arXiv:2302.06866v1 [physics.atom-ph] 14 Feb 2023

跨越四个数量级能量范围的量子态分辨分子偶极碰撞

Guoqiang Tang[1], Matthieu Besemer[1],Stach Kuijpers[1],Gerrit C. Groenenboom[1], Ad van der Avoird[1], Tijs Karman[1**], Sebastiaan Y.T. van de Meerakker[1**]拉德堡德大学分子与材料研究所，Heijendaalseweg 135, 6525 AJ 奈梅亨，荷兰

**通信作者；电子邮箱：basvdm@science.ru.nl, t.karman@science.ru.nl

冷极性分子之间的碰撞是一个引人入胜的研究前沿，但事实证明，实验探测极具挑战性。我们报告了 NO 与 ND_3 分子在 0.1 至 580 cm^{-1}能量范围内发生碰撞时的非弹性截面测量结果，并实现了完整的量子态分辨。在低于相互作用势 $\sim$ 100 cm^{-1} 势阱深度的能量下，我们观测到由独特的掉头轨迹引起的后向彩虹。在低于 0.2 cm^{-1}的能量下，我们观测到朗之万俘获模型失效，并将其解释为碰撞过程中相互极化受到抑制，从而有效地关闭了分子偶极矩。基于从头算NO-ND_3 势能面的散射计算揭示了近简并且宇称相反的转动能级在低能偶极碰撞中的关键作用。

在远低于 1开尔文的能量下研究分子碰撞，已成为一个令人振奋的新研究前沿（*1*）。人们对冷分子和超冷分子碰撞的兴趣，源于支配这些低能相互作用的内在量子性质；这为诸多新机遇提供了空间，从制备新型分子量子气体、基础物理学中的精密测量，到全面控制所有自由度的超冷化学（*2–4*）。具有电偶极-偶极相互作用的系统尤其令人关注，因为偶极-偶极相互作用具有长程性和各向异性，可作为精妙的“把手”来控制和引导碰撞。在足够低的温度下，微弱的外部电磁场就能极大地改变相互作用，从而为设计相互作用哈密顿量和引导碰撞路径创造独特机遇（*5,6*）。

目前已发展出两种主要方法来实验研究冷分子碰撞，并利用其潜力揭示新的散射现象。第一种方法是将分子储存在阱中，从而获得长达数秒的相互作用时间。近期，利用超冷原子缔合制备偶极双碱金属分子，并研究其超冷碰撞，取得了令人瞩目的进展，温度远低于 0.1 mK（*7–11*）。另一类技术也日益受到关注：先直接减速已有分子或对其进行激光冷却，再将其装载到二维或三维阱中，使温度达到 0.1–500 mK（*12–19*）。若弹性碰撞截面与非弹性碰撞截面的比值有利，还可采用光学冷却方案，或蒸发冷却、共振冷却方案进一步冷却这些样品（*21,68*）。通常通过阱损失测量来推断阱内的分子碰撞动力学，不过近期直接探测碰撞产物方面也取得了显著进展（*22,23*）。

第二种方法依赖于交叉分子束方法：原子束或分子束在明确界定的交叉区域内发生相互作用。通过在惰性气体原子种子气体中裹挟目标分子，使其在超音速膨胀过程中冷却至较低的转动和平动温度。通过研究束内碰撞（*24–27*）、控制束流交叉角（*28,29*），或改变反应物的速度（例如使用分子减速器，*12*），可以实现较低的相互作用能量。采用合并束技术可将能量降至 10 mK：该技术通过操控其中一束，使其与另一束的路径相切重叠（*30–32*）。

囚禁能够实现创纪录的低温，并且可能是将（超）冷分子用于各种应用的理想平台；而交叉束实验则非常适合以前所未有的细节探测固有的碰撞性质。交叉束技术最吸引人的特点之一，是能够在不受任何环境影响的情况下研究碰撞，能够在宽广范围内调节碰撞能量，还能够利用一系列先进的探测技术，直接按态选择性测量碰撞产物。近期，人们在低至 0.2 cm^{-1} 的能量下测得了能量依赖的态到态积分截面（ICSs）中的量子特征，例如分波散射共振（*33*）。与速度映射成像（VMI）技术相结合后，人们得以测量微分碰撞截面（DCSs），直接揭示了散射事件背后的量子波（*34,35*）。

尽管取得了巨大进展，我们对冷分子碰撞的理解仍存在许多悬而未决的问题。通常会根据碰撞能量采用不同的理论方法来描述碰撞过程。在足够低的能量下，碰撞可依据主要包含长程静电相互作用的相互作用势，采用普适定律和捕获理论来描述（*36,37*）（*38*）。另一方面，在较高能量下，则需要基于精确的从头算 势能面（PES）进行完整的量子散射计算。目前尚不清楚这些方法如何以及在何种能量下彼此衔接。此外，在低能量下，碰撞对势能面的具体拓扑结构极为敏感；相互作用势的微小改变就可能使截面相差数个数量级（*39*）。这一点对蒸发冷却和共振冷却方案的成效有重大影响，因为这些方案高度依赖于系统在相对较大能量范围内的精确碰撞性质。因此，理论模型亟需实验数据，才能具备预测能力。最后但同样重要的是，在描述极性分子之间的冷碰撞时，需要认识到，处于孤立量子态的极性分子在形式上并不具有永久偶极矩。必须诱导产生有效偶极矩，例如通过外电场或另一个极性分子的接近来实现；但目前尚不清楚这种诱导偶极矩如何以及在何种条件下开始影响散射行为。

它已经证 要在实验上以所需的细节探测低能分子碰撞极其困难 s

尤其是两个偶极分子之间的碰撞。理想情况下，我们希望通过实验追踪两个分子如何随碰撞能量变化而彼此接近，如何通过不断演变的势能景观相互作用，并最终重新成为产物（*3*）。只有这样，才能从头到尾、从高温到低温，全面描绘碰撞事件，并在此过程中验证各种理论模型。尽管原则上，实现这一目标所需的各种方法都已开发出来，但在单次实验中结合所有技术仍被认为极其困难。迄今为止，低于 ≈ 1 开尔文的态态分辨交叉束实验，仅在目标分子与氦原子束或 H_2 分子束发生散射的实验中得以实现；这些实验利用纯束中较高的密度，以及碰撞伙伴较小的质量来降低约化质量（*29,33*）。合并束成功实现了更低的能量（*30*），但将其用于态选择双分子体系仍未能实现。针对 OH-NO 体系，已经开展了使用两个极性分子的态态分辨碰撞实验，但由于必须使用两束掺杂分子束而导致密度较低，阻碍了将这些实验扩展到低于 $\approx$ 100K的能量范围（*40*）。

本文联合实验与理论研究了 NO（$X\,^2\Pi_{1/2},\ v=0,\ j=1/2f$ 以下简称 NO（$1/2f$））自由基与 ND_3（$X\,^1A_1',\ v_2=$0，$j_k^p=1_1^-$，以下简称 ND_3（1_1^-））分子之间的非弹性碰撞。我们结合了 NO 的斯塔克减速、ND_3 的六极态选择，以及在交叉束和合并束构型中的速度映射成像检测，测量了完全态分辨的积分和微分截面；碰撞能量范围跨越近四个数量级，从 0.1 cm^{-1} 到 580 cm^{-1}。这一能量范围涵盖了与大气过程和燃烧（$T \geq 100$ K）、天体化学（$T \approx 1$ K）相关的温度尺度，并接近超冷纯量子区域（$T \leq 1$ mK）。散射结果揭示了三个截然不同的能量区间，各区间的碰撞机制各异。在最高能量下，即 100 至 580 cm^{-1}，我们观测到 NO 与 ND_3 的激发呈现相关性，这可以通过相互作用势中的静电多极贡献来理解。在中间能量区间，即 10 至 100 cm^{-1}，碰撞能量与角度平均势的势阱深度相近。在这一区间，我们观测到一种特殊的

散射机制：碰撞伙伴经历半绕行或类似 U 形转弯的轨迹，从而在散射分布中形成显著的后向分量。在最低能量下，我们发现积分碰撞截面随碰撞能量变化的规律颇为引人注目；对此的解释是，当偶极-偶极相互作用能与相反宇称近简并转动能级之间的能级劈裂相近时，朗之万俘获模型会失效，分子偶极矩也因此实际上被关闭。基于新的从头算 NO-ND_3 势能面进行的量子耦合通道散射计算，所得截面在整个能量范围内均与实验结果高度吻合。

交叉与合并束散射

我们使用了交叉分子束装置，其示意图见图 1，详细说明见补充材料（SM）。将掺有 $\approx$ 5% NO 的光束通入一台长 2.6 米的斯塔克减速器，并以氪、氙或氩作为载气，由此产生速度可调的 NO($1/2f$) 自由基波包。将掺有 $\approx$ 5% ND_3 的光束通入静电六极杆，并以稀有气体原子作为载气，由此产生经过态选择的 $ND_3(1_1^-)$ 分子波包。为覆盖较大的碰撞能量范围，我们采用了与斯塔克减速器轴线交叉角分别为 45 度和 90 度的直线六极杆组件，以及一根弯曲六极杆，以近零度交叉角合并 ND_3 和 NO 波包。NO 的偶极矩相对较小，为 0.16 D，而 ND_3的偶极矩为 1.5 D，这确保了两束分子束能够合并，同时不会显著影响 NO 波包（SM）。直线六极杆束线配备了束流挡板和光阑，其位置经过设置，可有效去除 ND_3 分子束脉冲中的稀有气体原子。散射后的 NO自由基通过双色激光电离方案进行态选择性探测，并利用二维探测器进行速度成像（SM）。

速度映射离子图像探测微分截面

我们测量了 21 种不同碰撞能量下各类最终 NO 态的速度映射离子图像 E_{col}（所有图像见 SM，部分图像见图 2），直接探测了

散射过程的微分碰撞截面。在高能量下，观测到多个同心圆环，对应于 ND_3 同时跃迁至激发态 j_k 能级。得益于斯塔克减速器，大多数图像的分辨率足以探测单个跃迁，最高可达 $\Delta j = 8$ 和 Δk =6；然而，无法分辨给定 ND_3（j_k）能级内近简并宇称分量之间的激发。随着能量降低，图像尺寸变小，圆环数量也减少。在足够低的能量下，ND_3 的激发在能量上变得不可达，观测到的仅有一个圆环；在所探测的最低碰撞能量 0.1 cm^{-1} 下，该圆环收敛于一个点。在所有能量下，大部分散射发生在前向，而当碰撞能量低于 ≈ 100 cm^{-1} 时，则出现显著且相当强烈的窄后向散射特征。

我们将实验图像与基于使用我们的从头算NO-ND_3 势能面和实验运动学（SM）进行态-态截面的耦合通道（CC）散射计算所得到的模拟图像进行了比较。遗憾的是，NO 和 ND_3, 中转动能级的高密度，加上偶极-偶极相互作用延伸至较大径向距离 R, 使得完整的耦合通道计算计算量巨大。为限制计算成本，我们根据碰撞能量截断了通道基组（SM）。我们考虑了 NO 的开壳层特征和 Λ-双重态分裂，因为实验探测了这些因素；但忽略了 ND_3 中的反演分裂，因为实验未能分辨出这些分裂。对于 158 和 580 cm^{-1}的能量，将 NO自由基视为闭壳层分子，从而进一步减小了通道基组的规模。通过比较采用闭壳层计算和开壳层计算在 65 cm^{-1}处得到的截面（SM），验证了这一近似在高能量下的有效性。

根据实验和模拟图像得出的角分布和径向分布高度吻合（补充材料），这验证了理论，可用于揭示这些观测背后的机制，以及偶极-偶极相互作用在其中的作用。不出所料，我们的计算表明，在实验探测的跨越四个数量级的碰撞能量范围内，散射动力学由截然不同的机制主导。成对关联的 NO-ND_3 激发随能量变化的趋势，可能与相互作用势中的静电多极贡献有关。偶极-偶极相互作用和四极-偶极相互作用主导 NO-ND_3 在长程范围内的吸引力，并决定

ND_3 激发以及 $\Delta k = 0$，且发现这些跃迁在能量高于 $\sim 60 \text{cm}^{-1}$时最强。在较低能量下，伴有 $|\Delta k| = 3$ 的跃迁强度有所增加，这些跃迁需要涉及 ND_3八极矩的较弱、作用距离更短的项。这一反直觉结果源于两者之间的平衡：能隙定律有利于激发能较低的跃迁，而多极相互作用的相对强度则产生相反影响（补充材料）。模型计算表明，如果 $\Delta k = 0$ 和 $|\Delta k| = 3$ 对应的末态简并，那么整个过程中确实会优先发生伴有$\Delta k = 0$的激发，这证实了能隙的作用（补充材料）。

后向彩虹

几乎所有图像中观测到的占主导地位的前向散射，都被发现源自偶极-偶极相互作用；在模型计算中关闭这一项后，这种散射便消失了（SM）。相比之下，在低于 ≈ 100 cm^{-1} 的碰撞能量下观测到的狭窄后向散射特征，即使在没有偶极-偶极相互作用时仍然存在。通过经典轨迹计算，我们发现这一特征源自一些独特的散射轨迹：其碰撞参数处于经典转向点以上一个出乎意料地狭窄的范围内（见图3(b)）。通常认为，这种软碰撞或掠碰撞会导致前向或侧向散射；然而，我们观测到了半绕行轨迹，它们绕过散射伙伴，最终以几乎精确的 $\chi = -180^\circ$ 后向散射角离开（我们采用常见的偏转角约定 χ，该角度与可观测的散射角 $\theta = |\chi|$相关）。我们发现，这种独特行为与众所周知的彩虹散射现象有关；彩虹散射会产生一个最大偏转（彩虹）角，该角度对应于具有特定（彩虹）碰撞参数的轨迹。我们发现，当能量低于角平均相互作用势的势阱深度（NO-ND_3为101.1 cm^{-1}）时，吸引作用可能变得足够强，从而将彩虹角推至 $\chi = -180^\circ$，标志着绕行的开始（图3(a)）。由此，$\theta = 180^\circ$处的微分散射截面（DCS）显著增强（在经典处理下，该截面会按 $1/\sin\theta$发散），这与前向散射中更为熟悉的辉光效应相似。这类荣耀散射并不占散射的大部分，但会使强度集中在一个狭小区域内。本文发现的“软碰撞后向辉光”在光学中早有记载（*41*），但迄今在散射中的观测仍然罕见，且仅限于势阱较深的碱金属体系在高能碰撞下（42,43）。

然而，只要碰撞能量足够低，这种现象理应普遍存在于势阱深度适中的偶极分子之间的碰撞中。

低能积分截面中的局部极大值

在最低能量下，很难从较小的图像中辨认出结构。因此，我们通过扫描 0.1 至 10 cm^{-1} 的碰撞能量，对使 NO 自由基从 $1/2f$ 能级退激至 $1/2e$ 能级的碰撞进行了补充性积分截面测量。考虑两束粒子束在空间和时间上的重叠，并假设只有在合并过程完成后、经过弯曲六极杆时才会产生可检测到的碰撞产物，我们将碰撞信号转换为相对截面（SM）。我们观察到，随着能量降低，截面迅速增大（图 4a）。在低能量下，预计截面会遵循朗之万俘获模型；对于具有长程 $1/R^3$ 依赖关系的偶极-偶极相互作用，该模型预测截面随 $E^{-2/3}$ 列变化。我们发现，截面确实遵循这种能量依赖关系，但在能量低于 $\sim 1\mathrm{cm}^{-1}$时开始偏离。

由耦合通道计算得到的截面在高能量下再现了朗之万截面，并且揭示出其对碰撞能量的复杂依赖性，以及对计算中所采用精确参数的高度敏感性（*44*）。我们首先采用了上述耦合通道计算，该计算考虑了 NO 的 $E_\Lambda = 0.0119$ cm^{-1} Λ双重态分裂（位于 $1/2f$ 和 $1/2e$ 态之间），但忽略了 ND_3, 的 $E_{\mathrm{inv}} = 0.053$ cm^{-1} 反演分裂（位于 1_1^- 和 1_1^+ 态之间），并计算了延伸至超冷区间的能量范围内的积分碰撞截面（图 4a 中的蓝色曲线）。除低于 0.2 cm^{-1} 的能量外，计算结果与实验结果高度吻合；对于低于该值的能量，我们发现，只需手动将 E_Λ 的数值在 0 至 0.3 cm^{-1} 之间调整，预测的积分碰撞截面就可能改变数个数量级（SM）。显然，在低能量下，忽略计算中的 E_{inv} 这一近似已不再有效，因此我们进行了包含 E_{inv} 的耦合通道计算，但代价是采用了适用于这些能量的较小基组（图 4a 中的红色曲线）。两条曲线在高能量下几乎重合，并趋近于朗之万截面；但在低于 0.2

cm^{-1} 的能量下，它们显示出一个局部极大值（LM），其峰值出现在不同的能量处，随后进入 Wigner 区域；在该区域，截面遵循 Wigner 阈值定律，按 $E^{-1/2}{}_{\mathrm{col}}$ 的比例缩放。

要理解积分碰撞截面中的这一复杂局部极大值，首先应认识到，实验中的 NO 和 ND_3 初态——分别为 $1/2f$ 态和 1_1^- 态——没有永久偶极矩。电场会诱导出有效偶极矩，偶极-偶极相互作用也会如此：它会混合 NO 的 $1/2f$ 态和 $1/2e$ 态，以及 ND_3 的 1_1^-态和 1_1^+态。图4b显示了接近的 NO 和 ND_3 分子所感受到的有效相互作用能 $V(R)$，该能量是作为 R 的函数计算得到的。我们采用了一个简单模型，其中包含两个二能级系统，仅考虑每个分子的两个相反宇称态，其能量分别为 $\pm E_\Lambda/2$ 和$\pm E_{\mathrm{inv}}/2$；此外还考虑了偶极-偶极相互作用，它耦合了两个分子都发生宇称改变的碰撞通道，因此产生随 $\mu_{NO}\mu_{ND_3}/R^3$ 缩放的非对角矩阵元（补充材料）。在短距离处（通常对应高能量下的探测范围），相较于反演分裂，偶极-偶极相互作用很强，因而会混合两个分子的相反宇称态。这种相互极化即使不施加外电场来极化分子，也会产生 $1/R^3$ 偶极相互作用（*37,44*），从而导致观测到的 $E^{-2/3}{}_{\text{列}}$ 朗之万俘获。随着碰撞能量降低，该截面增大，反映出俘获碰撞参数变大。然而，在较大距离处，相互作用势开始偏离 $1/R^3$，并在偶极-偶极相互作用弱于宇称分裂时转为 $1/R^6$ 依赖关系，此时相互作用已不足以极化分子。这一转变发生在偶极-偶极相互作用能与两个分子中相反宇称能级之间能级劈裂之和相当时，这解释了纳入 E_{inv}所产生的影响。因此，我们观察到朗之万俘获模型失效，导致截面中出现特征性的局部极大值。我们在较高能量下观测到的无场偶极-偶极俘获，也可以用参考文献（*45–47*）所述的非绝热跃迁来解释。

实验观察到的散射行为在低于 0.2 cm^{-1}时显著偏离理论预测，且未出现局部极大值。在这一区域，我们发现截面不仅极度依赖于 E_Λ 和 E_{inv}，而且对外电场极其敏感（*48*）。即使电场仅为 100 - 1000 V/cm，也会使截面增加一个数量级，尽管这种电场几乎不会改变能量分裂。

相比之下，外电场破坏了偶极-偶极相互作用的宇称选择定则，导致在 NO 跃迁至 1/2e态、而 ND_3 仍留在1_1^-态的碰撞中，截面大幅增加（SM）。在我们的实验可达到的最低碰撞能量下，NO 和 ND_3 分子的运动速度几乎相同，因此两束流在弯曲六极杆的末端区域就已部分重叠；该处存在强烈的非均匀电场（SM）。尽管 NO（1/2e）碰撞产物趋向于高场，模拟显示它们并未受到六极杆电场的显著影响，并且很可能被下游的激光探测到。除改变截面外，这些六极杆内碰撞还增大了 NO 和 ND_3 束团在给定平均速度下的有效束流交叉角和碰撞能量。为考虑这两种效应，我们计算了 ND_3 中所有可能的 m分辨跃迁所对应的电场依赖积分碰撞截面（SM），并针对每个通道模拟了在实验探测的碰撞能量下产生可探测 NO（1/2e）碰撞产物的预期截面（图4c中的彩色曲线）。将六极杆内碰撞纳入分析后，我们发现实验结果与理论预测高度吻合（图4c中的绿色曲线），并由此将最低能量处观察到的截面增长速度减缓解释为局部极大值的初现。我们发现，在最低能量下，多达 50% 的可探测碰撞事件发生在六极杆的强电场中，此时弹性 ND_3 通道开始主导碰撞动力学。弯曲六极杆内的部分重叠是速度匹配的合并束流方法固有的现象，但未来实验中可在束流合并完成时用光激发脉冲标记其中一束，从而规避这一现象，并有效设定束流重叠的零时刻。这也会降低可达到的最低碰撞能量，此时该能量将仅由两个束团的速度展宽决定。

包括此处发现的局部极大值（LM）在内的碰撞行为，在两个具有近简并、相反宇称能级的极性分子之间的散射中应当普遍存在。正是这类物种最适用于斯塔克减速、六极态选择和静电囚禁（*12*）。局部极大值峰值所在的能量 E_{LM} 以及该能量下的截面 σ_{LM}，均可通过捕获理论（补充材料）估算；若干相关体系的估算值列于表1中（扩展表格见补充材料）。 E_{LM} 仅取决于

两个碰撞体的宇称分裂能之和；对于分裂较大的体系，局部极大值会移至更高能量处。

总结

本研究成功测得了极性双分子碰撞在近四个数量级范围内可调的能量下的完整态分辨积分碰撞截面和微分碰撞截面——最低可达 0.1 cm^{-1} ——从而揭示了冷极性分子之间碰撞的细节，为利用外场控制碰撞动力学开辟了新视野，并为评估未来实验的可行性提供了新见解。微分碰撞截面中的后向彩虹、由相互极化导致的无场偶极碰撞、俘获模型的失效，以及低能下对外场的极端敏感性，都为控制碰撞动力学提供了非凡的机遇。我们实现的碰撞能量低于极性分子与外场相互作用的典型能量，因此带来了操控偶极-偶极相互作用的独特机会。可以在弯曲六极杆之后设置专用区域，施加定制的外电场，并调节电场的强度和方向。根据量子态的不同，分子的偶极矩会沿着电场方向（↑）或背离电场方向（↓）取向，因此可以有效地将相互作用从排斥（↑↑）切换为吸引（↑↓），通过控制极化程度调节其强度，或利用场关联束缚态相关的共振进行控制（*38*）。还可以施加微波场对转动能级进行缀饰，从而增强或抑制碰撞通道（*49–53*）。利用速度映射成像直接记录斯塔克位移能级所产生的碰撞诱导反冲能量，可获得成对关联的 m 分辨碰撞截面，揭示产物的相对取向。如今，运用各种此类外场控制手段来调节并追踪冷极性分子碰撞中的动力学——这在该领域二十年来一直被视为圣杯——已触手可及。

参考文献和注释

1. O. Dulieu, A. Osterwalder，编，《冷化学》（英国皇家化学会，2018） .

2. N. Balakrishnan，观点：超冷分子与冷控化学的曙光，《化学物理学杂志》**145**，150901（2016）。3. J. L. Bohn、A. M. Rey、J. Ye，冷分子：化学与量子物质量子工程的进展，《科学》**357**，1002–1010（2017）。4. B. R. Heazlewood、T. P. Softley，迈向绝对零度下的化学，《自然评论：化学》**5**，125–140（2021）。5. R. V. Krems，绝对零度附近的分子及外场对原子和分子动力学的控制，《国际物理化学评论》**24**，99–118（2005）。6. B. C. Sawyer，等，冷异核分子偶极碰撞，《物理化学化学物理》**13**，19059–19066（2011）。7. S. Ospelkaus，等，超冷钾铷分子的量子态控制化学反应，《科学》**327**，853–857（2010）。8. K. K. Ni，等，量子区域内极性分子的偶极碰撞，《自然》**464**，1324–1328（2010）。9. L. De Marco，等，极性分子简并费米气体，《科学》**363**，853–856（2019）。10. K. Matsuda，等，利用电场对反应性分子进行共振碰撞屏蔽，《科学》**370**，1324–1327（2020）。11. A. Schindewolf，等，将微波屏蔽极性分子蒸发至量子简并，《自然》**607**，677–681（2022）。12. S. Y. T. van de Meerakker、H. L. Bethlem、N. Vanhaecke、G. Meijer，分子束的操控与控制，《化学评论》**112**，4828–4878（2012）。13. L. P. Parazzoli、N. J. Fitch、P. S. Zuchowski、J. M. Hutson、H. J. Lewandowski，电场对毫开尔文温度下原子-分子碰撞的显著影响，《物理评论快报》**106**，193201（2011）。

14. N. R. Hutzler, H.-I. Lu, J. M. Doyle，缓冲气体束：一种强流、低温且缓慢的原子和分子源，《化学评论》**112**, 4803–4827 (2012). 15. X. Wu, 等，用于低温碰撞实验的缓慢极性分子低温离心机，《科学》**358**, 645–648 (2017). 16. Y. Segev, 等，超导磁阱中低温分子之间的碰撞，《自然》**572**, 189–193 (2019). 17. J. F. Barry, D. J. McCarron, E. B. Norrgard, M. H. Steinecker, D. DeMille，双原子分子的磁光囚禁，《自然》**512**, 286–289 (2014). 18. S. Truppe, 等，冷却至多普勒极限以下的分子，《自然·物理》**13**, 1173–1176 (2017). 19. M. Koller, 等，囚禁的 CH_3F 分子之间由电场控制的低温偶极碰撞，《物理评论快报》**128**, 203401 (2022). 20. B. K. Stuhl, 等，偶极羟基自由基的蒸发冷却，《自然》**492**, 396– 400 (2012). 21. H. Son, J. J. Park, W. Ketterle, A. O. Jamison，超冷分子的碰撞冷却，《自然》**580**, 197–200 (2020). 22. M.-G. Hu, 等，直接观测超冷 KRb 分子的双分子反应，《科学》**366**, 1111–1115 (2019). 23. Y. Liu, 等，用态到态超冷化学精确检验统计动力学，《自然》**593**, 379–384 (2021). 24. C. Amarasinghe, A. G. Suits，超冷碰撞中的束内散射，《物理化学快报》**8**, 5153–5159 (2017). 25. K. Gawlas, S. D. Hogan，冷电场控制的 NH_3 与里德伯氦原子束内碰撞中的里德伯态分辨共振能量转移，《物理化学快报》**11**, 83–87 (2020).

26. W. E. Perreault, N. Mukherjee, R. N. Zare，1开尔文下分子碰撞的量子控制，《科学》**358**, 356–359 (2017). 27. K. Dulitz, M. van den Beld-Serrano, F. Stienkemeier，用于研究反应性中性粒子-中性粒子碰撞的单源共线合并束实验，*J.Phys. Chem. A* **124**, 3484–3493 (2020). 28. C. Amarasinghe, 等，在宽范围可调能量下对高度振动激发态一氧化氮进行态-态散射研究，《自然·化学》**12**, 528–534 (2020). 29. S. Chefdeville, 等，观测低能 O_2-H_2 非弹性碰撞中的分波共振，《科学》**341**, 1094–1096 (2013). 30. A. B. Henson, S. Gersten, Y. Shagam, J. Narevicius, E. Narevicius，在合并束中观测亚开尔文温度下彭宁电离反应的共振，《科学》**338**, 234–238 (2012). 31. S. D. S. Gordon, 等，冷 Ne($^3P_2$) + Ar 化学电离中量子态控制的通道分支，《自然·化学》**10**, 1190–1195 (2018). 32. V. Zhelyazkova, F. B. V. Martins, J. A. Agner, H. Schmutz, F. Merkt，1 K 以下的离子-分子反应：离子-偶极反应 He + CH_3F 的反应速率显著增强，《物理评论快报》**125**, 263401 (2020). 33. T. de Jongh, 等，成像低能 NO-He 碰撞中共振区间的起始，《科学》**368**, 626–630 (2020). 34. B. Margulis, J. Narevicius, E. Narevicius，通过彭宁电离碰撞中离子和电子的符合探测直接观测费什巴赫共振，*Nat. Commun.***11**, 3553 (2020). 35. T. de J ongh, 等，通过转动退激碰撞描绘散射共振中的分波动力学，《自然·化学》**14**, 538–544 (2022). 36. J. L. Bohn, M. Cavagnero, C. Ticknor，冷和超冷气体中的准普适偶极散射，*New J. Phys.***11**, 055039 (2009).

37. M. Cavagnero、C. Newell，冷偶极气体中的非弹性半经典碰撞，*NewJ.Phys.***11**，055040（2009）。38. A. V. Avdeenkov、J. L. Bohn，连接超冷极性分子，*Phys. Rev. Lett.***90**，043006（2003）。39. M. D. Frye、P. S. Julienne、J. M. Hutson，冷原子与分子碰撞：接近普适损失区间，*New J. Phys.* **17**，045019（2015）。40. M. Kirste、*etal.*，速度受控的 OH 与 NO自由基之间的量子态分辨双分子碰撞，*Science* **338**，1060–1063（2012）。41. D. S. Langley、M. J. Morrell，彩虹增强的前向与后向辉散射，*Appl. Opt.***30**，3459–3467（1991）。42. R. D¨uren、H. O. Hoppe、H. Tischer，Na(^{2}P)-Hg 碰撞微分截面中轨道后向峰的观测，*Chem. Phys. Lett.***64**，357–359（1979）。43. H. J. Loesch、F. Stienkemeier，通过后向辉散射证明 Li ＋ HF 的深势阱，*J. Chem. Phys.* **99**，9598–9602（1993）。44. J. L. Bohn，超冷极性分子的非弹性碰撞，*Phys. Rev.A* **63**，052714（2001）。45. E. Nikitin、J. Troe，低能与极低能下偶极分子的相互捕获。I. 近似解析处理，*J. Phys. Chem. A* **114**，9762–9767（2010）。46. M. Auzinsh、E. Dashevskaya、I. Litvin、E. Nikitin、J. Troe，低能与极低能下偶极分子的相互捕获。II. 数值研究，*J. Phys. Chem. A***115**，5027–5037（2011）。47. M. Auzinsh、E. Dashevskaya、I. Litvin、E. Nikitin、J. Troe，C^+ 离子在低温下捕获低转动态 NO ($X\ ^2\Pi_{1/2}$) 时的 Λ双重态特异性，*J. Chem.Phys.***130**，014304（2009）。

48. M. Kajita，静电俘获 ND_3 分子的损失估算，*Eur.Phys. J.D* **38**，315–322（2006）。49. A. V. Avdeenkov，微波场中超冷极性分子的偶极碰撞，*Phys. Rev. A***86**，022707（2012）。50. T. Karman、J. M. Hutson，超冷极性分子的微波屏蔽，*Phys. Rev.Lett.* **121**，163401（2018）。51. L. Lassabli`ere、G. Qu´em´ener，控制超冷偶极分子的散射长度，*Phys. Rev. Lett.* **121**，163402（2018）。52. L. Anderegg、*et al.*，超冷分子微波屏蔽的观测，*Science***373**，779–782（2021）。53. Z. Z. Yan、*et al.*，由微波缀饰诱导的超冷分子共振偶极碰撞，*Phys. Rev. Lett.***125**，063401（2020）。54. G. Tang、*et al.*，跨越四个能量数量级的量子态分辨的分子偶极碰撞——在线数据，Zenodo（2023）；数字对象标识符：10.5281/zenodo.7561771。55. V. Plomp、Z. Gao、S. Y. T. van de Meerakker，一种针对高分辨率交叉分子束实验优化的速度映射成像装置，*Mol. Phys.* **119**，e1814437（2021）。56. J. Jankunas、B. Bertsche、K. Jachymski、M. Hapka、A. Osterwalder，气相 Ne* + NH_3 与 Ne* + ND_3 在低温下的彭宁电离动力学，*J. Chem.Phys.* **140**，244302（2014）。57. F. M. H. Crompvoets、H. L. Bethlem、R. T. Jongma、G. Meijer，中性分子原型储存环，*Nature* **411**，174–176（2001）。58. C. E. Heiner、D. Carty、G. Meijer、H. L. Bethlem，一种分子同步加速器，*Nat.Phys.* **3**，115–118（2007）。59. P. C. Zieger、*et al.*，四十段分子同步加速器，*Z. Phys.Chem.* **227**，1605–1645（2013）。

60. A. P. P. van der Poel，等，《分子同步加速器中的冷碰撞》，《物理评论快报》**120**，033402（2018）。61. B. Yan，等，《一种新型高强度短脉冲分子束阀》，*Rev. Sci. Instrum.***84**，023102（2013）。62. MOLPRO，2008.1 版，从头算程序包，H.-J. Werner、P. J. Knowles、R. Lindh、F. R. Manby、M. Sch¨utz 等，参见 http://www.molpro.net。63. S. F. Boys、F. Bernardi，通过分别计算总能量之差来计算微小分子相互作用：一些降低误差的方法，《分子物理学》**19**，553–566（1970）。64. T.-S. Ho、H. Rabitz，一种基于从头算计算构建多维分子势能面的一般方法，《化学物理学杂志》**104**，2584–2597（1996）。65. P. E. S. Wormer、J. A. Kłos、G. C. Groenenboom、A. van der Avoird，从头算得到的 OH-HCl 透热势能面，《化学物理学杂志》**122**，244325（2005）。66. W. A. Lester，《 N 耦合通道问题（ Plenum，纽约，1976），1–32。67. G. C. Groenenboom、L. M. C. Janssen，《分子反应动力学教程》，M. Brouard、C. Vallance 编（英国皇家化学学会，剑桥，2010），392–441。68. B. K. Stuhl，等，偶极羟基自由基的蒸发冷却，《自然》**492**，396–400（2012）。69. J. van Veldhoven、R. T. Jongma、B. Sartakov、W. A. Bongers、G. Meijer，ND_3,的超精细结构，*Phys. Rev. A* **66**，32501（2002）。70. S. G. Kukolich，利用双腔脉泽测量氨的超精细结构，*Phys.Rev.* **156**，83–92（1967）。71. W. L. Meerts、A. Dymanus，Λ双重谱：$^{14}N^{16}O$ 和 $^{15}N^{16}O$，《分子光谱学杂志》**44**，320–346（1972）。

72. A. R. Hoy、J. W. C. Johns、A. R. W. McKellar，利用一氧化碳激光器进行斯塔克光谱学：一氧化氮基频带中的偶极矩、超精细结构和能级交叉效应，加拿大物理学杂志**53**，2029–2039（1975）。73. W. Ubachs、G. Meijer、J. J. ter Meulen、A. Dymanus，NH 中$c\,^1\Pi \leftarrow a\,^1\Delta$ 跃迁的高分辨率光谱学，分子光谱学杂志 **115**，88–104（1986）。74. T. D. Hain、M. A. Weibel、K. M. Backstrand、T. J. Curtiss，通过电六极杆束流聚焦实现 OH 和 OD 自由基的转动态选择与取向，*J. Phys. Chem. A***101**，7674–7683（1997）。75. M. A. Weibel、T. D. Hain、T. J. Curtiss，六极杆选态的反应性自由基超音速束流：CF_3, SiF_3, SH、亚甲基自由基和 C_2H，《化学物理学杂志》**108**，3134–3141（1998）。76. M. Drabbels、S. Stolte、G. Meijer，产生一束高强度脉冲取向亚稳态一氧化碳 $a\,^3\Pi$，*Chem. Phys. Lett.* **200**，108–112（1992）。77. C. J. Eyles，等，氩原子碰撞一氧化氮的非弹性散射微分截面中的干涉结构，《自然·化学》**3**，597–602（2011）。78. M. Besemer，等，深度非弹性分子碰撞中的彩虹散射，《自然·化学》**14**，664–669（2022）。79. J. A. Adam，彩虹散射与荣耀散射的数理物理，*Phys.Rep.* **356**，229–365（2002）。80. H. Korsch、K. E. Thylwe，低能弹性微分截面中的绕行与彩虹结构，*J. Phys. B: At. Mol. Phys.***16**，793–815（1983）。81. H. Friedrich，散射理论（施普林格，柏林，2013）。

致谢 感谢 Daan Snoeken 协助开发 NO-ND_3 PES，感谢 Youp Caris 协助进行积分截面测量，感谢 Zhi Gao 协助进行高能微分截面测量。感谢马克斯·普朗克学会弗里茨·哈伯研究所的 Henrik Haak 和 Gerard Meijer 提供弯曲六极杆。感谢 Frank Stienkemeier 就早期有关后向彩虹的研究进行了富有成效的讨论。感谢 Niek J anssen 和

Andr´e van Roij 提供了专业的技术支持。**经费支持：** 本研究是荷兰科学研究组织（NWO）研究计划的一部分，获得了 ENW-M 和 VICI 资助。S.Y.T.v.d.M. 感谢欧洲研究委员会（ERC）通过欧盟地平线2020研究与创新计划（资助协议编号 817947 FICOMOL）提供支持。G.T. 感谢中国国家留学基金管理委员会通过资助编号 201606340077 提供支持。**作者贡献：** G.T. 完成并分析了实验。M.B.、T.K.、G.C.G. 和 A.v.d.A. 完成了理论计算。S.K. 对光束重叠进行了模拟。S.Y.T.v.d.M. 负责构思和指导本项目。S.Y.T.v.d.M. 撰写了论文正文。G.T.、M.B. 和 S.Y.T.v.d.M. 撰写了补充材料。所有作者均参与了数据解读，讨论了研究结果并对论文提出了意见。**竞争利益：** 无。**数据和材料可用性：** 评估本文结论所需的所有数据均已包含在本文或补充材料中，也可在线查阅，数字对象标识符：10.5281/zen-odo.7561771（*54*）。

表1：不同组合的亚氨基$_3$, 氘代亚氨基$_3$, 一氧化氮（$X\,^2\Pi_{1/2}$）、亚氨基（$a\,^1\Delta$）、羟基（$X\,^2\Pi_{3/2}$）和一氧化碳（$a^3\Pi$）分子之间碰撞时，积分碰撞截面中局部极大值对应的碰撞能量预测值（上方数值，单位为 cm^{-1}）及最大截面（下方数值，单位为 $\AA^2$）。对于每种分子，均假设其处于斯塔克位移最大的转动态（详情见补充材料）。

	ND_3	NH_3	NO	NH	OH	CO
ND_3	0.28	2.20	0.17	0.14	0.28	0.17
	4457	1101	1061	8531	5319	5748
NH_3	2.20	4.12	2.09	2.06	2.20	2.09
	1101	714	195	1386	1333	1070
NO	0.17	2.09	0.06	0.03	0.18	0.06
	1061	195	355	3963	1254	1886
NH	0.14	2.06	0.03	2.01×10^{-5}	0.14	0.03
	8531	1386	3963	3.71×10^{6}	1.00×10^{4}	2.04×10^{4}
OH	0.28	2.20	0.18	0.14	0.29	0.18
	5319	1333	1254	1.00×10^{4}	6351	6795
CO	0.17	2.09	0.06	0.03	0.18	0.07
	5748	1070	1886	2.04×10^{4}	6795	1.00×10^{4}

补充材料

补充文本 图 S1 - S35 表 S1- S4 参考文献 55-81

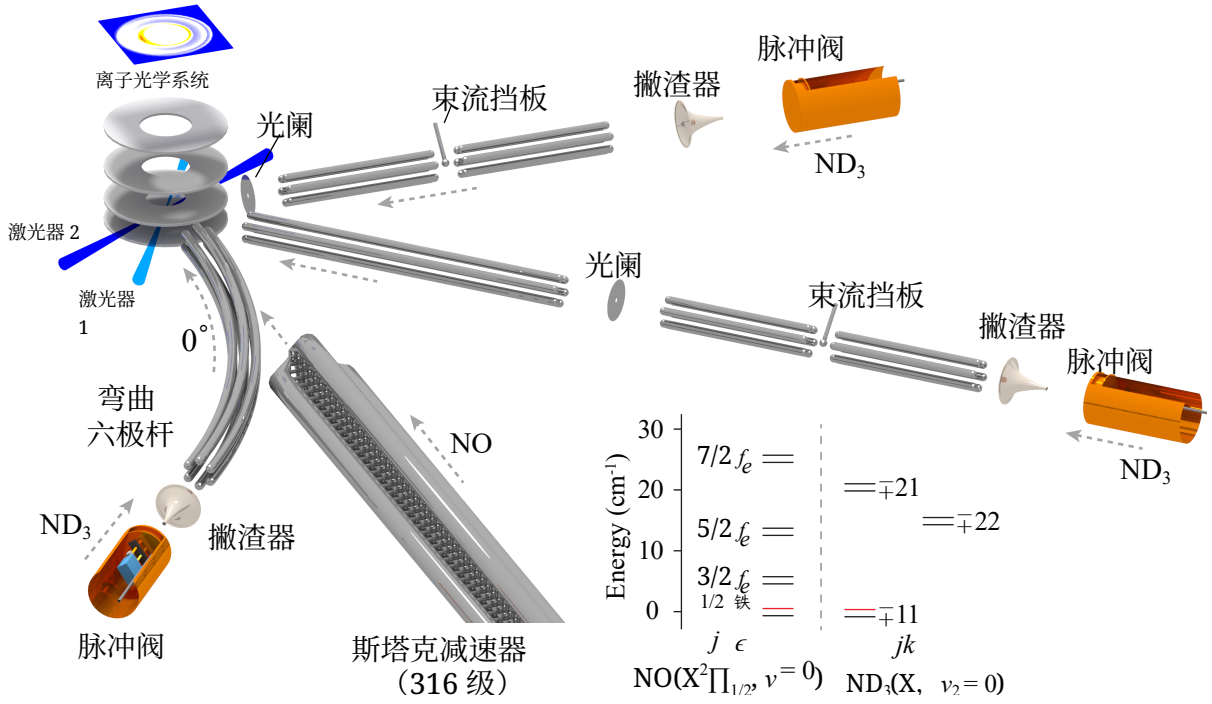


图1：实验装置以及NO自由基和对位ND_3的转动能级示意图。利用一台长2.6米的斯塔克减速器产生态选择且速度可调的NO自由基束流，并使其与由六极杆产生的ND_3 分子态选择束流交叉，入射角为 0°、 45° 或 90° 。图中仅显示减速器的最后一段。采用速度映射成像对散射的NO自由基进行态选择探测。NO和ND_3 的转动能级分裂为两个具有相反宇称的组分。为便于清晰展示，能级劈裂被大幅夸大。斯塔克减速器和六极杆选定的初始能级以红色标示。

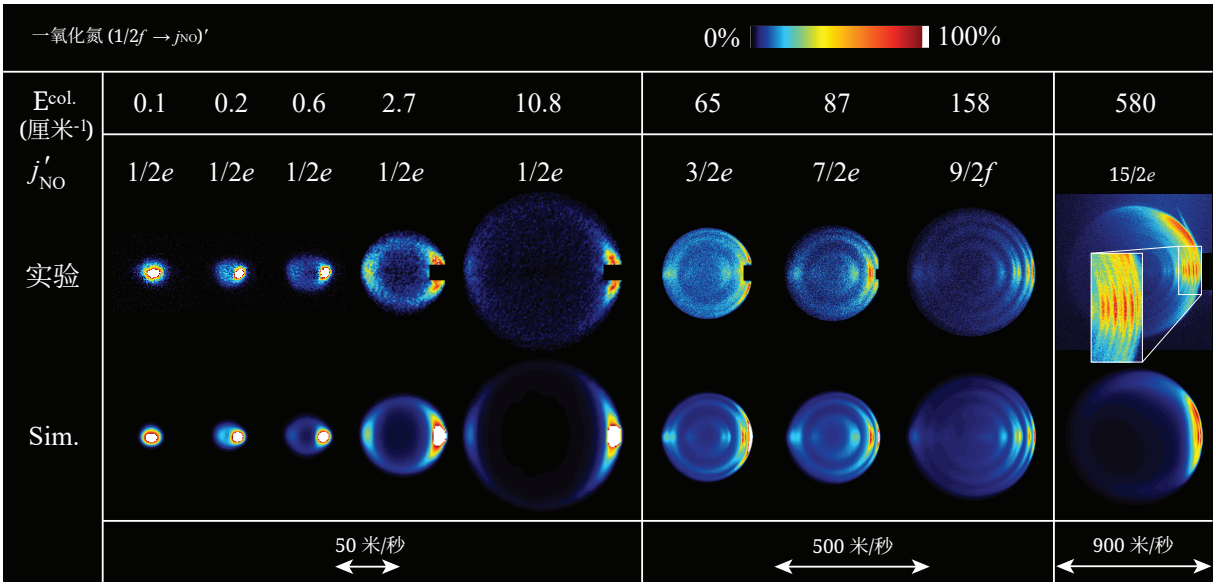


图2：展示了不同碰撞能量下散射过程 NO $(1/2f)$ + ND_3 (1_1^-) → NO (j'_{NO}) + ND_3 (j'_k) 的实验（Expt）和模拟（Sim）速度映射离子图像。图像的呈现方式使相对速度矢量沿水平方向，前向位于图像右侧。由于对 NO 波包的态选择不够完善，前向散射附近的图像小区域被遮蔽。激光探测的 NO 末态j'_{NO} 标注在每幅图像上方。请注意，为覆盖较大的碰撞能量范围，使用了三种不同的速度标尺。

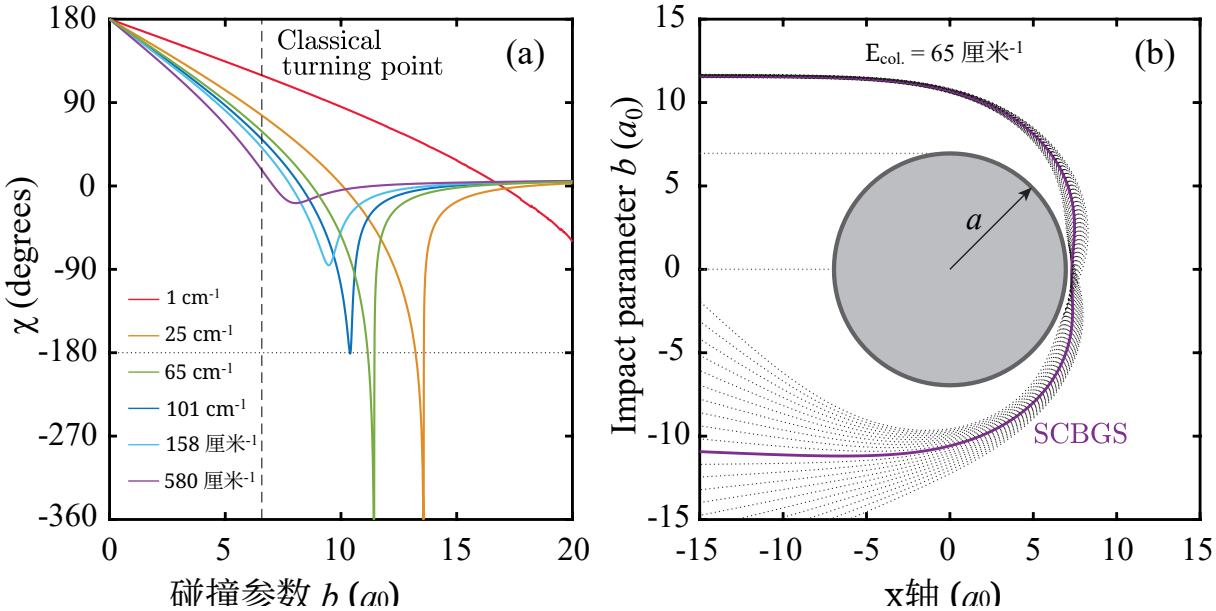


图3：后向彩虹起源示意图。(a) 对于选定的碰撞能量，通过经典轨迹计算得到的 NO 与 ND_3 之间弹性碰撞中，偏转角 χ 随碰撞参数 b 的变化。在低于 101 厘米$^{-1}$的能量下，对于远高于经典转向点的碰撞参数，也可能发生背向散射（χ= -180°）。(b) 在 65 厘米$^{-1}$的碰撞能量下，对于经典转向点上方一小段碰撞参数范围内的经典轨迹群，最终在后向发生散射。通向完美背向散射 $\chi = -180°$ 的软碰撞后向辉光散射（SCBGS）轨迹以紫色标示。

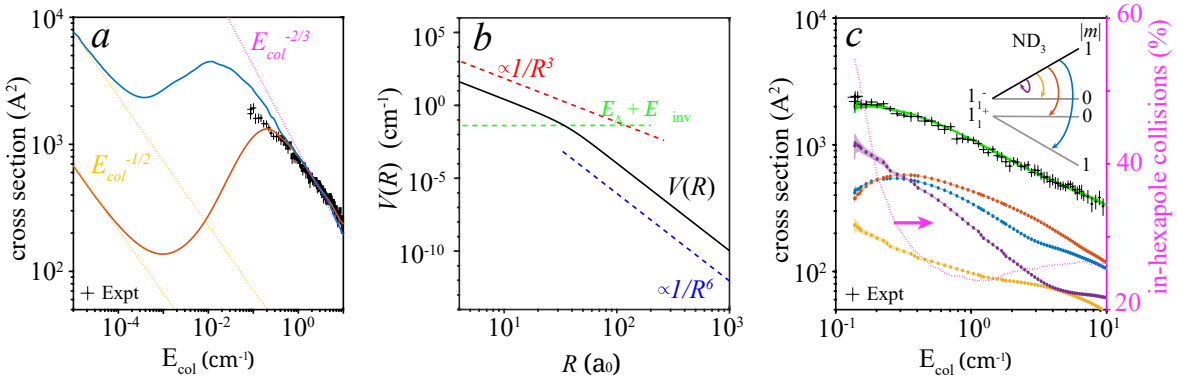


图4：低能散射行为。(a) 实验观测到的 NO $(1/2f)$ + ND_3 (1_1^-) $\rightarrow$ NO $(1/2e)$ + ND_3 (j_k') 散射过程的积分碰撞截面随碰撞能量的变化，以及未考虑（蓝色曲线）和考虑（红色曲线）ND_3 反转双重态结构时理论预测的积分碰撞截面。数据通过在不同碰撞能量间连续循环采集。垂直误差棒表示统计不确定性，其置信区间为 95%（所有面板）。水平误差棒表示能量标定的不确定性（所有面板）。散射信号已校正通量到密度效应，并考虑 NO 和 ND_3 束流包的空间、时间和速度分布，假设只有在合并过程完成后才会发生可检测到的碰撞（见补充材料）。实验截面按理论截面进行缩放。(b) NO-ND_3 相互作用强度随分子间径向距离 R 的变化。NO 的 Λ-双重态分裂 (E_Λ) 与 ND_3 的反演分裂 ($E_{\rm inv}$) 之和以绿色虚线表示。(c) 与 (a) 相同，但考虑弯曲六极杆内的部分束流重叠以及 m分辨的电场依赖积分碰撞截面。数值轨迹模拟所得、且会产生可检测 NO (1/2e) 产物的 ND_3 弹性和非弹性通道截面以彩色数据点表示。数值轨迹模拟的统计误差以彩色区域表示。实验截面按各个通道的总和（绿色）进行缩放。弯曲六极杆内发生的碰撞百分比以洋红色虚线表示（右侧坐标轴）。