利用阱内产生的分子离子束对放射性分子进行共线激光光谱学研究

W. C. Mei ,[1] S. J. Chen ,[1] X. F. Yang ,[1,*] J. H. Lv,[2] D. Y. Chen ,[1] H. R. Hu ,[1] Y. F. Guo ,[1] Z. Yan ,[1] Y. P. Jing,[1] C. Zhang,[1] Y. P. Lin,[1] T. X. Gao ,[1] X. Shen,[1] S. W. Bai ,[3] R. F. Garcia Ruiz ,[4] J. Yang,[2] 和 Y. L. Ye [1]

[1]北京大学物理学院与核物理与核技术国家重点实验室，中国北京 *100871* [2]中国科学院近代物理研究所，中国兰州 *730000* [3]华南师范大学核物理与核技术国家重点实验室、量子物质研究所，中国广州 *510006* [4]麻省理工学院，美国马萨诸塞州剑桥 *02139*(日期：2026年3月17日)

arXiv:2603.15533v1 [physics.atom-ph] 16 Mar 2026

含有短寿命同位素的分子，即放射性分子，是探测标准模型之外新物理最具潜力的候选对象之一，尽管其制备和光谱测量仍面临技术挑战。在此，我们展示了一种集成方法，将射频四极冷却聚束器中分子离子束的形成与共线激光光谱学相结合。作为原理验证实验，我们通过阱内离子-分子反应成功制备了氟化钡$^+$ 和氟化镱$^+$ 等分子离子，并对目标分子 ^{138}氟化钡进行了高分辨率激光光谱测量。利用共振增强多光子电离方案，获得了 ^{138}氟化钡在不同电子态下的振动和转动结构，证实了所提方法的可行性。本工作为未来在放射性离子束装置开展短寿命放射性分子的制备和光谱研究建立了一条切实可行的途径，例如研究含有 ^{225}镭的分子。

I. 引言

宇宙中物质与反物质不平衡的起源仍是一个未解之谜，无法由标准模型充分解释[1]。人们认为，要解释物质-反物质不对称性 [2–4]，有必要考虑超出标准模型（BSM）物理带来的额外 CP 违背。原子和分子的精密测量为寻找标准模型之外的新物理提供了有别于高能粒子物理实验的研究视角，并日益成为备受广泛关注的前沿领域[3, 4]。

近年来，含有八极形变原子核的放射性分子（例如，^{225}RaF、 ^{225}氢氧化镭$^+$、^{227}AcF 等）被视为测量违反 CP对称性的电偶极矩（EDM） [5]，的有希望候选对象，这得益于其核希夫矩的原子核集体增强 [6, 7] 以及较大的有效分子内场 [8]。然而，分子内部结构多样而复杂，给其精确操控和光谱研究带来了重大挑战。例如，广泛应用于冷原子精密测量的技术并不能直接用于分子系统。要实现分子的激光冷却，必须在其复杂的能级中建立准封闭循环跃迁 [9]。因此，对候选分子进行全面的光谱测量至关重要，这将为奠定基础以设计用于量子态制备和读出的实验方案，并最终开展精密测量[10–18]。

然而，由于产额低且寿命短，对放射性分子的研究尤其具有挑战性。这些限制因素强烈推动了先进实验技术的发展。为应用于未来的原子核电偶极矩精密测量，实验界已投入大量努力，既致力于放射性分子生产 [19–25]，也致力于对这些物种开展系统光谱学调查 [25–33]。特别是，首次在 CERN-ISOLDE 放射性离子束（RIB）设施上采用高灵敏度和高分辨率共线共振电离光谱法，成功测量氟化镭（RaF），开创了短寿命放射性分子激光光谱学这一领域[26]。

迄今为止，我们对放射性分子激光光谱学的了解仍然有限，尤其是对含有短寿命同位素的放射性分子的了解；这些认识主要来自在RIB设施开展的在线实验。具有代表性的例子包括RaF [26–32] 和AcF [33]。对于 RaF$^+$ 分子，可采用热腔内源法实现高效生产；这是同位素分离器在线（ISOL）型RIB设施生产离子束的常用方法[34–37]。将反应性气体（如CF_4, SF_6）引入ISOL靶和离子源后，质子辐照过程中产生的放射性同位素会发生反应形成分子，随后这些分子被电离、提取、质量分离，并输送至实验终端。尽管靶和离子源的高温条件（通常约为 2000 °C）会从动力学角度加快化学反应，但也可能导致易解离

* xiaofei.yang@pku.edu.cn

的物种（如多原子分子）发生分子解离，从而造成产额低得不理想。此外，较高的内温会使大量振动和转动态布居，显著增加光谱测量和分析的复杂性。

原子、分子与光学（AMO）物理学界通常采用的另一类方法，是利用离线离子阱 [24] 或低温分子束源 [25]，制备含有长寿命放射性同位素的冷分子 ^{226}氢氧化镭 [25] 等物种的生产与光谱学研究。然而，要将这些方法扩展到含有在放射性离子束设施中直接产生的短寿命同位素的分子，仍然是一项挑战。

在放射性离子束设施的实验中，射频四极冷却聚束器（RFQ-CB）[19] 或充气停止室 [38]中经常会观察到非预期放射性分子的形成。例如，在CERN-ISOLDE的ISOLTRAP RFQ-CB中，铀离子束与残余杂质或缓冲气体杂质之间发生反应而形成分子的现象十分常见[19]。最近，在GSI的FRS离子捕集器之后向RFQ束线中注入SF_6，已实现包括RaF^+ 和PbF^+ 在内的放射性分子的高效生产。

本工作展示了一种集成方法，将在RFQ-CB中形成分子离子束与共线激光光谱学相结合，并利用北京大学PLASEN（奇异原子核精密激光光谱学）实验开展系统研究[39]。本文报告了在RFQ-CB中制备 ^{A}氟化钡$^+$ 和 ^{A}氟化镭$^+$分子的详细结果，以及对 ^{138}氟化钡分子进行共线激光光谱学测量的结果。这项工作为未来在中国的放射性离子束设施（如北京放射性离子束设施（BRIF）[40] 和强流重离子加速器装置（HIAF） [41], ）研究短寿命放射性分子，以及利用低温RFQ-CB系统在线制备冷放射性分子，迈出了重要一步。

II. 实验装置

如图 1所示，北京大学的 PLASEN 系统由离子源、RFQ-CB、分析磁铁和共线激光光谱学装置组成，详情见我们此前的出版物 [39, 42, 43]。在本研究中，我们改造了 RFQ-CB 的气体注入系统，以便产生分子离子束。下文将概述实验系统中的各个组件。

首先，在离子源中，高功率 532 nm 掺钕钇铝石榴石激光器以 100 Hz 的重复频率烧蚀钡或镭金属靶，以产生相应的离子。离子由一组单透镜引出，随后加速至 30 keV；该能量由离子源相对于地的电势决定[42]。随后，离子束经静电离子束元件引导并注入 RFQ-CB。为防止 RFQ-CB 中离子过载，使用与激光烧蚀脉冲同步的静电偏转器对入射离子束进行斩波。

随后，离子束被注入 RFQ-CB [44]。RFQ-CB 安装在一个高压平台上，其电压略低于离子源的电压（约 29.98 kV），从而将离子减速至低于 20 eV。注入的离子在射频四极杆电极和轴向直流电极产生的联合约束电势作用下，暂时受限于 RFQ-CB 内。RFQ-CB 中通常充有氦（He）缓冲气体。离子与缓冲气体原子碰撞，逐渐耗散其动能，直至与氦气达到热平衡。为在 RFQ-CB 内产生分子离子，可向缓冲气体中引入少量反应气体 CF_4，使其在冷却过程中发生离子-分子反应，从而形成分子物种。为优化目标分子离子的产率，缓冲气体和反应气体的流速由专用质量流量控制器分别进行高精度调节，并按规定比例混合。反应产物积累一段时间后，RFQ-CB 释放所有受限离子，并将其重新加速至约 29.98 keV，以便随后对反应产物及其同位素异构体进行电磁分离。一个高精度分压器连接至射频四极杆冷却束流装置腔室，并由一台 7.5 位高精度数字万用表读取，持续实时监测并记录准确的束流能量。所有分子离子产物以及任何残留的未反应原子离子，均通过分析磁铁进行分离和纯化。该磁铁的设计分辨本领超过 230，足以区分同一分子的不同同位素异构体。此外，通过扫描磁场，还可对 RFQ-CB 内产生的离子-分子反应产物进行质谱分析。

感兴趣的分子离子在偶极磁铁中偏转90°后，进入用于共线激光光谱学的束线。沿束线设置了多种离子束光学元件，包括四极三联透镜和导向电极（X-Y束流偏转器），用于调节束流轨迹和聚焦，以确保传输效率以及与共线激光束的充分重叠。安装了多个法拉第杯（图1中所示的FC1–FC7），用于束流诊断和束流调节 [45]。由于本工作主要关注中性分子，分子离子束在与激光器相互作用之前必须被中和。这通过使用电荷交换池（CEC）来实现， [46],其中包含一个可装载碱金属的炉

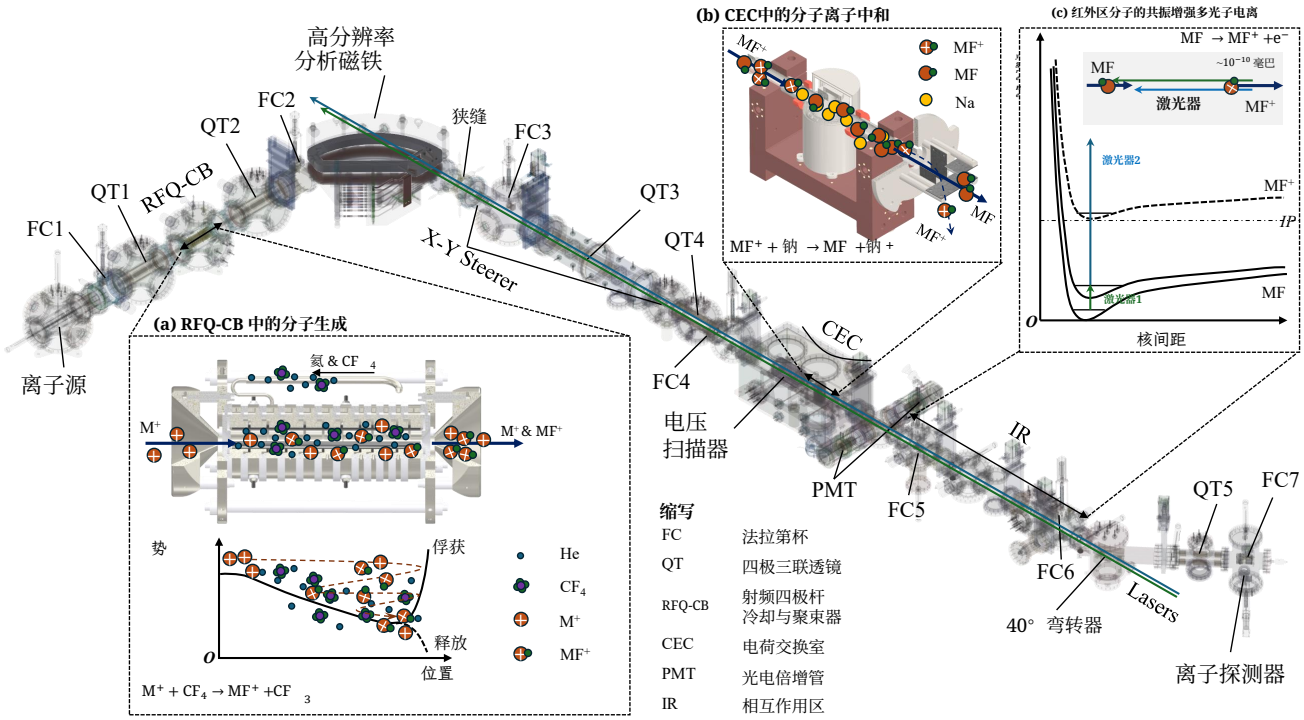

图1：离线 PLASEN 装置及其静电组件示意图。图中突出显示了进行分子共线激光光谱学所需的主要系统：(a) 在 RFQ-CB 中生成分子；(b) 在 CEC 中中和分子离子；(c) 在 IR 中对分子进行共振增强多光子电离。

例如钠（Na）。加热时，碱金属汽化并充满CEC内部。当分子离子穿过该池时，会从碱金属原子的外层捕获一个电子，并转化为中性粒子。在电荷交换池下游，采用带偏压的静电偏转器去除未能中和的残余分子离子，而中性分子束则继续朝向相互作用区（IR）传播。

在相互作用区，分子会遇到与分子束团进行时间同步的激光脉冲。当激光频率满足共振条件时，分子会依次被激光激发并电离。由于分子束与激光共线传播，且动能为 ~30 keV，在加速过程中速度分布变窄，从而将多普勒展宽抑制到几十MHz，使该装置适合分辨某些分子的转动结构和超精细结构。在共振增强多光子电离（REMPI）过程中产生的分子离子，在通过相互作用区后由静电弯转器引导，并由束线末端的离子探测器探测，从而实时提供分子离子的计数率信息。离子探测器输出的原始信号经快速放大器放大后，由恒比定时甄别器（CFD）处理，再发送至时间数字转换器（TDC）。TDC记录分子离子由RFQ-CB释放到抵达探测器之间的飞行时间（TOF）。通过逐事件对飞行时间谱进行统计分析和筛选，可以有效排除部分噪声信号。在激光频率扫描期间，RFQ-CB的高压（决定分子束能量）、由高精度波长计测量的激光频率以及离子事件信息，均由自主开发的数据采集（DAQ）系统记录并存储[47]。DAQ系统还可以实时重建测得的激光光谱和飞行时间谱。

由于分子的电子、振动和转动运动具有不同的能级结构，因此对光谱分辨率有不同的要求。同时，REMPI 测量中采用的激光方案可能涉及多束不同波长的激光。因此，实验系统配备了多种类型的激光器，以满足不同波长、线宽和功率等级的要求。在针对氟化钡分子的实验中，使用宽带脉冲钛蓝宝石（Ti:Sa）激光器和脉冲光学参量振荡器（OPO），激发 REMPI 过程中的第一步跃迁或中间跃迁。此外，掺钕钇铝石榴石激光器提供高功率 1064 nm 脉冲，用于对分子进行非共振直接电离。

III. 阱内分子产生

如图 1 所示的实验装置中，RFQ-CB 的功能本质上相当于一个线性保罗离子阱，可积累受限离子并使其周期性释放。在离子阱中，通常可以观察到受困离子与活性气体组分碰撞并发生反应，从而形成分子物种 [24, 48–50]。

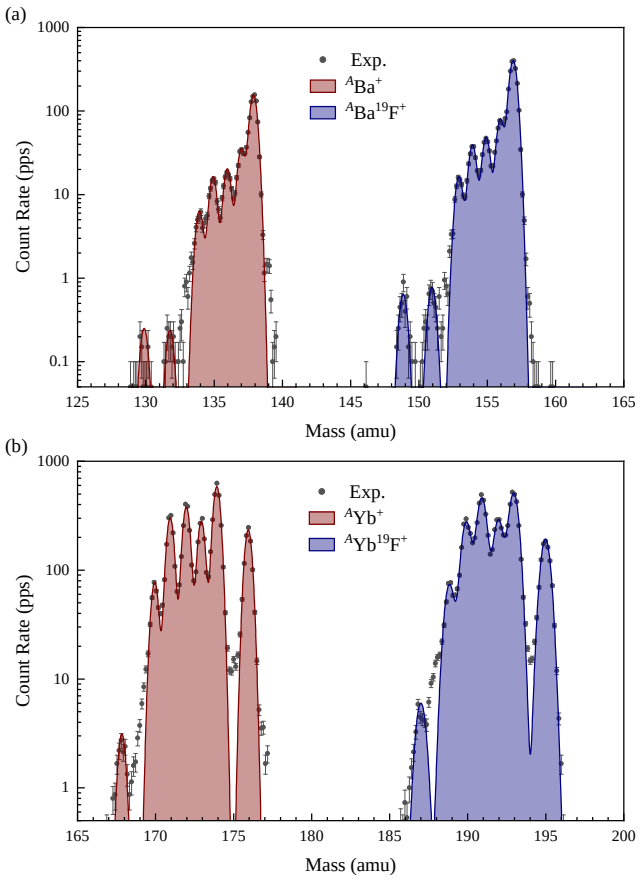

图2：RFQ-CB中离子-分子反应产生的分子产物及剩余未反应反应物的质谱：(a) Ba^{+} +CF_4；(b) Yb^{+} + CF_4

尽管化学领域已对多种元素和物种的气相离子-分子反应进行了广泛研究 [51]，，但关于生成电偶极矩实验所需放射性分子候选物（如RaF和氢氧化镭）的反应实验数据仍相对匮乏。通过阱内离子-分子反应生成这些目标放射性分子，仍需开展系统实验研究[19, 22, 23]。因此，本工作选用化学性质与镭相似的碱土元素钡和类碱土元素镱，在RFQ-CB中研究并验证生成分子离子BaF^{+}和YbF^{+} 的可行性。

将微量 CF_4 注入 RFQ-CB 后，会生成分子离子 氟化钡$^{+}$ 和 氟化镱$^{+}$ ，如质谱所示（图 2）。质谱是通过测量离子数随分析磁铁所施加电流的变化而获得的。调节分析磁铁的电流，可以选择性地将 RFQ-CB 中生成的不同反应产物与原始原子离子束分离，从而实现纯化分子离子束的传输。此外，谱图中还清晰地辨认出含有钡或镱的各种天然同位素的分子离子，包括稳定和长寿命同位素。

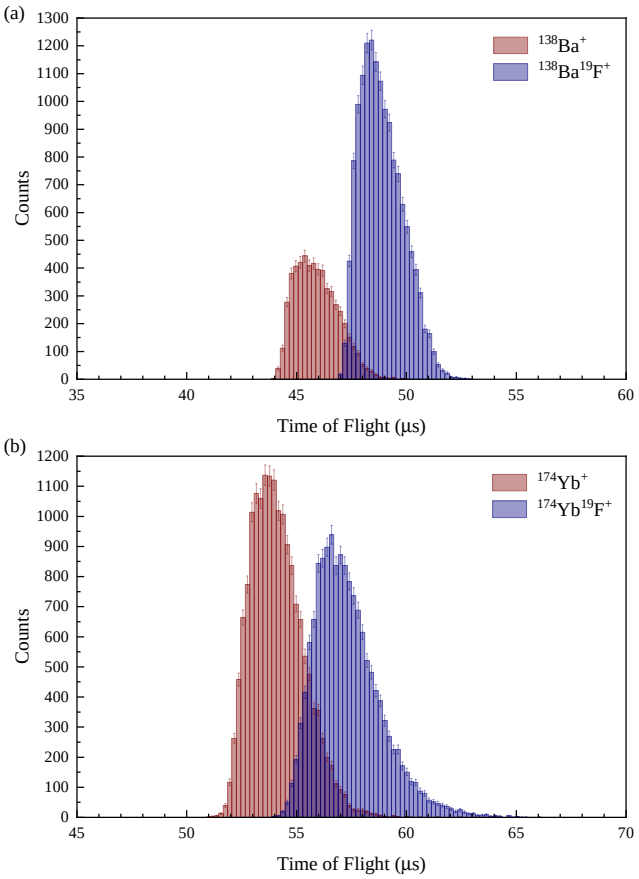

图3：RFQ-CB 中离子-分子反应产生的分子产物和残余反应物的飞行时间（TOF）谱：(a) 钡$^{+}$ +CF_4；(b) 镱$^{+}$ +CF_4

从 RFQ-CB 引出的分子离子束为脉冲束，在飞行时间（TOF）谱中的时间宽度小于 3μs半高全宽（FWHM），如图 3所示。考虑到束流能量约为 0.5 m，这对应于空间长度约为 30keV的脉冲束。脉冲束长度与相互作用区的空间尺度相当，因此分子能够与激光束高效相互作用。通过调节直流俘获电势，可进一步压缩引出的分子离子束的脉冲宽度，但代价是降低其传输效率

RFQ-CB [44]。

通过控制反应条件，可以优化阱内分子离子的生成效率。如图 4所示，氟化钡$^+$ 的产额随 CF_4 流速增加而逐渐上升，直至约 0.4 sccm 时达到饱和。尽管 氟化钡$^+$ 的产额在超过这一流速后趋于饱和，进一步提高 CF_4 流速会使剩余的 钡$^+$离子逐渐减少，这表明形成了额外的副产物，并且反应物 钡$^+$ 离子有所损失。

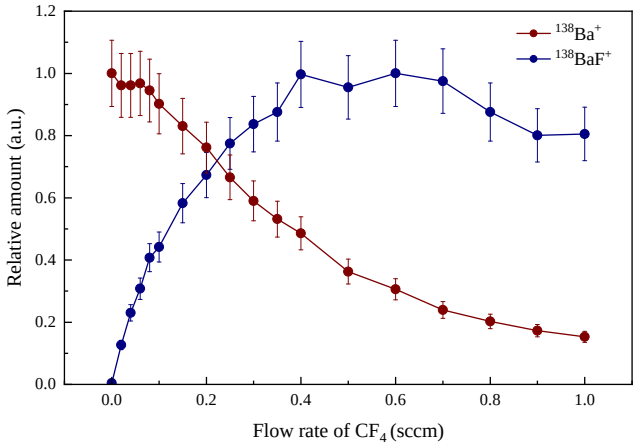

图4：RFQ-CB中生成的氟化钡分子离子相对含量$^+$ 以及剩余反应物钡相对含量$^+$ 随所用 CF_4流速的变化。y 轴上所示钡$^+$ 和氟化钡$^+$ 的相对含量均以各自的最大值归一化，并以任意单位（a.u.）表示。

在 RFQ-CB 中，反应物离子可能会损失或转化为不需要的副产物，因此难以直接确定 CF_4的本征反应转换率。为了定量评估阱内分子产生的整体性能，我们将 RFQ-CB 视为黑箱转换器，而不明确考虑其内部的详细反应路径。我们将整体转换效率定义为提取出的分子离子束电流（由分析磁铁后的 FC3 测量）与注入的原子离子束电流（由离子源后的 FC1 立即测量）之比。优化后，氟化钡$^+$ 和氟化镭$^+$ 的整体效率均超过 10%。这一数值意义重大，因为它不仅包括本征反应转换效率，还包括通过 RFQ-CB 以及沿束线直至 FC3 的冷却和传输效率。

需要指出的是，激光烧蚀离子源产生的原始离子束束流品质相对较差。这一点体现在钡$^+$或镭$^+$ 离子束通过 RFQ-CB 时，整体冷却与传输效率约为 30%。相比之下，表面离子源产生的碱金属或碱土金属离子束束流品质显著更好，因此能够大幅提高 RFQ-CB 的传输效率。例如，在另一项实验中，表面离子源产生的铷$^+$ 离子束在 RFQ-CB 中测得的冷却与传输效率超过 70% [39, 44]。表面离子源产生的高品质离子束将显著提高通过阱内方法制备氟化钡$^+$ 和氟化镭$^+$ 的整体效率。

在 RFQ-CB 中成功制备氟化钡$^+$ 和氟化镭$^+$分子，为阱内制备其他分子物种开辟了新的可能性，尤其是放射性分子，例如 RaF^+。RaF 是我们基础物理研究的主要目标之一。为探究在 RFQ-CB 中制备其他分子物种的可行性，我们对离子-分子反应 $M^+ + CF_4 \rightarrow MF^+ + CF_3$ 和 $M^+ + SF_6 \rightarrow MF^+ + SF_5$,进行了热化学计算，其中 M =为镁、钙、锶、钡、镭或镭，结果汇总于表 I。

表 I 中的反应焓根据约 300 K 下气相反应的热力学数据得出，这些数据使用 HSC Chemistry 9（ v.9.8.1.2，Outotec，2018）获取。例如，反应$\mathrm{M}(g) + \mathrm{CF_4}(g) \rightarrow \mathrm{MF}(g) + \mathrm{CF_3}(g)$的焓变 ΔH_1 可依据 HSC Chemistry 计算得出。参照原子 M的电离势 (IP

$$\mathrm{M}(g) \rightarrow \mathrm{M}^+(g) + e^-,\ \Delta H_2 = +IP(\mathrm{M}) \qquad (1)$$

以及分子 MF，

$$\mathrm{MF}(g) \rightarrow \mathrm{MF}^+(g) + e^-,\ \Delta H_3 = +IP(\mathrm{MF}) \qquad (2)$$

我们可以得到总反应焓 $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3$。

除以下反应外：镁$^+ + \mathrm{CF_4}$ 和镭$^+ + \mathrm{CF_4}$, 所有其他计算所得的离子-分子反应均为放热反应（$\Delta H < 0$），表明其具有很强的自发反应热力学倾向。即使对于吸热反应，RFQ-CB 中离子的动能也可能足以克服反应势垒，正如图2$^+$ 中（b）所示的RaF^+分子的产生。因此，通过阱内方法产生放射性RaF^+ 在热力学上前景十分广阔，因为生成RaF^+的反应焓与生成氟化钡$_6$的反应焓相当。此外，热力学计算表明，SF_4可能是比 CF 更有利的反应气体。不同反应气体对 RFQ-CB 中分子离子产生转换效率的影响，还需进一步开展系统实验研究。

IV. 离子阱内产生分子的共线共振电离光谱

在 RFQ-CB 中产生的分子离子束在 CEC 中通过与钠发生电荷交换反应而中和，随后可用于共线激光

表 I：离子-分子反应 $M^+ + CF_4 \rightarrow MF^+ + CF_3$ 和 $M^+ + SF_6 \rightarrow MF^+ + SF_5$, 的计算焓变（$\Delta H$），其中 M ＝镁、钙、锶、钡、镭、镱。数值根据热化学计算（ΔH_1）以及 M 原子（ΔH_2） [52]和 MF 分子（ΔH_3） [31, 53的电离势（56]）得出。

反应气体	元素	价电子	ΔH_1 (eV)	ΔH_2 (eV)	ΔH_3 (电子伏特)	ΔH (电子伏特)
CF_4	Mg	$3s^2$	+0.82	7.65	7.68	+0.85
	Ca	$4s^2$	+0.14	6.11	5.83	-0.15
	Sr	$5s^2$	+0.04	5.69	5.36∼5.62	-0.29∼-0.03
	Ba	$6s^2$	-0.43	5.21	4.80	-0.84
	Ra	$7s^2$	-0.47	5.27	4.97	-0.78
	Yb	$4f^{14}6s^2$	+0.78	6.25	6.04	+0.57
SF_6	Mg	$3s^2$	-0.74	7.65	7.68	-0.71
	Ca	$4s^2$	-1.43	6.11	5.83	-1.71
	Sr	$5s^2$	-1.52	5.69	5.36∼5.62	-1.85∼-1.59
	Ba	$6s^2$	-1.99	5.21	4.80	-2.40
	Ra	$7s^2$	-2.03	5.27	4.97	-2.34
	Yb	$4f^{14}6s^2$	-0.78	6.25	6.04	-1.00

光谱学实验，并采用激光诱导荧光（LIF）或共振增强多光子电离（REMPI）进行探测。在这些方法中，REMPI 探测因背景信号较低而具有更高的灵敏度，已广泛应用于涉及短寿命、低产额不稳定原子核的原子和分子激光光谱学 [57]。为实现高分辨率而采用共线几何时，该技术通常称为共线共振电离光谱，将高光谱分辨率与高探测灵敏度的优势结合起来 [57]。

因此，我们使用阱内产生的分子离子束，对 ^{138}氟化钡分子开展了验证原理的共线共振电离光谱实验。为研究 ^{138}氟化钡分子的各种内自由度，包括振动和转动结构，我们使用了不同线宽的激光器，并采用了不同的共振增强多光子电离方案，具体如下文各节所述。

A. ^{138}氟化钡分子的振动结构

为研究 ^{138}氟化钡分子的振动结构，采用了单色共振增强双光子电离方案，如图5的插图所示。在该测量中，^{138}氟化钡分子通过D $^2\Sigma^+ \leftarrow$X $^2\Sigma^+$ 跃迁被激发，所用激光由宽带光学参量振荡器产生，波长为413纳米，线宽为数cm^{-1}。随后，分子吸收第二个413纳米光子而发生电离，形成（1+1）共振增强多光子电离方案。

通过扫描激光频率，我们获得了D $^2\Sigma^+ \leftarrow$X $^2\Sigma^+$ 跃迁的振电光谱，如图5所示。光谱中有两个显著的窄峰，每个峰的右侧（较高频率一侧）都有一个拖尾结构。根据使用 PGOPHER[58] 进行的模拟以及文献 [59–61]，报道的分子常数，这两个窄峰分别归属于 (0,0) 和 (1,1) 带中由 P-支形成的带头，其中 (ν', ν'') 表示振动跃迁 $\nu' \leftarrow \nu''$。高频侧的拖尾结构源于尚未分辨的 P-支和 R-支跃迁转动带。

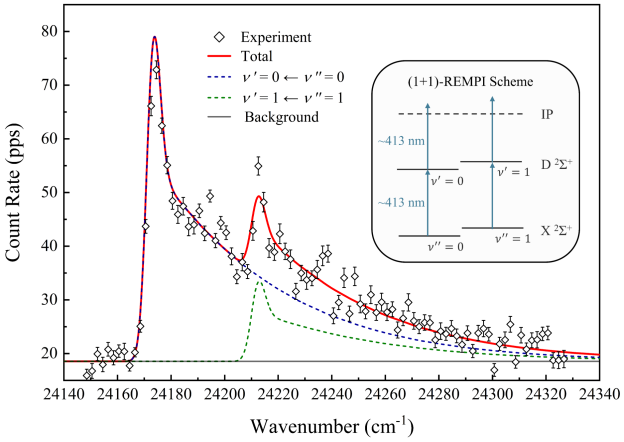

图5：通过（1+1）-共振增强多光子电离方案（插图）获得的 ^{138}氟化钡 D $^2\Sigma^+ \leftarrow$X $^2\Sigma^+$跃迁的振电光谱。

由于光学参量振荡器激光器的线宽较宽，测量光谱中无法分辨各个转动跃迁。因此，通过使用 PGOPHER 进行轮廓拟合分析，并将基态 X $^2\Sigma^+$ [59] 和激发态 D $^2\Sigma^+$ [60, 61] 的分子常数固定为文献报道的数值

。由于分子离子与 CEC 中的高温钠蒸气之间发生电荷交换过程，中性 ^{138}氟化钡分子中有多个振动态和转动态被布居。根据图5中的轮廓拟合结果，我们推断X $^2\Sigma^+$ 态的氟化钡分子中，以 $J'' \lesssim 100$ 和 $\nu'' \leq 1$ 为特征的转动振动激发态至少得到了有效布居。

为评估整体探测效率，我们测量了磁分离后 ^{138}氟化钡$^+$ 束流的强度，以及激光频率调谐至光谱峰值时的共振电离信号和背景计数率。经过优化后，按探测到的共振离子数与入射分子束强度之比定义的探测效率，在当前方案和实验条件下约为 0.01%。

考虑到宽带激光器用于同时激发多个转动跃迁，对于共线共振电离光谱技术而言，这一效率相对较低。一方面，用于分子激发和电离的可用激光功率远低于(1+1)-共振增强多光子电离（REMPI）所需的典型饱和功率[62], ，这是因为实验所用光学参量振荡器激光器的最大输出能量（每脉冲约 4.5 mJ）有限。因此，提高激光功率有望大幅提升探测效率。另一方面，在 CEC 中和过程中，分子离子可能不仅占据电子基态，还会占据若干低能电子激发态，从而减少可用于共振激发的有效粒子数。特别是，处于长寿命亚稳态（如氟化钡中的 A′ $^2\Delta$ 态[63], ）的中性分子在测量中会充当暗态，只贡献背景，而不会产生共振电离信号。

B. ^{138}氟化钡 分子的转动结构

由于在共线激光光谱学几何构型中，多普勒展宽受到显著抑制，其程度可与跃迁的自然展宽相当，因此，本实验中的光谱分辨率主要受激光线宽限制。为实现转动结构分辨光谱学，需要采用线宽更窄的高精度激光器，从而选择性地激发单个转动跃迁。

为此，我们采用了一种涉及三个连续激光脉冲的（1+1′+1″）-REMPI方案，如图6 （a）所示。使用线宽为数GHz 的脉冲钛蓝宝石激光器激发A $^2\Pi_{3/2} \leftarrow$ X $^2\Sigma^+$ $(0,\ 0)$ 跃迁。随后，工作波长接近 577 纳米的光学参量振荡器激光器驱动中间跃迁F $^2\Pi_{3/2} \leftarrow$ A $^2\Pi_{3/2}$ $(0,\ 0)$。最后，处于高能级F $^2\Pi_{3/2}$ 态的分子被掺钕钇铝石榴石激光器发出的高功率 1064 纳米脉冲电离。

由于跃迁选择定则以及中间激光器线宽有限，在 J A X $^2\Sigma^+$ 光谱中可观测到的转动支和转动量子数6 的范围由光学参量振荡器激光器的波长决定。图6 （b）展示了光学参量振荡器波长固定为 577.40 纳米（空气中）时测得的五条 P支转动谱线。

通过与基于文献 [59–61], 中报道的分子常数进行的模拟结果比较，这五条谱线被归属为跃迁 P_2(81.5) $\sim P_2$(85.5)。我们采用$\Delta J_{a,b}(J'')$的记号标记转动跃迁，其中 $\Delta J = J' - J''$，带撇号和双撇号的量子数分别表示激发态和基态。指标 a 在跃迁至A $^2\Pi_{1/2}$ 态时取1，在跃迁至A $^2\Pi_{3/2}$ 态时取2。为明确基态X $^2\Sigma^+$ 中参与跃迁的自旋–转动分量，指标 b 在跃迁起始于 $J'' = N'' + 1/2$ 时取1，在起始于$J'' = N'' - 1/2$时取2。当 $a = b$时，省略多余的下标。按照惯例，标记 P、Q和 R 分别表示 $\Delta J = -1$、0和 $+1$的跃迁。与实验观测到的五条谱线相对应的归属标记于图6(b)中。

尽管激发A $^2\Pi_{3/2}$态的每个转动能级可能会分裂成 Λ 双重态，但宇称选择定则限制了允许的跃迁。在图6 （a）中，宇称为 $+1$ 的能级以红色标记，而宇称为 -1 的能级以蓝色标记。因此，图6 （b）中观测到的所有谱线 Λ都对应于跃迁至激发态中 Λ双重态的较低分量，如图6 （a）所示。

对于数据分析，图6 （b）中的观测谱线轮廓被建模为五个Voigt函数的叠加 $V_j(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_{0,\ j},\ A_j,\ \sigma,\ \Gamma)$，其中 $j = 1 \sim 5$，并叠加恒定背景 C，表示为

$$F(\tilde{\nu}) = C + \sum_{j=1}^{5} V_j(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_{0,j}, A_j, \sigma, \Gamma). \tag{3}$$

每个Voigt分量定义为

$$V_j(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_{0,j}, A_j, \sigma, \Gamma) = \frac{A_j}{\sqrt{2\pi}\sigma} \Re\left[w\left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{0,j} + i\Gamma}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right], \tag{4}$$

其中， A_j 和 $\tilde{\nu}_{0,\ j}$ 分别表示第 j 个峰的振幅和中心频率，而 σ 和 Γ对应高斯展宽和洛伦兹展宽参数。这里，$w(z)$ 表示法德耶耶夫函数， $\Re[z]$ 表示复变量z的实部。假设所有跃迁的主导展宽机制相同，则参数 σ 和 Γ被设为所有峰共用。共用参数减少了自由参数的数量，并提高了曲线拟合的稳健性和稳定性。

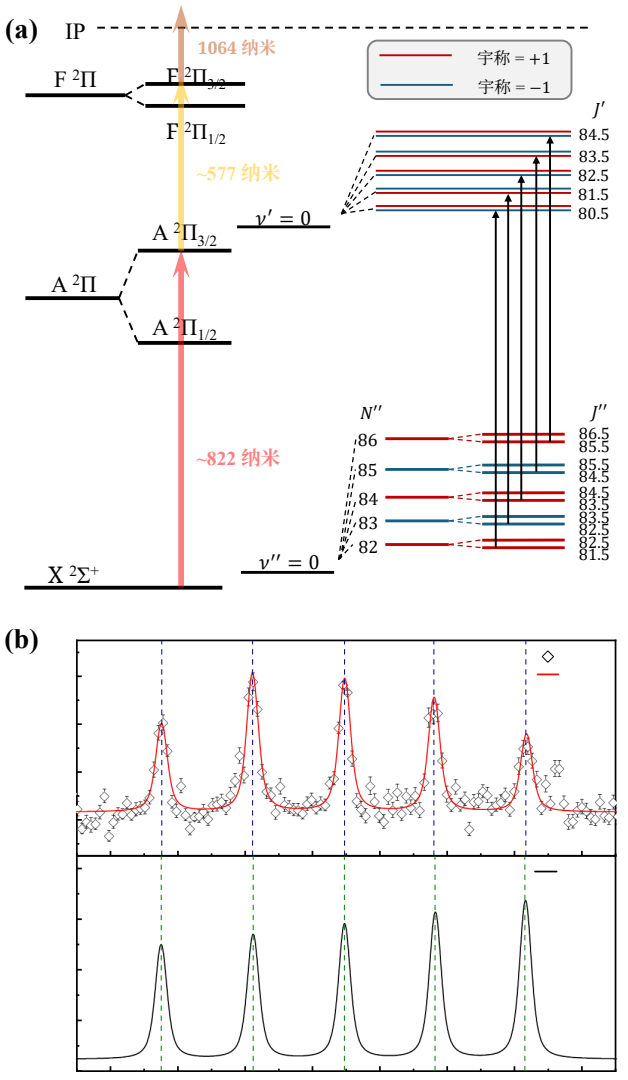

图6： (a) 用于测量 ^{138}氟化钡分子中 A $^2\Pi_{3/2} \leftarrow$ X $^2\Sigma^+$ (0，0) 跃迁的转动结构分辨光谱的 (1+1′+1″)-共振增强多光子电离方案。(b) ^{138}氟化钡分子中 A $^2\Pi_{3/2} \leftarrow$ X $^2\Sigma^+$(0，0) 跃迁的转动分辨光谱。

通过拟合程序，我们得到 σ =0.056(17) cm^{-1} 和 Γ = 0.063(20)cm^{-1}，对应的半高全宽约为 0.21(5) c m^{-1}。该光谱分辨率与实验中所用脉冲钛蓝宝石激光器的典型线宽相当。此外，拟合得到的峰中心 $\tilde{\nu}_{0,\,i}$ 列于表 II ，并作为后续确定分子常数的主要输入。

为了从观测到的跃迁中提取分子参数，我们采用状态特定的有效哈密顿量，并使用 PGOPHER [58] 执行标准的谱线拟合程序。对于基态 X $^2\Sigma^+$，我们采用洪德情况（b）近似下的有效哈密顿量近似

imation [64]

$$\hat{H} = B\boldsymbol{N}^2 - D\boldsymbol{N}^4 + \gamma \boldsymbol{N}\cdot\boldsymbol{S} \tag{5}$$

其中， B 和 D 分别为转动常数和离心畸变常数， γ 为自旋–转动耦合常数。对于激发态 A $^2\Pi$，我们采用洪德情况（a）近似下的有效哈密顿量 [64]

$$\begin{aligned}\hat{H} &= B\boldsymbol{R}^2 - D\boldsymbol{R}^4 + A\boldsymbol{L}_z\cdot\boldsymbol{S}_z \\ &- p\frac{1}{2}\left(\boldsymbol{N}_+\boldsymbol{S}_+ e^{-2i\phi} + \boldsymbol{N}_-\boldsymbol{S}_- e^{+2i\phi}\right) \\ &+ q\frac{1}{2}\left(\boldsymbol{N}_+^2 e^{-2i\phi} + \boldsymbol{N}_-^2 e^{+2i\phi}\right)\end{aligned} \tag{6}$$

其中， B 和 D 仍分别表示转动常数和离心畸变常数， A 为自旋–轨道耦合常数， p 和 q 为 Λ双重态常数。参数 ϕ 表示描述电子轨道角动量绕核间轴进动的方位角。算符 $\boldsymbol{N}_\pm$和 $\boldsymbol{S}_\pm$ 分别为转动角动量和电子自旋角动量对应的升降算符。这些有效哈密顿量构成了光谱归属的理论基础，并可对测得的跃迁频率进行分子常数的全局拟合。在谱线拟合程序中，基态的所有参数均固定为高精度文献值[59]。对于激发态，转动常数 B 和离心畸变常数 D 作为自由参数处理，而带原点 T_e 和自旋–轨道常数 A 固定为高精度文献值 [59]。此外，由于无法从本工作测得的跃迁中获得关于 Λ双重态的精确信息， Λ双重态常数p、 q 固定为参考值[60, 61], 。固定参数所采用的数值以及拟合参数的结果汇总于表III。提取出的激发态 A $^2\Pi_{3/2}$的分子常数 B、 D 与参考值 [59–61],高度一致，且均在 1σ 误差范围内。根据拟合参数预测的谱线及其与本工作观测值的偏差列于表II，以供比较。总体而言，平均偏差约小于0.01 cm^{-1}，与实验结果的典型统计误差相当。约化 χ^2 = 1.60 也表明谱线拟合结果令人满意。

对于原理验证实验而言，目前的分辨率和精度足以验证利用阱内产生的分子离子束进行共线激光光谱学这一技术方案的可行性。未来，随着光谱分辨率的进一步提高，提取出的分子参数的准确度预计也会提升。目前，约 0.21 cm^{-1} 的半高全宽仍受限于第一步激光器的线宽。通过改用线宽约为 20 MHz 的注入锁定钛蓝宝石激光系统，

表II：采用 PGOPHER 进行谱线拟合所获得的分子参数计算出的实验观测跃迁波数 $\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})及其统计误差$\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})，与预测跃迁波数 $\tilde{\nu}'_0$ (cm^{-1})的比较。残差 $\Delta\tilde{\nu}_0$ 按观测值减去预测值计算，归一化残差则按 $\Delta\tilde{\nu}_0/\sigma_{\tilde{\nu}_0}$计算。

跃迁 $\Delta J_{a,\ b}\ (J'')$	观测波数 $\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})	预测波数 $\tilde{\nu}'_0$ (cm^{-1})	残差 $\Delta\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}'_0$ (cm^{-1})	归一化残差 $\Delta\tilde{\nu}_0/\sigma_{\tilde{\nu}_0}$
P_2(85.5)	12176.761(11)	12176.75(30)	0.007	0.64
P_2(84.5)	12178.110(9)	12178.12(29)	-0.008	-0.89
P_2(83.5)	12179.476(5)	12179.47(28)	0.003	0.60
P_2(82。5)	12180.802(11)	12180.82(27)	-0.016	-1.45
P_2(81.5)	12182.169(15)	12182.16(26)	0.014	0.93

表III：本工作获得的 ^{138}氟化钡分子参数，并与文献值进行比较。所有量的单位均为 cm^{-1}。

参数	本工作	文献
X $^2\Sigma^+$ ($\nu = 0$)		
T	234.2443（固定）	234.2443(18)[a]
B	0.215947871（固定）	0.215947871(28)[b]
$10^7 D$	1.84299（固定）	1.84299(23)[c]
$10^3\gamma$	2.69905（固定）	2.69905(12)[d]
A $^2\Pi$ ($\nu = 0$)		
T	12180.5614（固定）	12180.5614(25)[a]
A	632.2818（固定）	632.2818(27)[e]
B	0.21174(3)	0.21171(10)[b]
$10^7 D$	2.01(4)	2.00[c]
p	-0.257039（固定）	-0.257039(83)[f]
$10^3 q$	-0.084（固定）	-0.0840(29)[f]

[a] 根据参考文献[59]中的数值，使用公式 $T = T_e + \omega_e(\nu + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(\nu + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(\nu + \frac{1}{2})^3$ [b] 根据参考文献[59]中的数值，使用公式$B = B_e - \alpha_e(\nu + 1/2)$ [c] 根据参考文献[59]，假设为 $D \approx D_e$ [d] 根据参考文献[59]，假设为 $\gamma \approx \gamma_e$ [e] 根据参考文献[59]中的数值，使用公式 $A = A_e + \alpha_A(\nu + 1/2)$ [f] 根据参考文献[61]

分辨率可显著提高 [39]。这也将使得人们能够提取诸如 ^{135,137}氟化钡分子中的超精细结构信息，该结构源于 ^{135,137}钡原子核的非零核自旋。

V. 总结与展望

本工作通过离子-分子反应，成功且高效地制备了 BaF^+ 和 YbF^+ 分子离子。利用在 RFQ-CB 内产生的 BaF^+ 分子离子束，并通过飞行中电荷交换中和，我们得以对^{138}BaF 分子进行共线共振电离光谱测量。通过采用不同的激光激发和电离方案，我们解析了涉及多个电子态的 ^{138}BaF 振动和转动结构。这些结果证实了集成方法的可行性：该方法结合了在 RFQ-CB 内形成分子与后续的共线激光光谱学研究，从而为今后在 RIB 设施（如中国的 BRIF）开展放射性分子光谱研究提供了一种替代且前景广阔的途径。

BRIF能够通过对含钍或铀靶材进行100 MeV质子辐照，生产多种放射性同位素，为在线阱内生产放射性分子提供充足样品。迄今为止，已在BRIF利用寿命短、富中子的铷同位素[65]，全面建成并调试了一套在线PLASEN系统，该系统由RFQ-CB和共线共振电离光谱装置组成。其性能已达到全球同类装置的领先水平，为未来开展放射性分子的在线阱内生产和共线激光光谱学实验奠定了坚实基础。

此外，当前用于分子离子产生的阱内方法原则上可以自然地与低温缓冲气体冷却相结合，以生成冷分子束，从而在放射性多原子分子的光谱学研究中展现独特优势。北京大学目前正在研制用于产生冷放射性分子的低温射频四极杆冷却囚禁束流装置。

致谢

本工作得到国家自然科学基金（12350007、12305122）、通过科学探索奖获得的新基石科学基金会资助，以及国家重点研发计划（2023YFA1606403、2022YFA1605100）的支持。

[1] M. Dine 和 A. Kusenko，物质-反物质不对称性的起源，《现代物理评论》76，1（2003）。[2] A. D. Sakharov， CP 不变性的破坏、 C 不对称性与宇宙重子不对称性，《苏联物理学进展》34，392。[3] M. S. Safronova、D. Budker、D. DeMille 等，利用原子和分子搜寻新物理，《现代物理评论》90，025008（2018）。[4] T. E. Chupp、P. Fierlinger、M. J. Ramsey-Musolf 等，原子、分子、原子核和粒子的电偶极矩，《现代物理评论》91，015001（2019）。[5] G. Arrowsmith-Kron、M. Athanasakis-Kaklamanakis、M. Au 等，利用放射性分子开展基础物理研究的机遇，《物理学进展报告》87，084301（2024）。[6] N. Auerbach、V. V. Flambaum 和 V. Spevak，具有八极形变的原子核中的集体T-和 P-奇电磁矩，《物理评论快报》76，4316（1996）。[7] V. Spevak、N. Auerbach 和 V. V. Flambaum，反射不对称原子核中增强的 T-奇、 P-奇电磁矩，《物理评论C》56，1357（1997）。[8] P. G. H. Sandars，质子电偶极矩的可测性，《物理评论快报》19，1396（1967）。[9] M. D. Di Rosa，分子的激光冷却，《欧洲物理学杂志D》31，395（2004）。[10] H. Loh、J. Wang、M. Grau 等，自电离产生的 HfF^+ 的激光诱导荧光研究，《化学物理学杂志》135，154308（2011）。[11] M. Grau、A. Leanhardt、H. Loh 等，HfF 的近红外激光诱导荧光光谱，《分子光谱学杂志》272，32（2012）。[12] H. Loh、R. P. Stutz、T. S. Yahn 等，HfF 的共振增强多光子电离光谱，《分子光谱学杂志》276-277，49（2012）。[13] D. L. Kokkin、T. C. Steimle 和 D. DeMille，氧化钍 U、L 和 I 态的分支比与辐射寿命，《物理评论A》90，062503（2014）。[14] D. L. Kokkin、T. C. Steimle 和 D. DeMille，氧化钍 I($|\Omega| = 1$) $-$ X $^1\Sigma^+$(0, 0) 带的表征，《物理评论A》91，042508（2015）。[15] D. N. Gresh、K. C. Cossel、Y. Zhou 等，用于测量电子电偶极矩的 ThF^+ 宽带速度调制光谱，《分子光谱学杂志》319，1（2016）。[16] Y. Zhou、K. B. Ng、L. Cheng 等，ThF 的可见光与紫外激光光谱，《分子光谱学杂志》358，1（2019）。[17] K. B. Ng、Y. Zhou、L. Cheng 等，ThF^+电子电偶极矩敏感态的光谱研究，《物理评论A》105，022823（2022）。[18] K. B. Ng、S. Y. Park、A. Wang 等，利用共振增强多光子不对称解离高效探测 ThF^+ 的量子态，《物理评论A》112，053104（2025）。[19] M. Au、M. Athanasakis-Kaklamanakis、L. Nies 等，在 CERN-ISOLDE 源内及离子阱内形成锕系元素质量范围内的分子离子，《核仪器与方法物理研究B辑：束流与材料、原子相互作用》541，375（2023）。[20] M. Au、C. Bernerd、Y. N. V. Gracia 等，CERN-ISOLDE 的 Offline 2质量分离器设施在分子离子束研究方面的进展，《核仪器与方法物理研究B辑：束流与材料、原子相互作用》541，144 (2023). [21] M. Au, L. Nies, S. Stegemann 等，CERN-ISOLDE 上分子 ^{225}Ac 的制备与纯化，J. Ra-dioanal. Nucl. Chem. 334, 367 (2025). [22] M. P. Reiter, K. Mahajan, M. Narang 等，迈向放射性铅后元素及其在超出标准模型物理学中的应用的分散式研究（2025），arXiv:2512.16660 [nucl-ex]. [23] C. R. Charles, F. Ames, O. Kester 等，在射频四极杆气体反应池中制备放射性分子离子，Journal of Physics: Conference Series 2244, 012100 (2022). [24] M. Fan, C. A. Holliman, X. Shi 等，冷氢氧化镭$^+$ 和 $RaOCH_3^+$ 的光学质谱法，Phys. Rev. Lett. 126, 023002 (2021). [25] C. J. Conn, P. Yu, M. I. Howard 等，冷放射性分子的制备与光谱学（2025），arXiv:2508.08368 [physics.atom-ph]. [26] R. F. Garcia Ruiz, R. Berger, J. Billowes 等，短寿命放射性分子的光谱学，Nature 581, 396 (2020). [27] S. M. Udrescu, A. J. Brinson, R. F. G. Ruiz 等，一氟化镭分子的同位素位移，Phys. Rev. Lett. 127, 033001 (2021). [28] S. M. Udrescu, S. G. Wilkins, A. A. Breier 等，含镭分子的精密光谱学与激光冷却方案，Nat. Phys. 20, 202 (2024). [29] M. Athanasakis-Kaklamanakis, S. G. Wilkins, P. Lassègues 等，与激光冷却相关的 RaF 中 A $^2\Pi_{1/2}$ 态的辐射寿命，Phys. Rev. A 110, L010802 (2024). [30] M. Athanasakis-Kaklamanakis, S. G. Wilkins, L. V. Skripnikov 等，一氟化镭激发态中的电子关联与相对论效应，Nat. Commun. 16, 2139 (2025). [31] S. G. Wilkins, H. A. Perrett, S. M. Udrescu 等，一氟化镭的电离势，Phys. Rev. Res. 8, L012012 (2026). [32] S. G. Wilkins, S. M. Udrescu, M. Athanasakis-Kaklamanakis 等，分子中核磁化分布的观测，Science 390, 386 (2025). [33] M. Athanasakis-Kaklamanakis, M. Au, A. Kyuberis 等，一氟化锕的激光光谱学及其对 CP-破坏的灵敏度，Nature 648, 562 (2025). [34] R. Eder, H. Grawe, E. Hagebø 等，ISOLDE在线质量分离器上氟化靶产生放射性离子束的产额，Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms 62, 535 (1992). [35] R. Kirchner，GSI在线质量分离器上元素离子和金属氟化物离子的释放研究，Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms 126, 135 (1997). [36] U. Köster, P. Carbonez, A. Dorsival 等，（不）可能的 ISOL 束流，Eur. Phys. J.-Spec. Top. 150, 285 (2007). [37] A. Kronenberg, E. Spejewski, H. Carter 等，用于 ISOL 的难熔元素分子伴带，Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms 266, 4252 (2008). [38] F. Greiner, T. Dickel, S. Ayet San Andrés 等，去除

低能放射性离子束中的分子污染：采用隔离-解离-隔离方法，Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms 463, 324 (2020). [39] H. R. Hu, Y. F. Guo, X. F. Yang 等，高分辨率、高灵敏度共线共振电离光谱系统的研制与表征，Sci. Bull. 70, 2721 (2025). [40] W. Nan, B. Guo, J. Chen 等，BRIF 的核物理研究，Prog. Part. Nucl. Phys. 145, 104188 (2025). [41] X. Zhou、J. Yang 和 HIAF项目团队，中国强流重离子加速器装置的现状，AAPPS Bull. 32, 35 (2022). [42] S. W. Bai, X. F. Yang, S. J. Wang 等，采用激光烧蚀离子源的高分辨率共线激光光谱仪的调试，Nucl. Sci. Tech. 33, 9 2022( ). [43] P. Zhang, H. R. Hu, X. F. Yang 等，共线共振电离激光光谱装置的研制进展，Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms 541, 37 (2023). [44] Y. S. Liu, H. R. Hu, X. F. YANG 等，用于共线激光光谱学的射频四极冷却聚束器的调试，Nucl. Sci. Tech. 37, 13 (2025). [45] Z. Yan, X. F. Yang, H. R. Hu 等，机器学习辅助共线共振电离光谱实验的束流调节（2026），准备中。[46] S. J. Wang, X. F. Yang, S. W. Bai 等，BRIF 共线激光光谱系统的建造与调试，Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip. 1032, 166622 (2022). [47] Y. C. Liu, X. F. Yang, S. W. Bai 等，共线激光光谱实验的控制与数据采集系统，Nucl. Sci. Tech. 34, 38 (2023). [48] T. M. Hoang, Y.-Y. Jau, R. Overstreet 和 P. D. D. Schwindt，镱氢化物$^+$ 在镱离子阱中的形成，Phys. Rev. A 101, 022705 (2020). [49] K. Mølhave 和 M. Drewsen，在离子阱中形成平动冷却的 MgH^+ 和 MgD^+ 分子，Phys. Rev. A 62, 011401 (2000). [50] L. Xu, R. Karl, J. Toscano 等，库仑晶化钙$^+$ 离子与 1,2-二氯乙烯之间的异构体和态依赖离子-分子反应，Mol. Phys. 0, e2610009 (2026). [51] M. T. Bowers 编，Gas Phase Ion Chemistry（Academic Press，纽约，1979），第 1 卷。[52] A. Kramida、Y. Ralchenko、J. Reader 和 NIST ASD 团队，NIST 原子光谱数据库（版本 5.12），在线版（2024）。[53] R. F. Barrow 和 J. R. Beale，气态氟化镁电子能带的转动分析，Proceedings of the Physical Society 91，483（1967）。[54] A. A. Kyuberis、L. F. Pašteka、E. Eliav 等，氟化钙、氟化锶和氟化钡电离势的理论确定，Phys. Rev. A 109，022813（2024）。[55] J. M. Berg、J. E. Murphy、N. A. Harris 和 R. W. Field，氟化钙穿透核心的里德伯态的观测与分析，Phys. Rev. A 48，3012（1993）。[56] L. Diaconescu、S. Schaller、A. Fielicke 等，氟化镱里德伯系列的分析，YbF，J. Phys. Chem. A 129，5843（2025）。[57] X. F. Yang、S. J. Wang、S. G. Wilkins 等，用于研究奇异原子核的激光光谱学，Prog. Part. Nucl. Phys. 129，104005（2023）。[58] C. M. Western，PGOPHER：用于模拟转动、振动和电子光谱的程序，J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 186，221（2017）。[59] M. Rockenhäuser、F. Kogel、E. Pultinevicius 等，用于激光冷却和氟化钡分子高保真探测的吸收光谱学，Phys. Rev. A 108，062812（2023）。[60] A. Bernard、C. Effantin、E. Andrianavalona 等，氟化钡的激光诱导荧光：六个电子态的进一步研究结果，J. Mol. Spectrosc. 152，174（1992）。[61] C. Effantin、A. Bernard、J. d'Incan 等，氟化钡分子电子态的研究，Mol. Phys. 70，735（1990）。[62] T. Courageux、A. Cournol、D. Comparat 等，利用宽带光源确定振动态分布，Phys. Chem. Chem. Phys. 22，19864（2020）。[63] R. Barrow、A. Bernard、C. Effantin 等，氟化钡的亚稳态 $A'\,^2\Delta$ 态，Chem. Phys. Lett. 147，535 1988（）。[64] J. M. Brown 和 A. Carrington，双原子分子的转动光谱学（剑桥大学出版社，剑桥，2003）。[65] W. C. Mei、H. R. Hu、Y. F. Guo 等，BRIF 上 PLASEN 系统的调试与全面实现（2026），arXiv:2603.04475 [physics.ins-det]。