NaLi +钠碰撞中的费什巴赫共振谱

Juliana J. Park,[1,*] Hyungmok Son,[1,2] Yu-Kun Lu,[1] Tijs Karman,[3] Marcin Gronowski,[4] Michał Tomza,[4] Alan O. Jamison,[5] 和 Wolfgang Ketterle[1]

[1]电子研究实验室、麻省理工学院-哈佛大学超冷原子中心、物理系，麻省理工学院，马萨诸塞州剑桥市 *02139*，美国[2]物理系，哈佛大学，马萨诸塞州剑桥市 *02138*，美国[3]分子与材料研究所，拉德堡德大学，*Heijendaalseweg 135*，*6525 AJ* 奈梅亨，荷兰[4]物理学院，华沙大学，*Pasteura 5*，*02-093* 华沙，波兰[5]量子计算研究所及物理与天文学系，滑铁卢大学，安大略省滑铁卢市 *N2L 3G1*，加拿大

arXiv:2303.00863v1 [physics.atom-ph] 1 Mar 2023

分子的碰撞共振有助于深入理解相互作用势和碰撞复合物，并可实现对化学反应的控制。在这里，我们通过实验绘制了超冷三重态转动-振动基态NaLi分子与钠原子碰撞时、覆盖1400 G范围的费什巴赫共振谱。制备自旋拉伸态使系统初始处于非反应性四重态势能面中。我们共观察到25个共振，这与采用耦合通道方法进行的量子化学计算结果一致。尽管理论无法预测共振的位置，却能解释若干实验发现，并以前所未有的方式揭示超冷强相互作用复合物的性质及其耦合机制。以往的研究仅涉及弱束缚复合物。我们表明，主要耦合机制源于自旋-转动耦合和自旋-自旋耦合与各向异性原子-分子相互作用的共同作用；支持这些共振的碰撞复合物尺寸为30-40 a_0。这项研究展示了实验与理论相结合的方法所具有的潜力。

I. 引言

可通过电磁方式调谐的碰撞共振已成为调控超冷原子间相互作用的成熟工具，也是许多应用的关键，从弱束缚分子的磁缔合到量子模拟皆是如此 [1, 2]。对于超冷分子体系，可调谐的碰撞共振能够控制化学反应 [3] ，还可提供有关相互作用势和碰撞复合物的微观信息。

对于碱金属原子之间的冷碰撞，共振态的数量通常较少，因此共振通常易于处理。然而，对于涉及分子的冷碰撞，由于相互作用强且具有各向异性，转动-振动激发态也可能对共振态有所贡献，因此共振本身可能难以清晰分离，也难以识别。由于分子体系的态密度很高 [4, 5] ，严格开展散射计算一直颇具挑战，而各种近似方法也已成为一个活跃的研究领域 [6, 7]。尽管做出了这些努力，但由于低温观测量对势能面细节极其敏感 [8, 9], ，在分子碰撞中预测费什巴赫共振仍鲜有成功。

与其进行精确的量子计算，一种可行的替代方法是采用最简的统计短程模型，同时利用多通道量子缺陷理论处理长程散射的物理过程。这种方法已被用于描述分子共振 [4, 5, 10, 11]。然而，统计短程模型的有效性存在争议，因此仍需要开展详细的实验和进一步的理论研究。

此前，只有由碰撞复合物的长程态支持的共振才能被归属到特定的量子态，因为分离原子和分子的量子数近似守恒。涉及费什巴赫分子 [12–15]的碰撞，以及 ^{40}K与基态 ^{23}Na^{40}K($X^1\Sigma^+$) [16, 17] 之间的碰撞中的共振态，都曾以这种方式得到成功分析。在此，我们首次采用结合实验与理论的量子化学方法，应对相互作用更强的复合物所带来的挑战。实验与理论之间的一致性验证了计算中的近似，因此理论结果随后可用于为共振指定量子数，并确定共振耦合的微观机制。为使问题保持可处理性，我们聚焦于三重态转动-振动基态NaLi与Na之间的碰撞，二者均制备于最大自旋伸展态。 ^{23}Na^{6}Li($a^3\Sigma^+$)与Na之间的碰撞通常具有化学反应性（^{23}Na^{6}Li($a^3\Sigma^+$) + Na $\rightarrow$ Na$_2$($X^1\Sigma_g^+$)+Li+heat）。然而，在完全自旋极化原子-分子体系中，由于总自旋 [18, 19], 近似守恒，化学反应受到强烈抑制，因此我们可以将四重态势中的NaLi+ Na视为近似化学稳定的。

* jjpark@mit.edu

该体系适合用于研究分子散射共振，因为其态密度和电子数相对较小，因此与其他较重的分子体系相比，可以进行更精确的量子计算。尽管观测到的共振涉及强束缚的复合物，我们仍能完整指定自旋态和总机械角动量，并确定相关的耦合项。

在先前的工作中，我们分析了 ^{23}Na 与 ^{23}Na^{6}Li($a^3\Sigma^+$) [18] 碰撞中一个极强共振的线型。本文报告了在超过 1400 G 的磁场范围内，对两种自旋拉伸态中的碰撞进行的研究，并报告了 20 多个新的费什巴赫共振。这使我们得以对碰撞复合物的典型特征得出结论。与量子化学计算直接比较，为深入了解强相互作用碰撞复合物的相互作用势和耦合机制提供了重要的新见解。

II. 实验方案与结果

我们制备了由三重态基态 ^{23}Na^{6}Li($a^3\Sigma^+$) 分子和处于自旋极化四重态势中的 ^{23}Na 原子组成的混合物。存在两种可能的态：“上拉伸态”，其中所有核自旋和电子自旋均沿偏置磁场方向排列（$|F,\ M_F\rangle_{\mathrm{NaLi}} + |F,\ M_F\rangle_{\mathrm{Na}} = |7/2,\ 7/2\rangle_{\mathrm{NaLi}} + |2,\ 2\rangle_{\mathrm{Na}}$）；以及“下拉伸态”，其中所有核自旋和电子自旋均与磁场方向反向排列（$|7/2,\ -7/2\rangle_{\mathrm{NaLi}} + |2,\ -2\rangle_{\mathrm{NaLi}}$）。这里，$F$是总自旋（电子自旋和核自旋）的量子数，而 M_F是 F 在 B 方向上的投影。采用参考文献 [18, 20] 所述的方法，在 1596 nm 一维光晶格中制备处于上拉伸态的分子和原子混合物，其典型数量分别为 $\sim 3\times10^4$ 和 $\sim 3\times10^5$。在射频波存在的情况下，通过磁场扫描将上拉伸态样品相干转移，从而制备下拉伸态 [21]。在这一过程中，偏置磁场在 15 ms 内从制备上拉伸态时的 745 G 降至约 8 G 的低磁场。态制备完成后，偏置磁场在 15 ms 内升至目标值。在目标磁场下将样品保持一段可变时间，以确定原子-分子混合物的碰撞寿命。

我们测量了两种自旋极化态下 NaLi 分子与 Na 原子碰撞造成的损失随偏置磁场的变化。首先，我们在 200 ms 内将偏置磁场扫描 12.6 G，进行粗略搜索，并记录剩余分子数，再将其归一化为未进行磁场扫描时的分子数。随后，我们在从接近零到 1420 G 的范围内，以 8.76 G 为步长重复这一过程，结果如图1所示。我们在上伸展态中识别出 8 个共振，在下拉伸态中识别出 17 个共振，如图1中红色竖线所示。

在粗扫描发现的共振附近，进行了更精细的扫描，扫描范围和步长均约为 1 G。利用精细扫描的数据，对每个损失特征采用带有背景损失和邻近共振斜率项的洛伦兹函数进行拟合 |示例如下

碰撞通道：$\lvert\mathbf{7/2},\ \mathbf{7/2}\rangle$			$_{\mathrm{NaLi}} + \lvert\mathbf{2},\ \mathbf{2}\rangle_{\mathrm{Na}}$
	B_0 (G)	ΔB (G)	β (厘米^{3}秒$^{-1}$)
1	203.7(2)	5.3(7)	1.5(6) $\times 10^{-11}$
2	237.9(1)	6.3(4)	7.1(1) $\times 10^{-11}$
3	372.0(7)	20(3)	2.3(5) $\times 10^{-11}$
4	657.8(3)	5.2(8)	1.0(1) $\times 10^{-10}$
5	884.3(3)	10(2)	6(1) $\times 10^{-11}$
6	978.2(2)	4.9(3)	7.4(5) $\times 10^{-10}$
7	1029.7(3)	10(2)	1。5(3) $\times 10^{-11}$
8	1135.2(8)	15(3)	3。0(5) $\times 10^{-11}$

碰撞通道：$\lvert\mathbf{7/2},\ \mathbf{-7/2}\rangle$			$_{\mathrm{NaLi}} + \lvert\mathbf{2},\ \mathbf{-2}\rangle_{\mathrm{Na}}$
	B_0 (G)	ΔB (G)	β (cm^{3}s^{-1})
1	82.5(1)	1.3(2)	1。0(3) $\times 10^{-10}$
2	145(1)	18(4)	5。3(9) $\times 10^{-11}$
3	309(1)	13(4)	1。9(4) $\times 10^{-11}$
4	361.82(5)	1.0(2)	4.5(8) $\times 10^{-11}$
5	449.8(2)	3.1(5)	6(2) $\times 10^{-11}$
6	478(3)	35(13)	3.4(6) $\times 10^{-11}$
7	561.8(2)	2.4(6)	8(2) $\times 10^{-11}$
8	590.7(2)	9(1)	8(2) $\times 10^{-11}$
9	642.3(5)	3(2)	2.9(4) $\times 10^{-11}$
10	661.5(2)	3.9(9)	2.4(5) $\times 10^{-11}$
11	722.5(1)	2.7(3)	8(4) $\times 10^{-11}$
12	860.8(2)	2.1(6)	2.4(6) $\times 10^{-10}$
13	963.3(2)	6(1)	2(1) $\times 10^{-10}$
14	1030.1(2)	3.3(8)	9(3) $\times 10^{-11}$
15	1083.3(3)	4(1)	5(1) $\times 10^{-11}$
16	1176.3(3)	3.2(9)	8(2) $\times 10^{-11}$
17	1269.2(1)	2.6(3)	3.3(5) $\times 10^{-11}$

表 I。**观测到的费什巴赫共振**。共振位置和宽度通过对损耗特征进行洛伦兹拟合获得，但入射碰撞通道 $|7/2,\ 7/2\rangle_{\mathrm{NaLi}} + |2,\ 2\rangle_{\mathrm{Na}}$ 中的共振 4 至 6 除外。对于这些共振，位置和宽度通过对依赖于场的损失率 [18] 进行洛伦兹拟合确定。

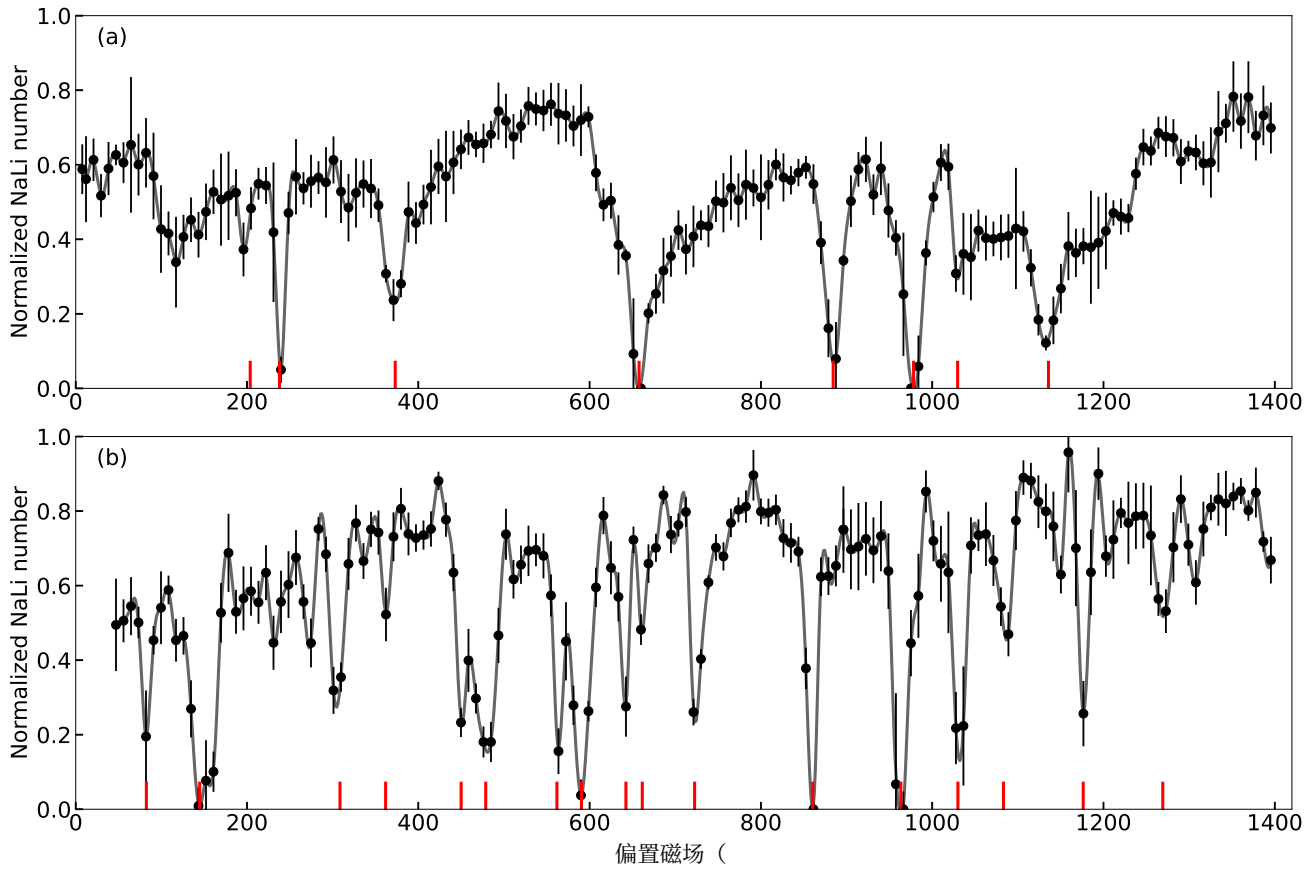

图1。**NaLi 分子与 Na 原子碰撞损失谱随磁场的变化**。分别记录了上部（a）和下部（b）拉伸超精细态的谱。图中显示的是在 200 ms 内将偏置磁场向下扫描 13 G 后剩余 NaLi 分子的归一化数目。每个薄饼势阱中的 Na 原子数约为 115，NaLi 分子的初始数目约为 35。共观测到 25 个由红线标示的共振：上部自旋极化混合物中有 8 个，下部自旋极化混合物中有 17 个。每个数据点代表三至八次测量。误差棒对应于一个均值标准差。灰线仅为视觉引导，通过使用分段三次多项式对数据进行插值得到。

见图 2(a)]。对于所有共振，由此获得的峰位和宽度列于表 I 中。强损失会导致线型展宽。因此，对于三个共振（在上伸展态中标记为 4、5 和 6），我们还测定了原子损失随保持时间的变化，并确定了损失率随偏置磁场的变化。这些结果用于更准确地确定共振位置和宽度，如图 2(b) 所示。我们确认，根据观测到的损失特征获得的宽度可能会大于通过损失率测量得到的宽度。图 2 展示了上伸展态中位于约 884 G 附近的共振 5 的这一情况。对损失特征进行洛伦兹拟合得到的宽度为 17(1) G，而损失率测量给出的宽度为 10(2) G。

对于所有共振，我们通过记录损失特征中心附近随保持时间变化的衰减曲线，确定了峰值损失率常数 β。相关结果汇总于表 I 的最后一列。损失率常数的确定需要了解与分子重叠的钠原子密度。我们不进行绝对标定，而是遵循文献 [18] 的方法，将测得的衰减速率与处于非拉伸自旋态的混合物的衰减速率进行比较；后者以普适速率 [22] 发生。这一方法已在文献 [18] 中得到验证。

远离共振时，观测到的背景损失率比普适损失率常数小一个数量级以上；对于 Na + NaLi s-波碰撞，后者为 $1.7 \times 10^{-10}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$。更具体地说，在约 0.5 G 的低磁场下，上伸展态和下拉伸态 Na+ NaLi 的损失率常数分别为 7.5(2.2) $\times 10^{-12}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$ 和 6.7(2.0) $\times 10^{-12}$ $\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$；而在高磁场（约 540 G）下，分别为 4.5(1.4) $\times 10^{-12}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$ 和 3.5(1.0) $\times 10^{-12}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$。在测量精度范围内，这两种拉伸态具有相同的损失率常数，并且在较高磁场下背景损失率更低。

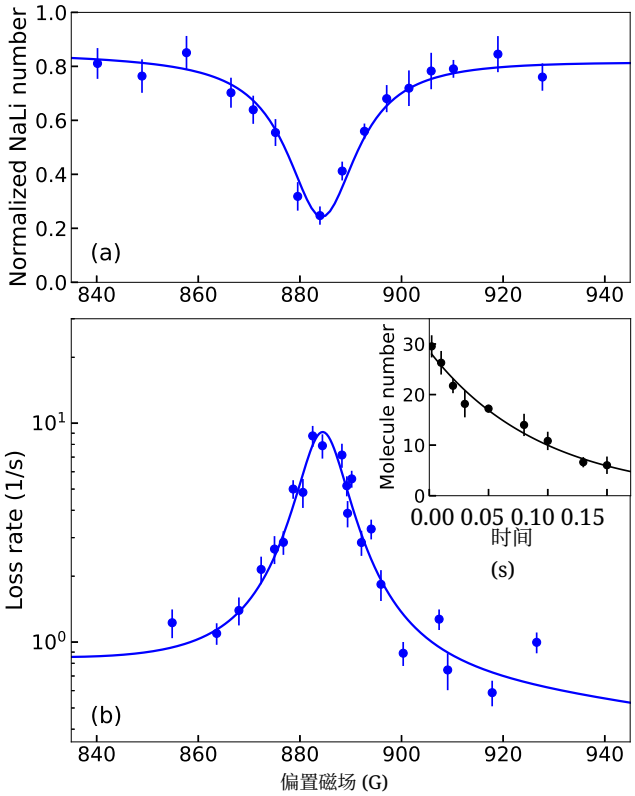

图 2. **884 G 附近的费什巴赫共振**。该共振是在上伸展态的 NaLi ＋ Na 中观测到的。(a) 保持 100 ms 后，归一化 NaLi 数量随偏置磁场的变化。(b) 根据衰减曲线得到的 NaLi 分子损失率，衰减曲线如 884.3 G 处的插图所示。(a) 和 (b) 插图中的数据值及误差棒分别表示平均值和均值的一个标准差，均根据三至六次测量的统计误差估算。(b) 主图中的误差棒表示拟合衰减参数的一个标准差。蓝线是对洛伦兹函数加线性斜率背景进行拟合的结果。

III. 分析

在本节中，我们总结实验结果并得出一些结论。首先，对于两种拉伸态，我们观测到了相似的背景损失率和费什巴赫共振增强损失。这表明塞曼能量并不发挥主要作用，偶极弛豫也不是主要的衰减机制。相反，衰减可能主要由较短程的化学反应或非弹性损失所主导；预计对于两种自旋拉伸初态而言，这些过程应当相似。关于共振的数量，我们在下拉伸态中观测到了更多共振。在最高达 1400 G 的范围内，我们在上伸展态中观测到了 8 个共振，而在下拉伸态中观测到了 17 个共振。直观地说，这一观测结果可以这样解释：对于下拉伸态，非初始塞曼态是能够支持额外共振态的闭合通道。令人惊讶的是值得注意的是，我们下面的量子化学计算表明，这种差异实际上是由某些上伸展态共振快速衰减所致，这些共振因过宽而无法观测。

接下来，我们讨论共振的宽度和间距。共振的线宽范围约为 1 G 至 30 G。若将线宽解释为共振态有限寿命所致，则意味着原子-分子复合物的寿命在 10 至 350 ns 之间。共振之间的平均间距约为 100 G。对这一间距的一种可能解释是中间复合物的转动结构。约 100 G 的共振间距对应于 280 MHz 的单次自旋翻转能量差。该数值的转动常数对应于尺寸（即原子与分子间距）约为 $30\ a_0$ 的复合物。请注意，NaLi 三重态分子的转动激发态中，$N = 1$ 对应 9.25 GHz，$N = 2$ 对应 27.75 GHz [23]，分别对应在 1650 G 和 5000 G 下的双自旋翻转能量。在配套论文中，我们展示了这可能会产生强烈的共振特征[24],，但这些特征出现在远超本文研究的磁场范围之外。

最后，我们可以对最近邻共振间距分布进行统计分析。观测到的分布遵循维格纳-戴森分布 [25, 26],，这是混沌系统的特征（见附录）。然而，仅基于17个共振得出的统计结论仍是暂时性的。

IV. 耦合道计算

通过耦合道计算，我们将尝试回答以下问题：(1) 对于背景损失，初始散射道与损失道之间的耦合机制是什么？(2) 哪些相互作用是产生共振的主要原因？(3) 为什么下拉伸态观测到的共振更多？(4) 哪些量子数描述了碰撞复合物？(5) 碰撞复合物的大小是多少？

主要结果如图3所示。计算得到的谱再现了大多数观测特征（损失率的大小、宽度和共振数量，以及下拉伸态具有更多共振），但无法预测观测到的共振位置。这体现了现有量子化学计算的能力（及其局限性）。

这些计算是完全量子力学的耦合通道计算，其中包括电子相互作用、与磁场的塞曼相互作用、磁偶极-偶极相互作用，以及自旋-转动和自旋-自旋耦合。电子相互作用被划分为取自实验 [27–29], 的二体相互作用，以及采用从头算方法计算得到的非加和三体相互作用，该方法包括单激发、双激发和三激发，并使用外推至完备基组极限的大型高斯基组，这些内容在配套论文中有所描述

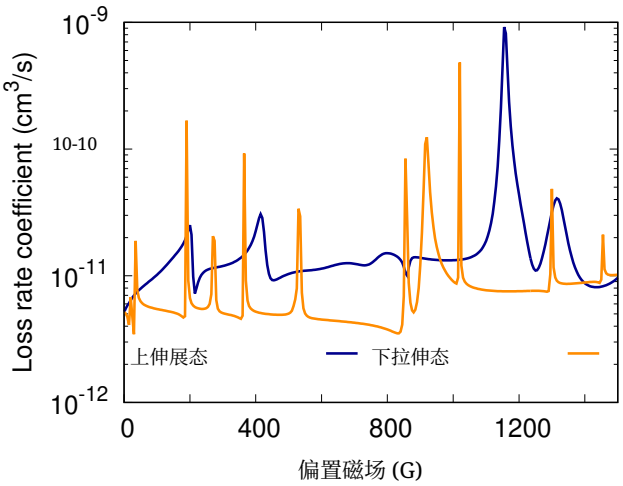

图3。**计算得到的费什巴赫共振谱**。图中绘出了 $N_{\max}=30$ 和 $\lambda=-0.02$对应的上、下拉伸态的计算共振。与图1比较可见，计算再现了大多数实验特征（共振位置除外）。

先进的耦合簇方法，包括单激发、双激发和三激发，以及外推至完备基组极限的大型高斯基组，详见配套论文[24]。我们忽略相互作用诱导的自旋-转动耦合和自旋-自旋耦合的变化。我们假设分子键长固定在三重态势能面的平衡位置，这一假设乍看之下无法解释在低自旋势能面上形成单重态 NaLi 或 Na_2 分子的化学反应。在耦合通道计算中，我们通过在 $R=4.5\ a_0$处施加吸收边界条件来对这些反应进行建模；粒子可以在低自旋势能面上到达该位置，但在高自旋势能面上无法到达，因为在这些短距离处高自旋势能面具有很强的排斥性。

为简化起见，我们首先忽略超精细和振动自由度。散射波函数在完全耦合的道函数基底上展开，形式如下

$$|(NL)J(s_{\rm mol},s_{\rm atom})S;\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle=\sum_{M_J,M_S}\langle JM_JSM_S|\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle \times|(NL)JM_J\rangle\,|(s_{\rm mol}\ s_{\rm atom})SM_S\rangle \quad (1)$$

其中，$\langle JM_JSM_S|\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle$ 是一个Clebsch-Gordan系数。量子数 N 表示NaLi 分子的转动角动量，而 L 表示原子与分子相对运动所对应的角动量。 N 和 L通过Clebsch-Gordan耦合形成总机械角动量 J，其z分量为 M_J。类似地， $s_{\rm mol}=0$ 或1表示NaLi分子的电子自旋，$s_{\rm atom}={}^1/_2$ 表示原子电子自旋，而 S 表示总电子自旋，其 B场投影为 M_S。在耦合基底中， J 和S 随后耦合为总角动量$\mathcal{J}$，其磁场投影为 $\mathcal{M}=M_J+M_S$。 $\mathcal{M}$ 严格守恒；而在磁场足够强时， M_S 成为一个好量子数，因此 $M_J=\mathcal{M}-M_S$ 也成为一个好量子数。由于 NaLi 分子中的单重态-三重态分裂很大， $s_{\rm mol}=0$ 或1 也是一个好量子数。对于彼此分离的原子和分子，$m_{s_{\rm mol}}$ 和 $m_{s_{\rm atom}}$将分别成为好量子数；但在化学相关距离范围内，双重态与四重态相互作用势能面之间的交换分裂占主导，因此 $S=1/2$ 和 $3/2$ 是好量子数。因此，我们可以有效地将每个$|S\ M_S\rangle$ 态单独考虑，它们之间只有微弱的微扰耦合。对于这些自旋通道中的每一个，都存在强烈的各向异性相互作用，它们耦合不同的 N 和 L 通道，但守恒 J 和M_J。由于忽略核自旋，初始通道对应于处于上自旋拉伸基态的 s波碰撞， $|(NL)JM_J\rangle\,|SM_S\rangle=|(00)00\rangle\,|3/2\ 3/2\rangle$，或者处于低位自旋拉伸态 $|(00)00\rangle\,|3/2,\ \ -3/2\rangle$。

首先，我们考察图4(a)所示散射速率对相互作用势的敏感性。在这里，我们将相互作用势的非加和三体部分乘以因子 $1+\lambda$，也就是说，该部分是通过从头计算得到的，其不确定度保守估计可达5%。仅将势修改0.1 %，我们就发现共振开始发生位移，因此从现实角度看，它们的位置完全无法确定；当缩放达到几个百分点时，我们会跨越磁场无关共振，这表明背景散射长度无法确定。接下来，如图4(b)所示，我们再次缩放三体相互作用，但这次只针对低自旋双重态势能面，同时保持高自旋四重态势不变。在这种情况下，我们发现，直到 $\lambda=0.1$，其中一些共振现在完全不依赖于低自旋势能面的缩放。这意味着，化学反应性的低自旋势能面不支持任何稳定的共振态，并且所有预测的（以及观测到的）共振都源于四重态势。

以上分析表明，从头计算 预测共振位置的能力超出了最先进的计算水平。尽管耦合道计算无法预测共振位置，但我们仍可将这些计算用作一种“数值实验”，以研究共振态的性质、耦合机制，以及两个自旋拉伸态之间观测到的差异。

我们采用将相互作用按 $1+\lambda$ 缩放后的耦合道散射计算，并分析在 -0.1 与 $+0.1$ 之间，不同 λ 所观察到的典型 行为。代表性的磁场扫描见图5(a)。我们分别在低位自旋拉伸态和高自旋拉伸态中观察到约 10 个共振和仅约 5 个共振。这与实验定性一致，实验分别观察到 17 个和 8 个共振。在配套论文中，我们表明，根据态密度，预计在任一自旋拉伸态中都能观察到约 10 个共

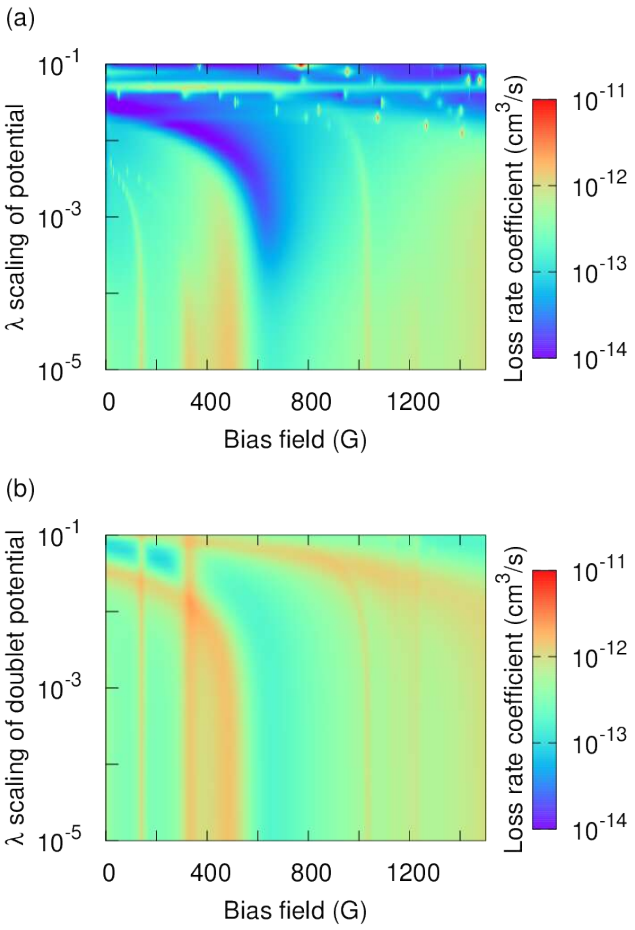

图4. **计算得到的损失率随磁场的变化**。计算中将自旋无关的三体相互作用按因子 $1+\lambda$ 缩放，适用于$N_{\max}=6$。(a) 同时缩放二重态和四重态中的三体相互作用。图中显示，在至少几个百分点的不确定范围内缩放三体相互作用，会显著改变损失率：若干费什巴赫共振的位置发生变化；当 λ缩放在初始自旋拉伸势中产生共振（即出现接近零能量的束缚态）时，还会出现若干与 B无关的共振。由此可见，要预测共振位置和背景损失，必须准确了解相互作用势，其精度须高于从头计算所能达到的水平。(b) 仅缩放二重态势中的三体相互作用。在这种情况下，共振沿垂直线分布，且在缩放至 $\lambda=0.1$之前不受缩放影响，这表明这些共振源自四重态势。

振 [24]。此外，我们还表明，考虑分子振动会使态密度增加约 50 %，这可以部分解释观测到的共振数低于实验结果的原因。我们还表明，考虑超精细相互作用会使共振态密度有所增加。考虑到这些效应，可以说与实验结果几乎定量一致——

共振密度。

人们可能会预期，低位自旋拉伸态支持更多磁可调共振，因为非初始塞曼态对应于闭合通道——因此即使在转动基态中也能支持费什巴赫共振——而高自旋拉伸态的闭合通道仅出现在转动激发态中。我们在耦合通道计算中通过人为排除转动基态中的非初始塞曼态来研究这一点，见图5(b)。有些出乎意料的是，我们发现从计算中排除 通道并不会减少低位自旋拉伸态的共振数量，反而会增加高自旋拉伸态中观测到的共振数量；对于后者，被排除的通道对应于渐近开放通道。在这些开放通道存在时，一些共振会通过自旋-自旋耦合迅速衰变到更低的塞曼能级（在双重态和四重态势中均如此），因而无法被分辨，导致可观测共振的数量减少。这解释了高位与低位自旋拉伸态之间观察到的定性差异。

最后，我们通过数值计算研究产生所观测到的共振的耦合机制。如上所述，由于只有非反应性四重自旋态支持稳定的共振态，因此原则上可以为每个共振态指定一个分子量子数和一个总电子自旋量子数 $s_{\mathrm{mol}}=1$ 和 $S={}^3/_2$。只有当塞曼态 M_S 发生变化时，共振才能通过磁场调谐。要耦合具有 $\Delta M_S\neq 0$ 的态，必须通过自旋-转动耦合和自旋-自旋耦合引入依赖于自旋的耦合。

根据这些耦合的张量秩，我们可以确定它们分别通过以下选择定则耦合态： $J=0\to 1$ 和 $|\Delta M_S|\leq 1$（对于自旋-转动耦合），以及$J=0\to 2$ 和 $|\Delta M_S|\leq 2$（对于自旋-自旋耦合）。对于 NaLi 分子，自旋-自旋耦合和自旋-转动耦合分别源于项 $(\hat{s}_{\mathrm{mol}}\cdot\hat{r})(\hat{s}_{\mathrm{mol}}\cdot\hat{r})$ 和 $\hat{s}_{\mathrm{mol}}\cdot N$，其中 $\hat{r}$ 沿分子轴方向，$\hat{s}_{\mathrm{mol}}$ 为分子电子自旋。由于它们取决于分子轴的取向，因此会导致自旋角动量与分子转动 N之间发生交换。

由于 J 近似为好量子数，两种机制都会产生彼此不同且相互独立的共振。由于碰撞复合物的态密度随 $2J+1$ 变化而变化，且对于较大的 $|\Delta M_S|$ 跃迁，微分磁矩更高，我们得出结论：大多数——约 5/6——共振源于自旋-自旋耦合，剩余的 1/6 源于自旋-转动耦合。对于 ${}^2\Sigma$ 分子，不会发生自旋-自旋耦合，因此对于处于三重态基态（${}^3\Sigma$）的 NaLi 而言，这是一种相当独特的耦合机制。

为确认自旋相关相互作用在耦合机制中的作用，我们进行了耦合道计算，将这些耦合减小了

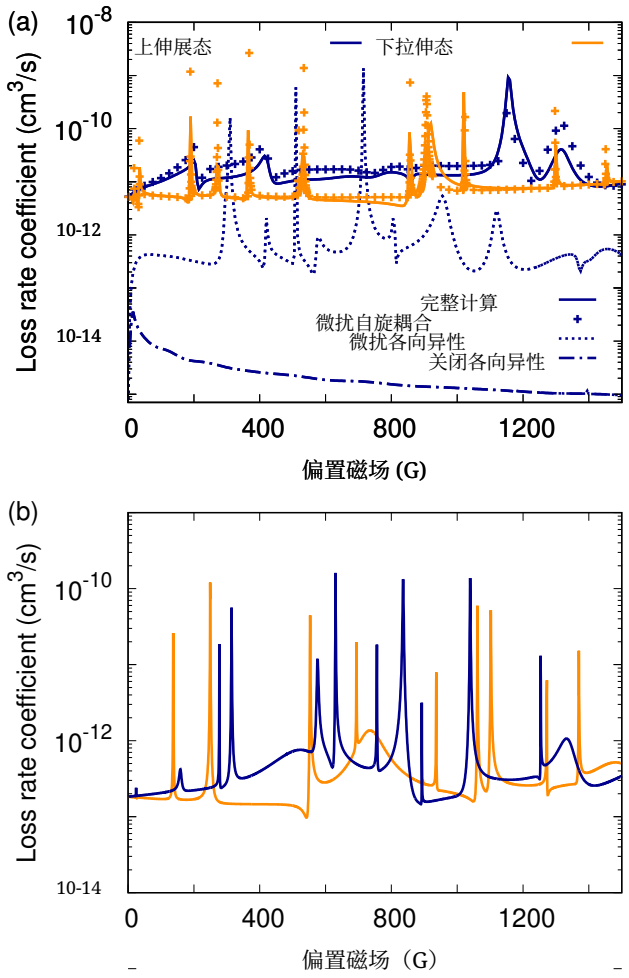

图5. **计算得到的费什巴赫共振谱**。图(a)中，橙色和蓝色实线分别表示高自旋拉伸态和低位自旋拉伸态的结果（数据与图3相同）。低位自旋拉伸态在1500 G以下通常约有10个共振，而高自旋拉伸态的共振数量约为其一半。这两种态之间的定性差异在实验中也有观测。我们通过将这些耦合缩小一半，并将所得截面放大四倍，研究电子相互作用的各向异性、自旋-自旋耦合和自旋-转动耦合是否起微扰作用。结果与完整计算一致，表明自旋-自旋耦合和自旋-转动耦合起微扰作用，而相互作用各向异性则不是。然而，耦合机制确实涉及各向异性，因为完全关闭各向异性后，截面会大幅减小，且主要由磁偶极-偶极相互作用主导（点划线）。同时关闭各向异性和偶极-偶极相互作用时，计算得到的截面为零。(b) 移除塞曼态。除初始通道外，当我们从计算中排除转动基态中塞曼态对应的通道时，高自旋拉伸态和低位自旋拉伸态的共振数量差异在定性上消失。

一半。将所得截面乘以四后，结果以图5(a)中的十字标记表示。与完整计算结果的一致性表明，结果随耦合强度的平方缩放，这正是微扰意义下弱自旋相关耦合所预期的。需要注意的是，在共振处，对耦合强度的依赖并非整体缩放，因为耦合强度也决定了共振宽度。耦合越小，峰越窄且越高。这些结果证实，我们可以为这些共振分别指定近似的好量子数 $s_{\mathrm{mol}} = 1$、 $S = {}^3/_2$；每个共振还具有由 $\Delta M_S \leq 1$ 和 ≤ 2选择定则约束的确定 M_S，对于自旋-转动耦合和自旋-自旋耦合， $J = 1$ 分别为或2；而 N 和 L量子数由于短程处的各向异性相互作用而发生强烈混合。图5(a)还表明，共振损失和背景损失具有相同的损失机制。对于图5(a)中选取的 λ 值，高自旋拉伸态的背景损失更高；但对于 λ的大多数取值，两者相近，这与实验 [24]中的观察结果一致。

涉及自旋-转动耦合和自旋-自旋耦合的耦合机制同样需要各向异性相互作用势。其物理图像是，与原子的各向异性相互作用能够使分子重新取向；由于自旋通过自旋-转动耦合和自旋-自旋耦合与分子轴相耦合，这可导致塞曼跃迁。为验证这一图像，我们进行了排除相互作用各向异性的计算，其结果如图5(a)中的点划线所示。所得截面小得多，源于磁偶极-偶极耦合导致的长程塞曼弛豫。若同时关闭磁偶极-偶极相互作用和相互作用各向异性，则我们模型中的截面消失。然而，相互作用各向异性的作用是非微扰性的，正如图5(a)中实线与虚线的比较所示：该比较将完整计算得到的截面与相互作用各向异性减半时所得截面的四倍进行对照。各向异性电子相互作用这一关键且非微扰性的作用意味着，共振谱无法通过仅考虑各向同性长程R^{-6} 相互作用的简化模型来描述，这与此前对超冷原子-分子共振的观察结果相反 [17]。总而言之：观测到的损失源于自旋-自旋耦合和自旋-转动耦合与各向异性相互作用之间的协同作用，后者将入射的非反应性四重态与可衰变为单重态 NaLi 或钠$_2$ 分子的双重态连接起来。这种耦合可以直接发生，也可以先耦合至非拉伸四重态后再发生。

我们将散射计算与采用量子力学方法计算的态密度直接进行比较，后者使用了与配套论文 [24] 中散射计算相同的通道基底。准经典估算得到的态总数接近散射计算得出的共振数，

但两者并不完全一致，这是因为在自旋拉伸态中，原子质量较轻且相互作用相对较弱。我们发现，大多数三体态位于 20 至 $40\,a_0$ 之间，这与根据将共振间距简单解释为碰撞复合物的转动能级分裂而估算出的复合物尺寸一致。该尺寸相对于范德华势的作用范围较短，但远大于短程相互作用的范围——势阱的最低点约为 $10\,a_0$。共振既取决于短程物理，也取决于长程物理：它们由长程势支撑，但需要各向异性短程相互作用作为耦合机制。

计算得到的共振宽度在 1 至 30 G 之间，与实验结果定性一致。这些宽度反映了寿命，因为我们的模拟中不存在其他展宽机制。实验展宽（例如磁场强度的有限分辨率和磁场不均匀性）非常小（估计在 1400 G 附近约为 100 mG）。

V. 结论与展望

我们绘制了超冷原子与分子之间费什巴赫共振的大尺度图谱。我们选取了三重态基态 NaLi 与钠之间的碰撞，初始碰撞通道为四重态势中的两个完全自旋拉伸通道。尽管 NaLi +Na 混合物具有化学反应性，但在四重态势中不会发生反应，也就是说，非弹性碰撞需要自旋翻转到二重态势 [18, 19]。亚稳碰撞复合物存在的可能性，使这一体系适用于研究费什巴赫共振。事实上，在上拉伸态和下拉伸态中，我们分别在 $\sim$1400G 范围内观测到了 8 个和 17 个共振。

我们将实验结果与 NaLi+Na 混合物的完整耦合通道计算进行了比较。由于相互作用势存在不确定性，即使是最先进的量子化学计算也无法预测共振位置。不过，这些计算能够深入揭示相关态及其耦合。我们的模拟表明，共振态是处于四重态且受到转动激发的三体复合物，转动激发可能来自 NaLi（量子数 N），也可能来自 NaLi 周围钠原子的转动（量子数 L）。这些复合物的典型尺寸为 30-40 a_0。初始态与复合物态涉及不同的 M_S，这是磁性费什巴赫共振所必需的。由于不同的分子塞曼态具有不同的转动态分解（这主要归因于自旋-自旋耦合，也与自旋-转动耦合有关），各塞曼能级上的分子本征态可以通过强各向异性电子相互作用相互耦合。需要注意的是，自旋-转动耦合和自旋-自旋耦合取决于分子轴的取向因此在自旋与机械角动量之间产生张量耦合。约 5/6 的共振可归因于自旋-自旋耦合至总机械角动量为 $J = 2$ 的态，其余 1/6 则归因于自旋-转动耦合，并被指定为 $J = 1$。

分子的损失，无论是背景损失还是通过费什巴赫共振导致的损失，都是通过直接跃迁到化学反应性双重态势能面，或经由四重态势中的较低塞曼态（对于上伸展态）实现的。这些跃迁涉及电子各向异性相互作用与 NaLi 分子中的自旋-自旋或自旋-转动耦合之间的相互作用。偶极跃迁弱得多。

我们的耦合道计算解释了为何上伸展态观测到的共振数量较少。上伸展态支持的共振数量相近，但其中若干个因中间复合物通过自旋-自旋耦合迅速衰变至较低能量的塞曼态而被掩盖。

实验与计算结果相符，验证了计算中所作的假设。至少对于半定量分析而言，忽略分子的超精细相互作用和振动激发态，并采用固定核间距下分子的电子势能面，就已足够。

我们在 Na+ NaLi($a^3\Sigma^+$) 混合物中所确定的物理机制，是三重态或更高自旋态分子所特有的。研究其他双碱金属三重态分子，并检验其碰撞动力学是否也由类似的耦合主导，将会很有意义。此前唯一研究过原子-分子费什巴赫共振的其他案例，涉及处于单重基态的 NaK [16, 17]。对于这一体系，观测到的费什巴赫共振是由长程范德华相互作用 [17, 30]引起的。这些长程态遵循简单各向同性长程 R^{-6} 相互作用 [31]的量子亏损理论所决定的规则模式。然而，此处描述的共振表现截然不同，因为其耦合机制涉及自旋-自旋和自旋-转动耦合的微扰作用，以及短程处强烈的非微扰各向异性相互作用。尽管由此产生的共振由长程相互作用支撑，其位置却对这种各向异性短程相互作用十分敏感，因此无法用量子亏损理论预测的规则模式来描述。

我们的工作聚焦于非反应性的四次势，以支持亚稳态碰撞复合物。然而，近期研究表明，高度反应性系统中也应当出现碰撞共振和碰撞复合物。在三重态基态的 NaLi 分子之间的碰撞中，已观测到一个单独的 p波费什巴赫共振 [21]。该系统中的反应没有势垒。在处于磁俘获状态、超精细态不同的 NaLi 分子之间的 s 波碰撞中，观测到的损失远低于普适损失率，

这些分子处于三重态的不同超精细态 [32], , 该系统本应具有很高的反应性。损失远低于普适速率，意味着短程处存在有限的反射概率；当磁场调谐使短程与长程反射之间产生强干涉时，应会出现费什巴赫共振 [18, 33]。

这些研究强调，我们对反应性和亚稳碰撞复合物的理解尚不完整，仍需开展进一步的实验探索。后续研究应涉及处于各种超精细态的 NaLi 及其与各种碰撞伙伴的相互作用，同时还应考虑其他双碱金属。正如文献 [30], 针对非拉伸态所指出的，电子自旋与核自旋之间的费米接触相互作用为费什巴赫共振提供了另一种机制。要确定哪些机制具有普适性、哪些机制仅存在于特定系统中，还需要开展更广泛的研究。

致谢

麻省理工学院的工作得到了美国国家科学基金会通过超冷原子中心和第 1506369 号拨款的支持，并获得了美国空军科学研究办公室的资助（多学科大学研究计划，第 FA9550-21-1-0069 号拨款）。J. J. P. 和 H. S. 感谢三星奖学金提供的额外支持。M. G. 和 M. T. 得到了波兰国家科学中心的资助（Sonata Bis 计划，第 2020/38/E/ST2/00564 号拨款）以及 PL-Grid基础设施的支持（计算拨款编号：PLG/2020/014342）。

附录A：统计分析

对共振间隔进行统计分析，有助于了解共振态的性质。我们使用 Brody参数η（一种标准的混沌度量），对表 I 中下拉伸态下 Na+NaLi 碰撞产生的 17 个共振进行共振统计。对于非混沌系统，共振之间不存在相关性，其最近邻间距分布服从泊松分布，$P_{\mathrm{P}}(s) = e^{-s}$。另一方面，对于混沌系统，当束缚态之间的平均间距与耦合强度相当时，系统便会呈现混沌，此时能级之间会发生排斥。在这种情况下，最近邻间距分布服从维格纳-戴森分布，$P_{\mathrm{WD}}(s) = \frac{\pi}{2} s e^{-\frac{\pi}{4}s^2}$ [25, 26]。两种分布可通过 Brody参数η 平滑插值为 $P_{\mathrm{B}}(s) = A s^{\eta} e^{-\frac{A}{\eta+1} \cdot s^{\eta+1}}$，这种分布称为 Brody分布，其中 $A = (\eta+1) \cdot \Gamma\left(\frac{\eta+2}{\eta+1}\right)^{\eta+1}$ [34, 35]。这里，

——

——

$\eta = 1$ 和 $\eta = 0$ 分别对应维格纳-戴森分布和泊松分布。Brody分布的累积概率函数表示为

$$F_B(s) = (\eta+1) \cdot [1 - e^{-\alpha s^{\eta+1}}]. \qquad \text{(A1)}$$

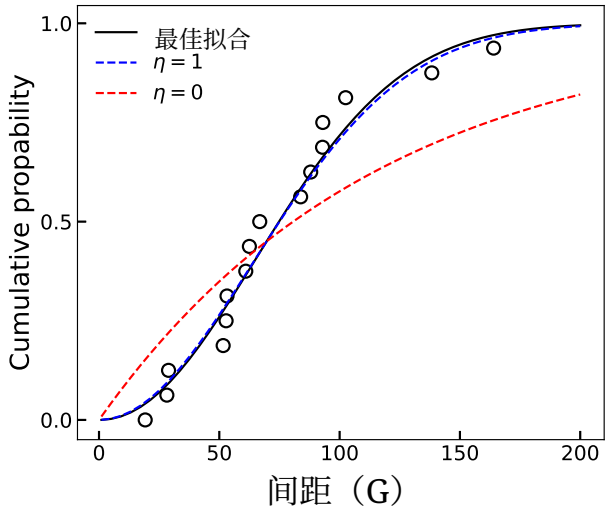

图 6。**共振间距的累积概率**。展示了下拉伸态下钠+NaLi碰撞的实验结果。黑线为Brody分布（方程 A1）累积概率函数的最佳拟合，蓝色（红色）虚线为 $\eta = 1$ （$\eta = 0$）时的累积分布。

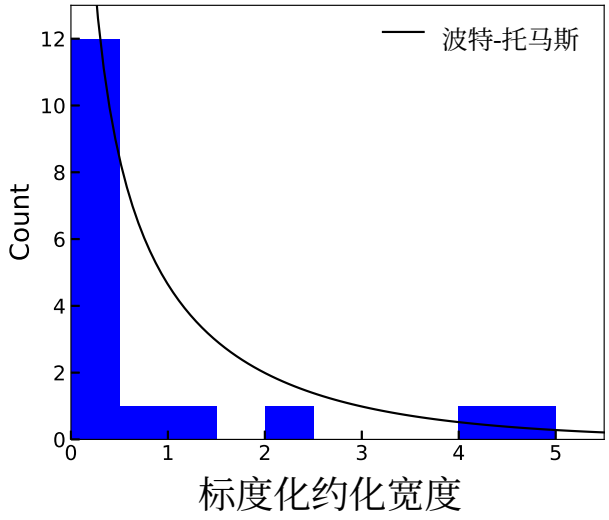

图 7。**散射共振的标度化约化宽度分布**。该图基于表 I 中列出的下拉伸态钠+NaLi混合物数据。黑线表示标度化约化宽度的波特-托马斯分布。

图 6 显示了下拉伸态下 Na+NaLi 碰撞产生的 17 个共振的间距累积概率。将数据与方程 A1 进行最佳拟合，得到 $\eta = 1.1(1)$，这显示了量子混沌的统计特征。

然而，仅基于 17 个共振得出的统计结论尚不确定。根据我们的量子散射计算，预期不会出现维格纳-戴森统计，因为每个共振都可以归属于

M_S、 J和 M_J 量子数（这些量子数取值不同的共振不会相互影响）。此外，很难断定共振宽度分布的整体趋势符合波特-托马斯共振宽度分布，即 $P_{\mathrm{PT}}(\bar{\gamma}) = \bar{\gamma}^{-1/2}e^{-\bar{\gamma}/2}$；这也是量子混沌的一种统计特征。这里，标度化约化宽度 $\bar{\gamma} = \gamma_n^0/\langle\gamma_n^0\rangle$，其中 γ_n^0 是以共振能量归一化的共振宽度，而 $\langle\gamma_n^0\rangle$ 是 γ_n^0 [36]的平均值。图 7 展示了缩放后的约化共振宽度分布直方图以及波特-托马斯分布。由于统计样本较小，很难将该分布的总体趋势与波特-托马斯分布进行比较。尽管如此，图 6 对实验数据进行了纯经验分析，这应当能够得到理论解释（可能并非量子混沌）。

[1] C. Chin、R. Grimm、P. Julienne 和 E. Tiesinga, 《超冷气体中的 Feshbach 共振》, Reviews of Modern Physics **82**, 1225（2010年）。[2] I. Bloch、J. Dalibard 和 S. Nascimbene, 《利用超冷量子气体进行量子模拟》, 《自然·物理》**8**, 267（2012年）。[3] B. Zhao 和 J.-W. Pan, 《超低温下反应与碰撞的量子控制》, 《化学学会评论》（2022年）。[4] M. Mayle、B. P. Ruzic 和 J. L. Bohn, 《超冷共振散射的统计学方面》, Physical Review A **85**, 062712（2012年）。[5] A. Christianen、T. Karman 和 G. C. Groenenboom, 《计算超冷碰撞复合物态密度的准经典方法》, Physical Review A**100**, 032708（2019年）。[6] M. Morita 和 T. V. Tscherbul, 《磁场中原子-分子碰撞的受限基组耦合道计算》, 《化学物理学杂志》**150**, 074110（2019年）。[7] S. Koyu、R. Hermsmeier 和 T. V. Tscherbul, 《磁场中冷分子态到态量子散射的总角动量表象》, 《化学物理学杂志》**156**, 034112（2022年）。[8] A. O. Wallis、E. J. Longdon、P. S. Żuchowski 和 J. M. Hutson, 《Li 原子协同冷却 NH 分子的前景》, The European Physical Journal D **65**, 151（2011年）。[9] M. Morita、R. V. Krems 和 T. V. Tscherbul, 《超冷分子碰撞中散射可观测量的普适概率分布》, Physical review letters **123**, 013401（2019年）。[10] M. Mayle、G. Quéméner、B. P. Ruzic 和 J. L. Bohn, 《强共振区间内的超冷分子散射》, Physical Review A **87**, 012709（2013年）。[11] A. Christianen、G. C. Groenenboom 和 T. Karman, 《超冷分子碰撞的含损耗量子亏损理论》, Physical Review A **104**, 043327（2021年）。[12] C. Chin、T. Kraemer、M. Mark、J. Herbig、P. Waldburger、H.-C. Nägerl 和 R. Grimm, 《超冷分子碰撞中类 Feshbach 共振的观测》, Physical review letters **94**, 123201（2005年）。[13] S. Knoop、F. Ferlaino、M. Mark、M. Berninger、H. Schöbel、H.-C. Nägerl 和 R. Grimm, 《超冷原子-二聚体散射中类 Efimov 三聚体共振的观测》, 《自然·物理》**5**, 227（2009年）。[14] A. Zenesini、B. Huang、M. Berninger、H.-C. Nägerl、F. Ferlaino 和 R. Grimm, 《铯中的共振原子-二聚体碰撞：在正散射长度下检验普适性》, Physical Review A**90**, 022704（2014年）。[15] F. Wang、X. Ye、M. Guo、D. Blume 和 D. Wang, 《超冷异核费什巴赫分子之间共振散射的观测》, Physical Review A **100**, 042706（2019）。[16] H. Yang、D.-C. Zhang、L. Liu、Y.-X. Liu、J. Nan、B. Zhao 和 J.-W. Pan, 《超冷 ^{23}Na^{40}K + ^{40} K 碰撞中磁可调费什巴赫共振的观测》, Science **363**, 261（2019）。[17] X.-Y. Wang、M. D. Frye、Z. Su、J. Cao、L. Liu、D.-C. Zhang、H. Yang、J. M. Hutson、B. Zhao、C.-L. Bai、等, 《Na ^{23}K 与 ^{40}K 碰撞中的磁费什巴赫共振》, New Journal of Physics **23**, 115010（2021）。[18] H. Son、J. J. Park、Y.-K. Lu、A. O. Jamison、T. Karman 和 W. Ketterle, 《通过量子干涉控制反应性碰撞》, Science **375**, 1006（2022）。[19] M. Tomza、K. W. Madison、R. Moszynski 和 R. V. Krems, 《最低能量 $^3\Sigma$ 态超冷碱金属二聚体的化学反应》, Physical Review A**88**, 050701（2013）。[20] H. Son、J. J. Park、W. Ketterle 和 A. O. Jamison, 《超冷分子的碰撞冷却》, Nature **580**, 197（2020）。[21] J. J. Park、Y.-K. Lu、A. O. Jamison、T. V. Tscherbul 和 W. Ketterle, 《三重态基态分子之间碰撞中的费什巴赫共振》, Nature **614**, 54（2023）。[22] R. Hermsmeier、J. Kłos、S. Kotochigova 和 T. V. Tscherbul, 《三重态碱金属二聚体与碱金属原子的超冷化学反应中的量子自旋态选择性和磁调谐》, Physical Review Letters **127**, 103402（2021）。[23] T. M. Rvachov、H. Son、A. T. Sommer、S. Ebadi、J. J. Park、M. W. Zwierlein、W. Ketterle 和 A. O. Jamison, 《具有电偶极矩和磁偶极矩的长寿命超冷分子》, Physical Review Letters **119**, 143001（2017）。[24] T. Karman、M. Gronowski、M. Tomza、J. J. Park、H. Son、Y.-K. Lu、A. O. Jamison 和 W. Ketterle, 《NaLi + Na 碰撞中费什巴赫共振谱的从头计算》, 正在准备投稿的配套论文。[25] E. P. Wigner, 《关于碰撞量子理论中的一类解析函数》, 载于《尤金·保罗·维格纳文集》（Springer，1993），第 409–440 页。[26] F. J. Dyson, 《复杂系统能级的统计理论 I》, Journal of Mathematical Physics **3**, 140（1962）。[27] S. Knoop、T. Schuster、R. Scelle、A. Trautmann、J. Appmeier、M. Oberthaler、E. Tiesinga 和 E. Tiemann, 《超冷钠的费什巴赫光谱学及相互作用势分析》, Physical Review A **83**, 042704（2011）。

[28] M. Steinke、H. Knöckel 和 E. Tiemann，《通过傅里叶变换光谱学研究 LiNa 的（X）$1^1\Sigma^+$ 态》，Physical Review A **85**，042720（2012）。[29] T. M. Rvachov、H. Son、J. J. Park、S. Ebadi、M. W. Zwierlein、W. Ketterle 和 A. O. Jamison，《NaLi 三重态基态的双光子光谱学》，Physical Chemistry Chemical Physics **20**，4739（2018）。[30] M. D. Frye 和 J. M. Hutson，《超冷碱金属双原子分子与原子碰撞形成的复合物》，New Journal of Physics **23**，125008（2021）。[31] M. D. Frye 和 J. M. Hutson，《超冷碱金属双原子分子与原子碰撞中的长程态和费什巴赫共振》，arXiv 预印本 arXiv:2212.08030（2022）。[32] J. J. Park、Y.-K. Lu、A. O. Jamison 和 W. Ketterle，

高密度下超冷分子的磁阱俘获，arXiv 预印本 arXiv:2211.11120（2022年）。[33] P. S. Julienne、T. M. Hanna 和 Z. Idziaszek，《两种碱金属原子构成的极性分子的普适超冷碰撞速率》，Physical Chemistry Chemical Physics **13**，19114（2011）。[34] T. Brody，《能级排斥的统计度量》，Lettere al Nuovo Cimento (1971-1985) **7**，482（1973）。[35] T. A. Brody、J. Flores、J. B. French、P. Mello、A. Pandey 和 S. S. Wong，《随机矩阵物理学：谱与强度涨落》，Reviews of Modern Physics **53**，385（1981）。[36] C. E. Porter 和 R. G. Thomas，《核反应宽度的涨落》，Physical Review **104**，483（1956）。