利用共振增强阈值光电离过程在离子阱中制备转动基态HD^+离子

Yong Zhang[1, 2], Qian-Yu Zhang[1, 2], Wen-Li Bai[1, 2], Zhi-Yuan Ao[1, 2], Wen-Cui Peng[1],Sheng-Guo He[1, *], Xin Tong[1, 3, **]/ 中国科学院精密测量科学与技术创新研究院磁共振与原子分子物理国家重点实验室，中华人民共和国湖北省武汉市*430071*[2] 中国科学院大学，北京*100049*[3] 武汉量子技术研究院，武汉*430206*

我们报告了一种在离子阱中制备超冷HD^+分子离子的方法，使其布居于转动基态。该方法基于[2+1'] 共振增强阈值光电离（RETPI），并利用激光冷却的Be^+离子进行共生冷却。我们研究了离子阱电场对中性HD分子的RETPI过程的影响，以及黑体辐射（BBR）对所生成极性HD^+离子转动态布居演化的影响。HD^+离子的初始转动基态布居为0.93(12)。累积时间为5 s后，由于黑体辐射耦合，转动基态布居降至0.77(8)。这种制备超冷态选择HD^+离子的方法有助于开展精密转振光谱学、态控制冷化学反应和量子逻辑光谱学研究。

I. 引言

氢分子离子（HD^+）是最简单的异核分子离子，其转振跃迁频率既可通过理论计算，也可通过实验测量准确获得 [1-4]。因此，HD^+离子是分子理论的基准体系，也是研究基本物理模型的合适探针 [5-10]。充分发挥分子离子潜力的关键，在于能够准确控制 HD^+ 离子的外部和内部自由度（DOF）。通过库仑相互作用，共阱激光冷却原子离子可将 HD^+ 离子的外部自由度协同冷却至毫开文量级 [11-14]。然而，由于内部自由度与外部自由度相互解耦，内态布居数仍保持环境温度下的热平衡分布。对于室温下的 HD^+ 离子，几乎所有离子都布居于 $1s\sigma$ 电子基态的 $v^+ = 0$振动态，但只有 10% 布居于 $v^+ = 0, J^+ = 0$ 转动振动基态。其余离子主要分布在 $v^+ = 0, J^+ = 1 - 5$ 转动激发态中 [15]。因此，需要对 HD^+ 分子离子进行内态制备，以提高精密光谱测量的信噪比 [16-17]。

近年来，人们已实现多种分子离子内态制备方案，包括低温缓冲气体冷却 [18-22], 与冷原子云碰撞 [23-30],光抽运 [31-36], 以及共振增强阈值光电离（RETPI）[37-38]。通过与氦缓冲气体相互作用，单个 MgH^+ 分子离子可被冷却至 7.5 开尔文的内温度 [18-19]。然而，这种冷却是以牺牲平动温度为代价的，MgH^+ 离子会升温至数百毫开尔文。人们已从理论上研究了分子离子与冷原子或超冷中性原子碰撞时发生的转动或振动猝灭 [23-26]。迄今为止，在混合原子-离子阱中观测到的仅是分子离子发生振动猝灭的一些证据，而非转动猝灭 [27-30]。对选定的电子跃迁或转振跃迁进行光抽运，可以使基态布居数[illegible]。然而，前者仅适用于振动与电子自由度解耦的分子离子，例如 SiO^+ 和 AlH^+ [31-32], ；后者则需要复杂的激光系统来激发相应的转振跃迁 [15, 33]。原则上，RETPI 可应用于多种分子，包括非极性和极性分子。该方法已被证明可生成非极性分子离子 N_2^+ ，其选定转动态的布居数达到 93% [37]。然而，实验上尚未证明该方法能够生成极性分子离子。即使生成了极性分子离子，态选择离子的寿命也取决于分子偶极矩、转动常数和黑体辐射（BBR）强度 [15]。

本文报道了通过 [2+1'] RETPI制备离子阱中的转动基态HD^+ 离子，其过程经由中性HD分子的选定$EF\ ^1\Sigma_g^+$，$v' = 0, J' = 0$ 中间态。通过将电离激光频率设定在从中间态可到达的最低转动电离阈值稍高处，实现HD^+ 离子的转动态选择 [图1(a)]。由于无法区分通过直接光电离和离子阱中的场电离产生的HD^+ 离子，因此首先在飞行时间质谱仪（TOFMS）中制备HD^+ 离子，同时向TOFMS的电极板施加直流（dc）和射频（rf）电场，以模拟离子阱的电场阱场

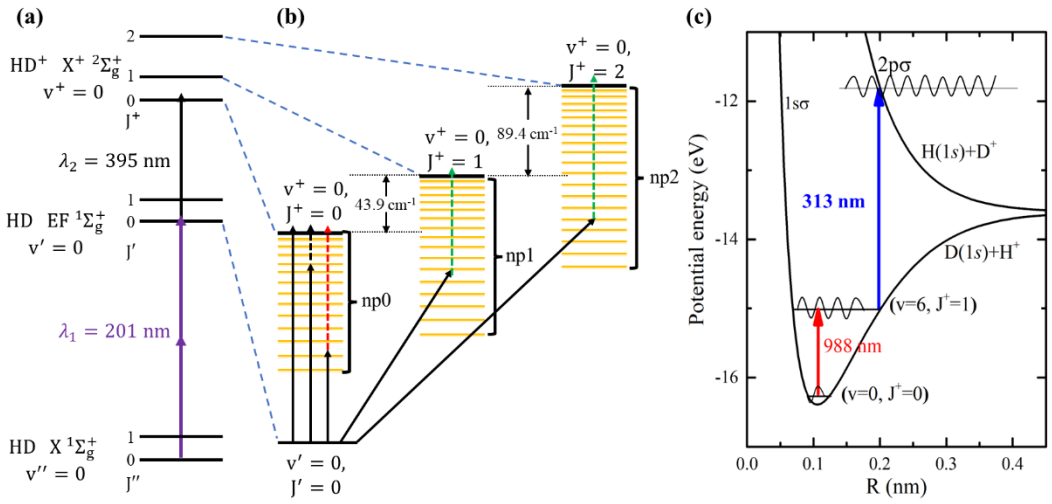

图 1. 态选择 HD^+ 离子的产生与探测方案。(a) 用于产生态选择 HD^+ 离子的 [2+1'] RETPI 方案；(b) 详细的局部能级示意图展示了存在电场时的电离过程，包括光电离和电场电离。np0（np1、np2）是一系列里德堡态，分别收敛于 HD^+ 离子的 $J^+ = 0$ （$J^+ = 1$、2）转动态。实线箭头表示由电离激光（λ_2）激发的跃迁。虚线箭头表示电场电离过程，分别产生即时离子（黑色）、质量分析阈值电离（MATI）离子（红色）和非态选择离子（绿色）。(c) 通过 [1+1'] 光解离对 HD^+ 离子进行态选择探测。

。通过考虑离子阱的直流和射频电场对中性HD分子电离过程的影响，确定阈值电离激光的频率。随后，在离子阱中生成转动基态HD^+ 离子，并由协同冷却的激光冷却Be^+ 离子进行协同冷却。结合速率方程对黑体辐射耦合导致的转动态布居演化进行建模，利用转动态选择的 [1+1'] 共振增强多光子解离（REMPD）[图1(c)] 结果，推导出HD^+ 离子的转动基态布居数。

II. 实验装置

实验装置如图 2(a) 所示。该装置包括脉冲 HD 分子束装置、飞行时间质谱仪（TOFMS）和离子阱，已在我们此前的工作中作过详细介绍 [39-42]。在离子阱中，利用激发激光（$\lambda_1 \approx 201$ nm，0.08 mJ/脉冲）和电离激光（$\lambda_2 \approx 395$ nm，1.5 mJ/脉冲）产生 HD^+ 离子。201 nm 和 395 nm 激光的光谱线宽分别为 0.4 cm^{-1} 和 0.2 cm^{-1}；它们分别是两台染料激光器的三倍频和二倍频输出，这两台染料激光器由一台重复频率为 10 Hz、脉冲宽度为 $\tau_p = 8$ ns 的商用 Nd:YAG 激光器泵浦。产生的 HD^+ 离子与共同俘获的 Be^+ 离子协同冷却；Be^+ 离子由 313 nm 激光进行多普勒冷却。为探测转动基态布居数，使用 988 nm激光器（$I_{988} \approx 40$ mW/mm^2）将 HD^+ 离子激发至 $v^+ = 6, J^+ = 1$ 转振激发态，其转振跃迁频率经精确计算 [43-45]。振动激发离子进一步通过激发至 2pσ 电激发态，由 313 nm 激光（$I_{313} \approx 30$ mW/mm^2）以 40 s^{-1} 的速率解离，而布居于 $v^+ = 0$ 态[46] 的离子不受影响。

我们所使用的分段式线性离子阱的结构

实验方法可参见文献 [42]。为同时囚禁 HD^+ 和 Be^+ 离子，施加射频振幅为$V_{rf,\ 峰峰值} = 600$ V、频率为$2\pi \times 15.1$ MHz 的射频电压，以及$V_{end} = 1.5$ V 的直流电压。通过电磁分析模拟离子阱中心附近（光电离发生处）的最大电场强度分布，如图 2(b) 所示 [Fig. 2(b)]。距中心 0.5 mm 范围内

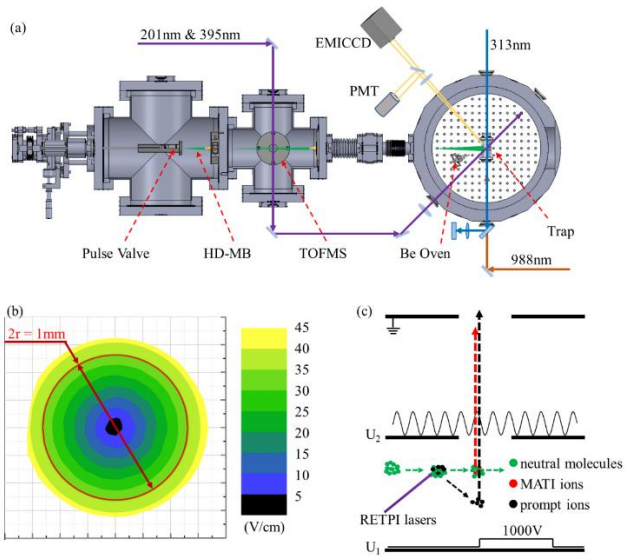

图2。（a）实验装置示意图。HD-MB，HD分子束；TOFMS，飞行时间质谱仪。（b）离子阱中心径向方向上0.5 mm范围内的电场强度分布模拟结果。（c）TOFMS中HD分子的电离。U_1, 施加于下极板的脉冲高压；U_2, 施加于中间极板的射频电压。即时离子由直接光电离或由U_2引起的电场电离产生。MATI离子由U_1引起的电场电离产生。实线箭头表示RETPI激光，虚线箭头表示分子的飞行路径。

离子阱中心起径向 0.5 mm 范围内，电场强度小于 35 V/cm；轴向电场强度的变化保持在 3 V/cm 以内。此外，周围离子产生的库仑场小于 0.1 V/cm，在本文中可忽略不计。

在离子阱中对HD分子进行直接光电离时，通过对激发至里德堡态的中性HD分子进行电场电离，也可以产生非态选择性的HD^+离子[图1(b)]。电离能 E_{ion} 会因强度为 $A\sqrt{F/(\mathrm{V\ cm^{-1}})}$的电场阱场而降低，其中 A 表示电场的电离能力，F是以V $\mathrm{cm^{-1}}$ [47-48]为单位的电场强度。首先利用TOFMS[图2(c)]研究这些效应。Wiley-McLaren型TOF MS由三块电极板和一个微通道板（MCP）[42]组成。相邻电极板之间的间距d为2.4 cm，上极板与MCP之间HD^+离子的飞行距离为57.6 cm。为产生与离子阱中类似的电场，在中间极板上施加rf电压$U_2 = U_{dc} + U_{rf}\cos(\Omega t)$，其中$U_{dc}$ 和 U_{rf} 分别是直流电势和射频电势的振幅，$\Omega = 2\pi \times 15.1$ MHz是离子阱中射频场的频率。射频电场的相位可通过脉冲发生器（Quantum 9520）与脉冲RETPI激光器锁定。将脉冲高压 U_1=1000 V施加到下极板，以将HD^+离子提取至MCP。处于较低（较高）里德堡态的中性HD分子分别被由 U_1 （U_2）产生的电场电离。由 U_1 和 U_2 电离的离子分别称为质量分析阈值电离（MATI）离子和即时离子。此外，直接光电离离子在飞行时间上无法与即时离子区分。即时离子和MATI离子均可在TOFMS中观测到。

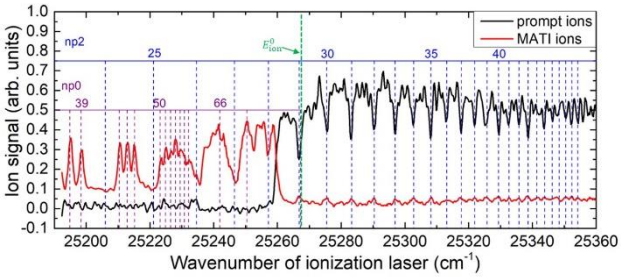

图3. 直流电场中的即时离子光谱和质量分析阈值电离离子光谱。虚线表示中性HD分子的np0（紫色）和np2（蓝色）里德堡态； IE_0 是可由中间态到达的中性HD分子的无场电离阈值。

至np2里德堡态（高于电离阈值），其处于中性态的寿命较长，从而降低了即时离子信号。在质量分析阈值电离和即时离子光谱中，均未观测到收敛至HD的$J^+ = 1$ 转动态的np1里德堡态跃迁$^+$，这表明在我们的实验中，弱杂散电场下没有显著的g/u对称性破缺[51] 或里德堡态的g/u对称性混合[52]。

根据即时离子光谱的起始位置，测得中间态中性HD分子的电离能 E_{ion} 随静电场强度 F_{dc}变化，其中 F_{dc} 由所施加直流电场的幅值 U_{dc} 与飞行时间质谱仪[中相邻极板之间的间隙 d 计算得到]图4(a)。扫描 F_{dc} 的范围为0.8 - 4.2 V/cm。通过拟合方程[47]，得到可由中间态到达的中性HD分子的无场电离阈值 E^0_{ion} =25267.1(2) $\mathrm{cm^{-1}}$，以及直流电场的电离能力 A_{dc} = 3.6(2) $\mathrm{cm^{-1}}$。

III. 结果与讨论

A. HD的阈值光电离

HD分子束的电场电离在飞行时间质谱仪中进行。通过向飞行时间质谱仪的中间极板施加 $U_2 = U_{dc} = 5$ V，展示了直流电场电离。HD的质量分析阈值电离和即时离子光谱如图 3 [49] 所示。由于分别施加了 U_1和 U_2 的电场，质量分析阈值电离和即时离子光谱中观测到的电离能均低于无场电离阈值 E^0_{ion} 。在质量分析阈值电离离子光谱中，25190–25260 $\mathrm{cm^{-1}}$ 范围内的离子信号峰对应于收敛至HD的 $J^+ = 0$ 转动态的np0里德堡态$^+$ [50]。由此可推断，处于中间态的HD分子被激发至里德堡态，随后被电场电离。质量分析阈值电离离子光谱中缺失的np0里德堡态系列，是由于存在收敛至HD的 $J^+ = 2$ 转动态的np2里德堡态$^+$。由于与HD的 $X^+\,^2\Sigma_g^+, v^+ = 0, J^+ = 2$ 转动激发态之间的频率间隔较大，被激发至np2里德堡态的中性HD分子无法发生场电离$^+$。在即时离子光谱中，25260–25360 $\mathrm{cm^{-1}}$ 范围内也观测到了np2里德堡态系列。尽管中性HD分子可被电离激光直接光电离，但部分HD分子被激发

$$E_{ion} = E^0_{ion} - A\sqrt{F/(\mathrm{V\ cm^{-1}})}. \quad (1)$$

通过向飞行时间质谱仪的中间极板施加射频电压 $U_2 = U_{dc} + U_{rf}\cos(\Omega t)$，进一步降低电离能 E_{ion} 。由 $(U_{dc} + U_{rf})/d$ 计算得到的射频电场强度 F_{rf} 在 21 - 31 V/cm 范围内扫描，其中 U_{dc} 保持恒定，为 5 V；射频电场的振幅 U_{rf} 在 45 - 70 V 范围内扫描。图 4(b) 显示了电离能 E_{ion} 对射频电场强度 F_{rf} 的依赖关系。根据方程 (1) 进行拟合，得到中性HD分子从中间态可达到的无场电离阈值为 E^0_{ion} = 25266.3(1.4) $\mathrm{cm^{-1}}$，与参考文献 [50] 中的数值一致。得到的 A_{rf} = 5.4(1) $\mathrm{cm^{-1}}$ 表征了射频电场的场电离能力，与透热场电离和绝热场电离的典型值 3.1 - 6.1 $\mathrm{cm^{-1}}$ 相符。与直流电场的结果相比，每个数据点的四次测量所得到的电离能误差条更大，这是因为共振增强多光子电离激光与HD分子束相交时，射频相位未锁定。

为研究射频电场相位对电离过程的影响，在电离激光锁定于射频电场不同相位时，记录瞬发离子光谱[图5]。“0°”、“-30°”、“-60°”和“-90°”分别表示

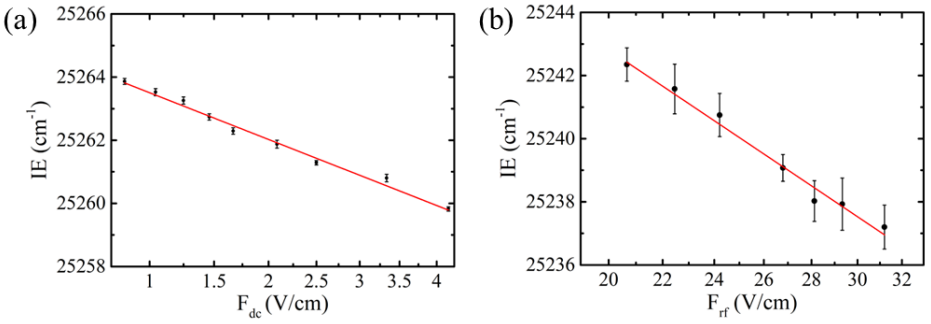

图4. 中间态中性HD分子的电离能 IE 随电场强度F_{dc} (a)和F_{rf} (b)的变化。所有数据点均为4次测量结果的平均值。垂直误差棒表示标准差。红线为根据公式（1）进行的拟合。

射频振幅的瞬时电场分别为1、 $\sqrt{3}/2$、1/2和0时，共振增强多光子电离激光与HD分子相交。在图5(a)中，当电离激光频率低于25245 cm^{-1}时，以瞬发离子信号强度表示的电离效率在相位锁定于“0°”时最高。相位锁定于“-30°”、“-60°”和“-90°”时，电离效率依次降低。这是因为处于里德堡态的HD分子在射频电场达到最大值之前，尚未被瞬时射频电场场电离便已退激发。然而，当电离光子能量高于25245 cm^{-1}时，相位锁定于“0°”、“-30°”和“-60°”时的电离效率相近。这是因为这些相位下的瞬时射频电场足够强，能够使里德堡态HD分子发生场电离。此外，当电离激光频率高于自由场电离阈值 E^0_{ion}时，电离效率几乎不受射频电场相位影响[图5(b)]。在这种情况下，HD^+ 离子主要由直接光电离产生。

一般而言，转动基态HD^+ 离子可通过直接光电离产生；当电离激光的光子能量高于无场电离阈值 E^0_{ion}时，电离效率不受电场影响。然而，为避免中性HD分子因可能存在的g/u对称性混合 [52], 而发生场电离，形成处于 $J^+ = 1$ 转动态的离子，电离激光的频率设定为低于该 $J^+ = 1$ 转动态的电离能（比 E^0_{ion} [56]高43.9 cm^{-1} ）。考虑到离子阱电场的影响，$J^+ = 1$ 转动态的电离能最多降低31.9(4) cm^{-1}；该数值根据射频电场的电离能力 A_{rf} 测量结果以及离子阱电离区域内模拟得到的最大电场强度计算得出。因此，在本实验中，为产生处于转动振动基态的HD^+ 离子，阈值电离激光的频率设定在25267.1(2)至25279.1(4) cm^{-1}之间。

B. HD^+ 离子布居数的检测

在飞行时间质谱仪中完成研究后，采用 [2+1']RETPI在离子阱中生成转动基态HD^+ 离子。用于确定HD^+ 离子转动基态布居数的实验序列如图6(a)所示。通常，累积时间为 $\Delta t_c = 5$ s时会产生21(1)个HD^+ 离子。HD^+ 离子被囚禁，并由共同囚禁的激光冷却Be^+ 离子协同冷却，形成HD^+/Be^+ 双组分库仑晶体[42,53]。累积结束后，用于HD^+ 离子久期运动共振激发的交流（ac）场频率从650扫至

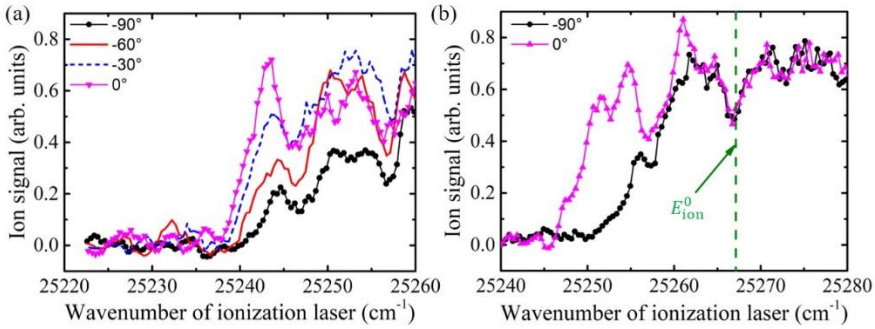

图5. 射频电场不同相位下锁定电离激光时，中性HD分子的电离效率。纵轴为微通道板记录的离子信号相对强度。横轴为扫描的电离激光频率。(a) 电离激光频率低于无场电离阈值 IE_0 ，电场幅值 U_{dc} 和 U_{rf} 分别设为5 V和65 V；(b) 电离激光频率在无场电离阈值 IE_0附近扫描，电场幅值 U_{dc}和 U_{rf} 分别设为5 V和40 V。

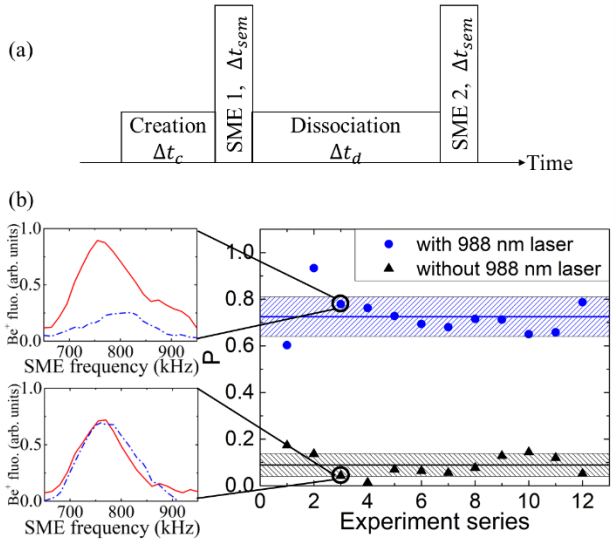

图 6. 通过 RETPI 检测 HD^+ 离子的布居数。(a) 用于确定 HD^+ 离子布居数的实验序列。通过久期运动激发，在 REMPD 前后无损测量 HD^+ 离子的数量。SME，久期运动激发。(b) REMPD 过程中减少的 HD^+ 离子数量。蓝色（黑色）数据是在使用（未使用）988 nm激光器时获得的。实线表示 12次独立测量的平均结果，阴影表示标准差。插图：激发 HD^+ 离子的久期运动时，使用光电倍增管记录的 313 nm荧光轨迹。红色（实线）和蓝色（点划线）曲线分别是在第 [1+1']次 REMPD 前后采集的。

950 kHz，久期运动激发时间为 Δt_{sme} =2 s[42]。随后，使用988 nm和313 nm两台连续波激光器进行态选择[1+1'] REMPD，持续时间为Δt_d 。最后，重复对HD^+离子进行久期运动共振激发。由于在HD^+ 离子久期运动共振激发期间，313 nm荧光曲线下的面积S 与HD^+ 离子数 [54], 成正比，因此用 $P = 1 - S_2/S_1$确定代表HD^+ 离子布居数减少的检测信号，其中 S_1 和 S_2 分别表示REMPD前后离子阱中离子数的信号 [图6(b)]。背景气体 P_{bg} 中的中性HD和H_2分子与HD^+ 碰撞导致的HD^+ 离子减少信号，也以相同方式检测，但在REMPD过程中不使用988 nm激光 [图6(b)]。因此，HD^+ 离子的归一化转动基态布居数为 $n_D(\Delta t_d) = (P - P_{bg}$ $1 - P_{bg}$ n_D Δt_d =)/ 10s = 0 69 9 P = 0 72 9 ( )。解离持续10 s时，根据 P_{bg} = 0 09 5 12

和[独立测量得到的]图6(b)中的. ( )和. ( )，可得( ) . ( )。

C. 转动态布居的演化

由黑体辐射引起的转动态布居随时间的演化，通过一组速率方程进行建模（见方程 (2) 和 (3)）。这些速率方程基于爱因斯坦A、B系数，这些系数由HD^+ 离子的跃迁能量 [55] 和跃迁偶极矩 [56] 的理论值推导得出。为方便起见，仅纳入 $J^+ < 6$ 转动态，因为在室温下，HD^+ 离子的 $J^+ \geq 6$ 转动态中几乎没有布居数。

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j \neq i} R_{ij} \tag{2}$$

$$R_{ij} = \begin{cases} -B_{ij}\rho(v_{ij})n_i + B_{ji}\rho(v_{ij})n_j + A_{ji}n_j\,, & j > i \\ B_{ji}\rho(v_{ij})n_j - B_{ij}\rho(v_{ij})n_i - A_{ij}n_i\,, & j < i \end{cases} \tag{3}$$

其中，

n_i $J^+ = i$ A_{ij} 是转 B_{ij} B_{ji} 动态的布居数，、和分别是自发辐射、受激辐射和吸收的爱因斯坦系数，$\rho(v_{ij})$是黑体辐射的谱密度。通过对方程（2）进行数值求解，随着系统演化并回到室温热平衡，HD^+ 离子的基态布居数以时间常数$\tau \approx 11.5$ s呈指数衰减。由第 m 个激光脉冲产生的 HD^+ 离子的转动基态布居$n_m(t)$，由于黑体辐射的作用，会随时间 t 独立演化，

$$n_m(t) = n' + (n'' - n')\exp\left[-\frac{t - m/f_{rep}}{\tau}\right], \quad t \geq m/f_{rep}, \tag{4}$$

其中，n'' 是HD^+离子的初始转动基态布居，$n' = 0.103(1)$ 是环境温度下热平衡分布中的最终转动基态布居，$f_{rep} = 10$ Hz是REPTI激光器的重复频率。累积时间为 Δt_c 时，在库仑晶体中产生的HD^+ 离子的布居数 $n_c(t)$，是由$\Delta t_c \times f_{rep}$ 个激光脉冲产生的所有HD^+ 离子布居数的平均值，

$$n_c(t) = [\sum_m n_m(t)]/(\Delta t_c \times f_{rep}). \tag{5}$$

此处，m的取值范围为1至 $\Delta t_c \times f_{rep}$。实验中$HD^+$ 离子的产生速率约为4.3 /s [42]。由于难以确定每个光电离离子是由哪个激光脉冲产生的，我们采用平均效应，并假设所有激光脉冲对HD^+ 离子的产生贡献相同。

根据包含HD^+ 离子共振增强多光子解离过程的速率方程，HD^+ 离子的转动基态和激发态布居数 n_0 和 n_e 随时间的演化情况，在 $\Delta t_c = 5$ s和 $\Delta t_d = 20$ s时分别如图7所示。计算中采用$1/f_{rep}$ 的时间步长。HD^+ 离子的转动基态布居 n_0 会因共振增强多光子解离过程而进一步降低（见图7中的C至F点）。与此同时，处于转动激发态的HD^+ 离子因黑体辐射耦合而退激至基态，并被共振增强多光子解离激光器解离。其布居数 n_e减少了 Δn_e，这部分离子对我们探测到的HD^+ 离子转动基态布居有所贡献。

通过 RETPI 产生的 HD^+ 离子的转动基态布居 n'' 和 $n_c(\Delta t_c)$，可结合 HD^+ 离子的布居演化以及我们测得的 HD^+ 离子的归一化转动基态布居 $n_D(\Delta t_d = 10\text{ s})$推得。在解离开始时，转动基态布居为 $n_c(t = \Delta t_c + \Delta t_{sem}) = n_D(\Delta t_d = 10\text{ s}) - \Delta n_e$ $(\Delta t_d = 10\text{ s}) = 0.66(9)$（见图7中的 C 点）。根据方程（4）和（5），可推得初始基态布居 n'' 为 0.93(12)（见图7中的 A 点）。未进行态选择的 HD^+ 离子主要由 [2+1] 共振增强多光子电离（共振增强多光子电离）产生，这与测得的未进行态选择的[2+1] 和进行态选择的[2+1所产生的 HD^+ 离子产额之比一致']

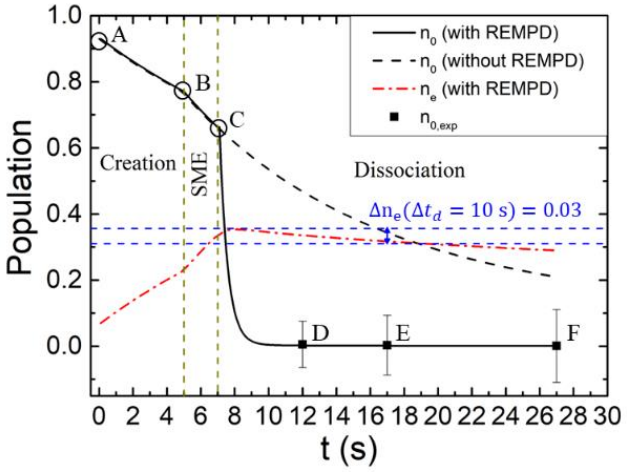

图7. HD^+ 离子布居数随时间的演化。SME，久期运动激发。$n_{0,\ exp}$ 表示解离后离子阱中 HD^+ 离子的实测基态布居数，该数值由方程 $n_{0,\ exp}=1-n_D(\Delta t_d)-n_e$计算得出。D、E、F 三点分别表示解离时间为 $\Delta t_d = 5$ s、10 s、20 s 时的 $n_{0,\ exp}$ 。D 点和 F 点均由 3 次独立测量确定，E 点由 12 次独立测量确定。

在飞行时间质谱仪中的共振增强多光子电离 [42]。累积时间为 $\Delta t_c = 5$ s 时，我们制备的 HD^+ 离子库仑晶体的基态布居 $n_c(\Delta t_c)$为 0.77(8)（见图7中的 B 点），约为室温下热平衡布居的 7.7 倍。此外，对于 $\Delta t_d = 5$ 和 20 s，测得的基态布居 $n_{0,\ exp}$与 n_0 （采用 REMPD）的时间演化一致（见图7中的 D 点和 F 点）。

IV. 结论

通过[2+1'] RETPI过程，可在离子阱中产生处于转动基态的HD^+ 离子；该过程已被证明能够生成态选择性极性分子离子。确定阈值电离激光的频率时，需考虑离子阱电场对RETPI过程的影响，从而避免通过电场电离产生未进行态选择的HD^+ 离子。通过态选择性 [1+1'] REMPD检测HD^+ 离子的转动基态布居。结合黑体辐射耦合引起的转动态布居演化，推得RETPI产生的HD^+ 离子的初始基态布居 n'' 为 0.93(12)。在 Δt_c =5 s的累积时间内制备的HD^+ 离子库仑晶体，其平均基态布居 $n_c(\Delta t_c)$为0.77(8)。事实上，由于电离激光能量存在波动，首个离子的产生时间无法精确确定。如果首个离子的产生时间晚于我们假定的起始时刻，则会高估HD^+ 离子的基态布居n''。通过提高电离效率以缩短HD^+ 离子库仑晶体的累积时间，可以进一步提高平均基态布居 $n_c(\Delta t_c)$。提高HD分子束密度和激光能量可增强电离效率，同时确保通过[2+1'] RETPI过程产生HD^+ 离子。此外，可使用低温保罗阱来减小黑体辐射的影响，并延长库仑晶体中HD^+ 离子基态布居的寿命[57]。

我们的方法还可进一步发展，用于制备超精细态选择的 HD^+ 离子。转动角动量为 $J^+ = 0$ 时，具有一个自旋为 s_e =1/2 的未成对电子，以及自旋分别为 I_p =1/2 和 I_d = 1 的原子核的 HD^+ 离子，在零磁场下具有四个超精细态。使用带宽为数百 MHz 的电离激光器，可制备布居于超精细基态的 HD^+ 离子。

我们的方法在多个方面具有应用价值。初始制备的基态中较高的布居数 n''可促进量子逻辑光谱学（QLS）实验的开展；这类实验需要快速装载处于基态 [58]的单分子离子。我们认为，本文提出的方法尤其适用于制备态选择的平动冷分子离子，以研究冷离子-分子碰撞 [59-60] 和精密分子光谱学 [8-9]。在不久的将来，我们将利用 [2+1'] RETPI 制备态选择的 HD^+ 离子，并记录跃迁（$v^+ = 0$, $J^+ = 0 \rightarrow v^+ = 6, J^+ = 1$）的转动振动光谱。借助量子电动力学（QED）理论，测得的跃迁频率有助于确定质子-电子质量比（m_p/m_e）这一基本常数。

致谢

我们感谢 Z.-C. Yan 仔细、全面地审阅了本文。本工作得到国家重点研发计划（项目编号：2021YFA1402103）、中国科学院战略性先导科技专项（CAS）（项目编号：XDB21020200）以及国家自然科学基金委员会（项目编号：91636216）的资助。

* 通讯作者：hesg@wipm.ac.cn ** 通讯作者：tongxin@wipm.ac.cn

[1] V. I. Korobov 和 J. Ph. Karr，Phys. Rev. A **104**, 032806 (2021).[2] S. Patra、J. Ph. Karr、L. Hilico、M. Germann、V. I. Korobov 和 J. C. J. Koelemeij，J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **51**, 024003 (2017).[3] L. G. Tao、A. W. Liu、K. Pachucki、J. Komasa、Y. R. Sun、J. Wang 和 S. M. Hu, Phys. Rev. Lett. **120**, 153001 (2018).[4] J. Ph. Karr、M. Haidar、L. Hilico、Z. X. Zhong 和 V. I. Korobov，Phys. Rev. A **102**, 052827 (2020).[5] F. L. Constantin，EPJ Web Conf. **198**, 00005 (2019).[6] J. Biesheuvel、J. Ph. Karr、L. Hilico、K.S.E. Eikema、W. Ubachs 和 J. C. J. Koelemeij, Nat. Commun. **7**, 10385 (2016).[7] V. I. Korobov，Phys. Part. Nuclei **53**, 787 (2022).[8] S. Patra、M. Germann、J. Ph. Karr、M. Haida、L. Hilico、V. I. Korobov、F. M. J. Cozijn、K. S. E. Eikema1、W. Ubachs 和 J. C. J. Koelemeij，Science **369**, 1238 (2020).

[9] S. Alighanbari、G. S. Giri、F. L. Constantin、V. I. Korobov 和 S. Schiller，Nature 581, 152 (2020).[10] I. V. Kortunov、S. Alighanbari、M. G. Hansen、G. S. Giri、V. I. Korobov 和 S. Schiller，Nat. Phys. 17, 569 (2021).[11] A. T. Calvin、S. Janardan、J. Condoluci、R. Rugango、E. Pretzsch、G. Shu 和 K. R. Brown，J. Phys. Chem. A 122, 3177 (2018).[12] A. T. Calvin 和 K. R. Brown，J. Phys. Chem. Lett. 9, 5797 (2018).[13] E. H. Clausen、V. Jarlaud、K. Fisher、S. Meyer、C. Solaro 和 M. Drewsen，Phys. Rev. A 105, 063709 (2022).[14] T. G. Yang、B. Zhao、G. K. Chen、H. Guo、W. C. Campbell1 和 E. R. Hudson，New J. Phys. 23, 115004 (2021).[15] T. Schneider、B. Roth、H. Duncker、I. Ernsting 和 S. Schiller，Nat. Phys. 6, 275 (2010).[16] J. C. J. Koelemeij、B. Roth、A. Wicht、I. Ernsting 和 S. Schiller，Phys. Rev. Lett. 98, 173002 (2007).[17] U. Bressel、A. Borodin、J. Shen、M. Hansen、I. Ernsting 和 S. Schiller，Phys. Rev. Lett. 108, 183003 (2012).[18] S. Schiller、I. Kortunov、M. Hernández Vera、F. Gianturco、H. da Silva 和 Jr，Phys. Rev. A 95, 043411 (2017).[19] A. K. Hansen、O. O. Versolato、L. Klosowski、S. B. Kristensen、A. Gingell、M. Schwarz、A. Windberger、J. Ullrich、J. R. Crespo Lopez-Urrutia 和 M. Drewsen，Nature 508, 76 (2014).[20] N. Bhatt、K. Kato 和 A. C. Vutha，Phys. Rev. A 100, 013401(2019).[21] B. B. Shen、K. G. Lunny、Y. Benitez 和 R. E. Continetti，Front. Chem. 7, 2296 (2019).[22] E. Trimby、H. Hirzler、H. Fürst3、A. Safavi-Naini、R. Gerritsma 和 R. S. Lous，New J. Phys. 24, 035004 (2022).[23] M. Li、J. Kłos、A. Petrov、H. Li 和 S. Kotochigova，Sci. Rep. 10, 14130 (2020).[24] A. D. Dörfler、E. Yurtsever、P. Villarreal、T. Gonzalez-Lezana、F. A. Gianturco 和 S. Willitsch，Phys. Rev. A 101, 012706 (2020).[25] E. S. Endres、S. Ndengué 、O. Lakhmanskaya、S. Lee、F. A. Gianturco、R. Dawes 和 R. Wester，Phys. Rev. A 103, 052807 (2021).[26] M. Kas、J. Liévin、N. Vaeck 和 J. Loreau，J. Phys.: Conf. Ser. 1412, 062003 (2020).[27] W. G. Rellergert、S. T. Sullivan、S. J. Schowalter、S. Kotochigova、K. Chen 和 E. R. Hudson，Nature 495, 490 (2013).[28] A. Mohammadi、A. Krükow、A. Mahdian、M. Deiß、J. Pérez- Ríos、H. da Silva、Jr.、M. Raoult、O. Dulieu 和 J. Hecker Denschlag，Phys. Rev. Research 3, 013196 (2021).[29] T. Stoecklin、P. Halvick、M. A. Gannouni、M. Hochlaf、S. Kotochigova 和 E. R. Hudson，Nat Commun. 7, 11234 (2016).[30] A. D. Dörfler、P. Eberle、D. Koner、M. Tomza、M. Meuwly 和 S. Willitsch，Nat. Commun. 10, 5429 (2019).[31] P. R. Stollenwerk、I. O. Antonov、S. Venkataramanababu、Y. W. Lin 和 B. C. Odom，Phys. Rev. Lett. 125, 113201 (2020).[32] C. Lien、C. M. L. Y. Seck、J. Nguyen、D. A. Tabor 和 B. C. Odom，Nat. Commun. 5, 4783 (2014).[33] K. Højbjerre、A. K. Hansen、P. S. Skyt、P. F. Staanum 和 M. Drewsen，New J. Phys. 11, 055026 (2009).[34] P. F. Staanum、K. Højbjerre、P. S. Skyt、A. K. Hansen 和 M. Drewsen，Nat. Phys. 6, 271 (2010).[35] T. Courageux、A. Cournol、D. Comparat、B. V. D. Lesegno 和 H Lignier，New J. Phys. 24 025007 (2022).[36] A. Cournol、P. Pillet、H. Lignier 和 D. Comparat，《Phys. Rev. A》97，031401(R)（2018）。[37] X. Tong、sch,
。[38] J. Schmidt、T. Louvradoux、J. Heinrich、N. Sillitoe、M. Simpson、J. Ph. Karr 和 L. Hilico，《Phys. Rev. Applied》14，024053（2020）。[39] H. X. Li、M. Li、Q. Y. Zhang 和 X. Tong，《Chin. Phys. Lett.》36，073701（2019）。[40] H.X. Li、Y. Zhang、S.G. He 和 X. Tong，《Chin. J. of Phys.》60，61（2019）。[41] M. Li、Y. Zhang、Q. Y. Zhang、W. L. Bai、S. G. He、W. C. Peng 和 X. Tong，《J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.》55，035002（2022）。[42] Y. Zhang、Q. Y. Zhang、W. L. Bai、W. C. Peng、S. G. He 和 X. Tong，《Chin. J. of Phys.》（2023），doi:10.1016/j.cjph.2023.01.004。[43] R.E. Moss，《Mol. Phys.》78，371（1993）。[44] Z. X. Zhong、W. P. Zhou 和 X. S. Mei，《Phys. Rev. A》98，032502（2018）。[45] Z. X. Zhong、X. Tong、Z. C. Yan 和 T. Y. Shi，《Chin. Phys. B》24，053102（2015）。[46] J. C. J. Koelemeij、D. W. E. Noom、D. de Jong、M. A. Haddad 和 W. Ubachs，《Appl. Phys. B》107，1075（2012）。[47] S. T. Pratt，《J. Chem. Phys.》98，9241（1993）。[48] L. Blackburn 和 M. Keller，《Sci. Rep.》10，18449（2020）。[49] R. C. Shiell 和 T. G. Wright，《Ann. Rep. Prog. Chem. C》98，372（2002）。[50] D. Sprecher、J. J. Liu、C. Jungen、W. Ubachs 和 F. Merkt，《J. Chem. Phys.》133，111102（2010）。[51] G. M. Greetham、U. Hollenstein、R. Seiler、W. Ubachs 和 F. Merkt，《Phys. Chem. Chem. Phys.》5，2528（2003）。[52] D. Sprecher 和 F. Merkt，《J. Chem. Phys.》140，124313（2014）。 P. Blythe、B. Roth、U. Fröhlich、H. Wenz 和 S. Schiller，《Phys. Rev. Lett.》95，183002（2005）。[54] J. Biesheuvel、J. Ph. Karr、L. Hilico、K. S. E. Eikema、W. Ubachs 和 J. C. J. Koelemeij，《Appl. Phys. B》123，23（2017）。[55] V. I. Korobov，《Phys. Rev. A》74，052506（2006）。[56] P. R. Bunker，《Chem. Phys. Lett.》27，322（1974）。[57] A. Windberger、M. Schwarz、O. O. Versolato、T. Baumann、H. Bekker、L. Schmöger、A. K. Hansen、A. D. Gingell、L. Klosowski、S. Kristensen、P. O. Schmidt、J. Ullrich、M. Drewsen 和 J. R. C. L. Urrutia，《AIP Conf. Proc.》1521，250（2012）。 C. Wellers、M. R. Schenkel、G. S. Giri、K. R. Brown 和 S. Schiller，《Mol. Phys.》120，19（2022）。[59] S. Willitsch、M. T. Bell、A. D. Gingell、S. R. Procter 和 T. P. Softley，《Phys. Rev. Lett.》100，043203（2008）。[60] B. Joalland、N. Jamal-Eddine、D. Papanastasiou、A. Lekkas、S. Carles 和 L. Biennier，《J. Chem. Phys.》150，164201（2019）。