arXiv:2602.15668v1 [physics.atom-ph] 17 Feb 2026

用于射频离子阱中精密测量的分子离子态选择制备

Daniel Y. Knapp 和 Maximilian Beyer
阿姆斯特丹自由大学物理与天文学系，荷兰阿姆斯特丹

文章历史
编于2026年2月18日

摘要
本文介绍了将质量分析阈值电离（MATI）用于分子离子态选择制备的方法。通过对长寿命、高-n 里德伯态进行光激发，再经脉冲场电离，可将分子离子制备到单一转动-振电能级。我们提出了理论分析和操作方案，以获得此类选定离子与由直接光电离产生、处于非目标转动-振电能级的分子离子之间的最佳能量比。研究表明，直流四极偏转器的二阶色差可用于分离态选择制备的分子离子。MATI制备的离子具有理想的相空间性质，适合轴向注入线性射频离子阱。本文还介绍了一种改进方法，可在此类离子阱内实施MATI。

关键词
光电离、里德伯态、离子光学、离子阱、场电离

1. 引言

分子离子的精密光谱学已成为检验基础物理学和开发分子离子钟的工具。其应用包括确定基本常数 [1、探寻这些常数可能发生的变化7]，以及探测基本对称性 [8]，。

将离子制备到单一且明确的量子态至关重要，既能提高大规模离子云实验中的信噪比，也能实现对单个离子的测量。由于分子具有转动和振动自由度，其布居分散在许多能级上，因此，与原子相比，态选择制备方法必不可少。

电子轰击是产生离子的常见途径，但几乎不具备态选择性 [10]。它常用于热分子样品，此时布居已分散在许多转动-振动能级上。对于异核双原子离子和多原子离子，非零电偶极矩使其能够在实验时间尺度内发生荧光，因此，电子激发态或振动激发态布居往往会弛豫至振电基态。不过，在典型离子阱温度下，黑体辐射会使布居在各转动能级之间重新分布，即使是转动常数较大的轻离子也不例外 [11]。

联系方式：M. Beyer。电子邮件：m.beyer@vu.nl

共振增强多光子电离（REMPI）利用共振跃迁激发中性前体的某一选定转振能级。由于电离过程通向连续态，离子态的选择性主要由能量守恒决定。采用合适的共振跃迁和适当的REMPI方案，可以制备离子的最低转动-振动能级布居 [12, 13]。与电子轰击相比，REMPI具有更高的选择性，这是因为激光的能量展宽远小于电子束的能量展宽。此外，REMPI过程中涉及的自电离里德堡态所遵循的倾向规则，也会使最终离子转振能级的布居分布产生偏向 [14]。

没有状态选择性离子源时，量子逻辑光谱学（QLS）提供了一种切实可行的替代方案 [15–19]。单个囚禁分子离子可以被初始化到选定的转动-振动状态，接受反复探测并重复使用，从而避免破坏性检测，减轻离子产生的负担。采用无选择性的离子源时，可通过与共同囚禁的原子离子进行逻辑操作来识别目标状态，继而将其分离出来以供进一步研究 [20]。

另一种策略是开发兼具高度选择性和高重复频率的离子产生方法。Merkt等人在1993年指出，零动能光电子能谱（ZEKE PES） [21]和质量分析阈值电离（MATI） [22],所依据的光谱方案——对高 n 里德伯态进行延迟脉冲场电离（PFI）——可用于制备处于选定转动-振动能级的离子 [23]。在他们的研究中，利用 $v^+ = 2$将氢分子离子选择性地预先制备到电子基态的不同转动能级上。之后，Jacovella及其同事报道了将该方法拓展至多原子分子的工作，重点关注红外光谱学 [24]。这些经状态选择的离子并未在空间上分离，而是仍留在超音速束中。

与电子轰击和共振增强多光子电离相比，质量分析阈值电离方法能够选择性地制备具有任意转振电子激发的离子态。通过采用多光子逐级共振激发方案，并最大化整体弗兰克-康登因子，可以制备无法从基态到达的奇异态。借助这种方法，可以制备 H_2^+、HD^+ 和 D_2^+ 的电子基态最高振动态，以及第一激发电子态的转动-振动能级 [25, 26]。这些激发态有利于精密测量，因为它们能够提高对质子与电子质量比等基本常数 [27], , 或正仲混合等特殊效应 [28–30] 的测量灵敏度。

本文回顾质量分析阈值电离机制，并探讨如何满足额外要求，以便高效地从超音速束中仅提取经过态选择性制备的离子，并将其注入射频离子阱。射频离子阱具有较长的相互作用时间，并能良好地控制环境条件。基于 EBIT 离子源的设计，我们分析了一种系统，其中包含直流四极偏转器和离子透镜，可将离子包从超音速束中偏转出来并聚焦到离子阱中 [31–38]。本文所述结果适用于任何荷质比的离子。

2. 质量分析阈值电离原理

与 ZEKE 类似，MATI 光谱依赖于电场对长寿命高-n 里德伯态的电离。电场 F（单位为 V/cm）可使电离阈值降低$\approx 4.8\sqrt{F}\,\mathrm{cm}^{-1}$[39]。图1a显示了从基态或中间态激光激发至最低电离阈值以上区域的过程，其中有三个电离极限$|\alpha\rangle$、 $|\beta\rangle$ 和 $|\gamma\rangle$，分别代表一个里德伯系列的阈值。在所示的

激发能下，可得到 $\varepsilon\ell\,|\alpha\rangle$、 $n_\beta\ell\,|\beta\rangle$ 和 $n_\gamma\ell\,|\gamma\rangle$，其中 $\varepsilon/n\,\ell$ 分别表示具有轨道角动量 ℓ 的连续态或束缚态（里德伯态）。当激光相对于阈值 $|\beta\rangle$红失谐约 2 cm^{-1}时，$n_\beta \approx 250$ 和 $n_\beta \gg n_\gamma$。所谓的即时离子处于 $|\alpha\rangle$态，通过直接光电离立即产生。束缚里德伯态的寿命随 n^3 变化，这些态可通过荧光、预解离或自电离衰变。只有自电离会产生分子离子；由于 $|\beta\rangle$ 的里德伯通道在能量上是闭合的，这些离子只能形成于 $|\alpha\rangle$态。高-n 里德伯态 $n_\beta\ell\,|\beta\rangle$ 还可通过以下方式进一步稳定：**(i.)** 杂散电场（例如即时离子产生的电场），这会导致 ℓ混合；**(ii.)** 碰撞导致的 m混合。这两种效应都会使寿命再增加一个 n因子，因此具有$n > 150$ 的里德伯态通常寿命可达微秒量级。

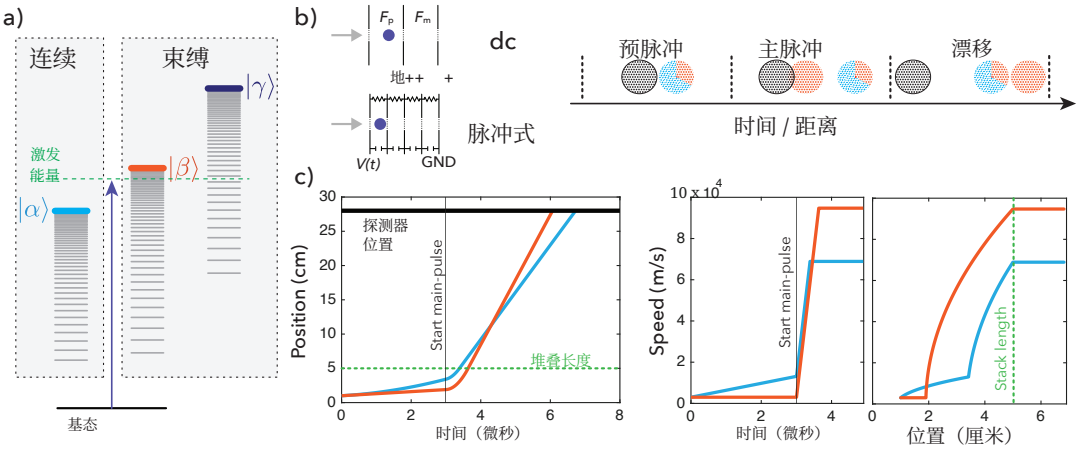

图 1. 质量分析阈值电离（MATI）原理。a) 具有收敛于三个离子能级的里德伯系列的光激发能级图 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, |\gamma\rangle$。激光频率略微红失谐于 $|\beta\rangle$ 电离极限。b) 直流和脉冲MATI中即时离子与MATI离子的分离。灰色箭头表示分子束，深蓝色圆圈表示激发区。离子云的组成用颜色表示： $|\alpha\rangle$ （蓝色点线）与 $|\beta\rangle$ （红色点线）；中性分子的相对位置以黑色点线表示。c) 脉冲MATI中即时离子（蓝色）和MATI离子（红色）的轨迹。详情见正文。

首先施加一个较弱的电场，称为预脉冲，将即时离子扫出激发区，并使位于 $|\beta\rangle$ 电离阈值以下 ≈ 1 cm^{-1} 范围内的最高里德伯态发生场电离。这个离子云分别包含处于态 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$的粒子，并与（中性）高 n 里德伯态在空间上分离。第二个脉冲，即主脉冲，使剩余的 $n_\beta\ell\,|\beta\rangle$ 里德伯态发生场电离，从而选择性地产生处于态 $|\beta\rangle$的离子。在高-n 里德伯态中，里德伯电子与分子离子实之间的相互作用可以忽略不计，因此在脉冲场电离过程中，离子的量子态将保持不变。 ℓ-混合进一步减弱了与离子实的任何残余相互作用，因为它为低-ℓ 里德伯态引入了高-ℓ非穿透里德伯态的特征；低-ℓ 里德伯态通常可通过无场光激发获得。没有场致自电离这一点显而易见：只有在各离子阈值 [40]以下狭窄的场电离能量范围内，才能观察到 MATI 中的离子信号。此时，如图 1b 所示，存在三类粒子包：剩余的中性粒子（黑色）、态选择离子云（此处称为 *MATI*离子，红色），以及即时离子云（蓝色/红色）。趋向于 $|\gamma\rangle$ 阈值的低-n里德伯态可能会自电离进入 $|\alpha\rangle$ 连续态，

无论是在无场条件下还是在场诱导条件下（适用不同的宇称和角动量选择定则），都可能发生这种情况。在典型条件下，以这种方式产生的离子将属于即时离子云。当电离阈值 $|\beta\rangle$和 $|\gamma\rangle$ 之间的间隔处于约 1 cm^{-1}的 MATI 分辨率范围内时，情况会变得更加复杂；H_2^+（~ 0.03 cm^{-1}）的超精细结构就是一例。在这种情况下，斯塔克诱导混合会使两个阈值对应的离子无法区分。虽然基于 MATI 的方法无法用于制备处于选定超精细态的分子离子，但通过对超精细分辨的里德伯态 [41]进行脉冲场电离，或许可以实现这一点。

在质量分析阈值电离光谱学中，预脉冲和主脉冲以及两者之间的时间延迟都会影响总飞行时间，因此需要对它们进行优化，使即时离子信号与 MATI 离子信号不发生重叠，如图 1c 所示。从实际角度来看，让较弱的 MATI 离子脉冲先于较强的即时离子脉冲到达探测器更为有利，以避免探测器饱和。漂移区对于在探测器上获得较大的到达时间差至关重要。相比之下，速度差在电极组末端、也就是主脉冲关闭时达到最大。

实验上，直流和脉冲式方案均可实现。对于直流MATI，可采用由三个电极/网格电极构成的 Wiley-McLaren 型装置 [42]。在最简单的情况下，该装置定义了两个区域，其电场分别为 F_p 和 F_m，对应预脉冲和主脉冲。超音速束中性分子的速度与两个区域的长度共同决定时间尺度。对于脉冲MATI，可通过带阻抗匹配的分压网络 [39], 将一组电极组合起来，从而在较大体积内施加均匀电场。在无场激发后，施加预脉冲 F_p ，持续时间为 t_p，随后施加主脉冲 F_m。

MATI 光谱学的典型实验装置采用脉冲宽度为纳秒级的脉冲染料激光器，工作重复频率为 1 至 1000 Hz，每次脉冲可产生 1 至 100 个离子。离子产生的这些重复频率高于离子阱精密测量的典型循环频率。可以预期，随着质量增加，初始离子与MATI离子之间的分离会更加困难，但 MATI 即使应用于较重的分子也已取得成功。质量和离子速度也决定了将离子从源区输运至离子阱所需的时间尺度。对于异核分子，这意味着必须考虑黑体辐射诱导的布居再分布。

2.1. 电离速率与存活分数

必须了解高-n 里德伯态的场电离速率，才能评估预脉冲和主脉冲的影响。采用 MATI 进行最高效的态制备时，预脉冲 F_p 电离的里德伯分子应尽可能少，同时应最大限度地增大初始离子云与 MATI离子云之间的空间分离和速度差。

按照参考文献 [39],中概述的步骤，我们基于氢原子的微扰处理 [43]，计算了给定场强 F下的斯塔克位移能量和电离速率。图2a显示了 $n = 181$ 和 $m = 0$ 流形的简化斯塔克图（共有181个子态，但仅每隔20个分量绘制一次，并以 $n_1 - n_2 = 0$ 分量为中心）。对于单一主量子数，高场搜寻态和低场搜寻态在显著不同的场强下场电离。经典鞍点电离阈值 [44], 具有预测性

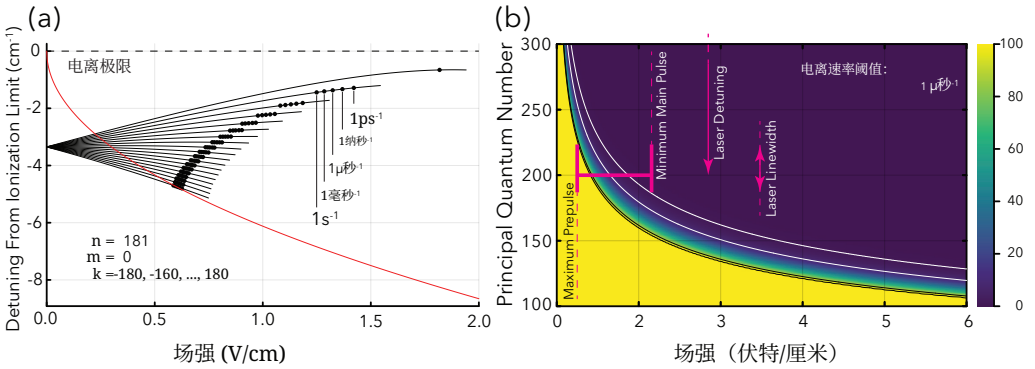

图2. a) ($n = 181$, $m = 0$)能级簇的斯塔克图。为清晰起见，仅显示每第20个斯塔克分量。各分量对应的不同场电离速率以圆点标示。红线表示经典鞍点电离阈值。b) 里德伯态的存活分数随电场变化的关系。所有所示计算均采用里德堡常数 R_∞，未进行约化质量修正。

最早电离的子能级以红色绘出。电离速率随 F [43]呈指数增长，因此给定子能级具有与实验时间尺度相当的电离速率的概率可忽略不计。这意味着，在离子轨迹的时间尺度上，脉冲场电离可视为瞬时发生。我们假设阈值电离速率为 $10^6 \mathrm{s}^{-1}$，计算得到的电离速率大于该阈值的分子被假定为立即场电离。

图2b显示了以主量子数 n表征的里德堡能级布居存活分数随电场强度的变化。对于固定电场，可以看到存活分数从 $<$ 1%骤增至$>$ 99%。红色箭头标示了失谐（~ 3 cm^{-1}）和光激发激光器的线宽（$\sim$1 cm^{-1}）。主脉冲前脉冲幅度的最大值由以下条件确定：预脉冲导致最高里德伯态因电离而损失的比例最多为1%；主脉冲场强的最小值则要求原始布居中99%发生场电离。对于给定范围的里德伯态（对应图2b中的水平带，约为 ~ 2 V/cm），预脉冲与主脉冲之间的最小差值，是由低场搜寻态和高场搜寻态的场电离速率显著不同所致。原则上，主脉冲可以任意增强；然而，为了将离子注入离子阱，必须去除离子在脉冲场电离过程中获得的动能。

里德伯激发的跃迁概率按 n^{-3}变化，而能级密度按 n^3变化；当里德伯能级间距远小于激光线宽时，两者相互抵消。这使得高-n里德伯态准连续态的光激发截面保持恒定。

3. 通过无量纲参数计算能量比

对于 MATI 的传统光谱学应用，即时离子与 MATI离子在总飞行时间（在 MATI电极组和漂移区内）上的差异达到最大值 [42]。我们考虑一种 MATI 构型，其中电场平行于超音速束的方向施加。如第4.3节将要讨论的那样，这种方式有利于离子注入，因为横向速度展宽较小

。将 MATI 用于离子生成时，品质因数为能量比 $\kappa \equiv v_{\mathrm{MATI}}^2/v_{\mathrm{prompt}}^2$；较大的能量比可提高离子提取的性能。计算即时离子的动能时，假设离子在预脉冲和主脉冲期间保持匀加速，且始终处于分离区内。对于 MATI离子，只有主脉冲会使其加速。总体而言，预脉冲将决定即时离子与 MATI离子在主脉冲开始时的相对位置，进而决定它们在主脉冲电场加速下行进的总距离。

为简化处理，我们假设：

- 质量分析阈值电离发生在分离区内的均匀电场中，该区域从光激发点向两侧延伸至 $-L_r$ 和 L_f。
- 当场强使电离速率达到$> 10^6 \mathrm{s}^{-1}$时，电离会瞬间发生。详情请参见第 2.1 小节。
- 忽略激发分子的初始速度和位置分布。
- 忽略空间电荷效应。

在这些假设下，无论是加速预脉冲还是减速预脉冲的情况，都能找到明确的最佳能量比。

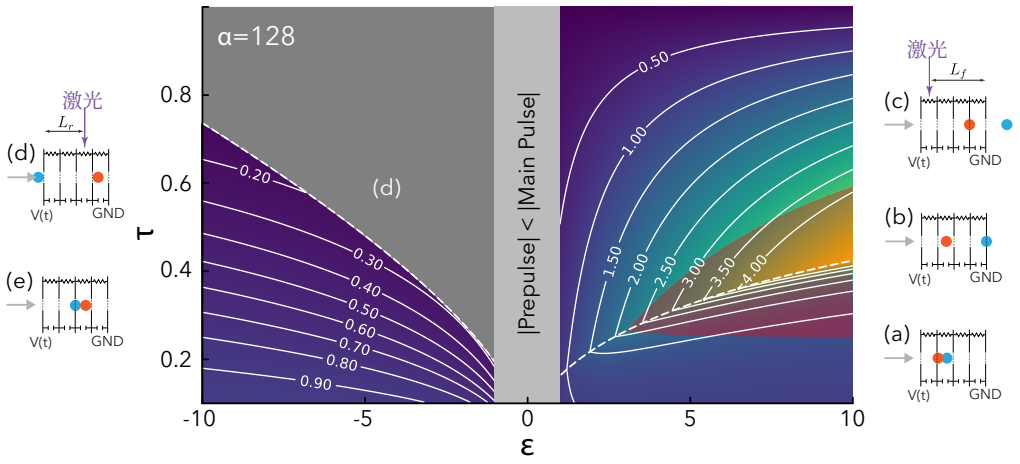

图 3. 在恒定 $\alpha = 128$ 条件下， ϵ-τ 参数空间中的能量比 κ （由等高线表示）。对于点 (a)-(e)，示意图显示了施加主脉冲时即时离子（蓝色）和 MATI离子（橙色）的相对位置。虚线表示即时离子离开分离区的时刻。在 $\epsilon > 0$ 和 $\epsilon < 0$ 情况下，激光绘制在不同位置，以便在图示中夸大即时离子和 MATI离子的相对位置。详情见正文。

中性束 v_0的初始速度、预脉冲 t_p的持续时间、激光激发位置到均匀电场区域边缘的距离 $L_{r,\ f}$、分子 m的质量、生成离子 q的电荷，以及相应的预脉冲和主脉冲场强 F_p 和 F_m ，可用三个无量纲参数表示，

$$\tau \equiv \frac{t_p v_0}{L_f}, \qquad \epsilon \equiv \frac{F_m}{F_p}, \qquad \alpha \equiv \frac{q F_m L_f}{\frac{1}{2} m v_0^2} \ .$$

τ 表示中性分子在 t_p 期间的漂移距离与有效分离区域长度之比。MATI仅在 $\tau \geq 0$ （无

预脉冲）与 $\tau \leq 1$ （里德伯态离开分离区后不会被场电离）之间定义。 ϵ 表示主脉冲与预脉冲场强之比，对于MATI，我们设定 $|\epsilon| > 1$。主脉冲所产生的势能（t_p=0）与中性分子动能之比为 α。 α 表示MATI离子所获得动能的上限，并假定$\alpha > 1$。之所以这是上限，是因为任何MATI实验实现都涉及预脉冲与主脉冲之间的延迟。在此期间，态选择性激发分子会向前漂移，从而缩短它们在主脉冲期间最终被加速的总距离。 α 不同于 κ： κ 表示MATI序列产生的实际能量比，而α 对应于一种假设的能量增益因子，即若MATI离子在里德伯激发后立即被场电离并加速时所能达到的因子。

MATI序列的无量纲参数化表明，态选择性激发分子的质量会出现在两个不同的参数中：它显式地出现在 α 的分母中，也会由于分子中的 v_0 依赖关系而隐式地出现在 τ 中。对于超音速束，可得 $v_0 \propto \sqrt{1/m}$ [45]，这意味着较重的分子漂移得更慢。要使 τ 取最佳值，就需要缩短分离区长度 L_f，或延长预脉冲（这可能增加辐射损失）。由于分母中的抵消（$mv_0^2 \propto m^0$），参数 α 与质量无关。使用气体混合物时， v_0 对 m 的依赖关系不再成立，唯一可以推广的结论是 τ 的标度关系。

3.1. 加速预脉冲， $\epsilon > 1$

根据即时离子是否留在分离区内（区间 a， $\tau < \tau^*$）还是被排出（区间 c， $\tau \geq \tau^*$），结果分为两个子情况
在预脉冲期间，如图3所示。对于 $\tau = \tau^*$ 的最佳（最大）能量比始终出现在边界处（虚线，图3中的情况b）。这对应于即时离子离开分离区的时刻恰好与主脉冲开启的时刻相同。

能量比为

$$\kappa = \begin{cases} \frac{4\epsilon^2(\alpha(\tau-1)-1)}{\alpha^2\tau^2(\epsilon-1)-4(\alpha+1)\epsilon^2+4\alpha\tau\epsilon(\epsilon-1)} & \tau < \tau^* \\ \frac{\epsilon(1+\alpha-\alpha\tau)}{\alpha+\epsilon} & \tau \geq \tau^* \end{cases}.$$

3.2. 减速预脉冲， $\epsilon < -1$

对于减速预脉冲，根据主脉冲到达前即时离子是否仍留在分离区内（区间 e），或已被排出分离区（区间 d），可定义两个子情况。在后一种情况下，能量比在形式上未定义，但在实验中，这对应于即时离子与质量分析阈值电离离子完全分离，二者沿相反方向运动。即时离子能够探测激光激发上游的那部分分离区。我们用参数 $r \equiv L_r/L_f$ 以比值的形式表示该区域的长度。图3左侧的虚线表示边界，对于该边界， $r \equiv L_r/L_f$。

图3左侧表示边界，其中 $\tau_r^* = 2^{\frac{-\epsilon+\sqrt{\epsilon(\epsilon-r\alpha)}}{\alpha_r}}$。对于 $\tau_r < \tau_r^*$，

$$\kappa = \frac{4\epsilon^2(\alpha(\tau-1)-1)}{\alpha^2\tau^2(\epsilon-1)-4(\alpha+1)\epsilon^2+4\alpha\tau\epsilon(\epsilon-1)} .$$

即时离子的动能高于 MATI 离子，$\kappa < 1$，因为它们受到主脉冲加速的距离更长。随着 τ 增大，能量比单调改善（κ 减小）。

对于较短的预脉冲持续时间，减速预脉冲的效率更高（见图3中的$\tau \lesssim 0.3$）。加速预脉冲效率更高的参数空间以红色阴影标出（位于区间 a 与图3中的 b 之间）。

3.3. 降低能量展宽并提高能量比

对于经历了里德伯激发的分子，初始位置分布由激发激光的空间范围决定，是造成 MATI 离子群能量展宽的主要原因。分离区内初始位置不同，会直接导致离子在主脉冲作用期间获得不同的动能。只要在所有 MATI 离子仍处于电极区内时关闭主脉冲，就能改善这一情况。此时，所有离子获得的能量均由 MATI 脉冲持续时间决定，而非由其行进距离决定。

在后续阶段对即时离子和MATI离子进行减速，可以提高即时离子与MATI离子之间以及各离子组内部的能量比。

3.4. 直流*MATI*

通过确定在 $\tau = 1$时里德伯分子已到达第一段（F_p）的末端，即可将先前对脉冲MATI的分析应用于直流情形。第二段（F_m）中的动能增量 $\Delta K_2 > 0$对即时离子和MATI离子相同。因此，第一段末端的能量比 $\kappa = \epsilon/(\alpha+\epsilon)$ 会随着 ΔK_2的增加而单调下降，符合$\kappa = (\Delta K_2 + \frac{1}{2}mv_0^2) / (\Delta K_2 + \frac{1}{2}mv_{prompt}^2)$ 。对于减速预脉冲，首选配置对应于图3中的区间（d），此时即时离子沿相反方向射出，从而使即时离子与MATI离子完全分离。直流MATI可能更适用于连续分子束。

4. 能量选择元件与离子注入

实施能量选择方案时，最好利用实验中已有的离子光学元件，这些元件已用于注入外部产生的离子。直流四极偏转器 [46] 和单透镜几乎普遍存在于现有实验中，这些实验涉及将离子注入线性保罗阱、彭宁阱，有时也涉及注入反射式飞行时间质谱仪 [31–38]。尤其是前者，很适合发挥双重作用：将即时离子和 MATI 离子与中性束分离，同时根据 MATI 离子的特定动能将其筛选出来。我们发现，这些现有束线元件的能量选择性已足够，无需对现有实验进行大幅改造以适配专用离子束单色器。

4.1. 四极弯转器

四极弯转器 [46]是一种离子光学元件，可使离子束偏转 $90°$。偏转发生在静电四极场所在的平面内，离子束沿着双曲电极之间中点处等势面的切线方向进入。色差，即光学性质对能量的依赖性，可利用即时离子与 MATI 离子之间的能量比将二者分离。

图4展示了将理想化四极弯转器用作单色器，以分离MATI离子与即时离子的总体方案。如图4(a-b)所示，带正电离子束的偏转是正电电极的排斥作用与负电电极的吸引作用共同造成的。四极弯转器对离子能量和相对于标称轨迹的偏移，在一阶近似下均不敏感（具有一阶消色差特性）。其能量选择性仅源于二阶效应，因此需要在选择性与离子束质量之间权衡。一阶能量选择器能够区分动能非常接近的即时离子和MATI离子，但MATI离子云内部的能量展宽会使MATI离子束质量下降。

采用一阶消色差能量选择器时，MATI离子束较小的能量展宽造成的畸变可以忽略，但即时离子与MATI离子之间的动能差也必须更大。图4(c)显示，要使两束离子束完全分离，能量比需达到约30%；如图3所示，对于 $\kappa < 0.7$ 或 $\kappa > 1.3$，这一点很容易实现。通过优化MATI工作点可获得较大的能量比，从而弥补四极弯转器能量选择性有限的不足。

四极弯转器的选择性仅取决于单位电荷的动能，而与离子的质量无关。通过使用 $\tau \equiv t/\sqrt{m}$ 对运动方程重新参数化即可看出这一点

$$m\frac{d^2\,\vec{r}}{dt^2} = \frac{d^2\,\vec{r}}{d\tau^2} = -q\,\vec{\nabla}\cdot\Phi(\vec{r})\ .$$

此外，阳离子的电荷 q 仅作为势的乘法因子出现，而无论如何都必须调节势，使主光线以直角射出。因此，四极弯转器所 प्रस्तुत的结果适用于任意质量或（非零）电荷。

为了模拟四极弯转器的能量相关接受度，同时避免过多器件特有效应（如边缘场）使分析复杂化，我们假定了理想四极势。入射离子束的尺寸设定为弯转半径 R的 $1/10$ ，并且为了生成子图(a)和(b)，入射离子束被视为完全准直。离子的运动方程通过数值求解，并在离子到达方形模拟区域边界后检查其最终状态，以判断其是否满足接受条件。我们选取了两种示例接受条件：(i.) 对于蓝色实线，传输效率定义为入射离子中仍保持在距束轴偏移 $R/10$ 以内的比例；(ii.) 红色虚线则通过计算与束轴夹角小于 $0.5°$ 的粒子所占比例得到。

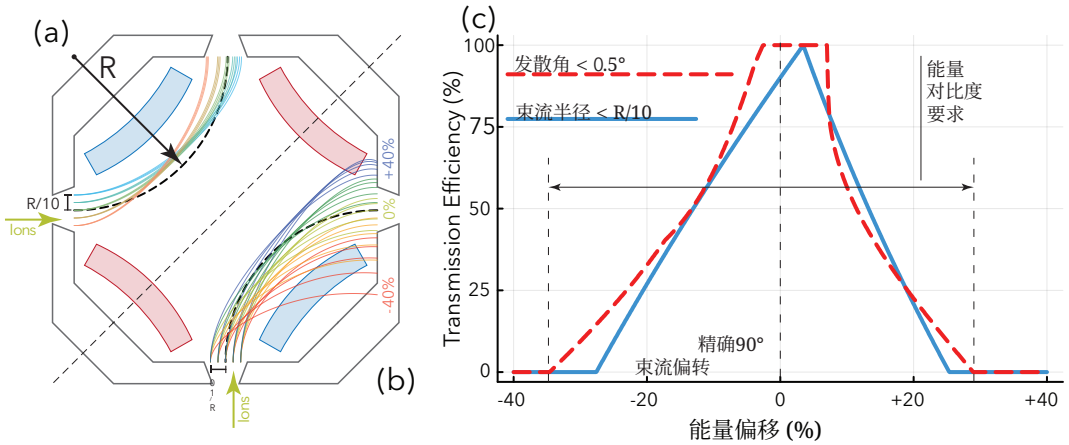

图4。 图(a)展示了能量偏移为0%时的标称轨迹，其中，沿入射束轴线进入的射线恰好从偏转器中心离开。每种颜色表示相对于入射束轴线的特定偏移量。图(b)展示了能量各不相同的入射粒子的轨迹（以颜色区分），每种颜色对应图(c)中坐标轴刻度的位置；图(c)展示了四极弯转器典型的能量选择特性。根据定义四极弯转器接受度所采用的判据不同，得到的特性大体相似。

4.2. 单透镜

在单透镜中，分离并非通过色差实现，而是通过设定中心电极电势，使即时离子缺乏穿过所需的能量。然而，在束线中单独使用单透镜并不理想，因为它会使态选择离子留在中性束路径中，从而增加离子-中性粒子碰撞的风险，并将透镜的聚焦特性与所需能量分辨率联系起来。

4.3. 注入

将离子轴向注入线性保罗阱时，重要的是将离子束聚焦到阱入口处的一小块区域，以尽量减小射频场的影响。初始径向位移决定离子在离子阱中横向运动的振幅。要实现紧密聚焦，离子束应具有较小的束流半径和较小的横向速度展宽（即具有良好的准直性）。质量分析阈值电离（MATI）能够满足这两项要求，因为态选择离子的相空间体积（即束流发射度）相对较小。经刮削的超音速中性分子束天然具有较窄的横向和纵向速度分布。离子云的空间范围由分子束与激光束的交叠区域决定，从而选出一群在空间和速度上都高度集中的激发分子。

图 5 [47]上图展示了一种方案：利用MATI进行态选择离子制备，通过四极弯转器进行能量选择，并将生成离子注入线性保罗阱。该系统由用于脉冲MATI的电极堆、四极弯转器前后的四极透镜以及一个物镜组件组成。图5下图显示了离子穿过该系统时所经历的势能。离子在MATI序列中获得的初始动能（以虚线表示）决定了离子阱的直流偏置。为确保较低的

离子进入离子阱时的速度。

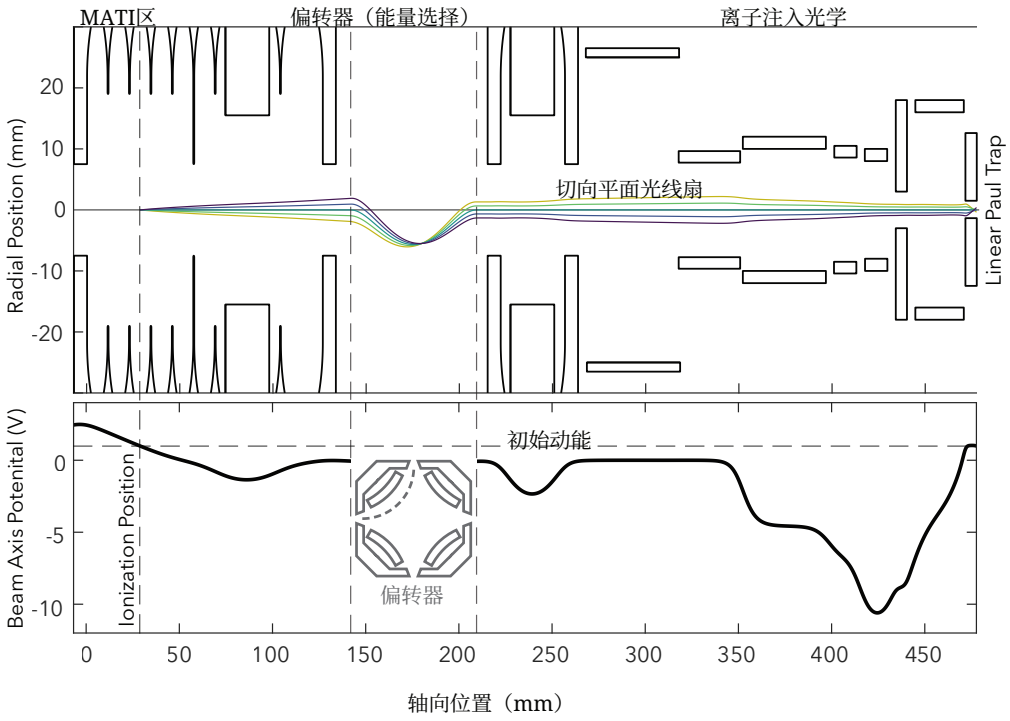

图5. 基于MATI的离子注入系统。上图：电极截面和射线扇形图，显示装置切平面内的离子轨迹。离子的径向位置始终相对于束轴确定；在四极弯转器内，束轴设为圆形，以便在装置的两个垂直部分之间平滑过渡。下图：MATI离子沿仪器轴的势能。

如图6(a)所示，暂时降低入口端盖电势即可使离子进入。注入期间，宜采用较浅的轴向阱深，使离子从远端端盖电极反弹所需的时间更长。若在离子靠近端盖时接通端盖电压，离子便会加速。若需要更强的约束，应缓慢增大射频四极电极与端盖之间的相对直流偏置。

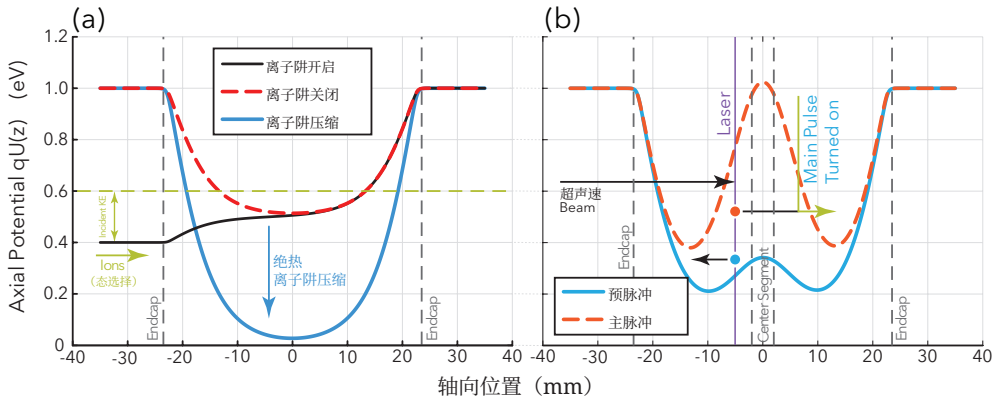

图6. （a）将外部态选择离子注入离子阱的相关势，以及（b）直接在离子阱内实现MATI的一种方案。

4.4. 离子阱内的质量分析阈值电离

与前文所述的专用质量分析阈值电离装置相比，线性保罗阱中存在强射频电场。在典型运行条件下，该电场足以使高n 里德伯态发生场电离 [13]。在离子阱内进行质量分析阈值电离颇具挑战，因为必须区分即时离子与态选择离子，而不能不加区分地将所有在阱内电离的离子都捕获起来。尽管如此，对于能够调制轴向势的分段离子阱，可以利用端盖电势，通过沿轴向射入离子阱的超音速束实现质量分析阈值电离。图6(b)展示了这种方案的一个示例。激光束经过对准，使其略微位于中央区段前方；这样，即时离子电离后会被向后推，并被捕获在离子阱的第一区段中。使里德伯分子继续向第二个区段漂移，并通过突然提高施加于中央直流电极的电势来实现场电离。这样，分子发生电离并被捕获在离子阱的第二区段中。

以射频角频率 Ω 的马蒂厄 q 和 a 参数 [48] 表示时，电场振幅作为 r 的函数可写为

$$|F_{\max}| = \frac{m\Omega^2}{2Ze}\left(q + \frac{|a|}{2}\right) r \ . \tag{1}$$

此处， q （马蒂厄参数）取正值， m 表示被捕获离子种类的质量， Z 表示其电荷态，而 e表示元电荷。这种参数化消除了对离子阱半径的依赖。射频驱动的周期远短于中性分子漂移到另一段所需的时间，因此上述公式准确地表示了处于里德伯态的径向位移分子所感受到的最大电场。

在 $a = 0$ 情况下（无静态四极场分量），该表达式还可进一步简化，以消除其他装置特有和离子特有的常数。在世俗（$q \ll 1$）极限下，以伏特为单位的有效阱深 U_{eff} （定义为径向位移等于离子阱半径 R 时测试电荷的时间平均势能）可表示为

$$U_{\text{eff}} \approx \frac{q^2}{16}\frac{m\Omega^2 R^2}{Ze} \ .$$

每单位阱深下，半径为 r 处的最大场强为:

$$\frac{|F_{\max}|}{U_{\text{eff}}} = \frac{8}{q}\frac{r}{R^2} \ .$$

由于我们设定离子阱的阱深相同，而离子阱驱动电压的振幅和频率对离子特定参数（例如 m 和 Z）具有相同的依赖关系，因此该表达式不再依赖这些参数。

以处于10 MHz线性保罗阱中的H_2^+为例，在 $q = 0.1$ 和 $a = 0$条件下运行时，根据方程(1)，所得场梯度约为40.9 (V/cm)/mm。在离子阱半径为 $R = 5$ mm时，由这些参数给出的阱深约为1.28 V。对于更重的离子，可以改变离子阱参数（降低射频幅度和/或射频频率），以保持相同的1.28 V阱深，总体上得到

相同的40.9 (V/cm)/mm场梯度。因此，该结果对任意荷质比的离子均普遍适用。

陡峭的场梯度提出了这样的要求：激发体积（分子束与激光束的交叠区域）的半径必须小于一毫米；或者，也可以在MATI序列期间，通过降低马蒂厄参数 q （如果实验上可行，也可降低Ω），使离子阱在极弱约束条件下运行。因此，在离子阱中实现质量分析阈值电离并非完全不可能，但这会带来极大的实验挑战，尤其是对于需要更大射频振幅才能实现约束的较重离子而言。

5. 结论

通过使用预脉冲和主脉冲对MATI序列进行参数化，可以针对一系列实验条件确定MATI离子与即时离子之间的最佳能量比。我们展示了随后如何使用标准离子光学元件分离MATI离子，并概述了高效轴向注入线性射频离子阱的要求。目前，H_2^+ 离子的态选择制备实验装置正在建设中，配套代码则可将这些结果应用于其他使用场景。

6. 代码可用性声明

用于生成图2、图3和图4所示结果的代码以 Pluto笔记本 的形式提供，使用 Julia 编程语言编写。可通过以下网址/数字对象标识符获取：https://doi.org/10.5281/zenodo.18670846

致谢

值此 Fr´ed´eric Merkt 60岁生日之际，我们特别荣幸地将本文献给他。他让我们中的一位（M.B.）开始接触分子光谱学、里德伯物理学，尤其是分子氢。他严谨求实的科学态度、求知若渴的好奇心以及作为导师的慷慨，始终激励着我们。多年来，他塑造了我们的科学视野，并与我们进行了许多启发性的讨论，对此我们深怀感激。谨以此项工作向他为科学界和我们的共同体所作出的杰出贡献致敬，我们深感荣幸。

利益披露声明

作者未报告任何潜在利益冲突。

经费

本研究由荷兰研究理事会（NWO）通过一项VENI（VI.Veni.202.140）和一项ENW-M2（OCENW.M.21.141）项目资助。

参考文献

[1] S. Alighanbari、G.S. Giri、F.L. Constantin、V.I. Korobov和S. Schiller, 《自然》 581 (7807), 152–158 (2020年).[2] S. Patra、M. Germann、J.P. Karr、M. Haidar、L. Hilico、V.I. Korobov、F.M.J. Cozijn、K.S.E. Eikema、W. Ubachs和J.C.J. Koelemeij, 《科学》369 (6508), 1238–1241 (2020年).[3] M.R. Schenkel、S. Alighanbari和S. Schiller, 《自然·物理》20 (3), 383–388 (2024).[4] S. Alighanbari、M.R. Schenkel、V.I. Korobov和S. Schiller, 《自然》644 (8075), 69–75 (2025年).[5] J.P. Karr、L. Hilico、J.C.J. Koelemeij和V.I. Korobov, 《物理评论 A》94 (5), 050501(R) (2016).[6] J.P. Karr和J.C.J. Koelemeij, 《分子物理学》121 (17-18), e2216081 (2023年).[7] J.P. Karr、S. Schiller、V.I. Korobov和S. Alighanbari, 《物理评论 A》112 (2), 022809 (2025年).[8] S. Schiller和V. Korobov, 《物理评论 A》71 (3), 032505 (2005).[9] T.S. Roussy、L. Caldwell、T. Wright、W.B. Cairncross、Y. Shagam、K.B. Ng、N. Schlossberger、S.Y. Park、A. Wang、J. Ye和E.A. Cornell, 《科学》381 (6653), 46–50 (2023年).[10] Y. Weijun、R. Alheit和G. Werth, Zeitschrift f¨ur Physik D 原子、分子与团簇 28 (2), 87–88 (1993年).[11] J. Biesheuvel、J.P. Karr、L. Hilico、K.S.E. Eikema、W. Ubachs和J.C.J. Koelemeij, 《自然·通讯》7 (1), 10385 (2016).[12] J. Schmidt、T. Louvradoux、J. Heinrich、N. Sillitoe、M. Simpson、J.P. Karr和L. Hilico, 《物理评论：应用》14 (2), 024053 (2020年).[13] Y. Zhang、Q.Y. Zhang、W.L. Bai、Z.Y. Ao、W.C. Peng、S.G. He和X. Tong, 《物理评论 A》107 (4), 043101 (2023年).[14] M.A. O'Halloran、S.T. Pratt、F.S. Tomkins、J.L. Dehmer和P.M. Dehmer, 《化学物理快报》146 (3–4), 291–296 (1988).[15] F. Wolf、Y. Wan、J.C. Heip、F. Gebert、C. Shi和P.O. Schmidt, 《自然》530 (7591), 457–460 (2016).[16] C.w. Chou、C. Kurz、D.B. Hume、P.N. Plessow、D.R. Leibrandt和D. Leibfried, 《自然》545 (7653), 203–207 (2017).[17] M. Sinhal、Z. Meir、K. Najafian、G. Hegi和S. Willitsch, 《科学》367 (6483), 1213–1218 (2020年).[18] K. Najafian、Z. Meir、M. Sinhal和S. Willitsch, 《自然·通讯》11 (1), 4470 (2020年).[19] C.W. Chou、A.L. Collopy、C. Kurz、Y. Lin、M.E. Harding、P.N. Plessow、T. Fortier、S. Diddams、D. Leibfried和D.R. Leibrandt, 《科学》367 (6485), 1458–1461 (2020年).[20] D. Holzapfel、F. Schmid、N. Schwegler、O. Stadler、M. Stadler、A. Ferk、J.P. Home和D. Kienzler, 《物理评论 X》15 (3), 031009 (2025年).[21] K. M¨uller-Dethlefs和E.W. Schlag, 《应用化学》（国际英文版）37 (10), 1346–1374 (1998).[22] L. Zhu和P. Johnson, 《化学物理学杂志》94 (8), 5769–5771 (1991).[23] F. Merkt、S.R. Mackenzie和T.P. Softley, 《化学物理学杂志》99 (5), 4213–4214 (1993年).[24] U. Jacovella、J.A. Agner、H. Schmutz、J. Deiglmayr和F. Merkt, 《化学物理学杂志》145 (1), 014301 (2016).[25] M. Beyer和F. Merkt, 《物理评论快报》116 (9), 093001 (2016).[26] M. Beyer和F. Merkt, 《物理评论 X》8 (3), 031085 (2018年).[27] L. Augustovi˘cov´a、P. Sold´an、W.P. Kraemer和V. ˘Spirko, 《皇家天文学会月报》439 (1), 1136–1139 (2014年).[28] R.E. Moss, 《化学物理快报》206 (1–4), 83–90 (1993年).[29] A.D.J. Critchley、A.N. Hughes和I.R. McNab, 《物理评论快报》86 (9), 1725–1728 (2001年).[30] M. Beyer和F. Merkt, 《化学物理学杂志》149 (21), 214301 (2018年).[31] G. Zitzer、J. Tiedau、M.V. Okhapkin、K. Zhang、C. Mokry、J. Runke、Ch.E. D¨ullmann和E. Peik, 《物理评论 A》109 (3), 033116 (2024).

[32] D. Moritz、K. Scharl、M. Wiesinger、G. Holthoff、T. Teschler、M.I. Hussain、J.R.C. L´opez- Urrutia、T. Dickel、S. Ding、C.E. D¨ullmann、E.R. Hudson、S. Kraemer、L. L¨obell、C. Mokry、J. Runke、B. Seiferle、L. von der Wense、F. Zacherl和P.G. Thirolf（2025年）。[33] S. Eierman、Z. Peng、A. Calvin、M. Brzeczek、L. Satterthwaite和D. Patterson，科学仪器评论 94 (7)，075105（2023年）。[34] L. Schm¨oger、M. Schwarz、T.M. Baumann、O.O. Versolato、B. Piest、T. Pfeifer、J. Ullrich、P.O. Schmidt和J.R. Crespo L´opez-Urrutia，科学仪器评论 86 (10)，103111（2015年）。[35] O. Asvany、S. Br¨unken、L. Kluge和S. Schlemmer，应用物理B 114 (1-2)，203–211（2014年）。[36] M. Redshaw、R. Bhandari、N. Gamage、M. Hasan、M.H. Gamage、D.K. Keblbeck、S. Limarenko和D. Perera，原子 11 (10)，127（2023年）。[37] S. Sels、P. Fischer、H. Heylen、V. Lagaki、S. Lechner、F. Maier、P. Plattner、M.Rosenbusch、F. Wienholtz、R. Wolf、W. N¨ortersh¨auser、L. Schweikhard和S. Malbrunot-Ettenauer，核仪器与物理研究方法B辑 463，310–314（2020年）。[38] R.T. Hilger、R.E. Santini和S.A. McLuckey，分析化学 85 (10)，5226–5232（2013年）。[39] U. Hollenstein、R. Seiler、H. Schmutz、M. Andrist和F. Merkt，《化学物理学杂志》115 (12)，5461–5469（2001年）。[40] S.R. Mackenzie、F. Merkt、E.J. Halse和T.P. Softley，《分子物理学》86 (5)，1283–1297（1995年）。[41] M. Beyer，博士论文，Eidgen¨ossische Technische Hochschule Z¨urich，瑞士，，2018年。[42] P.M. Johnson和L. Zhu，国际质谱与离子过程杂志 131，193–209（1994年）。[43] R.J. Damburg和V.V. Kolosov，物理学杂志B：原子与分子物理 12 (16)，2637–2643（1979年）。[44] M.G. Littman、M.M. Kash和D. Kleppner，《物理评论快报》41 (2)，103–107（1978年）。[45] H. Haberland、U. Buck和M. Tolle，科学仪器评论 56 (9)，1712–1716（1985年）。[46] H.D. Zeman，科学仪器评论 48 (8)，1079–1085（1977年）。[47] D.Y. Knapp和M. Beyer，准备中（2026年）。[48] W. Paul，现代物理评论 62 (3)，531–540（1990年）。

7. 附录

附录 A. 设计流程

7.0.1. 总体方案

下面介绍一种优化质量分析型阈值电离系统工作点的设计流程，假设 $L_f = L_r$ 以简化分析。如果通过令 L_r 足够小就能使离子完全分离，则无需进行以下分析。

（1）选择激光失谐和线宽。这些参数会设定预脉冲场强的上限（图 2(b)）和主脉冲场强的下限。关键考量包括

（a）有效利用激光的谱密度，避免过多功率用于能量高于电离阈值的光子；
（b）避免干扰态，因为它们可能缩短邻近里德伯能级的寿命。

如果可能，最好使其与电离阈值之间保持更大的红失谐，因为这样在选择较大的预脉冲场强 F_p 时会更灵活（辐射衰变可能会成为限制因素）。

(2) 选择主脉冲场强 F_m。若干可能的考虑因素可能为 F_m设定上限，包括

(a) 态选择性制备的 MATI 离子的预期最终动能，以及

（b）场致自电离。

在这些限制条件下，应将 F_m 选得尽可能大，以获得更好的能量比。

（3）选择预脉冲场强 F_p。完整分析需要对每个激发子能级的电离速率进行数值计算，但可以将经典的“鞍点”阈值作为粗略的启发式依据。激发激光制备的最高里德伯能级不应被预脉冲场电离。预脉冲的幅值应始终选择为尽可能大，因为这样可以单调改善能量比。剩下的唯一问题是选择减速预脉冲 $\epsilon < 0$ 还是加速预脉冲 $\epsilon > 0$。这一选择应在最后一步完成。此时，ϵ 的幅值已确定，但符号尚未确定。

（4）选择分离区长度 L，以获得 α。这可能是一个迭代过程，需要执行设计流程的其余步骤，以确定所选数值是否合适。对于给定的 ϵ，更长的 L（对应于 α 值的增大）会产生更大的能量比 κ，因为态选择离子会在更长的距离上加速。然而，这也需要权衡：必须采用更长的预脉冲持续时间 t_p，才能在施加主脉冲之前将即时离子送至该区域的末端。

（5）最后一步涉及确定 τ，以及确定 ϵ 的符号（即选择减速预脉冲还是加速预脉冲）。对于加速预脉冲情形，将最终工作点选为

$$\tau = \min\left(\tau_{\max},\ \tau^*\right)\ , \tag{2}$$

其中 $\tau_{\max}$ 对应于实验上可行的最长预脉冲持续时间，另一选项（τ^*）则是能量比的全局最优点，对应于即时离子恰好在施加主脉冲时离开堆叠的条件。$\tau_{\max}$ 实际上由态选择激发态里德伯能级的寿命决定。对于减速预脉冲情形，$\tau = \tau_{\max}$ 是最佳工作点，因为能量比单调改善。然而，使用比 $\tau > \tau_r^*$ 更长的预脉冲并不会带来额外改善；在该点，离子从分离区后端被射出。应比较 $\pm\epsilon$ 情形以选择最终工作点。作为参考，图3中突出显示了 $\epsilon > 0$ 给出更优能量比的参数空间。

7.0.2. 示例应用 *1*：H_2^+

作为示例，我们考虑对 H_2^+ 的转振能级进行态选择性制备（激光线宽为 0.1 cm^{-1}）。

(1) 我们选择相对于电离阈值约失谐 -2.7 cm^{-1} 的激光，对应于在 $n = 200$ 附近激发，此处预期信噪比较高[41]。主量子数范围为 $n = 193,\ldots,207$ 的里德伯能级均位于中心两倍线宽范围内，我们将其视为态选择性激发的里德伯能级能级簇（此范围略小于图2(b)夸张示意图中的范围）。

(2) 主脉冲场强 F_m 必须足以电离所有激发态的

里德伯能级。 $n = 193$ 能级簇决定了下限；查看图2 (a)可知，使用约 $F_m \geq 2.0$ Vcm^{-1} 的场强即可有效电离所有能级。虽然实际中较大的场强会带来更好的结果，但为了确定最坏情况，我们选择 $F_m = 2.0$ V cm^{-1} 。

(3) $n = 207$ 里德伯子能级能级簇在最低场强下电离，因此它们实际上决定了预脉冲场强的上限，约为 $|F_p| \leq 0.34$ Vcm^{-1}。此时，我们得到 $|\epsilon|$ =2。0 Vcm $^{-1}/0.34$ Vcm$^{-1} \approx 5.9$

(4) 我们假设实际使用的预脉冲持续时间上限为 10 µs。中性 H_2 的超声分子束初速度约为 3000 ms^{-1}，因此，所需的预脉冲持续时间意味着分离区长度 L 至少应约为 3 cm，但电极堆叠应做得更长，以便在预脉冲持续时间用尽后，仍能加速 MATI 离子。因此，我们选择 $L = 6$ cm。请注意，H_2,是最轻的分子，在这方面的情况相当极端；较重的分子所需的分离区会短得多。总体而言，我们得到 $\alpha = 12$ eV$/0.094$ eV ≈ 128。

(5) 我们已经通过将最大预脉冲持续时间下中性束的漂移距离加倍，选择了 $\tau_{\max} = 0.5$ ，从而得到 L。采用这一选择代入方程（2），我们发现，预脉冲持续时间的最佳工作点为 $\tau = 0.35$，这是在所选 α 和 $|\epsilon|$ 下的全局最大值，对应于所选工作参数下 7 µs 的预脉冲。这给出了 $\kappa = 3.7$ 的能量比因子，显著高于四极弯转器作为动能选择元件时甚至较宽松的界限（图4）。较小的 τ 也可以接受，例如对于 $\tau = 0.25$，能量比约为 $\kappa = 1.5$。在 $\tau = 0.25$ 下，假设 $L_f = L_r$，加速预脉冲仅比减速预脉冲略有优势。

7.0.3. 应用示例 *2*：O_2^+

若忽略量子亏损，步骤 (1) 至 (3) 与上述 H_2^+ 情况相同。

(4) 预计 O_2 超音速束的初始速度约为 750 ms^{-1}。将预脉冲持续时间的上限仍取为 10 µs，可得最短长度为 $L = 7.5$ mm；不过，考虑到预脉冲持续时间结束后还会继续加速，我们取 $L = 1.5$ cm。总体而言，我们有 $\alpha =$ (2 V cm^{-1})(3 cm)$e/0.094$ eV ≈ 32。（超音速束中分子的最终动能相同。）(5) 我们得到 $\tau^* = 0.57$，但在设计中规定 $\tau_{\max} = 0.5$。这表明分离区太短，无法获得最佳能量比。我们可以继续使用完整的 $10\ \mu$s 预脉冲持续时间配额，或者将长度增加到 $L = 2.5$ cm；这样可以达到 $\tau^* = 0.48$ （对应于 $9.6\ \mu$s），因为加长后的区域可提供 $\alpha = 53$。

如果预脉冲持续时间 $10\ \mu$s 被认为过长，可以使用较长的分离区来提高 α。例如，取 $L = 5$ mm，可得 $\tau^* = 0.74$ ，最佳预脉冲持续时间缩短至 $5\ \mu$s。在这种构型下，能量比会受到影响， $\kappa = 1.33$，这已达到四极弯转器能量分辨率的下限（至少对于正文中作为示例采用的接受条件而言）。

值得研究减速预脉冲的情况。取 $L_r \to 0$ ，以获得最有利的构型，使即时离子向后排出（将到后方的距离减至最小，以确保用尽可能短的预脉冲将其排出）。此时 $\tau_r^* = -4\epsilon/\alpha$，并且由于态选择性激发分子必须保持在分离区内，
$\tau_r^* < 1 \implies \alpha > -4\epsilon = 23.6$。取 $L_f > 1.1$ cm 即可实现这一点。然而，这代表了极端情况：MATI离子恰好在离开分离区的时刻发生场电离，而即时离子也恰好在同一时刻从另一侧离开分离区。这种情况在实验上不可行。留出少许余量并设定为 $L_f = 1.5$ cm 后，我们发现 $\tau_r^* = 0.74$，对应的预脉冲持续时间为 15 μs，远长于使用加速预脉冲时可实现的持续时间。我们由此得出结论：加速预脉冲明显更可取。