



冷分子碰撞动力学的研究进展

杨东铮¹, 于祎鹏², 程存峰^{3,4*}, 黄嘉宇^{4,5*}, 胡茜茜^{6,7*}, 郭华⁸, 谢代前^{2,7*}

1. 精准智能化学国家重点实验室, 中国科学技术大学, 合肥 230026
2. 配位化学国家重点实验室, 介观化学教育部重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210023
3. 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 中国科学技术大学, 合肥 230026
4. 化学反应动力学全国重点实验室, 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023
5. 三束材料改性教育部重点实验室, 大连理工大学, 大连 116024
6. 南京大学匡亚明学院, 南京 210023
7. 合肥国家实验室, 合肥 230088
8. 化学与化学生物系, 新墨西哥大学计算化学中心, 阿尔伯克基 87131

*通讯作者, E-mail: cfcheng@ustc.edu.cn; jyhuang@dlut.edu.cn; xxhu@nju.edu.cn; dqxie@nju.edu.cn

收稿日期: 2025-08-11; 接受日期: 2025-10-21; 网络版发表日期: 2025-12-01

国家自然科学基金(编号: 22233003, 22241302, 22503089, 22473057, 22473020, 92476207)、科技创新2030-“量子通信与量子计算机”重大项目(编号: 2021ZD0303305)、南京大学AI & AI for Science专项(编号: 14380023)和化学反应动力学全国重点实验室自主课题(编号: SKLMRD-Z202501)资助项目

摘要 冷分子碰撞过程呈现出显著的量子效应, 如散射共振与量子隧穿等, 为揭示分子间相互作用以及化学过程的量子本质提供了理想平台. 近年来, 该领域在实验与理论方面都取得了突破性进展, 如实验与理论协同阐明了低温下量子散射共振的起源, 并通过调控分子空间取向实现对反应路径与产物量子态的选择性调控等. 本文主要综述了冷分子量子态精确调控与测量的实验技术革新、高精度长程势能面的构建方案与量子动力学理论方法的发展以及一些典型体系的研究进展, 分析了当前仍面临的两大挑战: (1) 多原子分子的单量子态制备效率低, 亟待发展高密度慢分子束技术; (2) 五原子以上体系高维势能面的精准构建与精确量子动力学计算因维度灾难而难以实现. 未来需进一步融合机器学习算法、新型量子态操控及外场调控策略, 拓展冷分子碰撞在量子操控与精密测量等前沿领域中的应用.

关键词 冷分子碰撞, 量子动力学, 势能面, 长程相互作用, 立体动力学, 量子态调控

1 引言

在过去的几十年里, 得益于对气体原子和分子进行平动冷却或减速的多种技术的兴起与发展, 人们实现了冷原子与冷分子的制备, 并能够对其进行不同程

度的操控^[1]. 随着对诸多冷原子与冷分子体系认识和研究的深入, 人们逐渐意识到这不仅在原子分子物理学, 而是在整个物理和化学学科都开辟了全新的研究领域^[2]. 其中, 冷原子与冷分子的独特性质已经引起了分子动力学、天文化学物理学、凝聚态物理学, 甚至

引用格式: Yang D, Yu Y, Cheng C, Huang J, Hu X, Guo H, Xie D. Research advances in cold molecular collision dynamics. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 3356–3372, doi: 10.1360/SSC-2025-0213

粒子物理等众多基础研究领域的广泛兴趣^[3].

波粒二象性是物质的基本属性. 根据德布罗意物质波理论, 粒子的物质波波长 λ 与平均平动速率 $\bar{v}$ 或温度 T 具有如下的换算关系^[4]:

$$\lambda = \frac{h}{m\bar{v}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_{\text{B}}T}} \quad (1)$$

其中 h 是普朗克常数, k_{B} 是玻尔兹曼常数, m 是分子质量. 图1a中显示了代表性双原子分子的物质波波长与温度的关系, 其中橙色区域标记了典型气体分子间相互作用力程大小(几埃至十埃数量级). 在常温下, 典型

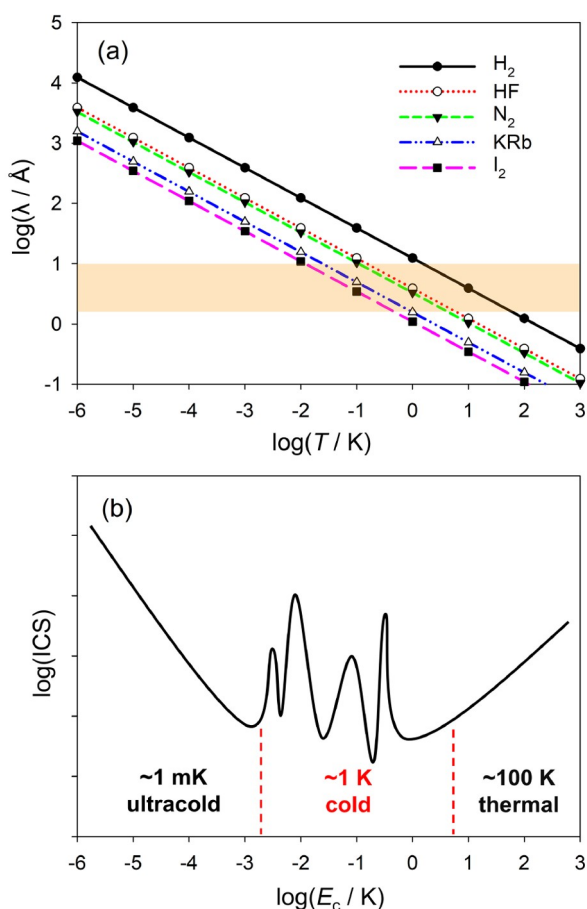


图 1 (网络版彩图) (a) 双原子分子的德布罗意物质波波长与温度的关系. 橙色区域表示典型气体分子间有效相互作用力程长度. (b) 非弹性碰撞或化学反应散射积分截面随碰撞能或温度变化示意图

Figure 1 (Color online) (a) The de Broglie wavelengths for various diatomic molecules as a function of temperature. The orange region presents the length of the effective interaction range between typical gaseous molecules. (b) Schematic diagram of scattering integral cross section as a function of collision energy or temperature for a typical inelastic collision or reaction.

气体分子的平动速率在百米每秒数量级, 对应的物质波波长在1/10埃量级. 在常温下, 典型气体分子几乎只表现出粒子性质, 因为其物质波波长远小于它们的有效相互作用力程范围. 如果把温度降至毫开尔文(mK)量级, 此时气体分子被称为超冷原子/分子, 其平动速率将降至米每秒量级, 对应的物质波波长在几百埃数量级. 在这样的情况下, 由于物质波波长远大于气体分子自身尺寸或有效相互作用力程长度, 所以分子的粒子属性几乎消失, 完全表现出波动性. 与常温和超冷温度条件不同的是, 冷分子的物质波波长介于常温分子和超冷分子之间, 与分子之间有效相互作用力程大小相当. 由图1a所示, 对于最小的气体分子 H_2 , 在10 K左右即达到冷分子条件; 对于 N_2 等常见气体分子, 达到冷分子条件的温度为1 K; 而对于较重的分子, 比如 KRb 和 I_2 , 需要冷却至0.1 K以下方才成为冷分子. 冷分子能同时表现出粒子性与波动性, 这样的性质使得冷分子在各个领域都有独特的理论与应用价值.

分子动力学是研究原子分子间相互作用、动量与能量变化等相关动力学现象和规律的学科. 由于原子分子的量子属性, 基于量子力学研究原子分子间由碰撞所导致的非弹性散射、化学反应, 能最精确地描述动力学过程的微观机制. 散射积分截面是实验可观测量, 用于表征非弹性散射或化学反应强度随反应物的碰撞能或温度的变化. 图1b展示了典型的原子分子碰撞引起的非弹性散射或反应散射积分截面示意图. 根据维格纳阈值定理^[5], 对于典型的非弹性散射或化学反应, 在超冷温度区间, 或称为维格纳阈值区间, 积分截面随碰撞能增加呈现幂次减小. 在该区间内, 散射积分截面一般只由单分波贡献, 且不会显示共振峰. 在常温或高温区域, 散射积分截面往往也会随碰撞能或温度迅速变大, 这是由于对积分截面有贡献的分波数量随着能量的增大而增多. 而在高温条件下, 尤其是当分子平动能远高于化学反应势垒时, 积分截面的动力学行为趋于平均化, 即呈现统计热力学规律, 其数值往往不再需要依靠精确的量子动力学进行推演和计算. 相较而言, 散射积分截面在冷温度区间由少量分波贡献. 在此碰撞能区间内, 积分截面往往呈现振荡的共振峰结构. 相较于没有共振的背景散射强度, 这些共振峰使得积分截面增大一到两个数量级. 重要的是, 它们通常由单个分波或几个分波主导, 也往往与碰撞的初始空间取向密切相关. 因此, 冷分子碰撞是研究重要

量子效应的绝佳平台. 同时, 对冷分子化学动力学的研究将为精密测量^[6]、量子信息^[7]、量子计算和模拟^[8]等相关领域的发展提供更广阔的机会.

2 冷分子动力学实验

由于新型实验技术的发展和进步, 分子及分子量子态调控技术取得了显著进展. 通过制备窄速度分布的分子, 能够将分子间碰撞的能量控制到较高的分辨率; 通过控制分子的速度, 能够实现更低能量的碰撞; 通过调控激光与分子的作用时间及作用强度, 能够对分子量子态进行前所未有的控制. 这些调控技术能够用于研究复杂的分子动力学和相互作用, 为低温下(<20 K或20 cm⁻¹)分子碰撞动力学的研究提供新的机遇^[9~11]. 因为冷原子分子碰撞只通过一个或少数几个分波进行, 量子效应显著增强, 十分有利于实验观测, 进而可以从微观角度更精准地观测碰撞过程, 理解其中的量子本质.

近年来, Ni与Ye团队^[12,13]对超冷原子分子反应动力学的研究取得了突破性的进展, 他们在真空腔体结构的反应室中, 利用双光子拉曼共振技术实现反应物初始态的精确制备. 但国际上大部分冷分子碰撞的实验研究仍然采用的是交叉分子束方法. 本质上, 该方法需要两束分子束以夹角 θ 相交. 如果碰撞分子A和B以速度 v_A 和 v_B 相碰, 体系的相对动能(或碰撞能)可以表达为

$$E_t = \frac{1}{2}\mu v_t^2 = \frac{1}{2}\mu(v_A^2 + v_B^2 - 2v_A v_B \cos\theta) \quad (2)$$

其中A和B的折合质量为 μ . 要获得低动能以测量几开尔文温度范围内的散射截面, 要求两分子束的夹角非常小, 这是一项极具挑战性的工作. 超声分子束流可以提供具有明确速度和速度分布的分子, 对精确调控体系的碰撞能和碰撞能分辨具有重要意义. 小分子体系(如涉及H₂的体系)具有较小的折合质量, 十分有利于冷碰撞实验研究, 但是要达到较低的碰撞温度, 还要对 v_A 、 v_B 和 θ 进行控制. 一个极限例子是, 当两分子束共线时, 就可以进行极低碰撞能的研究. 当两分子束夹角很小时, 最低的碰撞能出现在 $v_A = v_B$ 时, 这就要求对分子的速度进行较好的控制. 然而, 由于分子具有复杂的内部结构和自由度, 难以被激光冷却和减速. 具有永久(电或磁)偶极矩或处于特定量子态(如Rydberg态)的分子能够被电场或磁场减速, 这些减速技术已经被

用于开展分子的冷碰撞动力学研究.

法国波尔多大学(University of Bordeaux, CNRS)的交叉分子束装置极具代表性, 如图2所示, 装置中包含一个固定角度的脉冲喷嘴和一个可变角度的喷嘴, 能够从12.5°到90°连续调节两分子束碰撞角度, 对研究低碰撞能量的分子散射十分有利^[14]. 他们对一系列原子、分子碰撞反应进行了研究, 其中对S + H₂冷碰撞反应的研究得到了低至5.8 K的绝对速率常数和低至0.68 meV碰撞能下的相对积分截面^[15]; 对H₂ + CO的冷碰撞研究不仅观察到了共振现象, 还对势能面精度和实验中碰撞能的分辨率提出了更高的要求^[16]; 对H₂ + O₂的低能量非弹性散射研究展示了碰撞诱导的能量转移过程, 理论证实这一过程是由总角动量分波带来的形状共振(shape resonance)和费什巴赫共振(Feshbach resonance)作用产生的^[17]; 对He + CO非弹性碰撞的研究中观察到了转动激发的CO与He冷碰撞的量子共振的特征, 理论和实验十分吻合, 也表明描述该体系的高精度势能面和长程相互作用势适用于计算发生在星际介质中的态-态动力学过程^[18]; 对C + He体系的非弹性散射研究观察到了基态的碳与氦原子之间的碰撞能量在自旋轨道激发阈值附近的量子共振现象^[19]; 对H₂ + H₂O体系的冷碰撞(15~150 K)研究观察到了双原子分子与多原子分子碰撞中的形状共振现象^[20]. 基于这套交叉束装置, 法国团队还研究了自由基之间、大分子之间的冷碰撞动力学^[21,22].

荷兰拉德堡德大学(Radboud University)的van de Meerakker研究团队^[31]将斯塔克减速器(Stark deceleration)

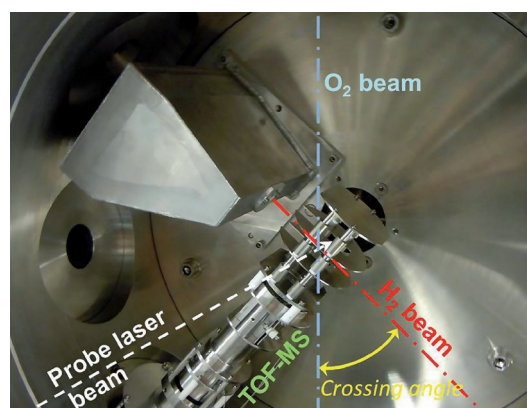


图2 (网络版彩图)法国波尔多的变角度交叉分子束装置^[14]

Figure 2 (Color online) Variable-angle crossed molecular beams apparatus at the University of Bordeaux, France [14].

tor)集成到交叉分子束装置中,如图3所示. 减速器可以制备速度可调的极性分子或自由基, 使得其以 $5^\circ\sim 180^\circ$ 的角度与另一束分子发生碰撞, 研究其在不同碰撞能量下的行为. 该团队利用电场减速和低温冷却方法分别制备了布居在单一振-转态、速度可调、速度分布窄的NO、ND₃、CO、H₂和He束流, 研究了低碰撞能下NO + He^[23~25]、NO + H₂^[26]、NO + HD^[27]、NO + O₂^[28]、NO + CO^[27,29]和NO + ND₃^[30]体系的非弹性散射, 并在小于20 cm⁻¹的碰撞能区间观测到分子非弹性散射中明显的分波共振现象, 利用高精度势能面结合精确的量子动力学计算方法较好地解释了非弹性散射实验结果^[31].

理想的冷分子碰撞装置是利用共线的两分子束进行碰撞. 然而, 中性分子束却难以做到这一点, 因为至少有一束分子需要弯曲, 才能与另一束分子完全重叠. Narevicius研究组^[32]已经证明, 使用弯曲的磁四级导轨可以对顺磁性物质进行偏转. 由于采用了合并束装置, 如图4所示^[32], 该研究组能够在低至10 mK温度下研究H₂或Ar与亚稳态He原子的潘宁电离反应, 研究中观测到了中性物质间反应的形状共振^[33], 并观测到冷碰撞条件下潘宁电离的同位素效应^[34]. 该研究团队对原子与分子冷碰撞时的散射共振现象进行了系列研究^[32,35~38], 并拓展到分子与分子碰撞体系^[39]. 瑞士洛桑联邦理工学院(Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne)的Osterwalder研究团队^[40~42]设计了另一种相似的合并束装置, 采用磁导轨和电导轨相结合的方式, 用于研究原子与原子、原子与分子的低能量碰撞.

除合并束以外, 美国Zare研究组^[10]发展了斯塔克效应诱导绝热拉曼通道(Stark-induced adiabatic Raman passage, SARP)技术, 利用两束高强度的相干脉冲激光与分子作用, 通过调控脉冲时序、脉冲强度以及偏振方向等参数, 不仅可以制备单一振-转激发态的分子, 还能将分子极化到特定的磁能级从而制备特定空间取向的分子. 利用SARP技术可以制备特定取向的HD等分子, 使分子轴平行(H-SARP技术)或垂直(V-SARP技术)于碰撞方向, 并应用于HD + D₂^[10,43]、HD + H₂^[43]体系的低温(大约1 K)非弹性散射研究. 通过对HD散射前后速度分布的观测发现碰撞过程中不同取向的分子存在很强的各向异性, 散射产物在形状共振的温度区间(1~10 K)表现出显著的立体动力学偏好. 同时, Croft等^[44,45]在理论上证实了HD+H₂非弹性散射的立

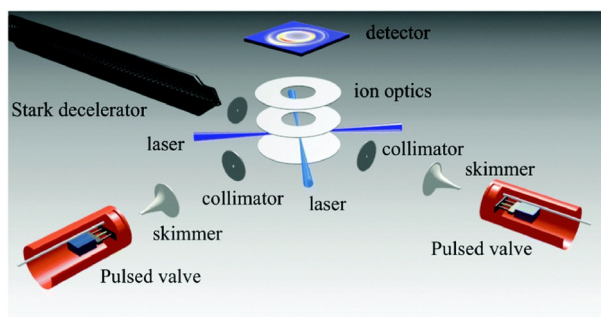


图3 (网络版彩图)荷兰拉德堡德大学的冷碰撞动力学装置^[31]

Figure 3 (Color online) Cold-collision dynamics apparatus at Radboud University, the Netherlands^[31].

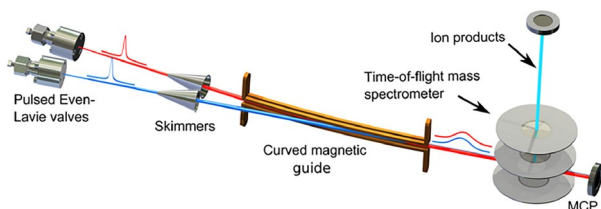


图4 (网络版彩图)以色列魏茨曼研究所合并束实验装置^[32]

Figure 4 (Color online) Merged-beam experimental apparatus at the Weizmann Institute of Science, Israel^[32].

体动力学效应, 认为不同空间取向的分子散射截面会显著不同, 并指出立体动力学效应往往在共振态附近才具有显著影响. 理论和实验结果不仅相互验证, 也为非弹性散射研究提供了一种新的目标和思路, 即通过调控分子空间取向来调控分子的碰撞行为. 值得一提的是, SARP技术迄今为止不仅实现了振动基态的H₂与HD分子的特定空间取向量子态制备^[46], 还实现了高振动激发态如HD($v=4$)^[47]、H₂($v=7$)^[48,49]的相应制备.

迄今为止, 冷碰撞实验研究的体系十分有限, 主要集中在折合质量小、极性弱的双原子分子(如NO)以及较易操控的原子与分子间的碰撞. 例如, 荷兰拉德堡德大学冷分子非弹性散射实验中, 通过电场减速技术制备速度可调的NO分子束, 再与通过低温脉冲阀产生的He原子或H₂、D₂等分子碰撞, 通过控制脉冲阀的温度可以调控后者的速度, 从而获得慢速、窄速度分布的分子. 但是, 由电场减速技术产生的分子数密度通常较低, 使得碰撞信号微弱, 仅有少数分子体系在电场减速后仍具有较大分子数密度, 可以用于散射实验. 而由低温脉冲阀产生的超声分子束的分子数密度虽然

很高,但是速度分布宽、平动速度不易降低,从而限制了碰撞能的分辨.而且低温下大部分分子的蒸汽压很低,难以形成高密度的分子束流.这些都是冷分子碰撞实验发展的限制因素.

另一方面,分子单一量子态的制备技术也是目前低温非弹性散射实验的限制因素之一.利用SARP等技术可以制备拉曼活性较强分子(H_2 、 D_2 等)的单一振-转激发态,对于更复杂的分子,受限于分子的复杂度和拉曼活性,难以实现有效激发.而快速绝热通道方法(RAP)^[50-52]是利用聚焦的红外高斯光束与分子束作用,通过调控光束的聚焦和失谐频率,实现分子振-转能级的绝热激发. RAP技术与SARP技术不同,对具有红外活性的分子更为有效,因此更具有普适性.但受限于分子红外跃迁强度, RAP技术通常要使用瓦量级的激光功率才能实现有效激发,目前仅用于少数分子(甲烷等)的强基频红外振动能级的激发和制备. 发展高密度、慢分子束技术和更普适的单一量子态制备技术是冷碰撞实验的关键. 近期,中国科学技术大学实验团队为了对多原子分子进行量子态调控,发展了红外连续激光腔增强技术,可以高效率制备和探测这些分子特定的振-转量子态,为研究多原子分子的量子态可控的散射过程提供了新的机遇. 红外连续激光腔增强技术原理是将频率精确的红外连续激光锁定在高精度度光腔上^[53],激光锁定后腔内等效光强可以高达10 kW. 在这样的光强下,能够实现 H_2O 、 CO_2 、 NH_3 等分子振-转跃迁的饱和激发,从而实现振-转态高效率的制备. 这种技术有望应用在低温下的反应散射和非弹性散射研究中,将碰撞研究从双原子分子体系拓展到多原子分子体系,并对这些体系的散射现象进行高精度的观测.

3 长程相互作用势能面

冷或超冷条件下,分子间碰撞过程只能引发无势垒的反应或非弹性散射的内态弛豫,所以其动力学性质会受到分子间相互作用,尤其是长程相互作用细节的显著影响^[9,54-57]. 这是由于分子间相对平动的德布罗意波长会随着平动能的降低而显著增大. 以 H_2 分子为例,在平动能为1和 0.001 cm^{-1} 时,其平动的德布罗意波长分别为 34.34 和 $1086a_0$. 这就要求势能面必须同时准确描述短程与长程区域的相互作用能,但目前常

用的势能面构建方法通常难以满足这一要求. 首先,长程区域的分子间相互作用能通常与从头算方法的收敛精度相当甚至更小^[58,59]. 其次,长程和短程区域内相互作用能的量级相差过大,会导致拟合方法在长程区域拟合误差的增大. 此外,势能面拟合方法,特别是神经网络(neural network, NN)方法等,一般无法基于短程区域的拟合结果进行准确的外推^[60,61]. 以 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 体系为例,图5给出了基于(a)从头算方法以及(b)置换不变多项式-神经网络势能面^[62]得到的相互作用能与谢代前课题组^[63]最近发展的长程相互作用计算方法得

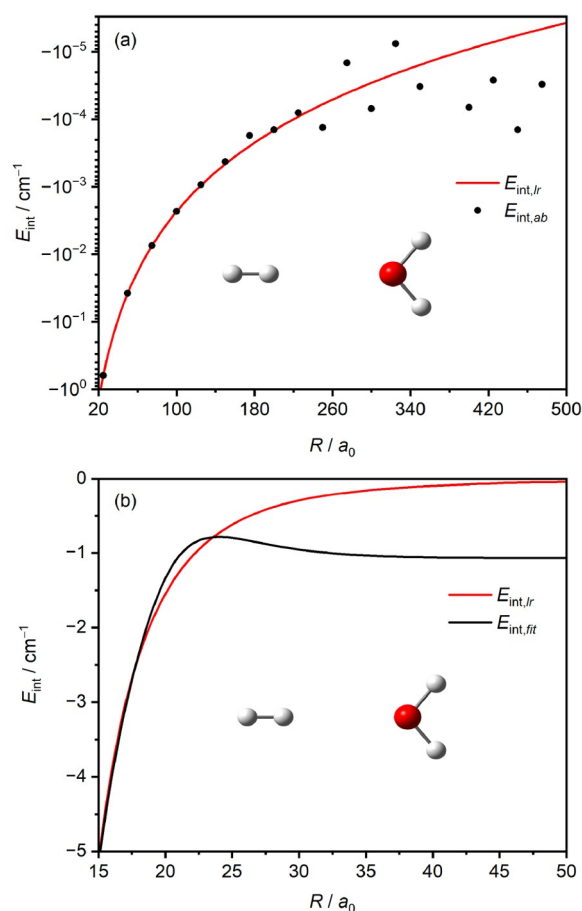


图5 (网络版彩图) (a, b) 不同方法得到的 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 体系的相互作用能的对比^[62]. $E_{\text{int},ab}$ 为CCSD(T)-F12a/AV5Z水平下计算的相互作用能, $E_{\text{int},fit}$ 为基于相互作用势能面^[62]得到的相互作用能, $E_{\text{int},lr}$ 是基于ABLRI程序^[63]计算的相互作用能

Figure 5 (Color online) (a, b) Comparison of the long-range interaction energy of the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ system obtained by different methods^[62]. $E_{\text{int},ab}$, $E_{\text{int},fit}$, and $E_{\text{int},lr}$ are the interaction energy obtained by *ab initio* calculations at the CCSD(T)-F12a/AV5Z level, the intermolecular potential energy surface^[62], and the ABLRI program^[63], respectively.

到的结果的对比, 据此可以看出现有的势能面构建方法并不适用于长程区域势能面的构建。

为了解决上述困难, 通常需要基于物理模型推导出体系坐标(包含分子内和分子间坐标)与长程相互作用间的函数关系。一种最简单的模型势函数是将长程区域的相互作用按分子间距离的负幂次展开, 展开系数称为长程系数。各展开项中分子间距离的幂次需要根据体系的性质确定。例如, 对于两个稀有气体原子间的长程相互作用, 其幂次仅能取为 -6 , -8 , -10 , $\dots$ 。^[64,65] 但仅将分子间距离从长程相互作用的表达式中分离出来会导致该方法在应用于包含原子数较多的体系时所需的从头算点数目较多, 这是由于此时长程系数的表达式仍较为复杂。此外, 该方法的拟合效果还会受到长程区域从头算点精度的限制。因此, 对于这类体系, 需要进一步推导长程系数的具体形式。

在长程区域, 两分子电子波函数间的重叠可以忽略不计, 因此可以将分子间Coulomb相互作用能算符 H' 视为微扰, 并采用微扰理论计算该区域的相互作用能。对于非简并基态分子间的长程相互作用, 可以根据非简并态微扰论对单体分子能量之和的一级和二级修正以及 H' 的多极展开式推导出长程相互作用的表达式^[55,64-67]。基于此, 长程系数可以表示为两个分子的电性质(包括多极矩与极化率, 仅与各自的内坐标相关)与分子间相对取向的函数(具有解析形式)的组合。其中, 单体分子的电性质可以通过从头算方法获得, 如有限场方法(finite field method, FFM)^[68]等。对于由4个及以下原子构成的体系, 其长程系数的具体形式均已报道并被广泛应用于相关体系长程相互作用势能面的构建中^[59,64,65,67,69], 如本课题组构建的 $\text{H}_2\text{-HF}$ 、 HF-HF 、 KRb-KRb 以及 NaRb-NaRb 等体系的相互作用势能面, 其中短程与长程区域的势能面是在分别构建后通过一个开关函数连接在一起的^[70-73]。此外, Zhai等^[74,75]还基于上述长程相互作用的表达式提出了能够同时描述短程与长程区域相互作用的模型势函数mdMLR (multi-dimensional Morse/Long Range model), 其在长程区域的渐近形式即为上述长程相互作用的表达式。在该模型中, 从Morse势向长程相互作用势的过渡是通过可调节的衰减函数控制的。2023年, Li等^[76]基于该模型与NN方法, 发展了具备较强外推能力的势能面拟合方法MLRNet, 并使用该方法构建了 $\text{H}_2\text{O-Ar}$ 以及 $\text{CO}_2\text{-He}$ 体系涵盖短程与长程区域的高精度相互作用

用势能面。但目前对于由5个及以上原子构成的体系, 如 $\text{H}_2\text{O-H}_2$ 体系, 其长程相互作用的表达式仍较少被报道与应用。这主要是由于这类体系中单体分子的对称性通常较低, 因此其电性质非零分量的数目较多, 使得长程相互作用的表达式变得相当复杂^[67]。因此有必要发展适用于任意体系的长程区域势能面构建方法。

2024年, 谢代前课题组^[63]基于长程相互作用的通式提出了一种计算非简并态分子间长程相互作用能的通用方法, 并编写了相应的程序ABLRI。首先, 为了统一描述分子间的相对位置与取向, 他们规定了任意两体体系的dimer-fixed (DF)和monomer-fixed (MF)坐标系的选取方法, 如图6所示。其中, 两个单体分子的MF坐标系不随分子的整体平动和转动而变化, 通常可以选为惯量主轴坐标系, 原点为其质心所在的位置。DF坐标系 Z 轴的方向固定在两个MF坐标系原点间相对位置矢量的方向上, 而 X 轴、 Y 轴和原点的选取则较为任意。然后, 他们基于非简并态微扰论^[65,67]以及分子间Coulomb相互作用能算符的多极展开式^[66]推导了分子间长程相互作用的通用表达式。该表达式中的各项均由两个分子的电性质相对于MF坐标系的分量, MF到DF坐标系的坐标变换矩阵的矩阵元 D_{ij} 以及与分子间距离相关的函数 $f(R)$ 三部分组成。其中分子的电性质在MF坐标系下的分量仅与分子内坐标相关, 需要采用从头算方法计算, 而其余各部分均具有较为简单的解析

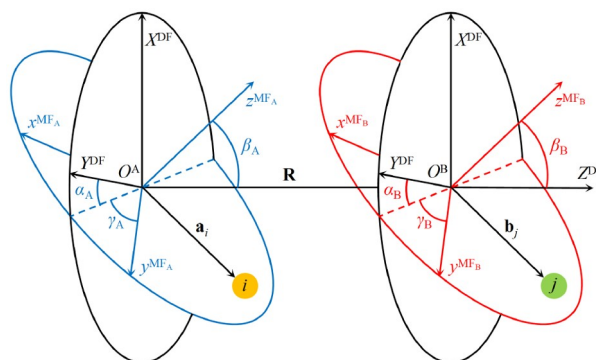


图6 (网络版彩图)体系A-B的分子间坐标的定义^[63]。其中DF坐标系到MF坐标系的转动采用欧拉角(α , β , γ)描述, 两分子间的距离由 $\mathbf{R}$ 描述。 $\mathbf{a}_i$ 和 $\mathbf{b}_j$ 分别代表A中的第*i*个粒子, 以及B中的第*j*个粒子的位置矢量

Figure 6 (Color online) Definition of the intermolecular coordinates of the system A-B ^[63]. The Euler angles (α , β , γ) are used to describe the rotation from the DF frame to the MF frame, while $\mathbf{R}$ is the distance between the two molecules. $\mathbf{a}_i$ and $\mathbf{b}_j$ are the position vectors of the *i*th particle in A, and *j*th particle in B, respectively.

形式. 在此基础上, 他们提出了分步计算长程相互作用能的方法, 其流程如图7所示. 首先, 将描述体系的所有坐标分为分子内坐标、分子间相对取向与距离三类, 并据此分别确定表达式中各部分的具体数值, 之后按上述公式进行组合就可以计算出长程相互作用能. 基于上述方法, 他们编写了通用程序ABLRI, 并构建了 $\text{O}_2\text{-H}$ 与 $\text{H}_2\text{O-H}_2$ 体系的全维长程相互作用势能面^[63]. 如图8所示, 基于ABLRI程序计算出的相互作用能与从头算结果吻合得非常好, 从而证明了该程序的正确性与

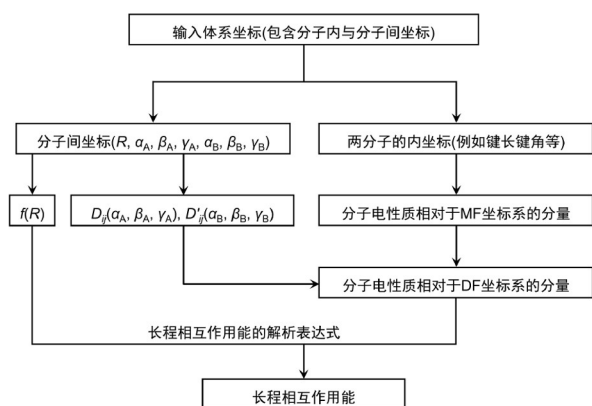


图7 长程相互作用能计算方法的流程图^[63]

Figure 7 Flow of the method for the calculation of the long-range interaction energy [63].

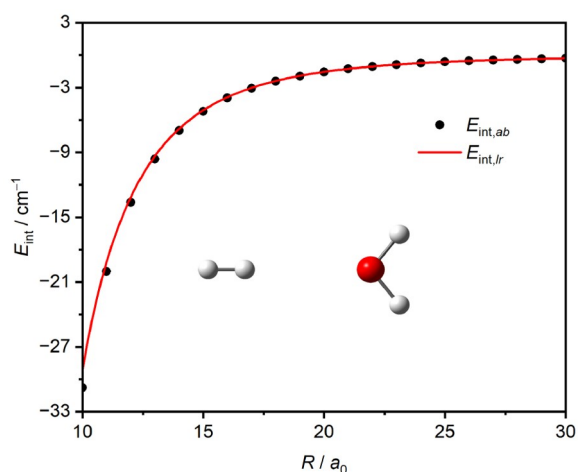


图8 (网络版彩图) $\text{H}_2\text{O-H}_2$ 体系基于非简并态微扰论计算的长程相互作用能($E_{\text{int},lr}$)与CCSD(T)-F12a/AV5Z从头算结果($E_{\text{int},ab}$)的对比^[63]

Figure 8 (Color online) Comparison of long-range interaction energy of the $\text{H}_2\text{O-H}_2$ system obtained by the non-degenerate perturbation theory ($E_{\text{int},lr}$) and *ab initio* calculations ($E_{\text{int},ab}$) at the CCSD(T)-F12a/AV5Z level [63].

可靠性.

作为典型的无势垒体系, 处于电子简并态的分子或原子在冷或超冷条件下的碰撞过程同样受到广泛的关注与研究. 例如, 冷或超冷条件下的反应 $\text{O} + \text{OH} \leftrightarrow \text{H} + \text{O}_2$ 是研究几何相位效应对化学反应影响的典型体系^[77-79], OH-OH 体系是研究外场调控下冷或超冷碰撞过程动力学性质的重要体系^[80-82]. 如果不考虑旋轨耦合效应, 基态 $\text{O}({}^3\text{P})$ 和 $\text{OH}({}^2\Pi)$ 的空间简并度分别为3和2. 长程区域各个简并态间的耦合可能会导致玻恩-奥本海默近似的失效^[83], 从而使该区域内的相互作用随着体系构型的变化表现出相当复杂的行为, 并有可能出现锥形交叉与避免交叉等结构^[84-86]. 对于这类体系通常可以采用简并态微扰论计算其长程相互作用^[83,87,88]. 但该方法目前仅被应用于少数几类体系, 如2+1体系^[83,87,89-95]和2+2体系^[88,96-98]等. 这是由于该方法在推广至更复杂体系时面临以下两个困难: 首先, 对于原子数更多的体系, 其静电、诱导和色散相互作用矩阵的各个矩阵元的具体表达式相当复杂, 难以推导与应用. 其次, 简并态分子电性质的各个分量均为矩阵, 如何确定其中的独立非零分量及其与其他非零分量间的关系, 以降低所需计算量并避免从头算方法存在的固有误差对这些关系的影响, 也是准确计算多原子体系长程相互作用所亟需解决的问题. 鉴于此, 谢代前课题组^[84]基于简并态微扰论以及Coulomb相互作用能算符的多极展开式推导了包含简并态分子体系的静电、诱导和色散相互作用矩阵满足的通式(未考虑分子间的共振相互作用), 并参考非简并基态分子间长程相互作用能的分步计算思路将其应用于实际体系中. 此外, 对于处于电子简并态的非线性分子, 他们基于投影算符法发展了其电性质非零分量的通用推导方法. 需要指出的是, 此前推导的非简并态分子间长程相互作用的表达式以及单体分子电性质独立分量的推导方法均可视为该方法的一个特例, 从而进一步验证了该方法的正确性. 同时, 他们还构建了 $\text{O}({}^3\text{P})\text{-OH}({}^2\Pi)$ 和 $\text{OH}({}^2\Pi)\text{-OH}({}^2\Pi)$ 两个典型体系的长程相互作用势能面. 图9给出了基于上述方法计算的长程相互作用能与从头算结果的对比, 可以看出两者间吻合得非常好. 而且对于 $\text{OH}({}^2\Pi)\text{-OH}({}^2\Pi)$ 体系, 该方法能够精确描述由于长程区域各简并态间的非绝热耦合导致的锥形交叉的位置以及能量. 上述方法的发展为冷或超冷条件下简并态分子间碰撞过程的态-态量子动力学研究打下了

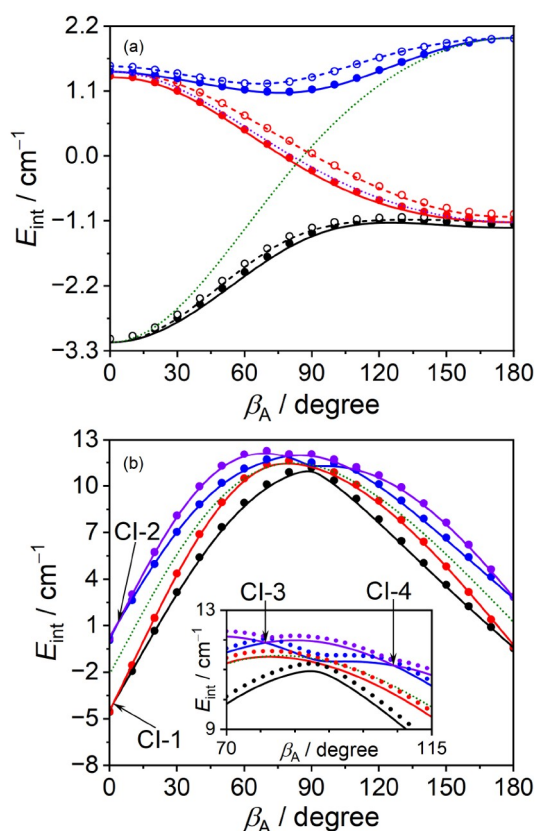


图9 (网络版彩图) (a) $\text{O}(^3\text{P})\text{-OH}(^2\Pi)$ 和(b) $\text{OH}(^2\Pi)\text{-OH}(^2\Pi)$ 体系在长程区域的相互作用能^[84]. 实线和短划线为基于简并态微扰论计算的结果, 点线为基于非简并态微扰论计算的结果, MRCI/AV5Z从头算点用圆点或圆圈表示. 锥形交叉CI-1~CI-4的位置用箭头标出

Figure 9 (Color online) Long-range interaction energy of the (a) $\text{O}(^3\text{P})\text{-OH}(^2\Pi)$ and (b) $\text{OH}(^2\Pi)\text{-OH}(^2\Pi)$ systems obtained by using the degenerate perturbation theory (solid and short dash lines), non-degenerate perturbation theory (dot lines), and *ab initio* calculations at the MRCI/AV5Z level (circle and dot) [84]. The CIs labeled as CI-1 to CI-4 are marked with arrows.

坚实的基础.

此外, 对上述长程势能面构建方法的进一步改进可以从以下三个方面着手: 其一是单体分子电性质分量计算方法的发展. 对于高阶电性质分量或是简并态分子的极化率的分量, 采用从头算方法对其进行准确计算通常较为困难, 但这些分量仅在分子间距离较近时才对相互作用有贡献, 因此可以将长程相互作用的通式与NN方法相结合, 发展能够准确拟合任意两体体系长程区域从头算点的通用方法, 其中分子高阶电性质的独立分量可以作为神经网络的输出层. 此外, 为了简化色散相互作用的表达式, 目前有精度较低的

Unsöld近似方法^[99,100], 以及精度较高的态求和方法^[101,102], 后两种方法在应用于原子数较多的体系时面临着体系维数高、程序效率低等问题, 因此需要改进上述方法并将其纳入通用的长程相互作用计算方法中. 最后, 基于多极展开式与微扰理论的长程相互作用计算方法忽略了分子间相互作用传递所需的时间, 当两分子间距离非常远时这一延迟会导致迟滞效应的出现, 如何考虑这一效应也是未来冷或超冷动力学研究中的一个可能的发展方向^[103].

4 非弹性碰撞动力学

在冷碰撞条件下, 分子间的非弹性碰撞散射动力学行为往往具有特征性的量子效应, 如量子隧穿和散射共振等. 为准确描述这些量子效应, 理论研究必须采用量子动力学方案, 因为基于牛顿力学的准经典轨迹方法将会完全失效. 由于散射共振态的存在, 其表现为态-态积分截面强度在很小的碰撞能区间范围内呈现显著增强. 得益于实验手段的日趋先进和高精度理论计算的发展, 一些重要的冷碰撞传能体系的动力学数据获得了充分的理论-实验对比.

一氧化碳(CO)与氢气(H_2)均是星际空间中大量分布的分子, 它们之间的碰撞动力学性质被广泛研究, 尤其关注处于星际环境中的冷或近冷温度区间^[14]. 最近, Jankowski等^[104]构建了 $\text{CO} + \text{H}_2$ 碰撞体系的高精度势能面. 该势能面的从头计算水平为CCSDT(Q)并外推至基组极限, 基于此获得了全维(6D)格点势能值, 并采用解析函数拟合为四维(4D)势能面. 采用该势能面计算所得的 CO-H_2 范德华复合物光谱与实验值完美吻合^[105], 证明了该势能面的精确性. 同时Naulin等^[106]采用交叉分子束技术测量了该体系转动弛豫与激发的积分截面. 随后, 同课题组Stoecklin等采用非含时量子动力学方法, 计算得到近冷温度下特定转动态的碰撞传能积分截面, 并采用适当的高斯卷积方法处理理论数据, 使其能够模拟实验上分子束中分子具有的速率展宽因素, 以方便与之进行对比. 如图10所示, 尽管该工作在量子动力学计算中引入了刚性转子近似(分别固定 CO 与 H_2 的键长为其振动平均键长), 计算的转动激发的积分截面与实验值仍吻合良好, 甚至可以重复出共振峰的结构.

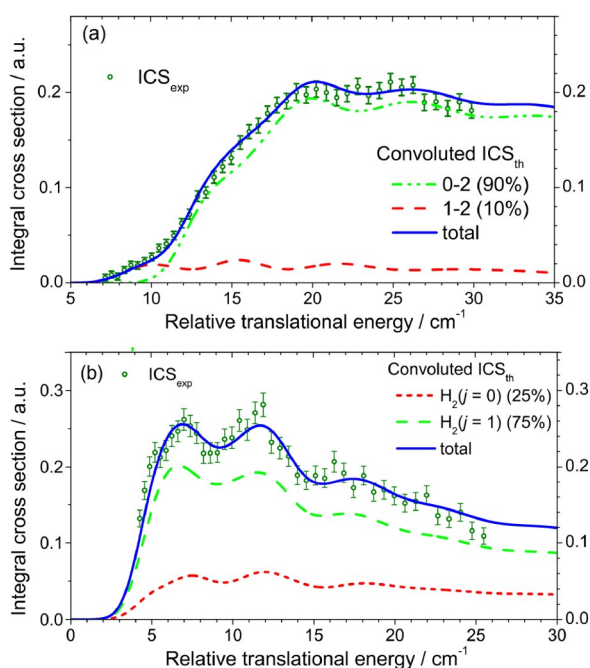


图 10 (网络版彩图) (a) 传能过程 $\text{CO}(j_1=1,0) + \text{H}_2(j_2=0) \rightarrow \text{CO}(j_1'=2) + \text{H}_2(j_2'=0)$ 与 (b) $\text{CO}(j_1=0) + \text{H}_2(j_2=0) \rightarrow \text{CO}(j_1'=1) + \text{H}_2(j_2'=0)$ 的非弹性碰撞积分截面实验与理论对比 [106]

Figure 10 (Color online) Comparison of the experimental and theoretical integral cross sections for (a) energy transfer of $\text{CO}(j_1=1,0) + \text{H}_2(j_2=0) \rightarrow \text{CO}(j_1'=2) + \text{H}_2(j_2'=0)$ and (b) $\text{CO}(j_1=0) + \text{H}_2(j_2=0) \rightarrow \text{CO}(j_1'=1) + \text{H}_2(j_2'=0)$ [106].

Naulin 等 [106] 同时还测定了 $\text{CO} + \text{He}$ 体系碰撞传能转动激发 ($j=0 \rightarrow j'=1$) 的积分截面, 并与基于 CCSD(T) 和基组极限的势能面 [107,108], 以及相应全维非含时量子动力学的理论计算进行了比较 [18]. 如图 11 所示, 理论计算积分截面结果显示在冷温度区间内呈现 5 个共振峰. 虽然经过高斯卷积后, 共振峰的高度明显下降, 但保持了整体形状. 更重要的是, 实验所得的是积分截面的绝对大小, 而不是相对值, 在所有测量区间与理论计算数据几乎完美吻合. 以上这些冷温度碰撞体系的动力学研究结果均表明, 基于高精度势能面的量子动力学理论计算结果已经能够与现有实验观测水平达到高度一致, 二者对该领域的深入探究相互印证、相得益彰. 同时也应该看到, 在实验探测方面, 需要继续提高对碰撞能量的分辨率, 以展现更为清晰、完整的共振峰结构.

对非弹性碰撞或者化学反应产物在量子态层次进行调控甚至操纵是化学学科终极目标之一. Zare 团队 [43] 通过施加 SARP 极化光, 使分子的转动角动量的

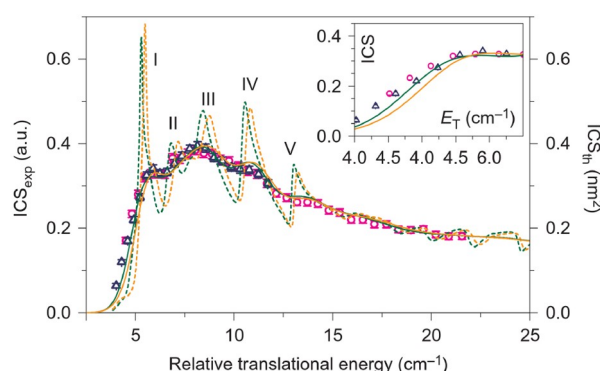


图 11 (网络版彩图) $\text{CO}(j=0) + \text{He} \rightarrow \text{CO}(j'=1) + \text{He}$ 非弹性碰撞积分截面实验与理论对比 [18]

Figure 11 (Color online) Comparison of the experimental and theoretical integral cross sections for the $\text{CO}(j=0) + \text{He} \rightarrow \text{CO}(j'=1) + \text{He}$ inelastic collision [18].

空间取向形成了一致的排列, 其本质就是制备了与转动磁量子数 m 相关的特定叠加态. 如图 12 所示, 将分子束行进方向定义为空间固定 z 轴正方向, m 即为转动量子数 j 在该轴的分量量子数. 以 $\text{HD}(j=2)$ 分子为例, 它的 H-SARP 态为 $m=0$ 的纯态: $|j=2\rangle^{\text{H-SARP}} = |j=2, m=0\rangle$; 而其 V-SARP 态为以下叠加态:

$$|j=2\rangle^{\text{V-SARP}} = \sqrt{\frac{3}{8}} |j=2, m=+2\rangle$$

$$-\frac{1}{2} |j=2, m=0\rangle + \sqrt{\frac{3}{8}} |j=2, m=-2\rangle.$$

使用 SARP 技术制备出具有特定空间取向量子态的分子后再进行分子碰撞散射实验, 即可探究相应分子的空间取向动力学, 即立体动力学特性. 在冷温度条件下, 相应碰撞散射积分截面强度具有单分波贡献与空间取向特异性等特点, 因此冷分子是研究立体动力学的绝佳平台, 同时也为最终实现产物量子态的调控提供了全新的思路. 在对应的理论工作方面, 随着势能面的计算与拟合技术的不断成熟, 尤其是长程势能面构建方法的完善, 其精度已经达到冷温度下碰撞量子动力学理论计算的需求. Balakrishnan 与 Guo 等 [44,45] 对 $\text{HD} + \text{H}_2$ 冷碰撞体系的立体动力学研究是该领域的先驱性理论工作. 他们确认了 HD 分子转动跃迁过程 ($v=1, j=2 \rightarrow v'=1, j'=0$) 中, 在 1~10 K 的温度范围内 $L=2$ 分波在共振态中占主导贡献, 其共振峰强度可以受 SARP 极化场的调控. 他们在随后的工作中构建了相关体系全新的势能面, 并重新进行冷碰撞立体

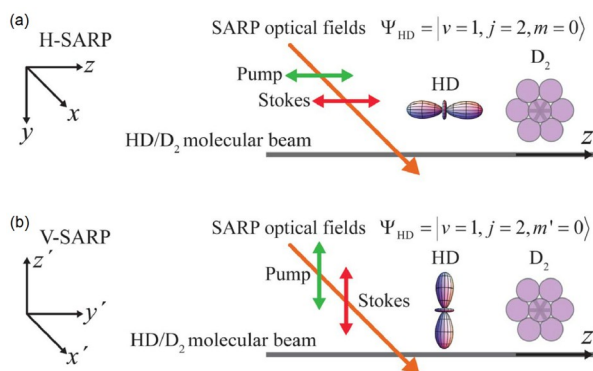


图 12 (网络版彩图) (a, b) SARP 激光场制备分子束中特定转动态空间取向分子示意图^[10]

Figure 12 (Color online) (a, b) Schematic diagram of molecular beam with spatially oriented molecules in specific rotational states prepared by SARP laser fields^[10].

动力学计算^[109], 其结果与SARP实验结果可以完美吻合. 图13为HD + H₂体系的SARP调控的微分截面, 计算所得(实线)趋势与Zare等的实验数据(点)几乎完美吻合. 此外, Balakrishnan等^[110]计算了SARP场调控的HD + H₂体系速率常数, 讨论了该条件下对仲氢(*para*-H₂)与正氢(*ortho*-H₂)调控作用的不同. 最近, HD + D₂体系^[111]与D₂ + D₂体系^[112]的立体动力学理论计算结果也跟SARP实验结果高度吻合. 其中对后者的计算表明, SARP实验中所测得的积分截面呈现两个共振峰的结构, 它们分别由D₂分子的 $v=0$ 与 $v=2$ 两个振动初态贡献. 至此, H₄所有的氘同位素取代物体系(HD + H₂, HD + HD, HD + D₂, D₂ + D₂)的立体动力学结果, 均实现了微分截面水平实验与理论计算的高度相符.

尽管对四原子的H₄体系取得巨大成功, 但在对三原子体系HD+He转动跃迁($v=1, j=2 \rightarrow v'=1, j'=0$)的研究中, SARP实验与相应的理论计算结果间存在重大争议^[113], 这显示出冷分子碰撞立体动力学的研究依然存在复杂的一面. 为此, Balakrishnan等^[114]对该体系不同磁量子数 m 分辨的积分截面进行了详尽的计算; Aoiz等^[115]建立了一套四矢量相关分析法, 用于分析入射与出射波矢之间的耦合关系. 最近, 他们对该体系的积分截面进行碰撞能截断后再基于卷积计算分析, 提出在碰撞能大于1 K处的共振态的主导作用可能被SARP实验所忽略^[116], 进而造成理论计算与实验观测的不符. 该工作是对HD + He体系理论与实验结果不

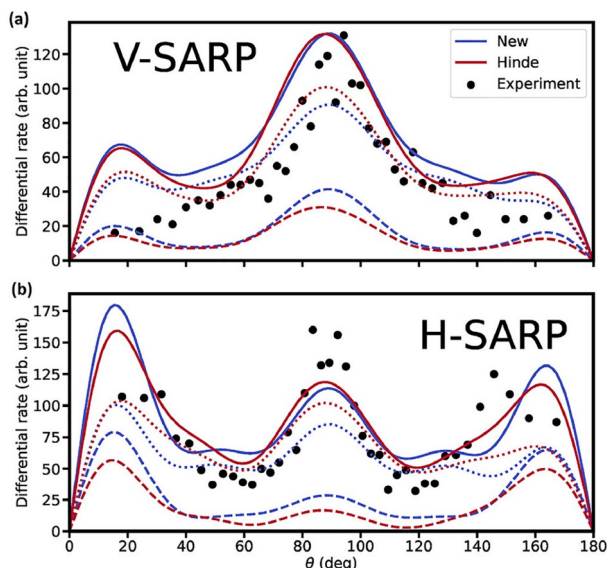


图 13 (网络版彩图) (a, b) HD($v=1, j=2$) + n -H₂ $\rightarrow$ HD($v'=1, j'=0$) + n -H₂微分截面实验与理论对比. 其中 n -H₂为仲氢与正氢按玻尔兹曼分布比例混合^[109]

Figure 13 (Color online) (a, b) Comparison of the experimental and theoretical differential cross sections for HD($v=1, j=2$) + n -H₂ $\rightarrow$ HD($v'=1, j'=0$) + n -H₂. Here n -H₂ denotes hydrogen, including *para*- and *ortho*-H₂ with a Boltzmann distribution^[109].

一致原因的尝试性揭示, 同时也对进一步的实验提出了更精确的要求. 除了理论与实验对比之外, 还有单独的理论计算工作对SARP极化光调控其他体系非弹性散射立体动力学的可行性进行了探究, 如HD + CO体系^[117]、HCl + H₂体系^[118]、HF + H₂体系^[119]和H₂O + He体系^[120].

最近, 北京大学李铮团队^[121]研究了通过动态磁场控制实现超冷原子-分子非弹性散射中通道选择性量子Zeno效应的理论与方法. 他们将传统耦合通道计算与多频Floquet理论相结合处理时间依赖磁场下的散射问题, 提出了通过设计磁场脉冲序列选择性抑制(或增强)特定散射通道的概念, 这一效应可理解为广义的量子Zeno或反Zeno效应. 该团队还开展了¹⁷O₂分子与³He原子的超冷非弹性碰撞散射研究, 他们发现散射截面最小值源于入射 s 波与出射 d 波径向波函数的干涉效应, 且通过优化设计的多频磁场脉冲, 可以选择性抑制特定自旋翻转通道($M_j=0 \rightarrow 1$ 或 $1 \rightarrow -1$), 实现通道选择比达5:1或209:1^[122]. 考虑到涉及量子Zeno效应的相关超冷散射实验技术(如时间依赖磁场)已相对成熟, 该研究为未来在实验上对超冷共振缔合控制、多通

道反应性碰撞调控、广义量子散射过程外场调控等过程提供了理论支撑。

尽管对冷分子非弹性碰撞动力学的理论与实验研究均取得突破性进展,但仍具有不充分之处。目前实验制备特定取向的冷分子的手段仅限于SARP技术,该技术的核心是制备按特定系数组合的磁量子数 m 的相干叠加态,该组合系数取决于魏格纳转动 d 函数。所以,SARP方法制备的分子不能是退相干的任意 m 纯态,或任意指定组合系数的叠加态。虽然理论上证据表明以特定 m 纯态作为初态的非弹性碰撞立体动力学效应更加强烈^[118],但利用SARP技术却无法制备相应的碰撞初态。另一方面,虽然SARP方法原则上适用于任意具有拉曼活性的分子,但现阶段实验主要围绕 H_2 及其同位素的初态制备进行。后续的非弹性碰撞动力学研究也限于它们之间或者它们与He原子之间的碰撞非弹性散射。这类体系的势阱浅、能级稀疏、各向异性弱,所以能够显性表现的共振态与SARP调节的立体效应显著性有限。虽然有对更复杂的双原子-双原子^[117,119]和原子-三原子^[120]体系非弹性碰撞立体动力学的理论计算报道,并且这些体系更强的各向异性表现出了强烈的立体动力学倾向,但其研究思路仍然在SARP实验的框架下。

线形多原子分子的弯曲振动模式是二重简并的,其与分子转动耦合后劈裂为两个能量十分接近(毫波数量级)的振转能级,该现象称为L型劈裂。另一方面, NH_3 分子伞形振动模式具有双势阱的特征,由于隧穿分裂,其支撑起的两个成对的振转能级能量间隔在波数数量级。值得注意的是,上述线形分子中L型劈裂与 NH_3 分子中隧穿劈裂所产生的成对能级都具有能量间隔小、空间反演宇称相反的特征。相比于SARP技术中制备的不同取向的分子转动态,这两类分子的转动态具有内禀不同的转动波函数;但与SARP相似的是,它们的能量十分接近,这使得这两类分子的振转劈裂成为研究冷分子碰撞立体动力学的绝佳平台。并且,相应分子初态的制备不需要像SARP技术那样依赖额外的极化场激光进行调控。对这两类体系的研究有望开启冷分子非弹性碰撞动力学的全新方向。

5 冷分子反应波包动力学

在冷分子反应的理论研究中,非含时紧耦合方法

在不超过三个原子的反应体系中展现出显著优势。然而,由于该方法的计算量随所涉及的量子态数目的三次方增长,一旦反应体系扩展至四个原子,其计算成本便迅速变得难以承受。因此,在处理更高维度的体系时,含时量子波包方法被广泛采用。

含时波包方法不仅具有直观的物理图像,而且在数值计算上更具效率。具体而言,其计算量随量子态数 N 的平方增大,所需内存也仅与 N 成正比,因此更易推广到复杂的高维反应体系。该方法已经广泛应用于化学反应、光电离、光解离、气-固界面相互作用、低温物理以及半导体物理等多个领域。这一方法的基本思想是在势能面上构造并传播一个代表初始体系状态的波包,以描述反应过程随时间的演化,该演化过程由含时薛定谔方程 $i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(t)$ 决定。其中,整个反应体系的总波函数 $\Psi(t)$,通常包含反应坐标、振动和转动自由度; $\hat{H}$ 代表总哈密顿量,包括动能项与描述分子间相互作用的势能项。初始波包通常以局域高斯函数与特定的振-转态函数相乘构建,以精确描述入射反应物的量子态。通过在某种合适的表象下展开波函数,可以通过数值方法在时间上进行演化。

在数值实现上,傅里叶网格方法被广泛用于计算哈密顿量对波函数的作用。其主要步骤为:首先,将波函数 $\Psi(x)$ 在一组均匀分布的离散变量表象网格点上表示。由于势能算符 $V(x)$ 在位置空间中为局域算符,其作用可通过简单的乘法实现。动能算符则通过傅里叶变换转换到动量空间进行处理,随后再通过傅里叶逆变换返回位置空间。借助快速傅里叶变换算法,可将计算复杂度从 N^2 降低到 $N \log N$,这使得该方法在计算效率上具有显著优势。基于傅里叶网格方法,常用的波函数传播算法包括有限差分法(finite difference method)^[123-125]、分裂算符法(split-operator method)^[126,127]和切比雪夫多项式法(Chebyshev polynomial method)^[128]。其中,二阶分裂算符方法将哈密顿量分解为势能项($\hat{V}$)和动能项($\hat{T}$),分别在相应空间中处理。算符的作用顺序可以是 TVT ,也可以是如下的 VTV :

$$\Psi(t + \Delta t) \approx e^{-\frac{i\hat{V}\Delta t}{2\hbar}} e^{-\frac{i\hat{T}\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{i\hat{V}\Delta t}{2\hbar}} \Psi(t) \quad (3)$$

其特色在于不仅能保持波函数的归一性,而且其截断误差通常与时间步长的三次方成正比,在效率和精度之间具有较好的平衡,因此得到了较为广泛的使用。

在计算中, 为了控制成本, 通常会设置一个有限的空间范围, 即在边界之外人为设定了一个无穷高的势垒. 当波包遇到此边界时会发生反射. 为防止波函数在边界处的反射引入非物理效应, 通常在边界区域引入负虚数势场(吸收势)以实现波包的有效吸收^[129-135]. 在传播结束后, 通过对末态波函数进行时间-能量傅里叶变换或投影运算, 可以提取出反应过程中所涉及的关键动力学量, 包括反应概率、总散射截面和微分散射截面等.

需要指出的是, 量子波包的位置变化范围 Δx 和动量变化范围 Δp 满足不确定关系 $\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar$. 随着碰撞能的降低, 为确保波包在长程相互作用区域内的准确传播与吸收, 需显著扩大径向空间范围, 从而极大增加了计算所需的格点, 这成为波包方法在冷分子反应研究中的一大挑战. 为了解决这一问题, 中国科学院大连化学物理研究所张东辉课题组^[136]提出了一种改进的基函数展开策略, 将长程相互作用区域内波包的传播与吸收过程简化为一维问题, 并借助快速傅里叶变换显著提高了传播效率. 基于这一方法对基准体系 $F + H_2$ 反应的计算结果与高精度非含时计算结果高度吻合, 从而证明了对冷分子反应进行含时量子波包计算的可行性. 在此基础上, 他们进一步将该方法拓展至超冷四原子反应领域, 成功完成了 $OH + H_2$ ($v = 2, j = 0$) 反应在整个冷反应区间内的积分散射截面与速率常数的严格量子动力学计算^[137], 充分展示了该方法在处理冷分子反应动力学问题中的高效性与广泛适用性.

波包方法的另一显著优势在于其对反应机理的揭示能力. 通过对时间的积分, 可以直接从含时波包演化过程中提取出定态散射波函数:

$$\Psi(E_0) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(t) e^{i(E_c + E_0)t} dt \quad (4)$$

定态散射波函数不仅能够为研究者提供直观的反应路径图像, 而且在揭示过渡态结构与不同反应路径间的干涉行为方面表现出独特优势. 由于传统的准经典轨迹分析方法在低碰撞能条件下往往失去可靠性, 含时波包方法所获得的散射波函数成为揭示反应机理的重要工具. 例如, 在 $O + OH$ 的超冷反应研究中, 基于非含时量子动力学方法计算的结果表明, 由于绕锥形交叉两侧不同反应路径之间的干涉受到几何相位的调控,

真实的反应速率可能与绝热计算结果相差达两个数量级. 张东辉课题组^[78]基于含时波包法对超冷 $O + OH$ 反应进行了研究, 对定态波函数的分析发现, 当波包经由锥形交叉两侧的路径传播时, 几何相位所引发的显著相消干涉可严重抑制 $O + OH$ 反应过渡态复合物的生成. 这一发现为几何相位在超冷反应中的速率抑制效应提供了本质解释.

近年来, 基于改进的含时波包方法, 相关研究不断拓宽其应用领域: 例如, Buren等^[138]研究了 $Li + HF$ 反应中的非绝热效应; Bai等^[139]探讨了 $H + LiD$ 反应中的非绝热效应; Mao等的工作表明, 该方法同样适用于低温离子-分子反应, 如 $H + LiH^+$ ^[140]、 $Be^+ + H_2$ ^[141] 和 $D^+ + H_2$ ^[142]; 最近, Zhang等将该方法应用于低温碱金属反应, 如 Li_3 ^[143] 和 Na_3 ^[144] 体系. 这些成果充分展示了含时量子波包方法在揭示冷分子反应动力学和反应机理中所具有的潜力.

尽管含时波包方法已经在冷分子反应研究中展现出很大潜力, 但实际应用中仍存在不少困难. 首先, 冷分子反应常常伴随非常窄而尖锐的共振结构, 这些共振态的寿命很长、能量范围又特别小. 要准确捕捉这些尖锐的共振峰, 必须对波包进行高精度、长时间的传播, 导致计算量急剧攀升. 其次, 很多冷分子反应涉及多个电子态之间的非绝热跃迁, 还可能包括电子自旋与分子转动之间的精细相互作用, 这就对理论的定量计算提出了更高要求. 再者, 在极低温度下, 理论上需要考虑核自旋和分子转动之间的超精细相互作用. 相关实验还常常涉及外加磁场对核自旋的调控. 而对核自旋的处理在现有波包动力学研究中涉及不多, 需要发展新的计算方法. 最后, 像 $KRb + KRb$ 这样由两个重原子分子组成的深势阱反应体系, 涉及的自由度多、通道数庞大, 对应的计算格点数和基组规模超出了现有的含时波包方法的计算能力. 而恰恰这种体系是实验上最热门、最需要理论支持的对象, 因此, 如何在保证精度的前提下, 设计出更高效的基函数选择方案或将部分经典近似融合进现有方法, 或许会成为突破当前研究瓶颈的关键研究方向.

6 总结与展望

冷分子碰撞动力学作为原子分子物理与化学物理交叉领域的前沿方向, 近年来在实验与理论研究方面

取得了显著进展. 本文系统综述了冷分子碰撞动力学的核心科学问题、关键技术突破及重要应用潜力. 实验上, 交叉与合并分子束技术、斯塔克减速器、SARP量子态调控技术等成熟, 使得在毫开尔文至数十开尔文温度范围内实现分子碰撞能量的高精度控制成为可能. 目前已成功观测到冷碰撞中的量子共振现象与立体动力学效应, 揭示了散射积分截面对碰撞能及分子取向的高度敏感性. 理论方面, 长程势能面构建方法的革新显著提升了分子间相互作用描述的精度, 尤其是针对非简并态与简并态体系的通用势能面构建方法, 为冷碰撞量子动力学模拟奠定了坚实基础. 非含时方法与含时量子波包方法的发展, 结合高精度势能面, 成功解析了冷分子反应中的几何相位效应、共振态干涉等微观机制, 实现了从双原子、三原子到多原子体系的动力学计算突破.

尽管冷分子碰撞动力学研究已取得重要成果, 但目前仍存在诸多挑战与机遇:

(1) 实验技术革新: 需进一步发展高密度、窄速度分布的分子束制备技术, 提升碰撞能分辨率以捕捉更精细的量子共振结构. 拓展SARP技术的适用范围至

多原子分子体系, 探索基于分子内禀振转劈裂(如 NH_3 隧穿分裂)的新型量子态调控方法.

(2) 理论方法优化: 针对复杂分子体系(如五原子及以上)的长程势能面构建, 需开发更高效的群论与机器学习融合算法, 解决高阶电性质计算难题. 发展兼顾精度与计算效率的量子动力学方法(如自适应基函数策略), 以处理深势阱反应与多电子态非绝热耦合问题.

(3) 体系拓展与跨学科应用: 当前研究集中于轻质双原子分子, 未来需向多原子分子及重原子分子拓展, 揭示各向异性与立体动力学的新规律. 冷分子在精密测量(如宇宙微波背景辐射探测)及可控化学反应中的潜在应用亟待深入挖掘. 此外, 探索超冷条件下核自旋效应与外场调控的协同机制, 将为量子信息存储与操控提供新思路.

总之, 冷分子碰撞动力学作为连接微观量子世界与宏观物质性质的桥梁, 其发展不仅将深化对量子多体相互作用本质的理解, 更可能催生颠覆性技术应用. 未来研究需突破现有技术瓶颈, 融合人工智能, 理论与实验协同, 推动该领域迈向更高精度、更广维度的新阶段.

参考文献

- Haroche S. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 160001
- Ketterle W. *ChemPhysChem*, 2002, 3: 736–753
- Herschbach D. *Rev Mod Phys*, 1999, 71: S411–S418
- Friedrich B, Doyle JM. *ChemPhysChem*, 2009, 10: 604–623
- Wigner EP. *Phys Rev*, 1948, 73: 1002–1009
- Carr LD, DeMille D, Krems RV, Ye J. *New J Phys*, 2009, 11: 055049
- Micheli A, Brennen GK, Zoller P. *Nat Phys*, 2006, 2: 341–347
- DeMille D. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 067901
- Liu Y, Ni KK. *Annu Rev Phys Chem*, 2022, 73: 73–96
- Perreault WE, Mukherjee N, Zare RN. *Science*, 2017, 358: 356–359
- van der Poel APP, Zieger PC, van de Meerakker SYT, Loreau J, van der Avoird A, Bethlem HL. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 033402
- Ni KK, Ospelkaus S, de Miranda MHG, Pe'er A, Neyenhuis B, Zirbel JJ, Kotochigova S, Julienne PS, Jin DS, Ye J. *Science*, 2008, 322: 231–235
- Ospelkaus S, Ni KK, Wang D, de Miranda MHG, Neyenhuis B, Quemener G, Julienne PS, Bohn JL, Jin DS, Ye J. *Science*, 2010, 327: 853–857
- Costes M, Naulin C. *Chem Sci*, 2016, 7: 2462–2469
- Berteloite C, Lara M, Bergeat A, Le Picard SD, Dayou F, Hickson KM, Canosa A, Naulin C, Launay JM, Sims IR, Costes M. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 203201
- Chefdeville S, Stoecklin T, Bergeat A, Hickson KM, Naulin C, Costes M. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 023201
- Chefdeville S, Kalugina Y, van de Meerakker SYT, Naulin C, Lique F, Costes M. *Science*, 2013, 341: 1094–1096
- Bergeat A, Onvlee J, Naulin C, van der Avoird A, Costes M. *Nat Chem*, 2015, 7: 349–353

- 19 Bergeat A, Chefdeville S, Costes M, Morales SB, Naulin C, Even U, Klos J, Lique F. *Nat Chem*, 2018, 10: 519–522
- 20 Bergeat A, Morales SB, Naulin C, Wiesenfeld L, Faure A. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 143402
- 21 Babikov D, Balucani N, Bergeat A, Brouard M, Chandler DW, Costen ML, Fárník M, Guo H, Györi T, Heard D, Heathcote D, Hertl N, Jambrina PG, Kidwell NM, Krohn OA, Le Duc V, Loreau J, Mackenzie SR, McCrea M, McKendrick KG, Meyer J, Moon DR, Mullin AS, Nathanson GS, Neumark DM, Ni KK, Paterson MJ, Pluhařová E, Robertson P, Reilly C, Schatz GC, Sparling C, Suits AG, Watson PD, Wester R, Willitsch S, Wodtke AM. *Faraday Discuss*, 2024, 251: 313–341
- 22 Aoiz FJ, Balucani N, Bergeat A, Butler A, Chandler DW, Czako G, Györi T, Heard DE, Heathcote D, Heazlewood BR, Hertl N, Jambrina PG, Kaiser RI, Krohn OA, Le Duc V, Loreau J, Mackenzie SR, McKendrick KG, Meyer J, Nathanson GM, Neumark DM, Pandey R, Reilly C, Robertson P, Schatz GC, Sibener SJ, Suits AG, Watson PD, Wester R, Willitsch S, Wodtke AM, Zhao BS. *Faraday Discuss*, 2024, 251: 622–665
- 23 de Jongh T, Shuai Q, Abma GL, Kuijpers S, Besemer M, van der Avoird A, Groenenboom GC, van de Meerakker SYT. *Nat Chem*, 2022, 14: 538–544
- 24 de Jongh T, Besemer M, Shuai Q, Karman T, van der Avoird A, Groenenboom GC, van de Meerakker SYT. *Science*, 2020, 368: 626–630
- 25 Vogels SN, Onvlee J, Chefdeville S, van der Avoird A, Groenenboom GC, van de Meerakker SYT. *Science*, 2015, 350: 787–790
- 26 Vogels SN, Karman T, Klos J, Besemer M, Onvlee J, van der Avoird A, Groenenboom GC, van de Meerakker SYT. *Nat Chem*, 2018, 10: 435–440
- 27 Besemer M, Tang G, Gao Z, van der Avoird A, Groenenboom GC, van de Meerakker SYT, Karman T. *Nat Chem*, 2022, 14: 664–669
- 28 Gao Z, Karman T, Vogels SN, Besemer M, van der Avoird A, Groenenboom GC, van de Meerakker SYT. *Nat Chem*, 2018, 10: 469–473
- 29 Tang G, Besemer M, Onvlee J, Karman T, van der Avoird A, Groenenboom GC, van de Meerakker SYT. *J Chem Phys*, 2022, 156
- 30 Tang G, Besemer M, Kuijpers S, Groenenboom GC, van der Avoird A, Karman T, van de Meerakker SYT. *Science*, 2023, 379: 1031–1036
- 31 Onvlee J, Vogels SN, Zastrow A, Parker DH, van de Meerakker SYT. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 15768–15779
- 32 Shagam Y, Klein A, Skomorowski W, Yun R, Averbukh V, Koch CP, Narevicius E. *Nat Chem*, 2015, 7: 921–926
- 33 Henson AB, Gersten S, Shagam Y, Narevicius J, Narevicius E. *Science*, 2012, 338: 234–238
- 34 Lavert-Ofir E, Shagam Y, Henson AB, Gersten S, Klos J, Żuchowski PS, Narevicius J, Narevicius E. *Nat Chem*, 2014, 6: 332–335
- 35 Klein A, Shagam Y, Skomorowski W, Żuchowski PS, Pawlak M, Janssen LMC, Moiseyev N, van de Meerakker SYT, van der Avoird A, Koch CP, Narevicius E. *Nat Phys*, 2017, 13: 35–38
- 36 Margulis B, Horn KP, Reich DM, Upadhyay M, Kahn N, Christianen A, van der Avoird A, Groenenboom GC, Meuwly M, Koch CP, Narevicius E. *Science*, 2023, 380: 77–81
- 37 Paliwal P, Deb N, Reich DM, Avoird A, Koch CP, Narevicius E. *Nat Chem*, 2021, 13: 94–98
- 38 Paliwal P, Blech A, Koch CP, Narevicius E. *Nat Commun*, 2021, 12: 7249
- 39 Segev Y, Pitzer M, Karpov M, Akerman N, Narevicius J, Narevicius E. *Nature*, 2019, 572: 189–193
- 40 Jankunas J, Osterwalder A. *Annu Rev Phys Chem*, 2015, 66: 241–262
- 41 Gordon SDS, Omiste JJ, Zou J, Tanteri S, Brumer P, Osterwalder A. *Nat Chem*, 2018, 10: 1190–1195
- 42 Zou J, Gordon SDS, Osterwalder A. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 133401
- 43 Perreault WE, Mukherjee N, Zare RN. *Nat Chem*, 2018, 10: 561–567
- 44 Jambrina PG, Croft JFE, Guo H, Brouard M, Balakrishnan N, Aoiz FJ. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 043401
- 45 Croft JFE, Balakrishnan N, Huang M, Guo H. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 113401
- 46 Mukherjee N, Zare RN. *J Chem Phys*, 2011, 135: 024201
- 47 Perreault WE, Mukherjee N, Zare RN. *J Chem Phys*, 2016, 145: 154203
- 48 Mukherjee N, Perreault WE, Zare RN. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 2017, 50: 144005
- 49 Perreault WE, Zhou H, Mukherjee N, Zare RN. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 163202
- 50 Vitanov NV, Halfmann T, Shore BW, Bergmann K. *Annu Rev Phys Chem*, 2001, 52: 763–809
- 51 Pan H, Mondal S, Yang CH, Liu K. *J Chem Phys*, 2017, 147: 013928
- 52 Chadwick H, Hundt PM, van Reijzen ME, Yoder BL, Beck RD. *J Chem Phys*, 2014, 140: 034321
- 53 Liu QH, Zhang H, Wen L, Xie Y, Yang T, Cheng CF, Hu SM, Yang X. *J Phys Chem Lett*, 2024, 15: 9926–9931
- 54 Bell MT, P. Softley T. *Mol Phys*, 2009, 107: 99–132

- 55 Lepers M, Dulieu O. *Long-range Interactions between Ultracold Atoms and Molecules*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2017. 150–202
- 56 Weck PF, Balakrishnan N. *Int Rev Phys Chem*, 2006, 25: 283–311
- 57 Krems RV. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 4079–4092
- 58 Wang L, Xie D, Le Roy RJ, Roy PN. *J Chem Phys*, 2013, 139: 034312
- 59 Wang L, Xie D, Le Roy RJ, Roy PN. *J Chem Phys*, 2012, 137: 104311
- 60 Manzhos S, Carrington Jr. T. *Chem Rev*, 2021, 121: 10187–10217
- 61 Behler J. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 17930–17955
- 62 Yu Y, Yang D, Zhou Y, Xie D. *J Phys Chem A*, 2024, 128: 170–181
- 63 Yu Y, Yang D, Hu X, Xie D. *J Chem Phys*, 2024, 160: 172501
- 64 Kaplan IG. *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*. Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 2006
- 65 Stone AJ. *The Theory of Intermolecular Forces*. Oxford: Oxford University Press, 2013
- 66 Buckingham AD, Fowler PW, Hutson JM. *Chem Rev*, 1988, 88: 963–988
- 67 Leavitt RP. *J Chem Phys*, 1980, 72: 3472–3482
- 68 Chen H, Liu M, Yan T. *Chem Phys Lett*, 2020, 752: 137555
- 69 Hou D, Ma YT, Zhang XL, Li H. *J Chem Phys*, 2016, 144: 014301
- 70 Liu Y, Huang J, Yang D, Xie D, Guo H. *J Phys Chem A*, 2022, 126: 9008–9021
- 71 Huang J, Yang D, Zhou Y, Xie D. *J Chem Phys*, 2019, 150: 154302
- 72 Yang D, Huang J, Zuo J, Hu X, Xie D. *J Chem Phys*, 2018, 148: 184301
- 73 Yang D, Huang J, Hu X, Xie D, Guo H. *J Chem Phys*, 2020, 152: 241103
- 74 Roy RJJ, Henderson RDE. *Mol Phys*, 2007, 105: 663–677
- 75 Zhai Y, Li H, Le Roy RJ. *Mol Phys*, 2018, 116: 843–853
- 76 Li Y, Zhai Y, Li H. *J Chem Theor Comput*, 2023, 19: 1421–1431
- 77 Kendrick BK, Hazra J, Balakrishnan N. *Nat Commun*, 2015, 6: 7918
- 78 Huang J, Kendrick BK, Zhang DH. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 2160–2165
- 79 Wang J, Hu X, Guo H, Xie D. *J Chem Phys*, 2025, 162: 074301
- 80 Stuhl BK, Hummon MT, Yeo M, Quémener G, Bohn JL, Ye J. *Nature*, 2012, 492: 396–400
- 81 Quémener G, Bohn JL. *Phys Rev A*, 2013, 88: 012706
- 82 Avdeenkov AV, Bohn JL. *Phys Rev A*, 2002, 66: 052718
- 83 Bussery-Honvault B, Dayou F, Zanchet A. *J Chem Phys*, 2008, 129: 234302
- 84 Yu Y, Hu X, Guo H, Xie D. *JACS Au*, 2025, 5: 5079–5088
- 85 Gao Q, Chen J, Hu X, Xie D. *Chin J Chem Phys*, 2024, 37: 221–229
- 86 Li Y, Hu X, Xie D. *Chin J Struct Chem*, 2024, 43: 100274
- 87 Graff MM, Wagner AF. *J Chem Phys*, 1990, 92: 2423–2439
- 88 Spelsberg D. *J Chem Phys*, 1999, 111: 9625–9633
- 89 Stoecklin T, Bussery-Honvault B, Honvault P, Dayou F. *Comput Theor Chem*, 2012, 990: 39–46
- 90 Lepers M, Dulieu O. *Eur Phys J D*, 2011, 65: 113–123
- 91 Graff MM, Wagner AF. *Chem Phys Lett*, 1990, 174: 287–293
- 92 Nielson GC, Parker GA, Pack RT. *J Chem Phys*, 1976, 64: 2055–2061
- 93 Bussery-Honvault B, Dayou F. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 14961–14968
- 94 Skomorowski W, Moszynski R. *J Chem Phys*, 2011, 134: 124117
- 95 Lepers M, Bussery-Honvault B, Dulieu O. *J Chem Phys*, 2012, 137: 234305
- 96 Wormer PES, Klos JA, Groenenboom GC, van der Avoird A. *J Chem Phys*, 2005, 122: 244325
- 97 Karman T, Besemer M, van der Avoird A, Groenenboom GC. *J Chem Phys*, 2018, 148: 094105
- 98 Kirste M, Wang X, Schewe HC, Meijer G, Liu K, van der Avoird A, Janssen LMC, Gubbels KB, Groenenboom GC, van de Meerakker SYT.

- Science*, 2012, 338: 1060–1063
- 99 London F. *Trans Faraday Soc*, 1937, 33: 8b–26
- 100 Unsöld A. *Z Physik*, 1927, 43: 563–574
- 101 Casimir HBG, Polder D. *Phys Rev*, 1948, 73: 360–372
- 102 McLachlan AD. *Proc R Soc Lond A-Math Phys Sci*, 1963, 271: 387–401
- 103 Power EA. Very long-range (Retardation effect) intermolecular forces. In: *Advances in Chemical Physics: Intermolecular Forces*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1967
- 104 Jankowski P, Surin LA, Potapov A, Schlemmer S, McKellar ARW, Szalewicz K. *J Chem Phys*, 2013, 138: 084307
- 105 Jankowski P, McKellar ARW, Szalewicz K. *Science*, 2012, 336: 1147–1150
- 106 Chefdeville S, Stoecklin T, Naulin C, Jankowski P, Szalewicz K, Faure A, Costes M, Bergeat A. *Astrophys J*, 2015, 799: L9
- 107 Peterson KA, McBane GC. *J Chem Phys*, 2005, 123: 084314
- 108 Peterson KA, McBane GC. *J Chem Phys*, 2006, 124: 229901
- 109 Zuo J, Croft JFE, Yao Q, Balakrishnan N, Guo H. *J Chem Theor Comput*, 2021, 17: 6747–6756
- 110 Croft JFE, Balakrishnan N. *J Chem Phys*, 2019, 150: 164302
- 111 Mandal B, Croft JFE, Jambrina PG, Guo H, Aoiz FJ, Balakrishnan N. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26: 18368–18381
- 112 Jambrina PG, Croft JFE, Zuo J, Guo H, Balakrishnan N, Aoiz FJ. *Phys Rev Lett*, 2023, 130: 033002
- 113 Morita M, Balakrishnan N. *J Chem Phys*, 2020, 153: 091101
- 114 Morita M, Balakrishnan N. *J Chem Phys*, 2020, 153: 184307
- 115 Jambrina PG, Croft JFE, Balakrishnan N, Guo H, Aoiz FJ. *Faraday Discuss*, 2024, 251: 104–124
- 116 Jambrina PG, Morita M, Croft JFE, Aoiz FJ, Balakrishnan N. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 4064–4072
- 117 Jambrina PG, Croft JFE, Balakrishnan N, Aoiz FJ. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 19364–19374
- 118 Morita M, Yao Q, Xie C, Guo H, Balakrishnan N. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 032018
- 119 Liu Y, Yang D, Guo H, Xie D. *J Phys Chem Lett*, 2025, 16: 1796–1801
- 120 Yang D, Xie D, Guo H. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 1777–1784
- 121 Yang H, Li Z, Zhang S, Bohn JL, Cao L, Zhang S, Wang G, Xu H, Li Z. *Phys Rev Lett*, 2022, 129: 013402
- 122 Yang H, Li Z, Zhang S, Cao L, Zhang Z, Li S, Wang G, Xu H, Li Z. *J Chem Phys*, 2023, 158: 154302
- 123 Kosloff D, Kosloff R. *J Comput Phys*, 1983, 52: 35–53
- 124 Kosloff R, Kosloff D. *J Chem Phys*, 1983, 79: 1823–1833
- 125 Askar A, Cakmak AS. *J Chem Phys*, 1978, 68: 2794–2798
- 126 Feit MD, Fleck Jr. JA, Steiger A. *J Comput Phys*, 1982, 47: 412–433
- 127 Tal-Ezer H, Kosloff R. *J Chem Phys*, 1984, 81: 3967–3971
- 128 Feit MD, Fleck Jr. JA. *J Chem Phys*, 1983, 78: 301–308
- 129 Neuhauser D. *Chem Phys Lett*, 1992, 200: 173–178
- 130 Neuhauser D, Baer M, Judson RS, Kouri DJ. *J Chem Phys*, 1990, 93: 312–322
- 131 Neuhauser D, Baer M, Judson RS, Kouri DJ. *Chem Phys Lett*, 1990, 169: 372–379
- 132 Neuhauser D, Judson RS, Jaffe RL, Baer M, Kouri DJ. *Chem Phys Lett*, 1991, 176: 546–550
- 133 Neuhauser D, Baer M. *J Chem Phys*, 1989, 91: 4651–4657
- 134 Neuhauser D, Baer M, Judson RS, Kouri DJ. *J Chem Phys*, 1989, 90: 5882–5884
- 135 Neuhauser D. *J Chem Phys*, 1990, 93: 7836–7842
- 136 Huang J, Liu S, Zhang DH, Krems RV. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 143401
- 137 Huang J, Chen J, Liu S, Zhang DH. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 8560–8564
- 138 Buren B, Chen M, Sun Z, Guo H. *J Phys Chem A*, 2021, 125: 10111–10120
- 139 Bai Y, Buren B, Yang Z. *ACS Omega*, 2025, 10: 5934–5942
- 140 Mao Y, Buren B, Yang Z, Chen M. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24: 15532–15539
- 141 Mao Y, Chen H, Yang Z, Buren B, Chen M. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26: 19812–19821
- 142 Mao Y, Yang Z, Buren B, Chen M. *J Phys Chem A*, 2024, 128: 420–430

143 Zhang J, Buren B, Li Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26: 17707–17719

144 Zhang J, Buren B, Li Y. *J Phys Chem A*, 2024, 128: 9634–9644

Research advances in cold molecular collision dynamics

Dongzheng Yang¹, Yipeng Yu², Cunfeng Cheng^{3,4*}, Jiayu Huang^{4,5*}, Xixi Hu^{6,7*}, Hua Guo⁸, Daiqian Xie^{2,7*}

¹ State Key Laboratory of Precision and Intelligent Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

² State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

³ Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

⁴ State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

⁵ Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Dalian University of Technology), Ministry of Education, Dalian 116024, China

⁶ Kuang Yaming Honors School, Nanjing University, Nanjing 210023, China

⁷ Hefei National Laboratory, Hefei 230088, China

⁸ Department of Chemistry and Chemical Biology, Center for Computational Chemistry, University of New Mexico, Albuquerque, NM 87131, USA

*Corresponding authors (email: cfcheng@ustc.edu.cn; jyhuang@dlut.edu.cn; xxhu@nju.edu.cn; dqxie@nju.edu.cn)

Abstract: Cold molecular collision processes exhibit pronounced quantum effects, such as scattering resonances and quantum tunneling, providing an ideal platform for revealing intermolecular interactions and the quantum nature of chemical processes. In recent years, this field has witnessed groundbreaking advances in both experiment and theory. Collaborative efforts between experimental and theoretical studies have elucidated the origins of quantum scattering resonances at ultralow temperatures, enabling selective control over reaction pathways and product quantum states through manipulation of molecular spatial orientation. This review focuses on experimental innovations in precise quantum-state manipulation and detection of cold molecules, methodologies for constructing high-accuracy long-range potential energy surfaces, developments in quantum dynamics theory, and research progress in representative systems. Two major challenges are analyzed: (1) Low efficiency in preparing single quantum states of polyatomic molecules and the urgent need for advanced high-density slow-molecule beam techniques; (2) the curse of dimensionality in constructing high-dimensional potential energy surfaces and performing quantum dynamics calculations for systems beyond five atoms. Future progress requires integrating machine learning algorithms, novel quantum-state manipulation strategies, and external-field control techniques to expand applications of cold molecular collisions in cutting-edge fields such as quantum control and precision measurement.

Keywords: cold molecular collisions, quantum dynamics, potential energy surface, long-range interactions, stereodynamics, quantum-state manipulation

doi: [10.1360/SSC-2025-0213](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0213)