斯韦-玻尔兹曼分布足够窄，因而各个散射共振都能清晰分辨。首先，考虑反应仅由孤立共振驱动、且不存在显著直接贡献的情形，例如$s_{dir} << 1$。我们使用以下参数生成的一个代表性共振样本 $\rho = 5$, $x = 0.0001$, $s_{dir} = 0.0001$, $w = 1$ 和 Γ_{loss} =0（见图1），说明这一情形下的控制。在共振能量附近，控制指数 R_c 可达到1,

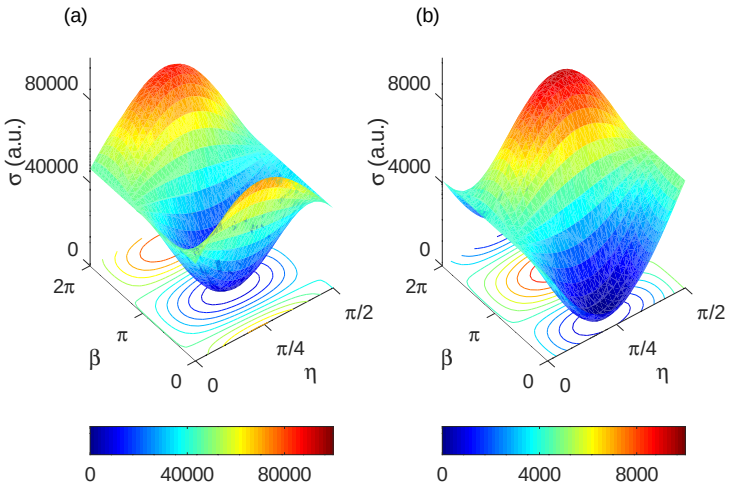


图2：共振能量处反应截面的控制景观E/E_{th}=(a) 0.48 和 (b) 0.59

从而实现对 $\sigma_{sup\to reac}$的完全控制，这与关于共振附近控制的考量一致。[44] 通过改变叠加参数 η 和 β，可以将反应截面从0（相消干涉）调节至总和 $\sigma_{a\to reac}+\sigma_{b\to reac}$。例如，图2展示了两个共振能量（$E/E_{th}=0.48$ 和0.59）处的控制景观：第一个共振处的控制范围很大，从140原子单位到85069原子单位（相差607倍）；第二个共振处则从17原子单位到9264原子单位（相差544倍）。请注意，由于存在微小的直接反应散射分量，最小值并非恰好为零。

共振能量附近的完全控制源于从初始通道 $|\mathrm{i}\rangle$ 到产物通道 $|p\rangle$ 的 S矩阵元分解为初态因子和产物态因子：

$$S_{\mathrm{i}\to p}=\frac{\gamma_{\mathrm{i}r}\gamma_{rp}}{(E-E_r)+i\Gamma^T/2}, \tag{6}$$

其中，$\gamma_{\mathrm{i}r}$ 和 γ_{rp} 是共振态 r 与相应开放通道中的（入射/出射）散射态之间的分宽度，而 Γ^T 是该共振的全宽。

因此，叠加态 (1) 的截面也可以因式分解：

$$\sigma_{sup\to reac} = \frac{\pi}{k^2} \times \left|\cos\eta\gamma_{1r} + \sin\eta e^{i\beta}\gamma_{1r}\right|^2 \times \left(\sum_{p=3}^{N_f+2}\left|\frac{\gamma_{rp}}{(E-E_r)+i\Gamma^T/2}\right|^2\right). \tag{7}$$

这种因式分解使我们能够控制复合物的形成，但无法控制其解离的细节。它允许通过相消干涉完全抑制复合物的形成。然而，仅能控制复合物的形成意味着无法选择产物通道，因此也无法控制产物通道之间的分支比。

另一方面，控制作用于复合物的形成这一事实抵消了产物通道不断增多所带来的不利影响，如图 3 所示，其中比较了共振（s_{dir} =0。0001）反应和直接（$s_{dir} = 10$）反应。为获得这些结果，我们针对每个 N_f 生成了 100 个不同的样本（其中 $\rho = 5$、 $x = 0.0001$、$w = 1$），并计算了第一共振能量 $E/E_{th} = 0.1$处控制指数 R_c 的平均值。这些结果对相干控制具有重要意义。具体而言，增加末态通道的数量通常会削弱控制效果，正如图 3 中直接反应的情况。这是因为，随着 S矩阵元发生变化，对每个末态进行优化可能需要不同的控制参数。这种可变性会降低σ_{int} 的值，进而降低控制指数。简言之，全局优化需要在各个末态的优化之间进行复杂的权衡。相比之下，孤立共振使各个末态具有相似的控制景观，因此能够实现对大量末态通道的控制。

图 3 中的结果促使我们进一步研究。因此，我们通过将缩放因子 s_{dir} 从 0.0001 增加到 0.1，考察了图 3 中两种相反情况之间的转变，同时将末态通道数固定为 100，并保持共振的位置和宽度等参数不变。图 4 展示了第一个共振（$E/E_{th} = 0.1$）的控制指数下降情况。这一结果表明，通过测量控制指数，我们可以判断反应是由孤立共振驱动，还是

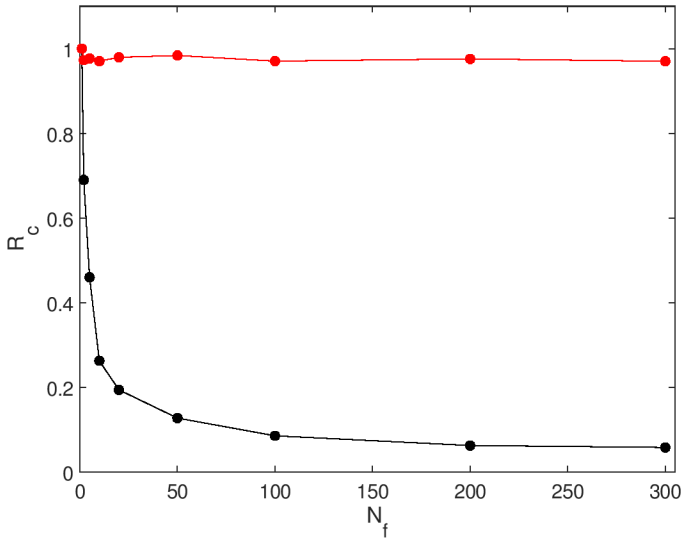


图 3：直接散射（$s_{dir} = 10$，黑色）和共振散射（ $s_{dir} = 10$ ，红色）的控制指数随产物通道数量的变化；该指数是在 100 个共振样本中围绕共振能量 $E/E_{th} = 0.1$ 取平均得到的

直接分量显著。由此可见，探索初始叠加态中的量子散射现象，其价值不仅限于控制，还能提供一种探测散射动力学的新工具。未来我们计划沿这一思路开展进一步研究。

最后，从图 1 的样本出发，通过增大 Γ_{loss} 的值研究了有损共振区间。共振参数（共振能量和宽度）保持不变，直接贡献参数固定为 $s_{dir} = 0.0001$。 Γ_{loss} 的增大导致共振展宽和重叠，从而使控制指数降低（见图 5）。控制能力的减弱与 Γ_{loss} 和平均能级间距 d 的比值有关。当 Γ_{loss}/d 较小时，共振之间没有重叠，结果与前文讨论的相同。当 Γ_{loss} 与 d 处于同一数量级时，少数共振开始重叠，并可观察到控制指数降低。最后，当 Γ_{loss} 大于 d （$\Gamma_{loss}/d>2$）时，许多共振发生重叠，控制能力随之丧失。由于重叠，单一能量处的截面不再能够因式分解，而是多个宽共振贡献之和；若分别考虑，这些共振将由不同的最优叠加态参数进行优化。最优叠加态参数的这种差异

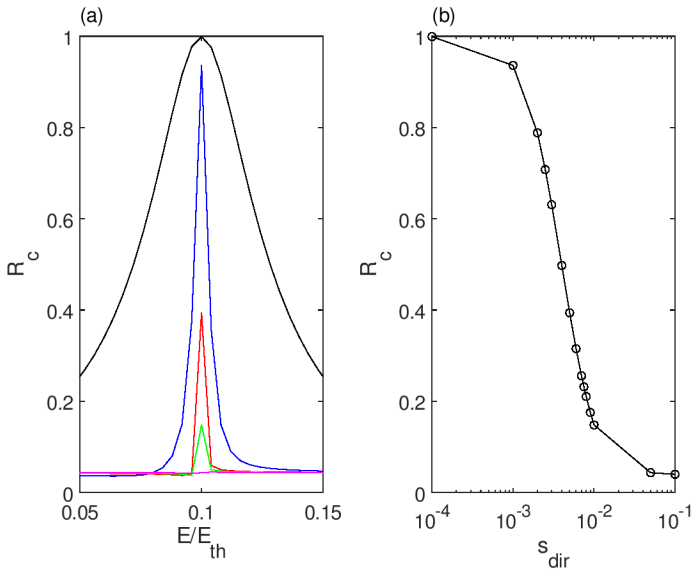


图4：(a) 第一共振能量 $E/E_{th} = 0.1$ 附近的控制指数， s_{dir}=0.0001（黑色）、0.001（蓝色）、0.005（红色）、0.01（绿色）和0.05（洋红色）；(b) 控制指数对直接散射缩放因子的依赖关系。

直接源于分宽度的随机分布，并导致 σ_{int} 降低，进而使控制能力丧失。这是通向统计散射的另一条途径，不同于本文其余部分讨论的、较为人熟知的对多个孤立共振进行能量平均的方法，[27]。

能量平均量（例如反应速率）的控制。– 在某些实验中，测量量包含能量平均，这可能是由定义所决定（如反应速率），也可能是由于分辨率不足，例如分子气体的麦克斯韦-玻尔兹曼分布过宽，无法分辨各个共振。本文通过考察对反应速率的控制，研究能量平均的影响。

图1(c)所示的热分布覆盖了大量共振。因此，在求得速率时，热平均会导致控制能力显著下降（见图6），控制指数仅为0.19。热平均造成的控制能力损失，源于不同共振之间初始相干叠加态（1）的最优控制参数存在差异。这些参数由分宽度 γ_{1r} 和 γ_{2r}决定：$\eta^r_{min} = \arctan(|\gamma_{1r}|/|\gamma_{2r}|)$，而 β^r_{min} 则由 γ_{1r} 与

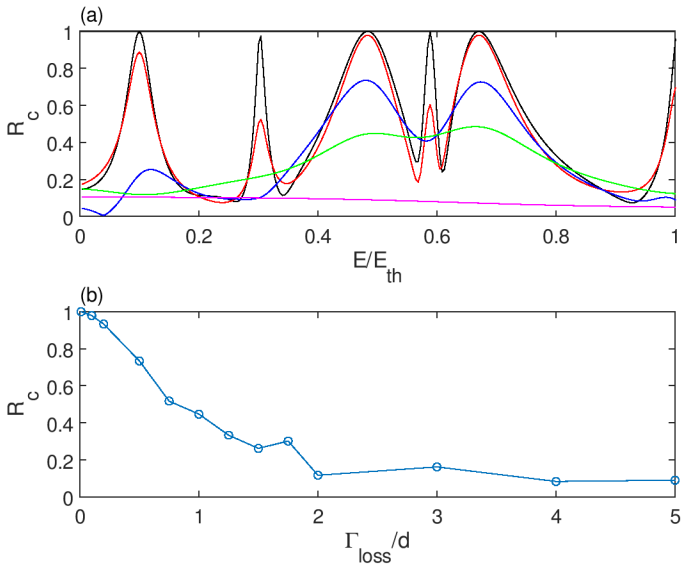


图5：（a）图1中共振样本的控制指数，$\Gamma_{loss}/d=0$取不同值：0.01（黑色）、0.1（红色）、0.5（蓝色）、1（绿色）和5（洋红色）。（b）共振能量 $E/E_{th}=0.48$附近控制指数对 Γ_{loss}/d 的依赖关系。

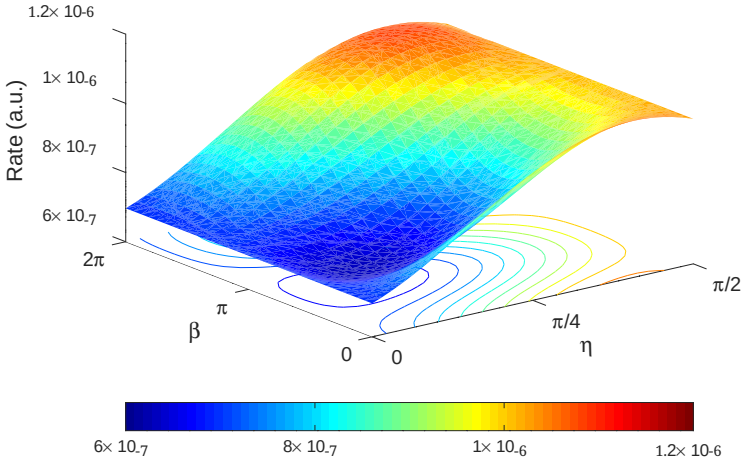


图6：反应速率的控制景观，该景观通过对图1中的截面进行热平均得到

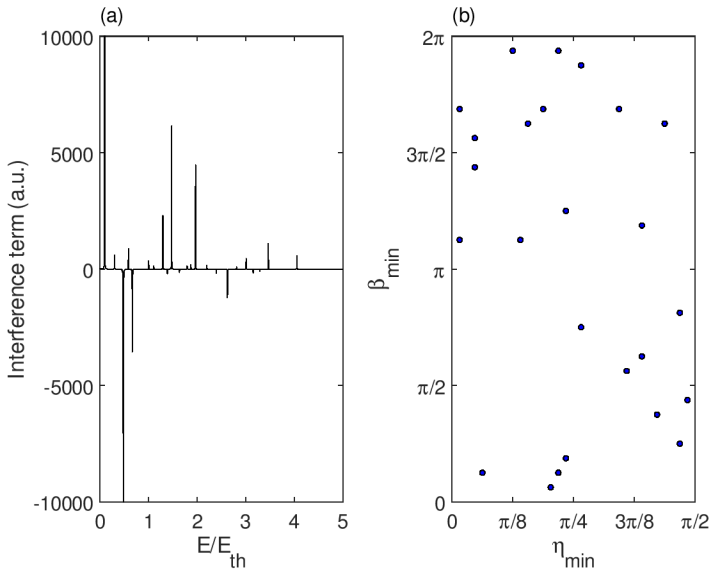


图 7: （a）当 η =0.83 且 $\beta = 2.36$ 时，干涉项 2 sin ηcosη $Re(\sigma_{int}\ e^{-i\beta})$ 的能量依赖性。（b）不同共振对应的最优参数（η_{min}, β_{min}）的分布。

γ_{2r}。例如，图 2 中两个共振对应的最小值的叠加参数不同：第一个共振对应 $\eta^r_{min} = 0.83$, $\beta^r_{min} = 2.36$，而第二个共振对应 $\eta^r_{min} = 0.74$,$\beta^r_{min} = 0.59$。$|\gamma_{1r_1}\gamma^*_{2r_1}E_1e^{-E_1/E_{th}} + \gamma_{1r_2}\gamma^*_{2r_2}E_2e^{-E_2/E_{th}}|$ 的值取决于差值 $\beta^{r_1}_{min} - \beta^{r_2}_{min}$，当 $\beta^{r_1}_{min} - \beta^{r_2}_{min}$ 接近 π 时，该值较小。于是，这两个共振的贡献在热平均中相互抵消，使干涉贡献 $\left|\int \sigma_{int}Ee^{-E/E_{th}}dE\right|$ 对速率以及 $R_{c.\ rate}$ 的影响较小，其中 σ_{int} 在式（4）下方定义。因此，同一个叠加态可能在一个共振处产生相长干涉，而在另一个共振处产生相消干涉，如图 7（a）所示。换言之，对于相同的初始叠加态，复合体的形成可能在某一能量处受到抑制，而在另一能量处得到增强。对于多个共振，$\left|\int \sigma_{int}Ee^{-E/E_{th}}dE\right|$ 的较小值与分宽度的随机分布，进而与最优叠加参数的随机分布有关；图 7（b）展示了图 1 中共振样本的情况。

图 7 (b) 中的点数与共振密度ρ有关，因此控制指数依赖于 ρ。为研究其对 ρ的依赖关系，我们生成了 100 个样本

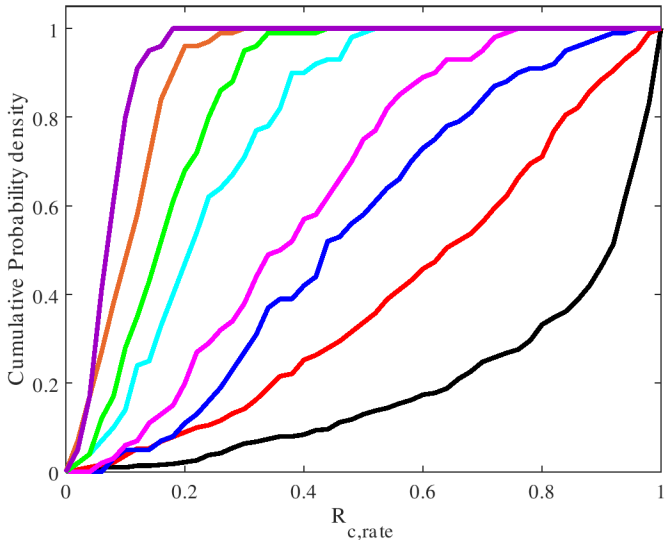


图 8： ρ=0.2（黑色）、0.5（红色）、1（蓝色）、2（洋红色）、5（青色）、10（绿色）、20（橙色）和 50（E_{th}）$^{-1}$ （紫色）的累积概率分布。

对于每个 ρ 取值（其中 $x = 0.0001$、 $s_{dir} = 0.0001$和 $w = 1$），并据此计算$R_{c,\ rate}$ 的平均值及其累积概率分布 P（$R_{c,\ rate}$<p），该分布给出了$R_{c,\ rate}$ 小于 p 的概率。不同 ρ 对应的累积概率分布（见图 8）向较低的控制指数值$R_{c,\ rate}$偏移，表明控制能力减弱。根据该累积概率分布，我们计算了$R_{c,\ rate}$ 介于 0.5 和 1 之间的概率，并将$R_{c,\ rate} = 0.5$ 设为高控制的阈值（见图 9 (a)）。对于 $\rho > 5$ （E_{th}）$^{-1}$，概率 P $(0.5 < R_{c,\ rate} < 1)$ 几乎消失（如图 9 (a) 所示），说明高效控制变得不太可能。控制指数$R_{c,\ rate}$ 完全消失则只会在更大的 ρ下发生，如图 9 (b) 中平均值的下降所示，其标度关系为 $1/\sqrt{\rho}$。请注意，由大量共振的热平均导致速率失去可控性，其根源与末态通道增多导致直接散射截面失去可控性类似（图 3 中的黑线）。平均值的降低也伴随着标准差的减小。随着 ρ 增加，不同样本之间的差异越来越小。因此，统计理论的有效性与控制能量平均量的能力密切相关。[45–48]

–

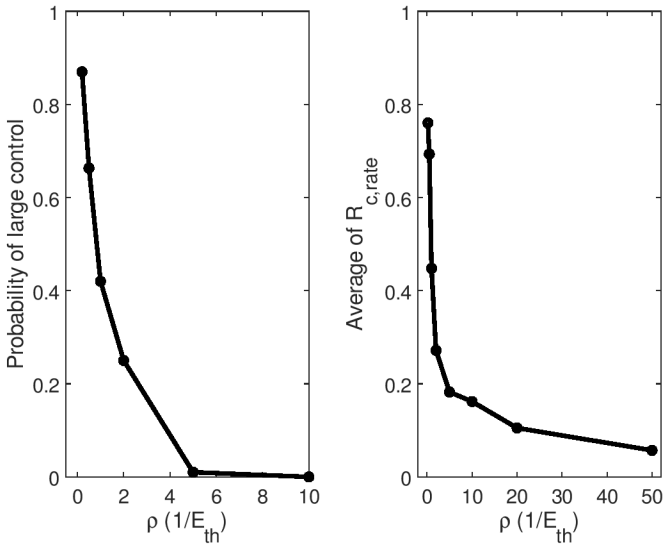


图9：控制指数随 ρ 的降低。(a) 大控制概率（定义见正文）和 (b) $R_{c,\ rate}$ 的平均值随共振密度 ρ 的变化。

结论。– 散射共振在量子干涉（即相干控制）控制中发挥着两种截然不同的作用。如果系统和实验装置能够分辨孤立共振，就可以在共振能量处对散射截面实现广泛控制。相比之下，在许多宽共振重叠的情况下，或在涉及对共振取平均的测量中（例如散射速率的测量），随着系统接近统计散射极限，控制会受到抑制。[22] 这些结果表明，允许减少热平均的实验（例如光学对撞机[49–51] 或共振层析成像[52] ）能够为相干控制提供更佳的平台，并深入揭示超冷散射的物理；因为对碰撞能量取平均可能会掩盖其内在物理机制。

我们注意到，在超冷原子-分子散射中已经观测到磁散射共振，例如 ^{23}Na^{40}K + ^{40}K，[38] 以及超冷 NaLi+NaLi 碰撞中的磁散射共振。[53]由于原子-双原子分子散射中的共振密度通常较低，这些体系为在低温度下对散射可观测量进行相干控制提供了理想机会。我们实验室正在规划对此类体系开展计算，同时也计划

对控制指数 R_c 进行计算研究，以深入了解直接散射与碰撞复合物形成的相对贡献。

致谢.– 本研究得到美国空军科学研究办公室（AFOSR）根据合同编号 FA9550-19-1-0312 的资助。

参考文献

(1) Krems, R.; Friedrich, B.; Stwalley, W. C. 冷分子：理论、实验与应用; CRC出版社, 2009年。

(2) Quéméner, G.; Julienne, P. S. 超冷分子的控制！《化学评论》**2012年**,*112*, 4949。

(3) Liu, Y.; Ni, K.-K. 超冷区域的双分子化学。《物理化学年度评论》**2021年**, *73*,926。

(4) Mayle, M.; Ruzic, B. P.; Bohn, J. L. 超冷共振散射的统计学方面。《物理评论*A*》**2012年**, *85*, 062712。

(5) Mayle, M.; Quéméner, G.; Ruzic, B. P.; Bohn, J. L. 超冷分子在高度共振区间的散射。《物理评论*A*》**2013年**, *87*, 012709。

(6) Croft, J. F. E.; Makrides, C.; M. Li, A. P.; Kendrick, B. K.; Balakrishnan, N.; Kotochigova, S. 超冷 RbCs 分子的黏滞碰撞。《自然·通讯》**2019年**, *10*, 3104。

(7) Hu, M. G.; Liu, Y.; Grimes, D. D.; Lin, Y.-W.; Gheorghe, A. H.; Vexiau, R.; Bouloufa- Maafa, N.; Dulieu, O.; Rosenband, T.; Ni, K.-K. 超冷钾铷分子双分子反应的直接观测。《科学》**2019年**, *366*, 1111。

(8) Christianen, A.; Karman, T.; Groenenboom, G. C.; 计算 -

超冷碰撞复合物态密度的准经典方法。《物理评论*A*》**2019年**，*032708*，100。

(9) Gregory, P. D.; Blackmore, J. A.; Bromley, S. L.; Cornish, S. L. 通过光激发长寿命双体碰撞复合物导致超冷$^{87}Rb^{133}Cs$ 分子损失。物理评论快报 **2020年**, *124*,163402.

(10) Gregory, P. D.; Blackmore, J. A.; Frye, M. D.; Fernley, L. M.; Bromley, S. L.; Hut- son, J. M.; Cornish, S.L. 超冷 RbCs 分子的分子–分子和原子–分子碰撞。《新物理学杂志》 **2021年**, *23*, 125004.

(11) Gersema, P.; Voges, K. K.; Meyer, M.; Borgloh, A.; Koch, L.; Hartmann, T.; Zen- esini, A.; Ospelkaus,S.; Lin, J.; He, J. 等。探测超冷非反应性玻色 $^{23}Na^{87}Rb$ 和 $^{23}Na^{39}K$ 分子的光诱导双体损失。物理评论快报 **2020年**,*127*, 163401.

(12) Brumer, P.; Karplus, M. 碱金属卤化物交换反应中的碰撞复合体动力学。《化学学会会刊》**1973年**，*55*，80–92。

(13) Croft, J. F. E.; Bohn, J. L. 超冷分子碰撞中的长寿命复合物与混沌。《物理评论*A*》**2014年**，*89*，012714。

(14) Frisch, A.; Mark, M.; Aikawa, K.; Feriano, F.; Bohn, J. L.; Makrides, C.; Petrov, A.; Kotochigova, S. 气相铒原子超冷碰撞中的量子混沌。《自然》**2014年**，*475*，507。

(15) Jachymski, K.; Julienne, P. S. 密集且相互重叠的Feshbach共振存在时的混沌散射。《物理评论*A*》**2015年**，*92*，020702。

(16) Frye, M.; Morita, M.; Vaillant, C. L.; Green, D. G.; Hutson, J. M. 超冷原子与分子物理中的混沌趋近：Li+CaH 和 Li+CaF 近阈值束缚态的统计。《物理评论*A*》**2016年**，*93*，052713。

(17) Croft, J. F. E.; Makrides, C.; Li, M.; Petrov, A.; Kendrick, B. K.; Balakrishnan, N.; Kotochigova, S. 超冷 K+KRb 化学反应中的普适性与混沌性。《自然·通讯》**2017年**, *8*, 15897。

(18) Croft, J. F. E.; Balakrishnan, N.; Kendrick, B. K. 超冷 K_2+Rb 碰撞中的长寿命复合物与混沌特征。《物理评论A》2017年, 96, 062707.

(19) Hofmann, H. M.; Richert, J.; Tepel, J. W. 直接反应与 Hauser-Feshbach理论 II：数值方法与统计检验。《物理年鉴》1975年, 90, 391.

(20) Mitchell, G. E.; Richter, A.; Weidenmuller, H. A. 核物理中的随机矩阵与混沌：核反应。《现代物理评论》2010年, 82, 2845.

(21) Desouter-Lecomte, M.; Chapuisat, X. 化学反应性的量子力学统计理论：重叠共振。《物理化学化学物理》1999年, 1, 2635.

(22) Miller, W. H. 分子碰撞统计模型研究。《化学物理杂志》**1970年**, *52*, 543.

(23) Pechukas, P.; Light, J. C.; Rankin, C. 化学动力学统计理论：应用于中性原子—分子反应。《化学物理杂志》 **1966年**, *44*, 794.

(24) Gonzalez-Martinez, M. L.; Dulieu, O.; Larregaray, P.; Bonnet, L. 外场中的超冷反应统计产物分布。《物理评论*A*》 **2014年**, *90*, 052716.

(25) Frye, M.; Julienne, P. S.; Hutson, J. M. 冷原子与分子碰撞：迈向普适损失区。《新物理学杂志》 **2015年**, *17*, 045019.

(26) Croft, J. F. E.; Bohn, J. L.; Quéméner, G. 超冷分子碰撞的统一模型。《物理评论*A*》**2020年**， *102*，033306。

(27) Christianen, A.; Groenenboom, G. C.; ; Karman, T. 超冷分子碰撞的有损量子缺陷理论。《物理评论*A*》**2021年**， *104*，043327。

(28) Liu, Y.; Hu, M.-G.; Nichols, M. A.; Yang, D.; Xie, D.; Guo, H.; Ni, K.-K. 通过态到态超冷化学对统计动力学进行精密检验。《自然》**2021年**，*593*，379。

(29) Man, M. P.; Groenenboom, G. C.; Karman, T. 超冷分子黏滞碰撞中的对称性破缺。物理评论快报 **2021年**，*129*，243401。

(30) Nichols, M. A.; Liu,Y.-X.; Zhu, L.; Hu, M.-G.; Liu, Y.; Ni, K.-K. 超冷原子-分子碰撞中长寿命复合物的探测。物理评论 *X* **2021年**，*12*，011049。

(31) Wang, G.; Quéméner, G. 调控转动激发态偶极分子的超冷碰撞。《新物理学杂志》**2015年**，*17*，035015。

(32) Li, J.-R.; Tobias, W. G.; Matsuda, K.; Miller, C.; Valtolina, G.; Marco, L. D.; Wang, R. R. W.; Lassablière, L.; Quéméner, G.; Bohn, J. L. 等。三维分子量子气体中偶极相互作用的调控与蒸发冷却。《自然·物理》**2021年**，*17*，1144。

(33) Quéméner, G.; Croft, J. F. E.; Bohn, J. L. 复合体主导的超冷分子碰撞的电场依赖性。《物理评论*A*》**2022年**, *105*, 013310.

(34) Karman, T.; Hutson, J. M. 超冷极性分子的微波屏蔽。物理评论快报**2018**, *121*,163401.

(35) Lassablière, L.; Quéméner, G. 控制超冷偶极分子的散射长度。物理评论快报 **2018**, *121*,163402.

(36) Anderegg, L.; Burchesky, S.; Yu, S. S.; Karman, T.; Chae, E.; Ni, K.-K.; Ketterle, W.; Doyle, J. M. 观测到超冷分子的微波屏蔽。《科学》**2021年**,*373*, 779.

(37) Xie, M. L. T.; Vexiau, R.; Orban, A.; Dulieu, O.; Bouloufa-Maafa, N. 光学屏蔽

以抑制超冷基态 NaRb 分子之间的破坏性化学反应。物理评论快报 **2020年**，*125*，153202。

(38) Yang, H.; Zhang, D.-C.; Liu, L.; Y.-X.Liu; Nan, J.; Zhao, B.; Pan, J.-W. 超冷 $^{23}Na^{40}K + {}^{40}K$ 碰撞中磁场可调 Feshbach 共振的观测。《科学》**2019年**，*363*，261。

(39) Tscherbul, T. V.; Klos, J. 超冷无势垒化学反应的磁场调控。《物理评论研究》**2020年**，*2*，013117。

(40) Shapiro, M.; Brumer, P. 分子过程的量子控制；Wiley-VCH，2012年。

(41) Devolder, A.; Brumer, P.; Tscherbul, T. V. 超冷分子碰撞的完全量子相干控制。物理评论快报**2021年**，*126*，153403。

(42) Devolder, A.; Brumer, P.; Tscherbul, T. V. 相干多通道光学定理：总散射截面的量子控制。《物理评论*A*》**2022**，*105*，052808。

(43) Croft, J. F. E.; Wallis, A. O. G.; Hutson, J. M.; Julienne, P. S. 冷分子碰撞的多通道量子亏损理论。《物理评论*A*》**2011**, *84*, 042703.

(44) V. Zeman, M. S.; Brumer, P. 共振介导反应的相干控制：F +HD。物理评论快报 **2004**, *92*, 133204.

(45) Gong, J.; Brumer, P. 量子混沌扩散的相干控制。物理评论快报**2001**, *86*, 1741–1744.

(46) Gong, J.; Brumer, P. 光晶格中非绝热性诱导量子混沌的相位控制。物理评论快报 **2006**, *88*, 203001.

(47) Gong, J.; Brumer, P. 量子混沌邂逅相干控制。《物理化学年度评论》2005，56，1–23。

(48) Gong, J.; Brumer, P. 具有完全经典混沌的通用量子棘轮加速器。《物理评论快报》2006，97，240602。

(49) Horvath, M. S. J.; Thomas, R.; Tiesinga, E.; Deb, A. B.; Kjaergaard, N. 光学对撞机中超冷原子在 Feshbach共振附近的阈值以上散射。自然通讯 **2017年**，*8*，452。

(50) Chilcott, M.; Thomas, R.; Kjaergaard, N. 超冷原子对撞机中两个 S矩阵共振极点避免交叉的实验观测。物理评论研究**2021年**，*3*，033209。

(51) Chilcott, M.; Croft, J. F. E.; Thomas, R.; Kjaergaard, N. 使用基于激光的原子对撞机对超窄 Feshbach共振进行显微术：量子亏损理论分析。《物理评论*A*》 **2022**，*106*，023303。

(52) Margulis, B.; Horn, K. P.; Reich, D. M.; Upadhyay, M.; Kahn, N.; Christianen, A.; van der Avoird, A.; Groenenboom, G. C.; Meuwly, M.; Koch, C. P. 等。Feshbach共振态的层析成像。*arXiv:2212.02828*

(53) Park, J. J.; Lu, Y.-K.; Jamison, A.; Tscherbul, T. V.; Ketterle, W. 超冷基态分子碰撞中的 Feshbach共振。*arXiv:2208.05557*

《超冷分子碰撞的相干控制：共振的作用》补充信息

Adrien Devolder[1],Timur V. Tscherbul[2], 和 Paul Brumer[1]

[1]多伦多大学化学系化学物理理论组及量子信息与量子控制中心，多伦多，安大略省，*M5S 3H6*，加拿大

[2]内华达大学里诺分校物理系，内华达州里诺市，*89557*，美国

电子邮箱:

S1. 短程 K 矩阵

初始通道（i=1或 2）与产物通道（$p=3$，4，$\ldots N_f+2$）之间的短程 K 矩阵由两项相加构成：直接贡献和共振贡献，分别描述未形成或形成复合体的反应：

$$K_{ip}^{sr}=K_{ip}^{dir}+\sum_{r=1}^{N_r}\frac{\gamma_{ir}\gamma_{rp}}{E-E_r+i\frac{\Gamma_{loss}}{2}}. \tag{1}$$

其中，K_{ip}^{dir}模型中随机生成共振参数（E_r（共振能量）和 γ_{ir}，γ_{rp}（分宽度））。[1] 直接贡献是随机厄米矩阵与比例因子的乘积 s_{dir}，该因子决定直接贡献的大小。共振数量 N_r 由共振密度 ρ决定，其单位为 $(E_{th})^{-1}$，其中 $E_{th}=k_BT$ 是热能（k_B 是玻尔兹曼常数，$T=500\,\mathrm{nK}$ 是分子超冷气体的温度）。 Γ_{loss} 是流向未观测通道的损失率，例如光激发后或与第三个分子碰撞后产生的损失；我们对每个共振都采用相同的值。量 γ_{ir} 和 γ_{rp} 是共振态 r 与相应开放通道中的（入射/出射）散射态之间的分宽度。它们的模服从正态分布：[1,2]

$$P(|\gamma|)=\sqrt{\frac{\pi\rho}{2x}}\exp\left(\frac{-\pi^2\rho}{2x}|\gamma|\right) \tag{2}$$

分布 $\frac{x}{\rho\pi^2}$ 的方差由 x和 ρ参数化，其中 x与共振重叠有关（不考虑损失到未观测通道的情况）。 x较小时对应孤立共振的情形，而较大时对应重叠共振的情形。此外， x 可与多通道量子亏损理论中的损失参数相关联。[3] 关于分宽度的相位，其生成遵循 0 到 2π之间的均匀分布。共振的总宽度 $\Gamma_r^T=\Gamma_{loss}+2\pi(|\gamma_{1r}|^2+|\gamma_{2r}|^2)+2\pi\sum_{p=3}^{N_f+2}|\gamma_{rp}|^2$ 是损失率 Γ_{loss}（流向未观测通道）与显式纳入的开放通道耦合所导致的宽度之和

模型。最后，共振能量 E_r 的生成通过对共振之间最近邻能级间距进行参数化来描述，其服从以下分布：[1,2]

$$P(s) = (1+w)A(w)s^w \exp(-(A(w)s)^{1+w}), \tag{3}$$

其中，$A(w) = \Gamma\left(\frac{w+2}{w+1}\right)$, $\Gamma(.)$ 是伽马函数，$s = |E_r - E_{r-1}|/d$ 是相邻能级之间经平均能级间距 $d = 1/\rho$ 归一化后的间距，而 w 是 Brody 参数，用于确定散射的混沌特性。对于 $w = 0$，结果为泊松分布；对于 $w = 1$（混沌系统），结果为维格纳分布。第一个共振的能量固定为 $E_1 = d/2$。共振能量 E_r 以热能 E_{th} 为基准进行归一化，模型的其他量（ρ、Γ_{loss}、γ_{ir} 和 γ_{rp}）也同样如此。

S2. 长程散射矩阵

散射矩阵与短程 K 矩阵（式 (1)）之间的关系由多通道量子亏损理论[2–4] 给出：

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{C}^{-1}\left((\boldsymbol{K}^{sr})^{-1} - \tan\boldsymbol{\lambda}\right)^{-1}\boldsymbol{C}^{-1}, \tag{4}$$

$$\boldsymbol{S} = e^{i\boldsymbol{\xi}}[1 + i\boldsymbol{R}][1 - i\boldsymbol{R}]^{-1}e^{i\boldsymbol{\xi}}, \tag{5}$$

其中，$\boldsymbol{\xi}$、$\boldsymbol{C}$ 和 $\tan\boldsymbol{\lambda}$ 是量子亏损参数的对角矩阵 s.

两个初始通道接近阈值，其对角元为： 4

$$C_{ii} = \sqrt{k\bar{a}_i(s_i - 1)^2}, \tag{6}$$

$$\tan\lambda_{ii} = 1 - s_i, \tag{7}$$

$$\xi_{ii} = \arctan(-k\bar{a}_i s_i), \tag{8}$$

其中， k 为相对动量， $\bar{a}_i$ 为平均散射长度， $s_i = \frac{a_i}{\bar{a}_i}$ 为相对散射长度。在我们的模拟中，采用了在 T=500 nK温度下通过实验研究KRb-KRb散射所得的数值： $\bar{a}_i = 117.59\ a_0$ 和 $s_i = 1.2$。 [3]

另一方面，反应通道远离阈值，因此对角元为： [4] $C_{ii} = 1$、$\tan \lambda_{ii} = 0$ 和 $\xi_{ii} = 0$。

参考文献

(1) Hofmann, H. M.; Richert, J.; Tepel, J. W. 直接反应和Hauser-Feshbach理论II：数值方法和统计检验。《物理年鉴》**1975年**，*90*，391。

(2) Mayle, M.; Ruzic, B. P.; Bohn, J. L. 超冷共振散射的统计学方面。《物理评论*A*》**2012年**，*85*，062712。

(3) Croft, J. F. E.; Bohn, J. L.; Quéméner, G. 超冷分子碰撞的统一模型。《物理评论*A*》**2020年**，*102*，033306。

(4) Jachymski, K.; Krych, M.; Julienne, P. S.; Idziaszek, Z. 有限温度下反应碰撞的量子亏损模型。《物理评论*A*》**2014年**，*90*，042705。