arXiv:2303.07611v1 [physics.atom-ph] 14 Mar 2023

三重态相互作用中超冷 CaF 分子的黏滞寿命

Dibyendu Sardar 和 John L. Bohn*

JILA，科罗拉多大学，博尔德，科罗拉多州 *80309*，美国

电子邮箱： bohn@murphy.colorado.edu

摘要

我们通过在 CCSD(T) 理论水平上进行从头算 计算，并随后采用高斯过程插值，构建了 CaF-CaF 自旋极化三重态的六维势能面。利用该势能面计算这一双碱土金属—卤素体系的态密度，得到数值 0.038 μK^{-1}，这意味着碰撞复合物中的平均共振间距为 26 μK。该数值对应的 Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus 寿命为 18 μs，因此预示着超低温下碰撞形成的复合物具有较长寿命。

引言

两个处于 $^2\Sigma$基态的 CaF 分子相遇时，四体体系 Ca_2F_2 可通过单重态或三重态相互作用发生作用。在此前的一篇论文中，[1] 我们构建了该体系的单重态散射势能面，并发现反应 2CaF $\rightarrow$ CaF_2 +Ca 无势垒，且放热 $\sim$4300 cm^{-1}。因此，未进行自旋极化的 CaF 分子可能会在该势能面上相遇，并迅速发生化学反应。

相比之下，自旋极化 CaF 分子最初只会在三重态势能面上相遇，而这不会直接导致低温气体中的化学反应。尤其是，超冷气体

自旋极化 CaF 分子[2] 或许会被天真地认为完全不会发生化学反应。因此，三重态势能面是理解这种自由基超冷反应的重要起点，而本文构建了这样一个势能面。

实际上，自旋极化 CaF 分子并不会仅仅以简单的弹性散射方式相互作用。首先，三重态势能面会通过自旋—轨道耦合和自旋—转动耦合等相互作用与单重态势能面耦合。此外，在超冷温度下，人们还经常观察到双原子分子消失并进入长寿命的复合物态，这种现象称为“黏滞”。[3] 在该复合物态中的长驻留时间不仅可能表现为一种损失机制，还可能增强与单重态势能面的微弱耦合，从而进一步削弱自旋极化 CaF 分子对反应的免疫能力。因此，本文利用三重态势能面在 RRKM 近似下估算其寿命，所得结果为 18 μs。

从头算计算方法

从头算电子结构计算使用 MOLPRO 2012.1 软件包进行。[4] 计算首先求得自旋限制 Hartree–Fock（HF）波函数。随后，将 RHF 波函数用作后续耦合簇计算的初始猜测，并在计算中纳入单、双及微扰三重激发 [CCSD(T)] 计算。对于本文研究的短程物理，这种方法具有优势：它可由单行列式描述，并且比多参考组态相互作用方法更适用于 CaF-CaF 的非反应性三重态势能面。

钙原子的基态在 4s 原子轨道中有两个价电子，在 3s3p 轨道中有八个次价电子。我们仅对钙的外核电子 4s 进行相关处理，因此采用赝势相关一致极化加权核价三ζ基组 cc-pw-CVTZ-PP.[5] 内核电子由斯图加特／科隆研究组的有效芯势（[ECP10MDF]）[6] 取代。相比之下，我们对氟原子使用基组 = aug-cc-PVTZ[7] ，这是一种相关一致价层三ζ基组，且属于增广类，用于显式处理

2s2p电子，而氟的 1s电子保持非相关。我们不对基组重叠误差进行校正，其理由将在下一小节中说明。

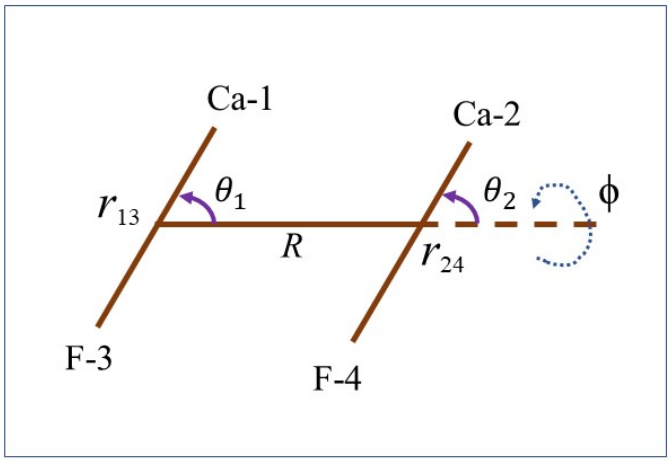


图1：雅可比坐标中三重态 CaF-CaF 的渐近排列。数字 1–4 表示相关钙原子和氟原子的编号。

双原子物种

首先，我们研究相关双原子物种氟化钙、钙$_2$, 和氟$_2$，以验证当前的计算方法及所用基组。表。1 比较了双原子物种的平衡键长（r_e）和势阱深度D_e 与此前报道的理论和实验结果。在此表中，我们列出了 RHF-CCSD(T)计算结果。所有键长均以玻尔为单位，势阱深度以 cm^{-1}为单位。对于已报告数值的实验结果，表中列出了其不确定度。由表。1 可知，各双原子体系的平衡键长与文献值一致，不确定度小于 1%，我们认为这已足够。然而，对于氟化钙和氟 ~ 500 cm^{-1} 分子体系，我们的方法低估了势阱深度。因此，我们据此估算当前计算方法的不确定度。下文将在四体势能面的背景下讨论基组是否足够。

表1：氟化钙、氟$_2$, 和钙$_2$ 的优化分子参数，其中平衡键长（r_e）以玻尔为单位，势阱深度（D_e）以 cm^{-1}为单位。

体系	对称性	r_e	D_e
CaF	$^2\Sigma$	3.70	43614
理论[8]	,	3.69	44203
实验[9]	,	3.71	-
F_2	$^1\Sigma$	2.68	12738
理论[10]	,	2.66	12880
实验[11]	,	2.67	13410
Ca_2	$^1\Sigma$	8.20	1097
理论[12]	,	8.08	1102
实验[13]	,	8.09	1075 ± 150

可能渐近态的能量

表2：考虑了四种可能的渐近构型及其对应的对称性。能量零点设在 CaF-CaF 渐近态处。

渐近构型 对称性		能量（cm^{-1}）
氟化钙 + 氟化钙	$^2\Sigma + ^2\Sigma$	0
钙$_2$ +氟$_2$	$^1\Sigma + ^1\Sigma$	+73653
钙$_2$氟 + 氟	^{2}硼 +^{2} 磷	+34483
氟化钙$_2$ +钙	$^1A' + ^1$硫	-4922
氟化钙$_2$ +钙	^{3}砷$''$ +^{1}硫	+10313

本文讨论相对于三重态 CaF-CaF 渐近能量的各种解离可能性的能量。在三重态势能面上，两个一氟化钙分子发生冷碰撞时，需要考虑四种可能的渐近态。这些渐近态为：钙$_2$ + 氟$_2$, 钙$_2$氟 + 氟、氟化钙$_2$ + 钙，以及氟化钙 + 氟化钙。这些可能渐近态的能量列于表中。2 其中能量零点设在氟化钙 + 氟化钙渐近态处。我们发现，渐近态钙$_2$ + 氟$_2$ 和钙$_2$氟 +氟分别高出入射氟化钙$^{-1}$ 氟化钙渐近态 73653 cm^{-1} 和 34483 cm + , 因此在低碰撞能量下无法达到。

另一方面，对于解离通道 CaF$_2$ + Ca，存在两种可能的渐近态。具有对称性（$^3A'' + ^1S$）的渐近态比 CaF + CaF 渐近态高 10313 cm^{-1} , 因此无法到达。相比之下，CaF$_2$ + Ca 渐近态的能量较低，但具有单重态对称性，与三重态势能面上的直接反应无关。基于这些考虑，我们

据此得出结论：三重态势能面不发生反应。

四体势能面

四原子 CaF-CaF 体系的势能面分两步构建。首先，在选定的原子坐标网格上进行从头算计算，如上文所述。对于未进行从头算 计算的其他构型，则使用高斯过程（GP）插值估算其势能面。为此，将原子坐标转换为雅可比坐标（R、r_{13},r_{24}，θ_1，θ_2，ϕ），如图1所示，其中 R 是两个 CaF 分子之间的质心距离，r_{13} (r_{24}) 是 CaF 的单体键长，θ_1 (θ_2) 是极角，而 ϕ 是二面角。

首先，我们计算氟化钙$_2$氟$_2$三重态势能面的全局极小值和局部极小值几何构型。我们通过调用 MOLPRO 中相关的子程序进行几何优化来完成这项工作，计算采用 RHF-CCSD(T) 理论水平和相同的基组。我们发现一个全局极小值和一个局部极小值，其对称性分别为D_{2h} 和C_s。相对于氟化钙D_e，全局极小值的势阱深度为 18074 cm^{-1}；局部极小值的势阱深度为$D_e = 8760$ cm^{-1}，相对于氟化钙 + 氟化钙渐近线。几何参数和D_e值列于表3。

表 3：氟化钙$_2$氟$_2$ 势能面的能量，单位为 cm^{-1}，对应全局极小值和局部极小值，键长经优化后以玻尔为单位。能量以氟化钙 + 氟化钙解离阈值为参照。

表面	对称性	r_{12}	r_{13}	r_{34}	r_{23}	r_{24}	r_{14}	E_{min}
单重态	D_{2h}	6.360	4.057	5.039	-	-	-	-18923
三重态		6.402	4.065	5.013	-	-	-	-18074
单重态	C_s	6.522	3.756	7.337	4.076	4.007	10.268	-15363
三重态		7.035	3.765	7.144	4.120	3.949	10.628	-8760

在表格中。3 我们列出了单重态势能面两个极小值的优化键长和优化能量[1] 以及三重态势能面的相应数据，以作比较。值得注意的是，单重态和三重态势能面的极小值几何构型几乎相同，能量也基本相同，单重态仅低$^{-1}$ 849 cm。

从定性角度看，极小值的相似性可以这样理解。在由四个原子组成的体系中，电子发生迁移，使两个氟原子实质上成为闭壳层的 F^- 离子，而两个带正电的钙离子各自具有 1/2 的自旋。通常认为，这对钙离子的单重态和三重态能量会有所不同，因为两者之间坐标方向上的分子轨道在单重态下是对称的、成键的，在三重态下则是反对称的、反键的。然而，在D_{2h} 平衡几何构型中，钙离子相距 6.4 a_0 ，因此两个轨道在中间附近都接近于零，从而将成键轨道与反键轨道之间的差异降至最低。

最后，我们比较了在几种特定几何构型下 CaF-CaF 的单重态和三重态势能面，具体包括头尾式（$\theta_1 = 0,\ \theta_2 = 0$）、头对头式（$\theta_1 = 0,\ \theta_2 = \pi$）以及 CaF-CaF 的 T形（$\theta_1 = \pi/2,\ \theta_2 = 0$）。在图2左侧面板（LHP）中，我们展示了单重态下 CaF-CaF 的能量随 R （两个 CaF-CaF 质心之间的距离）变化的情况，其中头尾式（黑色）、头对头式（红色）和 T形（绿色）几何构型分别以不同颜色表示。蓝色和红色圆圈分别代表钙原子和氟原子。右侧面板（RHP）绘出了非反应性三重态势能面上相同几何构型的势能曲线。CaF-CaF 的头对头取向在单重态和三重态势能面之间存在显著差异。值得注意的是，在头对头几何构型中，单重态势能远深于三重态势能。这符合预期：本质上自旋为 1/2 的钙$^+$ 离子彼此近距离接近，而氟$^-$ 原子则充当旁观者。

基组外推

这里我们讨论所选基组的质量。为此，我们将钙的标准基组（cc-pw-CVTZ-PP）得到的全局势阱深度，与另外两种相关一致基组进行比较；这两种基组的角动量分别高于和低于 cc-pw-CVTZ-PP 基组。假定本次计算中氟的基组 = aug-cc-PVTZ 保持不变。我们发现，钙的角动量较高的相关一致基组（cc-pw-CVQZ-PP）给出的全局极小值势阱深度为 17992 cm^{-1} ，这与我们的

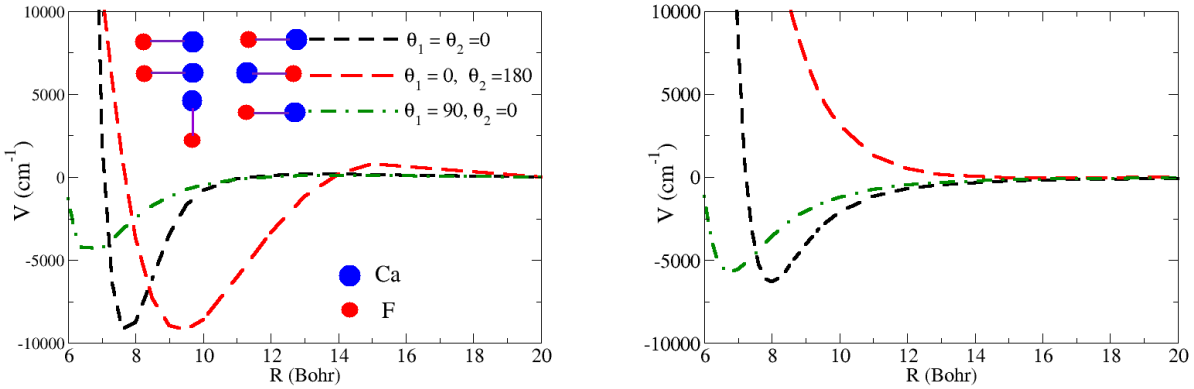


图 2：左半部分和右半部分分别展示了 CaF-CaF 单重态和三重态势能面上头尾式、头对头式和 T形构型的能量变化。蓝色和红色圆圈分别表示钙原子和氟原子。

表中所示的钙的标准基组。3然而，对于另一种经测试的钙基组，势阱深度的不确定性达到 5% =cc-pw-CVDZ-PP。因此，钙的双ζ基组不足以计算完整的势能面。

接下来，我们通过完全基组（CBS）外推，对钙和氟所用基组的质量进行定量评估，以进一步验证其可靠性。CBS 外推方案对于大型相关型或极化一致基组非常有用。所用基组越大，得到的 CBS极限估计就越准确。基组外推对于高度相关的电子结构方法尤为重要，因为这类方法中的基组效应显著且通常具有很强的系统性，而采用大型基组进行计算的成本往往高得难以承受。

这里，我们对两种基组进行外推，以探索CBS极限；两种基组根据其包含三重激发（TZ，$n = 3$）还是四重激发（QZ，$n = 4$）来区分。这种基组外推能够准确估算CBS极限能量；根据定义，该能量的基组叠加误差（BSSE）为零。已有多种公式用于将有限基组的结果外推至完全基组极限。一种准确且稳健的外推函数为

其表达式为

$$E_n = E_{CBS} + A(n+1/2)^{-4} \tag{1}$$

其中 A 是拟合系数，$n = 3$ 如上所示，取 4。为估算完全基组组态相互作用能，我们对钙采用三ζ基组 = cc-pw-CVTZ-PP，对氟采用 = aug-cc-PVTZ；并将 cc-pw-CVQZ-PP 和 aug-cc-PVQZ 分别用作钙和氟的四ζ基组。若对公式1得到的两个方程分别取 $n = 3$ 和 $n = 4$，并消去 A，则完全基组组态相互作用能为

$$E_{CBS} = 1.5772E_{QZ} - 0.5772E_{TZ} \tag{2}$$

这里，E_{nZ} 表示特定几何构型下、采用 nZ 基组时（$n = 3, 4$）对应的能量。我们估算了三重态 CaF-CaF 势能面全局极小值的E_{CBS} 极限能量为 -17974 cm^{-1} 。因此，钙和氟采用三ζ基组时的势阱深度与E_{CBS} 之间的能量差约为 100 cm^{-1}。我们由此得出结论：计算完整势能面时，三ζ基组已经足够，无需对钙和氟采用更大的四ζ基组。

高斯过程回归

机器学习（ML）是一种用于对多维势能面进行插值的强大工具。构建插值模型最常用的方法之一是高斯过程回归，这是一种基于核的非参数概率机器学习算法，其中包括贝叶斯信息准则。

为了进行插值，我们将原子坐标从原始的雅可比坐标转换为原子间距倒数坐标。每组六个这样的坐标记为六维向量$\mathbf{x_i}$。因此，对于计算能量的N 个构型，总数据集记为$\mathbf{x} = (\mathbf{x_1}, \mathbf{x2}, \ldots . \mathbf{x_N})^T$。每个$\mathbf{x_i}$对应的从头算$\mathbf{y}$ 能量。高斯过程模型以$\mathbf{x}$ 进行训练，并将任意点处的能量预测为正态分布

$\mathbf{x}_*$ 由均值（μ）和标准差（σ）表示，其形式如下

$$\mu(\mathbf{x}_*) = K(\mathbf{x}_*, \mathbf{x})^T \left[K(\mathbf{x}, \mathbf{x}) + \sigma_N^2 I\right]^{-1} \mathbf{y} \tag{3}$$

$$\sigma(\mathbf{x}_*) = K(\mathbf{x}_*, \mathbf{x}_*) - K(\mathbf{x}_*, \mathbf{x})^T \left[K(\mathbf{x}, \mathbf{x} + \sigma_N^2 I)\right]^{-1} K(\mathbf{x}_*, \mathbf{x}) \tag{4}$$

这里，量 $K(\mathbf{x},\ \mathbf{x})$ 是一个维数为 $n \times n$ 的方阵，其元素为 $K(i,\ j)$ $=(\mathbf{x}_i,\ \mathbf{x}_j)$。因此，$\mathbf{y}(\mathbf{x}_i)$ 与 $\mathbf{y}(\mathbf{x}_j)$ 之间的协方差由矩阵元素 $(\mathbf{x}_i,\ \mathbf{x}_j)$ 表示，其中 K 是一个依赖于若干参数的核函数。通过最大化对数边际似然（LML）来确定核函数的参数，其表达式为

$$\log p(\mathbf{y}|\mathbf{x}\boldsymbol{\theta_3}) = -\frac{1}{2}\mathbf{y}^T K^{-1}\mathbf{y} - \frac{1}{2}\log|K| - \frac{N}{2}\log(2\pi) \tag{5}$$

其中，$|K|$ 是 K 的行列式，θ_3 是核函数解析表达式的一组参数。

多维曲面的高斯过程拟合质量取决于核函数和坐标表示。在我们的拟合方法中，我们使用了 Mat´ern 核函数 (M)[14]，其形式为

$$M(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = \sum_{k=1}^{6} \left[1 + \sqrt{5} l_k^{-1} |x_{i,k} - x_{j,k}| + \frac{5}{3} l_k^{-2} |x_{i,k} - x_{j,k}|^2\right] \times exp\left(-\sqrt{5} l_k^{-2} |x_{i,k} - x_{j,k}|^2\right) \tag{6}$$

这里，l_1 –l_6 是 Mat´ern 核函数的特征长度尺度，也是 θ_3 的参数。

高斯过程的网格选择与对称化

为了构建高斯过程模型的训练集，我们使用拉丁超立方抽样（LHS）在雅可比坐标中构建网格。[15] 我们考虑一个网格，其中氟化钙的两个单体键长（r_{13}, r_{24}）从 3.2 a_0 变化到 7.5 a_0，$r_{24} > r_{13}$, 分子间距 R 从 4.0 a_0 变化到 20 a_0, ，而角度 θ_1、θ_2 和 ϕ 从 0 变化到 π。我们首先

在这些随机 LHS 网格上进行 RHF 计算。我们舍弃 HF 能量高于某个阈值的点，因为这些点被认为与超低碰撞能下的动力学无关。我们根据氟化钙中四个原子之间的粒子间距离，采用两项标准来选择截断能量，具体如下：

1. 当 CaF 单体的键长小于 $3.4a_0$ 且两个 Ca 原子之间的键长小于 10 a_0, 时，我们采用 4000 cm^{-1} 的截断能，以适当地处理排斥势垒。

2. 否则，我们采用较低的截断能，即 1000 cm^{-1}。

我们在所得网格上进行完整的从头算 电子结构计算，采用上述 RHF-CCSD(T) 方法。这些网格上的从头算 点仅针对$r_{13} < r_{24}$, 进行计算，其余势能面则根据对称性考量构建。

我们在先前的工作中详细讨论了 CaF-CaF 单重态势能的对称化过程。[1] 这里，我们简要讨论对称化准则。CaF-CaF 势能面的对称化源于两个 Ca 原子的交换或两个 F 原子的交换。该对称化过程通过两个相同原子核之间的交换算符和一个切换函数来实现。我们定义两个函数 $F_1(\vec{x})$和 $F_2(\vec{x})$，并在二者之间进行切换：

$$F_m[u;m,w,F_1(\vec{x}),F_2(\vec{x})] = y(u,c,w)F_1(\vec{x}) + [1-z(u,c,w)]F_2(\vec{x}) \tag{7}$$

其中，Sigmoid 函数 y 应当二阶可微，并在有限区间 $(c-w) < u < (c+w)$ 内切换，其表达式为[1,16]

$$y(u,c,w) = \begin{cases} 0 & \text{if } u \le c-w \\ \frac{1}{2} + \frac{9}{16}\sin\frac{\pi(u-c)}{2w} + \frac{1}{16}\sin\frac{3\pi(u-c)}{2w}, & \text{if } c-w < u < c+w \\ 1 & \text{if } u \ge c+w \end{cases}$$

其中，u 是用于参数化切换的参数，c 是切换中心所在的u 值，w 是切换区间的半宽度。最后，对于该

CaF-CaF 排布由以下内容给出

$$V_1^{GP}(\vec{x}) = F_m\left[\frac{r_{13}}{r_{13}+r_{24}};\frac{1}{2},\frac{1}{16},V^{GP}(\vec{x}),V^{GP}(\hat{P}_{12}\hat{P}_{34}\vec{x})\right] \tag{8}$$

$$V_2^{GP}(\vec{x}) = F_m\left[\frac{r_{23}}{r_{23}+r_{14}};\frac{1}{2},\frac{1}{16},V^{GP}(\hat{P}_{12}\vec{x}),V^{GP}(\hat{P}_{34}\vec{x})\right] \tag{9}$$

$$V_{CaF-CaF}^{GP}(\vec{x}) = F_m\left[\frac{r_{13}+r_{24}}{r_{13}+r_{24}+r_{23}+r_{14}};\frac{1}{2},\frac{1}{16},V_1^{GP}(\vec{x}),V_2^{GP}(\vec{x})\right] \tag{10}$$

其中，p^{ij} 是交换算符或置换算符，用于交换原子核i 和j。这种对称化有两点优势。首先，对称化可以缩小进行高斯过程拟合的构型空间；其次，将对称等价点添加到训练集中，可以提高对称化边界附近高斯过程拟合的质量。

训练集的构建与插值

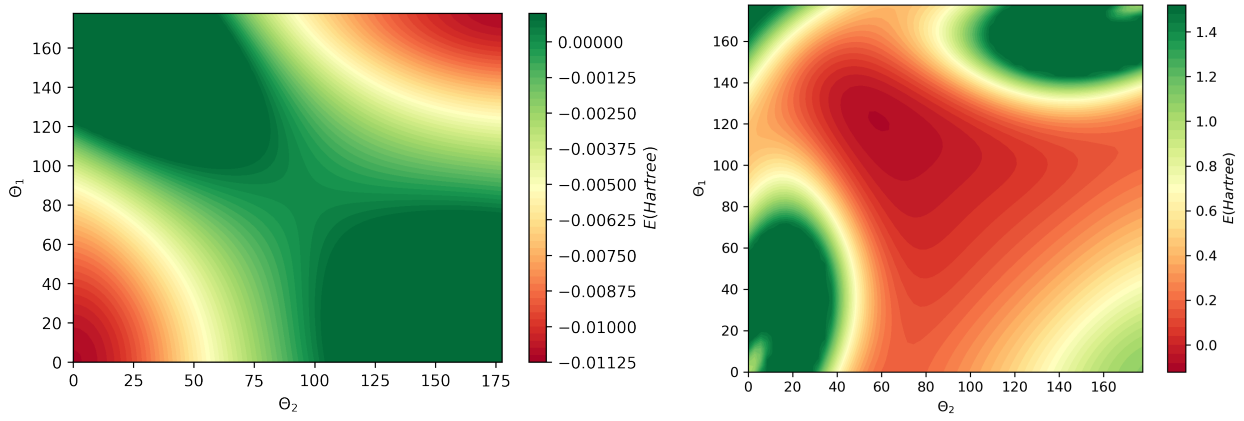


图 3：在雅可比坐标中，能量随 θ_1 和 θ_2 的变化，其他参数保持不变。左图：r_{13} =$r_{14} = 3.7a_0$, $R = 10$, $\phi = 180°$。右图：$r_{13} = r_{24} = 4.05a_0, R = 4.63a0, \phi = 180°$。

按照上述算法，我们基于从头算构建了一个训练数据集，共包含 2075 个原子构型。网格点的坐标被转换为

原子间距倒数坐标。这些坐标十分便利，因为用雅可比坐标难以等效地描述四体系统的不同化学排列，因此拟合完整的势能面颇具挑战。[1] 另一方面，利用原子间距倒数坐标进行高斯过程拟合，在势能面上的各处都表现良好。

随后，我们将对称等价点添加到该从头算数据集中，使数据集中的网格点总数达到3136。我们将这些点随机分为训练集和测试集，分别占数据的 80% 和 20%。我们使用高斯过程回归对训练集数据进行拟合。对于此次拟合，Mat´ern 核的核参数变为 [0.705、0.74、0.751、0.749、0.741、1。08], 对数边际似然为 11190。可以通过计算插值数据相对于测试数据集的均方根误差来分析拟合质量。该拟合误差约为 300 cm^{-1}，据此可估算拟合的不确定度。插值势能可在 GitHub 网站上查看。

作为第二项检验，我们采用最速下降优化方法寻找插值势能面的极小值。优化得到的能量和键长列于表4中。对于这些极小值，尤其是全局极小值，其优化能量与使用 MOLPRO 进行的 RHF-CCSD(T)计算所得优化结果更加吻合，不确定度约为 100 cm^{-1}。这些结果表明，训练点数量足以构建 CaF-CaF 三重态势能面。

作为进一步验证，我们在图中给出了等高线图。3 该图采用雅可比坐标，旨在观察某些特殊受限几何构型下能量的变化，并利用高斯过程模型检测氟化钙$_2$氟$_2$ 势能面的全局极小值。绘制这些等高线图的目的是探究我们的高斯过程模型能否重现通过 MOLPRO 获得的 CaF-CaF 三重态势能面的已知结果。在图3左侧面板中，我们将每个氟化钙分子的两个单体键长（r_{13} 和r_{24}）固定在其平衡核间距处，两个氟化钙分子质心之间的距离为$R = 10$ 玻尔。随后，我们将极角（θ_1 和 θ_2）从 0 变化到180^0，同时保持二面角 $\phi = 0$不变。正如预期，势能在首尾相接构型下达到极小值。

在图3的右侧面板中，我们固定$r_{13} = r_{24} = 4.05$ 玻尔，$R = 4.63$ 玻尔，$\phi = 180^0$，并

我们将 θ_1 和 θ_2 从 $0-180^0$开始变化。所示的最低能量对应的几何构型为 $\theta_1 = 121^0$ 和 $\theta_2 = 59^0$，与 MOLPRO 优化结果几乎一致。

表4：插值势能面 Ca_2F_2 上全局和局部极小值的优化能量（单位：cm^{-1}）及键长（单位：玻尔）。

对称性	r_{12}	r_{13}	r_{34}	r_{23}	r_{24}	r_{14}	E_{min}
D_{2h}	6.360	4.050	5.016	-	-	-	-18137
C_s	7.265	3.752	6.615	4.147	3.916	10.380	-8477

碰撞复合物寿命

超冷分子碰撞领域近期的一项意外发现是，碰撞复合物的寿命可能相当长。对此最简单的理解如下：四体复合物具有很大的相空间体积，或者说具有很高的态密度 ρ。若将复合物可衰变进入的开放通道数记为N_o，则复合物寿命可用以下
Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus（RRKM）公式近似表示

$$\tau = \frac{h\rho}{N_o}. \tag{11}$$

对于最初制备在基态的超冷分子（如今已可实现这种情况），开放通道数仅为$N_o = 1$，因此估算得到的 RRKM 寿命通常为微秒至毫秒。对于已测量寿命的情况，寿命有时甚至远长于此，原因仍是个谜。当前研究现状见 Bause*et al.*[3]

给定一个势能面，例如我们的三重态势能，态密度可以通过参考文献[17] 中推导的准经典计算进行估算。对于一个含有N_i 个粒子的体系，在总角动量为J_0 且质心位于$\mathbf{X} = (0,0,0)$时，低于某一能量E的量子态总数为

$$N(E,J_0) = \frac{1}{h^{3N-3}\Pi_i N_i!}\int d\mathbf{x}\int d\mathbf{p}\;\theta[E-H(\mathbf{x}-\mathbf{p})]\times\delta[\mathbf{P}(\mathbf{p})]\;\delta[\mathbf{X}(\mathbf{x})]\;\delta[\mathbf{J_0}-\mathbf{J}(\mathbf{x},\mathbf{p})] \tag{12}$$

这里， $\theta(E)$是海维赛德阶跃函数，其中 $\theta(x)=1$ 适用于 $x \geq 0$，而 $\theta(x)=0$ 适用于 $x<0$。因子 $\Pi_i N_i!$ 用于修正粒子的不可区分性。对 $N(E,J_0)$ 关于能量E求导，即得态密度。对于四原子体系三重态 CaF-CaF，我们

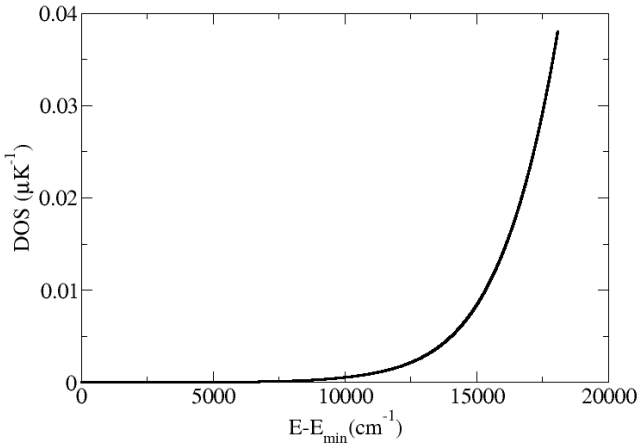


图 4：三重态 CaF-CaF 的态密度随能量的变化。

采用雅可比坐标，可表示为 $\mathbf{q}=(r_{13},r_{24},R\ \theta_1,\theta_2,\phi)$。这些坐标下的态密度可表示为[17]

$$\rho(E)=\frac{g_N 4\pi^6(2J+1)m_{Ca}^6 m_F^6}{h^9(2m_{Ca}+2m_F)^3 g_{Ca_2F_2}}\int \frac{r_{13}^4 r_{24}^4 R^4 \sin^2(\theta_1)\sin^2(\theta_2)}{\det \mathscr{I}(\mathbf{q})\sqrt{\det \mathscr{A}(\mathbf{q})}}[E-V(\mathbf{q})]^2 d\mathbf{q} \qquad (13)$$

项 $g_{Ca_2F_2}$ 与简并度相关，用于考虑不可区分性；而 g_N 是一个量子力学因子，定义为与宇称相关的经典相空间比例。钙原子和氟原子的质量分别记为 m_{Ca} 和 m_F。项 $\mathscr{I}(\mathbf{q})$ 和 $\mathscr{A}(\mathbf{q})$ 的显式表达式见参考文献。[17]

在对 CaF-CaF 三重态势能面的态密度进行准经典计算时，我们选择的积分网格为 r_{13} (r_{24})，范围从 $4a_0$ 到 $10a_0$，间隔为 $0.3a_0$,；对于 R，我们使用由 71 个点组成的网格，范围从 $4a_0$ 到 $18a_0$。对于 θ_1 和 θ_2，我们采用 20 点高斯-勒让德求积；对于 0 到 π 之间的 ϕ，则采用 8 点高斯-切比雪夫求积。注意，我们使用 $r_{24}>r_{13}$，并由于对称性将结果乘以 2；此外，为了补偿 的计算上限达到 而非 $_{13}$，还应再乘以 2。

接下来，需要为被积函数指定一个依赖几何的加权因子。该加权因子 W (q) 根据势能面的对称化推导得出。对于 CaF-CaF 的三重态排列，W (q) $= W_1 W_2,$，其中加权因子 W (q) 等价于上一节定义的函数 y(u, c, w)。这里，$W_1 = W(u1, 1, 1/4)$，其中 $u_1 = r_{12}+r_2$ $(r_{13}+r_{24})$ $+ r_{12}+r_2$ $(r_{23}+r_{14})$；$W_2 = W(u2, 1/2, 1/16)$，其中 $u_2 = r_{23}+r_{14}\, r_{13}+r_{24}+r_{23}+r_{14}$。

最后，在图4中，我们给出了态密度随能量 $E - E_{min}$（单位为 cm^{-1}）的变化，其中 E_{min} 是势能最低点的能量。在无场情况下，解离能附近 038 μK^{-1} 处、$J = 0$ 时，态密度为 0，而碰撞复合物相应的 RRKM 粘滞时间为 18 μs。态密度的原始代码由 Arthur 等人 [17] 编写，可在 GitHub 网站 GitHub 网站上获取。

这一寿命与中等大小的碱金属二聚体复合物（如 KRb）的寿命相当。这些碰撞中的黏滞效应会使分子暂时脱离超冷气体，仿佛发生了化学反应，即使实际上并未发生反应。如果碰撞发生在光学偶极阱中，复合物可能会吸收俘获光的光子，从而真正逃离阱。

即使情况并非如此，像 CaF 这样的分子仍可能面临危险。如果分子一直处于三重态势能面上，它们可能在复合物中存活下来，并通过单一开放通道重新形成 CaF 分子。然而，如果分子在三重态的碰撞复合物中黏滞足够长的时间，那么在复合物的寿命期间，它们就有多次机会通过自旋轨道相互作用跃迁到单重态势能面，从而完成化学反应。

结论

我们构建了三重态 CaF-CaF 的从头算势能面，随后采用高斯过程插值。从头算方法采用 CCSD(T)/cc-pwCVTZ-PP 和 aug-cc-PVTZ 理论水平。利用所得势能，通过准经典计-

算确定态密度（DOS），并随后用于确定碰撞复合物的 RRKM 粘滞时间为 18 μs。了解态密度（DOS）和 RRKM 寿命有助于理解该复合物的损失机制。

致谢

我们还感谢 AFOSR-MURI 资助，资助编号为 GG016303。Dibyendu Sardar 特别感谢与 Kirk A. Peterson 和 Tijs Karman 就从头算计算开展的讨论，并感谢 Arthur Christianen 就高斯过程回归进行的初步讨论。

参考文献

(1) Sardar, D.; Christianen, A.; Li, H.; Bohn, J. L. 氟化钙反应的四体单重态势能面。*arXiv* 预印本 *arXiv:2211.05909***2022**,

(2) Cheuk, L. W.; Anderegg, L.; Bao, Y.; Burchesky, S.; Yu, S. S.; Ketterle, W.; Ni, K.-K.; Doyle, J. M. 两个超冷基态 CaF 分子之间碰撞的观测。《物理评论快报》**2020**, *125*，043401。

(3) Bause, R.; Christianen, A.; Schindewolf, I.; Bloch, I.; Luo, X.-Y. 超冷粘滞碰撞：理论与实验现状。*J. Phys. Chem. A* **2023**，*127*，729。

(4) Werner, H.; Knowles, P.; Lindh, R.; Manby, F.; Schütz, M.; Celani, P.; Korona, T.; Mitrushenkov, A.; Rauhut, G.; Adler, T. 等。MOLPRO，2008.1 版，从头算程序包。参见 *http://www. molpro. net* **2008**,

(5) Hill, J. G.; Peterson, K. A. 用于相关分子计算的高斯基组。XI. 碱金属（K–Fr）和碱土金属（Ca–Ra）的赝势基组和全电子相对论基组。《化学物理学杂志》**2017**，*147*，244106。

(6) Lim, I. S.; Schwerdtfeger, P.; Metz, B.; Stoll, H. 从钾到119号元素的第1族元素极化率的全电子和相对论赝势研究。《化学物理学杂志》**2005**，*122*，104103。

(7) Kendall, R. A.; Dunning Jr, T. H.; Harrison, R. J. 重新考察第一周期原子的电子亲和能。系统化基组与波函数。《化学物理学杂志》**1992**,*96*, 6796–6806.

(8) Hou, S.; Bernath, P. F. 氟化钙基态的谱线表。定量光谱学与辐射传输杂志**2018**, *210*, 44–51.

(9) á Huber, K.; á Herzberg, G. 双原子分子的常数：分子光谱与分子结构 á 4. 1979年.

(10) Meyer, E. R.; Bohn, J. L. 氟化锶分子超冷反应中的化学反应路径。《物理评论*A*》**2011年**, *83*, 032714.

(11) Chen, E.; Wentworth,W. 卤素的负离子态。《物理化学杂志》**1985**,*89*, 4099–4105.

(12) Allard, O.; Samuelis, C.; Pashov, A.; Knöckel, H.; Tiemann, E. 欧洲物理学杂志 *D*：原子、分子、光学与等离子体物理学**2003**, *26*, 155–164.

(13) Balfour, W. J.; Whitlock, R. F. 双原子钙的可见吸收光谱。加拿大物理学杂志**1975**, *53*, 472–485.

(14) Williams, C. K.; Rasmussen, C. E.用于机器学习的高斯过程; 麻省理工学院出版社, 马萨诸塞州剑桥，2006；第 2 卷。

(15) Stein, M. 使用拉丁超立方抽样进行模拟的大样本性质。《Techno-metrics》1987, 29，143–151。

(16) Christianen, A.; Karman, T.; Vargas-Hernández, R. A.; Groenenboom, G. C.; Krems, R. V. NaK–NaK碰撞的六维势能面：具有正确渐近形式的高斯过程表示。《化学物理学杂志》2019，150，064106。

(17) 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**，*100*，032708。