arXiv:2601.04883v1 [physics.atom-ph] 8 Jan 2026

金字塔形库仑团簇中的对称性控制热激活：检验克рам斯-朗格理论

Akhil Ayyadevara,[1] Anand Prakash,[1] Shovan Dutta,[1] Arun Paramekanti,[2] 和 S. A. Rangwala[1]
[1] *Raman Research Institute, C. V. Raman Avenue, Sadashivanagar, Bangalore 560080, India*
[2] *Department of Physics, University of Toronto, 60 St. George Street, Toronto, ON, M5S 1A7 Canada*（日期：2026年1月9日）

囚禁在电磁阱中的激光冷却离子提供了一个独特且可调控的介观系统，其中囚禁势、非线性库仑相互作用与激光-离子散射之间的相互作用产生了丰富的集体动力学。在本研究中，我们在保罗阱中实现了五个激光冷却离子的两种取向相反的正方锥构型之间的热激活跃迁。对于相同离子（$^{40}Ca^{+}$），反转通过一种由置换对称性促成、活化势垒较低的 *Berry pseudo-rotation* 机制进行，这与氨中观察到的 *umbrellainversion* 形成对照。实验测得的反转速率跨越两个数量级，且可由多维克рам斯-朗格理论准确描述，从而能够对温度为 $1.8 \pm 0.1\,\mathrm{mK}$的多普勒冷却离子团簇进行测温。将顶点离子替换为较重同位素（$^{44}Ca^{+}$）后，置换对称性被破坏，热激活反转受到抑制。数值分析表明，这种对称性破缺关闭了低势垒通道，迫使系统经由高势垒的 *turnstile rotation*反转。因此，我们展示了分子动力学同位素效应的一种结构类似现象，确立了囚禁离子作为探索对称性控制集体动力学的多功能平台。

稀有事件——指发生时间尺度远超系统内禀动力学时间尺度的过程——存在于各种物理场景中，从蛋白质折叠和化学反应到成核和相变。在热平衡状态下，当内在热噪声驱使系统脱离亚稳态时，便会发生这类事件。统计力学的核心主题之一，是建立一种具有预测能力且与系统无关的动力学理论[1]。克拉默斯提出了一个基础理论框架 [2, 3]，将这类跃迁建模为一维（1D）布朗运动的结果。利用光阱中的单粒子 [4] 和悬浮纳米粒子 [5] 开展的开创性实验，基于实时跟踪 [6]和有效的一维反应坐标 [7, 8]，对克拉默斯理论进行了卓越的、无需参数的验证。然而，蛋白质折叠、分子异构化和核裂变等复杂的多体过程发生在多维能量景观中，可由广义克拉默斯-朗格（K-L）理论形式描述 [9]。要检验这一多维理论框架，需要一个接近热平衡、且具有复杂并可控能量景观的介观系统。

在此，我们证明，由激光冷却的囚禁离子构成的自组织库仑团簇为此提供了理想平台。通过调节约束各向异性，可以使此类团簇进入构型双稳态 [10, 11]。多普勒冷却激光提供了有效的热浴 [12–14], ，并诱发随机光子踢，从而激活跃迁；通过测量散射光子，可以实时追踪这些跃迁。关键在于，由于离子之间强耦合，局部踢动会通过集体振动模立即传递给所有离子。此外，由于多体哈密顿量已被精确掌握，这些振动模以及 K-L 理论得出的跃迁速率均可准确计算 [10, 15–17]。

我们在实验上实现了五个 $^{40}Ca^{+}$ 离子组成的方锥形团簇的反转动力学 [图1（a）]。尽管其几何结构类似于氨等锥形分子，但该库仑系统的跃迁路径展现出更丰富的结构重排。具体而言，我们证明，离子的置换对称性开启了一条低能路径，使系统能够避开经典伞式反转中的高活化势垒。我们利用能垒的可调性，对多维 K-L 理论进行了无参数检验。此外，我们通过用较重同位素替代顶点离子（$^{44}Ca^{+}$），检验了置换对称性的重要性；此举关闭了低能通道，从而导致可直接观测到的反转抑制。

锥形双稳态—我们在端盖式射频（*rf*）阱中俘获并激光冷却 Ca^{+}离子，具体细节见我们先前的研究 [10, 18]。这些离子经历时间平均的谐性约束：轴向的角频率为 ω_z，而由于阱的圆柱对称性，横向方向上的角频率 $\omega_x = \omega_y$ 彼此简并。通过在电极上叠加直流 电压，我们可以连续改变约束的纵横比$\alpha = \omega_z/\omega_x$；见补充材料（SM） [19]。质量为$m$ 的 5 个相同离子的势能为

$$V = \sum_{i=1}^{5}\left[\frac{m\omega_x^2}{2}\left(x_i^2 + y_i^2 + \alpha^2 z_i^2\right) + \sum_{j>i}^{5}\frac{k_e e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\right], \quad (1)$$

其中，$\mathbf{r}_i \equiv (x_i, y_i, z_i)$ 表示离子的位置， e 是电子电荷，k_e 是库仑常数。

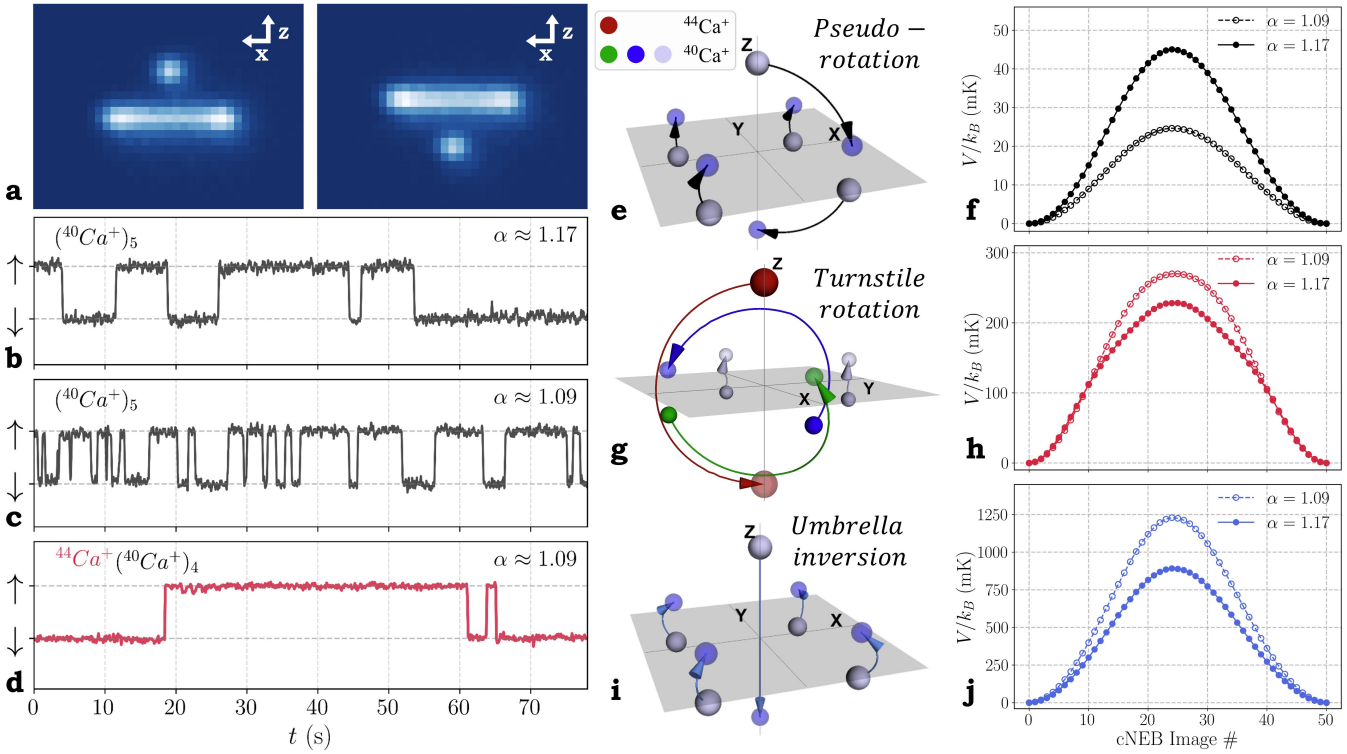

图 1. 金字塔形离子簇的反转机制。**(a)** 对称性破缺的金字塔形构型的荧光图像。**(b, c)** 奇宇称八极矩 $\psi_{3,0}$ 的实验时间轨迹，显示了在两个不同阱长宽比 α 设定下同种离子簇发生的反转。**(d)** 顶点离子被较重同位素取代后，热激活受到抑制。罕见的跃迁由背景气体碰撞触发。**(e, f)** 同种离子簇的反转路径是低能垒的 *pseudo-rotation*。**(g, h)** 对于同位素取代团簇，速率限制路径是 *turnstile rotation*，其活化势垒高得多。**(i, j)** 经典的 *umbrella inversion* 涉及巨大的能垒。

对于 $1.05 < \alpha < 1.29$，V 的全局极小值为两组反转对称性破缺的方锥 [10], ，其中顶点离子位于 $(0, 0, \pm z_0)$，其余四个离子在 x-y 平面下方（上方）[距离 $z_0/4$ 处排成正方形]图 1(a)。高度 z_0 随 α增大而降低。离子可绕 z 轴自由旋转；由于曝光时间有限，荧光图像中四个基底离子的取向会因此模糊。尽管如此，通过奇宇称八极矩的符号，仍能清楚地区分反转对称性破缺，$\psi_{30} \equiv \int d^3r\, \rho_e(\mathbf{r}) Y_{3,0}(\mathbf{r})$，其中 $\rho_e(\mathbf{r})$ 是电荷分布，$Y_{3,0}$ 是球谐函数。如图 1(b) 和 1(c) 所示，我们观察到两种极性之间的随机切换；随着 α 降低，切换速率显著增加。

伪旋转路径——为了确定反转路径及其随 α的变化，我们首先注意到，切换事件发生在极短的时间尺度内（μ秒），在此期间，团簇以小角度 ϕ 绕 z 轴匀速旋转。这一点已由下文讨论的分子动力学（MD）模拟得到证实 [图2（c）]。因此，离子沿着构型空间中的最小能量路径（MEP）发生反转；该路径连接两个极性相反的棱锥，其方位角方向相差 ϕ。为了找到这条路径，只需获得对应于 $\phi = 0$ 的最小能量路径（MEP），然后叠加一个匀速旋转。我们可以采用爬坡图像弹性带（cNEB）方法准确计算这条最小能量路径（MEP） [20], ；该方法广泛用于化学反应（更多详情请参见补充材料（SM） [19]）。

直观上，人们可能会认为反转会通过伞式反转进行，即顶点穿过方形底面的中心 [图1(i)], ，这与氨分子（NH_3） [21]的情况类似。然而，由于平面过渡态处强烈的库仑排斥，这一路径需要付出高得难以承受的能量代价[图1(j)]。相反，团簇会选择能量显著较低的路径：顶点离子取代一个底面离子，而该底面离子移动至新的顶点 [图1(e)]。这种协同交换类似于某些分子中的拟旋转机制：只需少数原子发生位移，便能使整个分子有效旋转 [22]。

沿着这条路径，与伞式反转相比，离子之间保持着更大的两两间距，从而大幅降低了库仑能代价，并使活化势垒降低了约两个数量级[图 1(f)]。此外，降低阱长宽比 α会降低活化势垒，因为这使得轴向间距可以更大

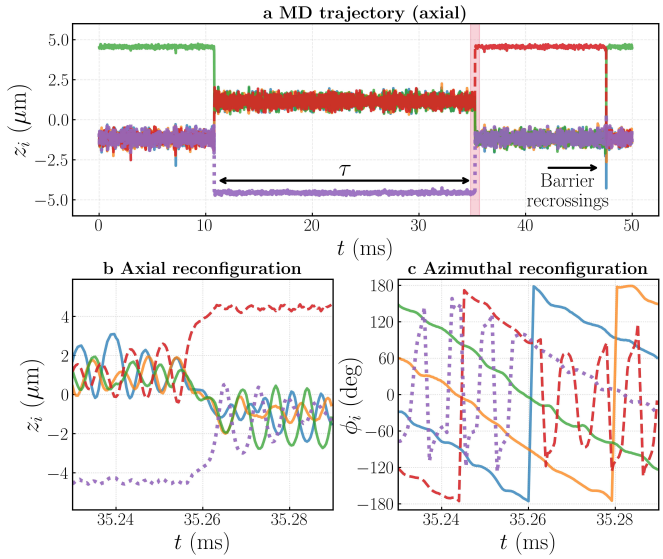

图 2。（a）在实验相关温度 2 毫开尔文下进行分子动力学模拟得到的轨迹，显示了五个 $^{40}Ca^{+}$ 离子的 z 坐标。在 $t \approx 10$ ms 处观察到反转：顶点离子（绿色实线）移动到底面为方形的基底，而该基底上的离子（紫色点线）移动到反转后的顶点，完成了 *pseudo rotation*。系统在这一新状态下保持 $\tau \approx 25$ ms，随后反转回初始状态，此时另一个离子（红色虚线）成为顶点。在 $t \approx 48$ ms 处，我们观察到快速的势垒重穿。（**b、c**）近距离观察 $t \approx 35$ ms 处反转过程中五个离子的协同重构，记录了顶端离子（紫色点线和红色虚线）角色的互换，以及基底离子绕 z 轴近乎一致的旋转。这些调制源于集体模的热激发。

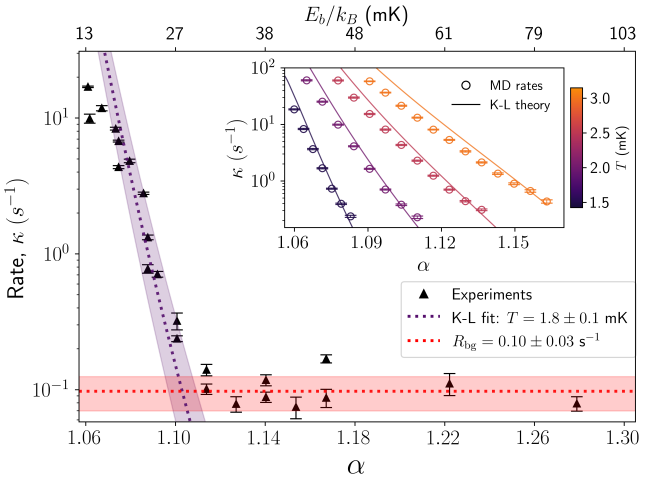

图 3. 对实验测得的金字塔反转速率进行 K-L 理论拟合，以确定团簇温度 T 以及由背景碰撞导致的反转速率 R_{bg}。（插图）分子动力学模拟在四种不同温度下得到的反转速率与相应 K-L 理论预测值吻合，无需拟合参数。

轴向间距 z_0。这解释了为何在较低的 α [图1(b) 和 1(c)]处观察到更高的反转速率。

同位素替换——金字塔顶点离子与基底离子之间的置换对称性使假旋转路径得以实现。打破这种对称性会产生重大影响。在实验中，我们用较重的同位素替换一个离子，从而打破置换对称性（$^{44}Ca^{+}$；丰度仅次于 $^{40}Ca^{+}$ [23]），较重同位素优先占据金字塔顶点（见补充材料 [19]）。伪旋转不再可行，因为它不会使金字塔反转。相反，离子必须经历三个离子的协同交换 [图 1(g)]，类似于旋转门式旋转 [24, 25]，其能垒要高得多 [图1(h)]。

如此高的能垒对反转动力学的抑制，在我们从荧光图像中获得的实时轨迹中清晰可见。在相同的囚禁条件下（$\alpha \approx 1.09$），$(^{40}Ca^{+})_5$ 团簇会发生快速反转 [图 1（c）]，而$^{44}Ca^{+}(^{40}Ca^{+})_4$ 团簇则长时间锁定在一种取向 [图 1（d）]，形成了巨大动力学同位素效应的一种结构类似现象 [26, 27]。这一观察结果表明，快速反转确实是通过对称性促成的伪旋转发生的。

检验克***pam***斯-朗格理论——确认了单一同位素（$^{40}Ca^{+}$）$_5$ 团簇中的反转具有对称性辅助特征后，这种特征可通过调节纵横比来控制 α [图 1(b) 和 1(c)],接下来，我们检验多维 K-L 理论。首先，我们将 K-L 理论与不同温度和阱长宽比下微观动力学的分子动力学模拟结果进行比较，以考察该理论的有效性。

离子的动力学由保守阱和库仑势$V(\{\mathbf{r}_i\})$与多普勒冷却激光产生的非保守力共同决定。在实验中，光子散射率（$\Gamma/2\pi \approx 22$ MHz）远高于世俗频率（$\omega_{x,z}/2\pi \approx 1$ MHz），因此，激光相互作用可用黏性摩擦力和随机涨落力 [12–14]来建模。因此，离子的运动可由耦合的欠阻尼朗之万方程描述： [28, 29]

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i + \gamma\dot{\mathbf{r}}_i + \nabla_i V(\{\mathbf{r}_j\}) = \boldsymbol{\xi}_i(t). \qquad (2)$$

其中，γ 是由激光失谐和强度决定的摩擦系数 [30]，，而 $\boldsymbol{\xi}_i(t)$表示满足涨落耗散关系$\langle \xi_{i,\alpha}(t)\xi_{j,\beta}(t')\rangle = 2m\gamma k_B T\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t')$的高斯白噪声，其中 T是平衡温度。

方程（2）的分子动力学模拟所得的典型轨迹如图2所示，其中清晰可见伪旋转机制。我们根据超过 2000 条轨迹的停留时间 κ的指数分布提取反转速率 τ。我们还发现了势垒再穿越现象，其驻留时间极短——

这种现象（$\tau \ll m/\gamma$）通常出现在欠阻尼布朗动力学中 [31, 32], ，在速率计算中不予考虑（见补充材料 [19]）。

另一方面，多维 K-L 理论预测的局部极小值逃逸率为 [9]

$$\kappa = \mathcal{N}\frac{\lambda^+}{2\pi}\left(\frac{\det \mathbf{U}}{|\det \mathbf{U}'|}\right)^{1/2} \exp(-E_b/k_B T)\,, \qquad (3)$$

其中， E_b 为能垒，$\mathbf{U}$、$\mathbf{U}'$ 分别为最小能量路径上平衡点和鞍点处的海森矩阵。前因子 λ^+ 是鞍点处动力学矩阵的唯一正特征值，

$$\det\left(m\lambda^2\mathbf{I} + \gamma\lambda\mathbf{I} + \mathbf{U}'\right) = 0\,, \qquad (4)$$

它反映鞍点处不稳定模沿线的曲率以及阻尼 γ。额外因子 $\mathcal{N}$ 表示连接同一初态和末态的等效路径数 [3]（玩具模型的示例见补充材料 [19]）。

将该公式应用于我们的团簇之前，我们注意到，绕 z 轴的旋转对称性会使平衡点和鞍点处都出现一个零频率戈德斯通模 [10]。这种自由旋转不会影响反转动力学，因此我们通常会在海森矩阵中排除此模 [3]。我们还令 $\mathcal{N} = 4$ ，因为顶点离子可以替代四个基底离子中的任意一个。如图3插图所示，在较宽的 α 范围内，温度为 1.5–3 mK 时，分子动力学模拟所得的速率与 K-L 理论预测吻合极佳，且无需调整参数。正如预期，温度较低、能垒较高时，吻合度更好 [3]。

实验测得的反转速率呈现出明显的阈值行为（图3）。当 $\alpha < \alpha_{\rm th} \sim 1.1$时，随着势垒高度降低，反转速率迅速增加；而当 $\alpha > \alpha_{\rm th}$时，由于背景气体碰撞，反转速率饱和于 $R_{\rm bg} = 0.10 \pm 0.03\mathrm{s}^{-1}$。对于 $\alpha < \alpha_{\rm th}$，超额速率在两个数量级范围内符合 K-L 理论的预测，拟合温度为 $T = 1.8 \pm 0.1\,\mathrm{mK}$。这种一致性证实，快速反转确实是热激活的，并验证了 K-L 理论适用于这一强耦合介观系统，使我们能够确定其温度。

讨论——我们在真实的多体环境中检验了多维 K-L 理论。通过将五个相同的 $^{40}\mathrm{Ca}^+$ 离子调控至双稳态方锥构型，我们发现，离子在置换对称性的作用下发生协调交换，这类似于分子中观察到的伪旋转，而非传统的伞式反转。通过改变阱各向异性，可以调节活化势垒，使实验测得的反转速率跨越两个数量级。我们的测量结果、分子动力学模拟与完整 K-L 理论预测之间定量吻合（仅有一个由不可避免的背景碰撞导致的小偏差），不仅证实了该理论的预测能力对于集体性高维逃逸过程的预测能力，还得出了 1.8 ± 0.1 mK 的原位团簇温度，接近多普勒冷却极限。

由于实验无法直接观测微观反转机制本身，我们通过同位素取代验证置换对称性的关键作用。将一个 $^{40}\mathrm{Ca}^+$ 替换为较重的 $^{44}\mathrm{Ca}^+$，利用谐势的质量依赖性，在能量上将杂质“钉扎”在顶点。由此产生的热激活反转抑制现象，类似于分子反应中的巨大动力学同位素效应 [26, 27]。有趣的是，同位素取代团簇中由背景碰撞导致的残余反转也要少得多 [（见图1（d）和 3], ），这凸显了背景碰撞与连续冷却在双稳态离子团簇罕见反转中微妙的相互作用 [33]。

总之，我们的研究结果表明，激光冷却库仑团簇是一个理想的多体系统，可用于调控热激活动力学。虽然我们检验的是恒定多普勒冷却下的马尔可夫极限，但也可以研究不同激光冷却方案 [34–36] 对反转动力学的影响。作为同位素替换的替代方案，可以利用内部电子态或振动量子作为可编程手段，打破置换对称性 [37–39]。这将使人们能够研究“主动”对称性破缺：通过相干制备内部态 [40], ，驱动系统沿特定反应路径演化，从而架起反应动力学与量子控制之间的桥梁。

致谢—我们感谢 Sanjib Sabhapandit 和 Satya N. Majumdar 的富有成效的讨论。我们感谢科学技术部和印度电子与信息技术部在印度政府“量子技术卓越中心”项目（编号：4(7)/2020-ITEA）下给予的支持。A. Paramekanti 感谢加拿大自然科学与工程研究委员会（NSERC）通过探索基金 RGPIN-2021-03214 提供资助。

[1] B. Peters, *Reaction Rate Theory and Rare Events Simulations* 2017 （Elsevier，阿姆斯特丹，）。[2] H. Kramers，力场中的布朗运动与化学反应的扩散模型，Physica（阿姆斯特-丹）**7A**，284（1940）。[3] P. H¨anggi、P. Talkner 和 M. Borkovec，反应速率理论：克拉默斯之后的五十年，《现代物理评论》**62**，251（1990）。[4] L. McCann、M. Dykman 和 B. Golding，双稳态三维光学陷阱中的热激活跃迁，Nature **402**，785（1999）。[5] L. Rondin *et al.*，利用悬浮纳米粒子直接测量克拉默斯转换，《自然·纳米技术》

第12卷，1130（2017）。[6] T. Li、S. Kheifets、D. Medellin 和 M. G. Raizen，布朗粒子瞬时速度的测量，《科学》328，1673（2010）。[7] A. Berezhkovskii 和 A. Szabo，多维扩散激活速率过程的一维反应坐标，《化学物理杂志》122，014503（2005）。[8] N. Zijlstra、D. Nettels、R. Satija、D. E. Makarov 和 B. Schuler，双稳态光学阱中介电粒子的过渡路径动力学，《物理评论快报》125，146001（2020）。[9] J. Langer，亚稳态衰变的统计理论，《物理学年鉴》54，258（1969）。[10] A. Ayyadevara、A. Prakash、S. Dutta、A. Paramekanti 和 S. A. Rangwala，观察囚禁离子簇中八极结构跃迁的动力学（2025年），arXiv:2505.16378 [physics.atom-ph]。[11] N. Mizukami、G. Gatta、L. Duca 和 C. Sias，利用二维库仑晶体模拟异构化（2025 年），arXiv:2508.05902 [physics.atom-ph]。[12] J. Javanainen 和 S. Stenholm，囚禁粒子的激光冷却I：重粒子极限，《应用物理》21，283（1980）。[13] J. Javanainen，晶体的光压冷却，《物理评论快报》56，1798（1986）。[14] G. Morigi 和 J. Eschner，库仑晶体的多普勒冷却，《物理评论A》64，063407（2001）。[15] H. Landa、M. Drewsen、B. Reznik 和 A. Retzker，射频保罗阱中的振荡模，《新物理学杂志》14，093023（2012）。[16] H. Kaufmann、S. Ulm、G. Jacob、U. Poschinger、H. Landa、A. Retzker、M. B. Plenio 和 F. Schmidt-Kaler，平面离子晶体中本征模的精确实验研究，《物理评论快报》109，263003（2012）。[17] J. Kiethe、L. Timm、H. Landa、D. Kalincev、G. Morigi 和 T. E. Mehlst¨aubler，对称性破缺的线性—之字形跃迁中的有限温度谱，《物理评论B》103，104106（2021）。[18] A. Prakash、A. Ayyadevara、E. Krishnakumar 和 S. A. Rangwala，用于装载离子阱的低发散冷壁炉，《科学仪器评论》95，033202（2024）。[19] 实验和数值方法，以及用于说明简并路径下K-L速率中重数因子的示例问题，参见补充材料。[20] G. Henkelman、B. P. Uberuaga 和 H. J´onsson，一种用于寻找鞍点和最小能量路径的爬坡图像弹性带方法，《化学物理杂志》113，9901（2000）。[21] J. M. Lehn，氮反转，载于*Dynamic Stereochemistry* 15 3，《化学研究进展》，第 / 卷（施普林格，柏林、海德堡，1970年）。[22] R. S. Berry，分子内隧穿过程速率的相关性及其在某些V族化合物中的应用，《化学物理杂志》32，933（1960）。[23] T. Coplen *et al.*，选定元素的同位素丰度变化（国际纯粹与应用化学联合会技术报告），《纯粹与应用化学》74，1987（2002）。[24] S. Matsukawa、H. Yamamichi、Y. Yamamoto 和 K. Ando，通过旋转门式旋转发生异构化的五配位有机锑化合物，《美国化学会志》131，3418（2009）。[25] E. P. A. Couzijn、J. C. Slootweg、A. W. Ehlers 和 K. Lammertsma，五价化合物的立体异构化pounds：验证贝里伪旋转、重新审视Ugi转闸旋转并揭示双臂和三臂转闸，《美国化学会志》132，18127（2010）。[26] Z. Zhao、Z. Zhang、S. Liu、 *et al.*，通过瓦尔登反转机制研究最简单取代反应中的动力学势垒与同位素效应，《自然·通讯》8，14506（2017）。[27] L. S. Petralia、A. Tsikritea、J. Loreau、 *et al.*，氨电荷交换反应中观察到显著的反常动力学同位素效应，《自然·通讯》11，173（2020）。[28] S. Ulm、J. Roßnagel、G. Jacob、 *et al.*，观察离子晶体中缺陷形成的基布尔–祖雷克标度律，《自然·通讯》4，2290（2013）。[29] K. Pyka、J. Keller、H. Partner、 *et al.*，离子库仑晶体中的拓扑缺陷形成与自发对称性破缺，《自然·通讯》4，2291（2013）。[30] D. Leibfried、R. Blatt、C. Monroe和D. Wineland，单个囚禁离子的量子动力学，《现代物理评论》75，281（2003）。[31] A. Lyons、A. Devi、N. Q. Hoffer和M. T. Woodside，通过直接观测量化热激活能垒跨越中非生产性尝试的性质，《物理评论X》14，011017（2024）。[32] A. M. Berezhkovskii和D. E. Makarov，单分子视角下的势垒再跨越动力学与唯象速率方程，《化学物理杂志》163，051101（2025）。[33] G. Pagano *et al.*，用于大规模量子模拟的低温囚禁离子系统，《量子科学与技术》4，014004（2018）。[34] D. Reiß、K. Abich、W. Neuhauser、C. Wunderlich和P. E. Toschek，两个囚禁钡$^+$离子的拉曼冷却与加热，《物理评论A》65，053401（2002）。[35] J. Roßnagel、K. N. Tolazzi、F. Schmidt-Kaler和K. Singer，利用暗共振对囚禁离子进行快速测温，《新物理学杂志》17，045004（2015）。[36] B. de Neeve、T.-L. Nguyen、A. Ferk、T. Behrle、F. Lan-cellotti、M. Simoni、S. Welte和J. P. Home，用于高效熵提取的模块化可变激光冷却，《物理评论快报》134，203603（2025）。[37] C. Monroe、W. C. Campbell、L.-M. Duan、Z.-X. Gong、A. V. Gorshkov、P. W. Hess、R. Islam、K. Kim、N. M. Linke、G. Pagano、P. Richerme、C. Senko和N. Y. Yao，利用囚禁离子进行自旋系统的可编程量子模拟，《现代物理评论》93，025001（2021）。[38] M. Mazzanti、R. Gerritsma、R. J. C. Spreeuw和A. Safavi-Naini，利用光镊和马格努斯效应实现囚禁离子量子逻辑门，《物理评论研究》5，033036（2023）。[39] Z. Sun、Y. H. Teoh、F. Rajabi和R. Islam，用于量子信息处理的混合光学腔阱中的二维离子晶体，《物理评论A》109，032426（2024）。[40] M. Mallweger、N. Kuk、V. Shankar、R. Thomm、H. Parke、I. Straka、W. Li、I. Lesanovsky和M. Hen-nrich，探测囚禁里德堡离子维格纳晶体中的电子态依赖构象变化（2025），arXiv：2507.23631 [quant-ph]。[41] C. Schrama、E. Peik、W. Smith和H. Walther，新型微型离子阱，《光学通讯》101，32（1993）。[42] N. Grønbech-Jensen和O. Farago，用于模拟朗之万动力学的简单有效Verlet型算法，《分子物理学》111，983（2013）。

补充材料

实验系统

陷阱势

我们将钙离子囚禁在端盖式三维保罗阱中 [41] 其射频驱动频率为$\Omega_{\mathrm{rf}} = 2\pi \times 18.26\mathrm{MHz}$ [10]。时变电势（V_{rf}）与施加于内圆柱电极上的直流电压（U_{dc}）叠加，其特征距离为 z_0。阱中心附近的总势可表示为

$$\Phi(\mathbf{r},t) = \eta(U_{\mathrm{dc}} + V_{\mathrm{rf}}\cos(\Omega_{\mathrm{rf}}t))\frac{x^2+y^2-2z^2}{4z_0^2}, \tag{SE1}$$

其中， η 是陷阱几何结构 [41]的四极效率。质量为 m 、电荷为 Q 的单个离子的运动由马修方程描述，其特征由无量纲参数 a_u 和 q_u （$u = x,\ y,\ z$）决定：

$$a_z = -2a_x = \frac{4\eta Q U_{\mathrm{dc}}}{m\Omega_{\mathrm{rf}}^2 z_0^2}, \qquad q_z = -2q_x = \frac{-2\eta Q V_{\mathrm{rf}}}{m\Omega_{\mathrm{rf}}^2 z_0^2}. \tag{SE2}$$

我们在绝热近似条件下运行该陷阱（$|a_u|,\ q_u^2 \ll 1$），此时离子的运动可分解为快速的微运动和缓慢的世俗运动。简谐世俗频率 ω_u 为

$$\omega_u \approx \frac{\Omega_{\mathrm{rf}}}{2}\sqrt{a_u + \frac{q_u^2}{2}}. \tag{SE3}$$

在没有直流偏置的情况下（$U_{dc} = 0$），$\omega_z = 2\omega_x$。负直流偏置会同时减弱轴向约束并增强横向约束，从而能够控制各向异性 $\alpha = \omega_z/\omega_x$。

实验反转率

为在实验中测量反转速率，我们使用一束同时作用于径向和轴向方向的多普勒冷却光束。冷却激光（$4s\ S_{1/2} \rightarrow 4p\ P_{1/2}$ 波长为 397 nm）和再泵浦激光（$3d\ D_{3/2} \rightarrow 4p\ P_{1/2}$ 波长为 866 nm）均由波长计（HighFinesse WS8-2）锁定。再泵浦光束锁定在共振处，而冷却光束红失谐 $\sim 3\Gamma$。冷却光束的强度设为尽可能低，同时仍能用 EMCCD（Andor iXon Ultra 897）以每秒 30 帧的速度记录荧光图像。对于每个 α，记录 $\sim 60,000$ 帧数据（~ 30 分钟）。根据 ψ_{30} 时间序列，我们将驻留时间分箱并绘制直方图，再对尾部进行指数拟合，如图 SF1所示。

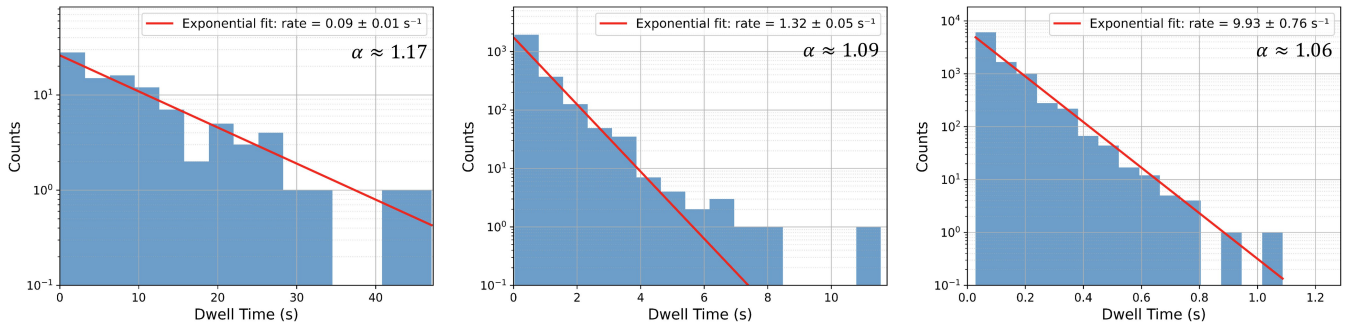

图 SF1. **不同 α 取值下实验反转速率的估算。** 将从时间序列数据中获得的停留时间分箱，绘制成直方图。通过指数拟合得到反转速率及其不确定度。

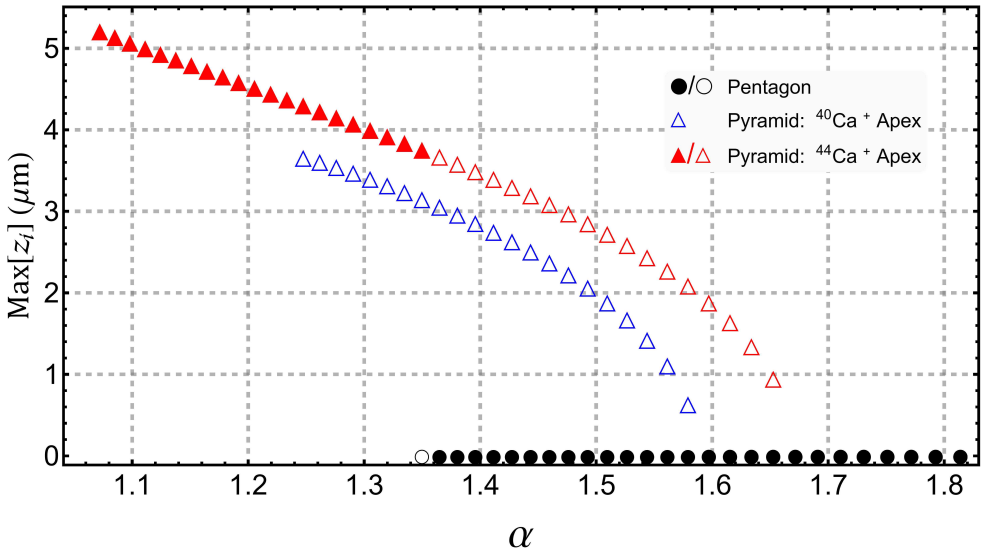

图 SF2. **Ca(Ca)的平衡构型团簇**。全局（局部）极小值分别以实心（空心）标记表示。

数值计算

同位素取代团簇的平衡构型

由于方程（SE2）中的马丢参数取决于质量，有效束缚的强度随被囚禁粒子的质量而变化。对于同位素掺杂团簇 $^{44}\mathrm{Ca}^+(^{40}\mathrm{Ca}^+)_4$，，我们通过随机化初始位置并使用梯度下降算法寻找局部极小值，数值计算平衡构型，如图 SF2 所示。五边形全局极小值在 $\alpha \sim 1.35$处转变为金字塔构型，较重同位素 $^{40}\mathrm{Ca}^+$ 位于顶点。只有在 $^{40}\mathrm{Ca}^+$ 位于金字塔顶点的局部极小值才存在；当 $\alpha > 1.25$时，该极小值便从能量景观中消失（表现为出现不稳定模）。

最小能量路径

为确定跃迁机制并计算活化势垒，我们采用爬坡图像弹性带（cNEB）方法 [20]。该算法将反应路径离散为一串 N “图像”（构型），$\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_N$，连接初始（$\mathbf{R}\uparrow$）和最终（$\mathbf{R}\downarrow$）稳定态。这些图像通过虚拟弹簧连接以保持间距（弹性带），同时将势力投影到路径切向量的垂直方向（推移），使系统弛豫至最小能量路径（MEP）。最高能量图像上的弹簧力会反向，推动其恰好稳定在鞍点处。

弛豫过程对初始猜测路径十分敏感，尤其是在可能存在多个鞍点的高维能量景观中。我们研究了三种不同的初始化情形，以确定相同团簇和同位素取代团簇（图SF3）各自相关的反应坐标：

- **伞式反转：** 我们定义一种线性插值，其中离子索引直接映射到其自身（$\{i \to i'\}$），对应于穿过平面中心的集体运动，如图SF3所示。这条路径仍主要受强烈的库仑排斥支配，因此对所有团簇构型而言，势垒都很高（> 1000 mK）。

- **伪旋转：** 对于相同的团簇，我们初始化一条纳入置换对称性的路径：顶点离子映射到一个底部离子（$\{1 \to 2'\}$），而一个底部离子映射到新的顶点（$\{2 \to 1'\}$）。这条路径弛豫至贝里伪旋转 最小能量路径，避开高能中心，并将活化势垒降低两个数量级（从 ~ 1 K 降至 ~ 20 mK）。

- **旋转门式旋转：** 对于同位素取代团簇（$^{44}\mathrm{Ca}^+$ 位于顶点），伪旋转路径在能量上是不利的，因为这需要迫使重杂质进入基底更强的束缚区域。在以下指导下，

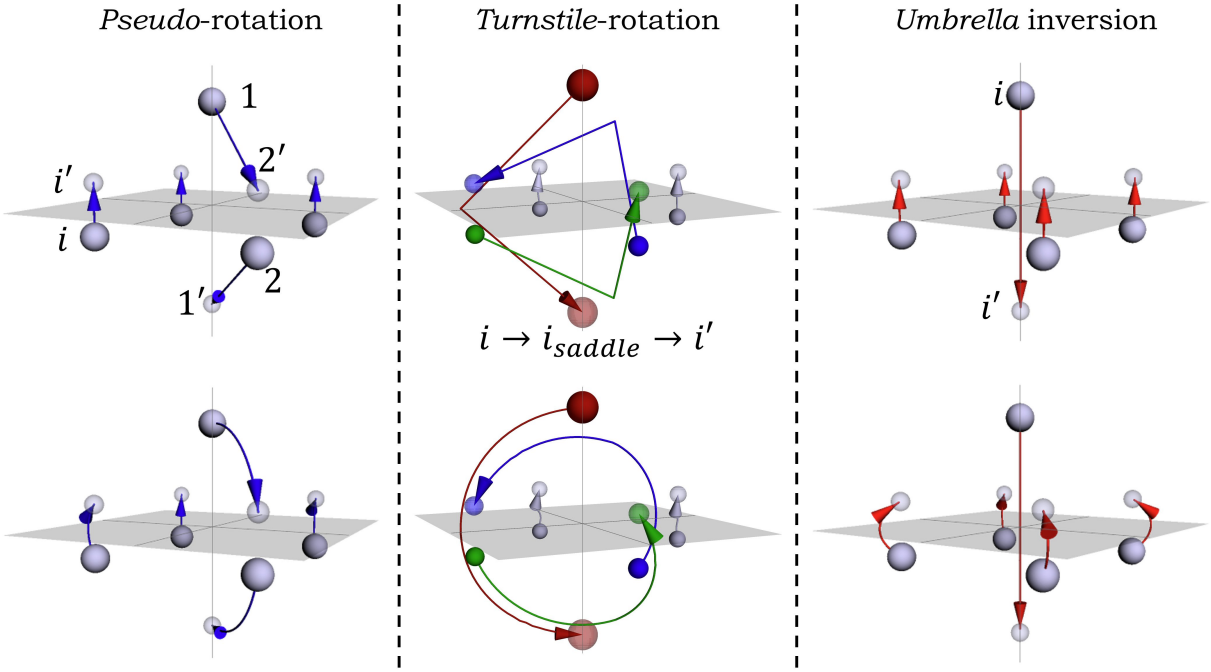

图 SF3. **弛豫至最小能量路径。** **(上)** 用于初始化 cNEB算法的初始猜测路径。**(下)** 收敛至鞍点后得到的优化反转路径。从左至右：对称性辅助的 *pseudo-rotation*（相同离子）、高势垒的 *turnstile rotation*（同位素取代）以及不可达的 *umbrella inversion*。

分子动力学模拟显示了一条迂回轨迹，我们计算了一条路径的最小能量路径，其中重顶点离子保持其位置，而基底离子通过内部旋转实现反转。cNEB 优化收敛于旋转门式旋转机制。活化势垒为 ~ 270 mK，显著低于伞式反转，但又足够高，能够在实验温度下抑制热激活。

为验证 cNEB路径的收敛性，我们使用寻根算法，对力矢量（$\nabla V(\mathbf{r}) = 0$）进行数值搜索，以找到能量最低的一阶鞍点。真实鞍点与 cNEB 极大值之间的能量差小于 $1\ \mu$K。

估算 Kramers-Langer速率

虽然 cNEB方法找到的过渡态给出了活化势垒，但 K-L速率方程的前因子是根据**Hessian矩阵**在平衡构型（$\mathbf{R}_{\uparrow}$/$\mathbf{R}_{\downarrow}$）和鞍点（$\mathbf{R}_{\text{saddle}}$）处的值计算得出的。对$\mathbf{H}$ 进行对角化，可得到表I中列出的正规模谱。

模式索引	平衡	鞍点
	$(\omega_k/\omega_x)^2$	$(\omega_k/\omega_x)^2$
1	3.14	3.15
2	1.78	1.85
3	1.78	1.75
...	...	...
13	0.03	0.04
14	**0.03**	**−0.03**
15	0	0

表 I. 对于 $\alpha \approx 1.09$，在稳定方锥体和鞍点处计算得到的 Hessian矩阵特征值（按降序排列）。模式 15 对应于绕 z 轴的自由旋转，在估算 K-L 速率时将其忽略。

鞍点的特征是　　其特征值恰有一个为负（$\lambda_1' < 0$），证实它是一阶鞍点

，其不稳定模沿着反应坐标。两种构型均具有一个零频模，该模源于绕 z 轴的连续旋转对称性。正如正文所述，在 K-L 速率计算中，行列式比不包含这一模。

分子动力学模拟

为获得理论反转速率，我们通过对五离子团簇的运动方程进行积分，开展了大量分子动力学模拟。将离子视为质量为 m的点电荷，它们通过库仑力和外部阱势相互作用。与激光冷却场的相互作用采用朗之万方程建模：

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_i V(\{\mathbf{r}\}) - \gamma\dot{\mathbf{r}}_i + \boldsymbol{\xi}_i(t), \tag{SE4}$$

其中， γ 为摩擦系数， $\boldsymbol{\xi}_i(t)$为满足涨落耗散定理$\langle\xi_{i\alpha}(t)\xi_{j\beta}(t')\rangle = 2m\gamma k_B T\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t')$的随机力。

数值积分

我们采用一种针对朗之万动力学改进的速度 Verlet 积分器 [42]。模拟分为两个阶段。首先是阻尼阶段（$t < t_{\mathrm{damp}}$）：系统以随机位置初始化，在不含热噪声的情况下施加较强的阻尼力，使离子迅速稳定于局部极小值。其次是热阶段，此时摩擦系数设为实验冷却值（$\gamma/m \approx 6\times10^3\,\mathrm{s}^{-1}$），并启用随机热力。轨迹演化 10^9 步，时间步长为 $\Delta t = 10^{-8}$ s。

算法 1： 离子反转的朗之万动力学

初始化： 随机位置 $\mathbf{r}$ 和速度 $\mathbf{v}$。
参数： $\Delta t = 10^{-8}$ s， $N_{\mathrm{steps}} = 10^9$，保存间隔 = 100，温度 T。
定义力： $\mathbf{F}^{\mathrm{trap}}(\mathbf{r}) = -\nabla V_{\mathrm{trap}}$，$\mathbf{F}_{\mathrm{coul}}(\mathbf{r}) = -\nabla V_{\mathrm{coul}}$。

对于 $step = 1$ 到 N_{steps}，**执行**
  如果 $step < N_{\mathrm{damp}}$，**则** ▷ 初始阻尼
    $\mathbf{F}_{\mathrm{total}} = \mathbf{F}_{\mathrm{trap}} + \mathbf{F}_{\mathrm{coul}} - \gamma_{\mathrm{high}}\mathbf{v}$
    积分运动方程（阻尼 Verlet 算法）。
  else ▷ 朗之万动力学
    生成方差为 $\sigma^2 = 2m\gamma k_B T\Delta t$ 的高斯噪声 $\boldsymbol{\xi}$。
    $\mathbf{F}_{\mathrm{total}} = \mathbf{F}_{\mathrm{trap}} + \mathbf{F}_{\mathrm{coul}} - \gamma\mathbf{v} + \boldsymbol{\xi}$
    更新$\mathbf{r}(t+\Delta t)$和$\mathbf{v}(t+\Delta t)$。
  结束条件判断
  判断
  如果 $step$ （模保存间隔） $== 0$ **那么**
    存储 ψ_{30} 当前构型。
  结束条件判断
结束循环
后处理： 获取驻留时间 τ 根据 ψ_{30} 符号翻转。从驻留时间直方图中提取速率（图 SF4）。

提取驻留时间：势垒重穿

我们追踪团簇的八极矩 ψ_{30} 以识别反转事件，这些事件通过其符号变化来标记。由于摩擦较低（欠阻尼区间），系统在稳定于新的势阱之前通常会多次重穿势垒。这些短时间内的重穿不构成成功的反应事件。

为了提取真实速率，我们分析连续翻转之间的驻留时间分布。如图SF4所示，时间尺度存在明显的分离：极短时间处有一个较大的峰，对应瞬态重穿；此外还有一个指数尾部，对应热激活逃逸。我们将该尾部拟合为指数分布$P(\tau) \propto e^{-\kappa\tau}$ 以提取速率 κ，忽略第一个区间中的重穿事件。

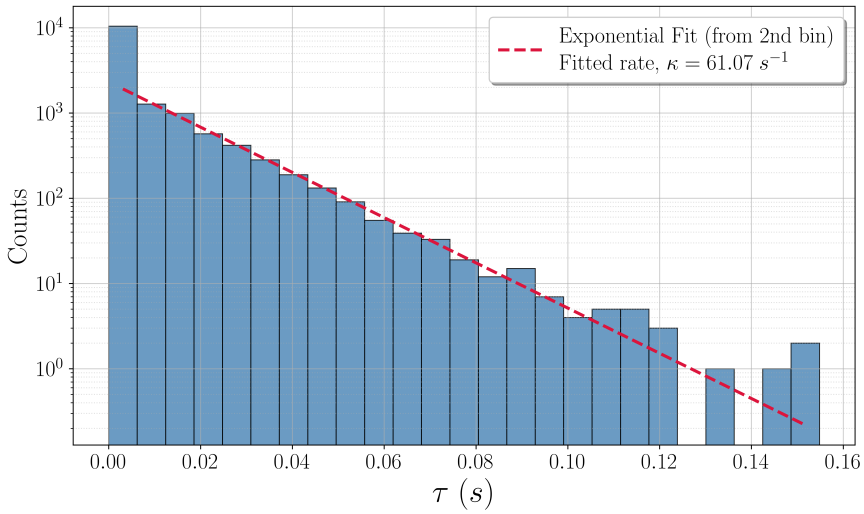

图 SF4。**分子动力学模拟中的停留时间分布**。分子动力学模拟所得反转事件之间时间间隔的直方图。第一个区间中的计数较大，对应于快速的势垒重穿（见正文中的图 2 ）。速率 κ 通过对直方图第二个区间开始的指数衰减进行拟合来提取（$\tau \gg m/\gamma$）。

速率表达式　　存在简并路径时的离子：一个二维示例问题

多维克拉默斯-Langer公式通常用于计算跨越单个鞍点的逃逸率。然而，系统的某些对称性可能产生多条不同的反应路径，连接反应物态和产物态。跃迁速率理论的一个关键原理是，总速率等于各条独立路径对应速率之和：

$$\kappa_{\text{total}} = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \kappa_i. \tag{SE5}$$

如果所有 $\mathcal{N}$ 路径都在对称性上等价（势垒高度 ΔE 和海森谱相同），总速率可简化为 $\kappa_{\text{total}} = \mathcal{N} \times \kappa_{\text{i}}$。对于五离子团簇，四重置换对称性意味着 $\mathcal{N} = 4$。

为验证这一乘法因子，我们对一个经过设计、恰有两个对称鞍点（$\mathcal{N} = 2$）的二维玩具模型势能进行过阻尼朗之万动力学模拟。势能如下：

$$V(x, y) = 10^4 \left[(x^2 - 1)^2 + \alpha(x^2 - \beta)y^2 + y^4\right], \tag{SE6}$$

参数可调： α 和 β。该势在 (±1,0) 处有两个稳定极小值，它们被位于 (0,0) 的高中心势垒隔开，迫使系统经由位于 $(0, \pm\sqrt{\alpha\beta}/2)$ 的两个对称鞍点之一逃逸（见图 SF5）。

我们计算单路径速率 $\kappa_{2\text{D}}$ 时，使用在一个极小值点和一个鞍点评估得到的海森矩阵。如图SF5所示，引入简并因子（$\mathcal{N} = 2$）后，计算结果与从不同温度下的分子动力学模拟中提取的速率高度吻合。这证实，系统在反应物势阱中涨落时，能够以相同的概率到达任意一个对称等价鞍点。因此，离开亚稳态的有效通量是所有简并势垒上的通量之和。对于方锥形离子团簇，我们在理论速率计算中采用 $\mathcal{N} = 4$ 。

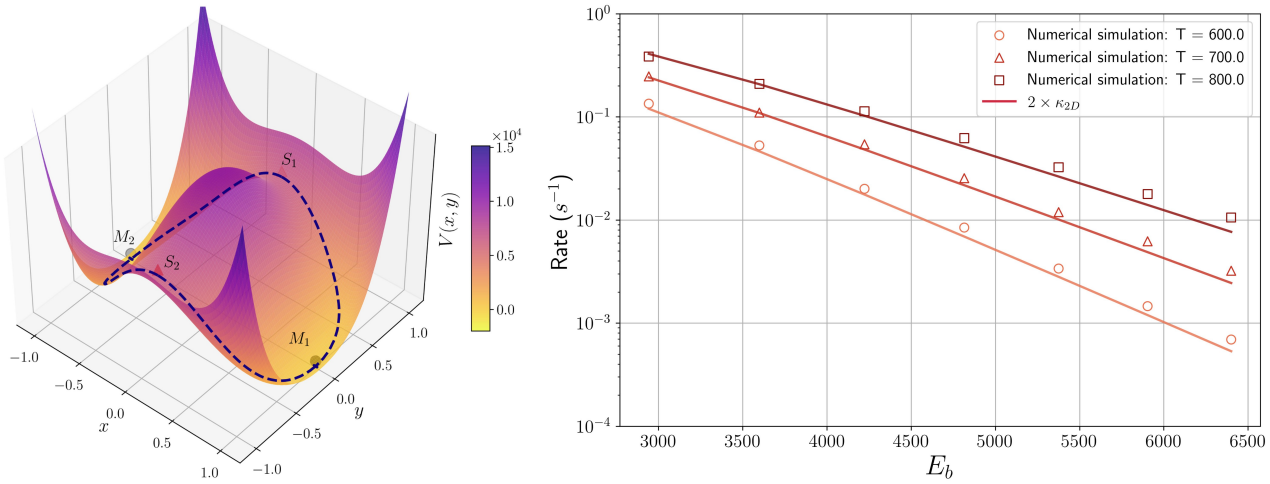

图 SF5. **具有二重路径简并的二维势。** (**左**) 方程（ $V(x, y)$ 中定义的势SE6）有两个极小值，它们被位于 (0,0) 的中心极大值分隔。从右势阱（M_1）逃逸至左势阱（M_2）可经由两个对称等价鞍点（S_1 或 S_2）发生。（**右**）考虑简并鞍点数量的解析 K-L 速率 $\mathcal{N} = 2$ 与数值结果吻合。