

# 囚禁状态冷分子离子制备及应用

张栋栋<sup>1,†</sup> 童昕<sup>2,††</sup>

(1 吉林大学原子与分子物理研究所 长春 130012)

(2 中国科学院武汉物理与数学研究所 波谱与原子分子国家重点实验室 武汉 430071)

2020-01-20收到

† email: dongdongzhang@jlu.edu.cn

†† email: tongxin@wipm.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20200414

## Generation and applications of cold and trapped molecular ions

ZHANG Dong-Dong<sup>1,†</sup> TONG Xin<sup>2,††</sup>

(1 Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(2 State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

**摘要** 冷分子离子, 尤其是在离子阱中空间囚禁起来的冷分子离子具有空间定域、可长时间存储以及和与环境分离的特性。这些特性使得空间囚禁的冷分子离子在分子光谱精密测量、探测分子离子与中性分子之间的碰撞反应等方面越来越受到人们的重视, 并在最近几年得到了快速的发展。文章介绍了冷分子离子的产生方法, 及其近几年在精密测量和低温下的碰撞反应等研究领域取得的主要研究成果。

**关键词** 冷分子离子, 离子阱, 协同冷却, 精密测量, 低温分子碰撞

**Abstract** Cold molecular ions, especially those confined in ion traps, have novel properties such as high localization, long storage time and isolation from noisy environments. Because of this, spatially trapped cold molecular ions have attracted ever increasing attention as a promising candidate for precision molecular spectroscopy and fundamental studies of ion-neutral collisions. The field of cold molecular ions has developed very fast in recent years. In this paper we will introduce the methods for generating cold and trapped molecular ions, and also the latest results of the applications of cold and trapped molecular ions in precision measurements and molecular collisions at very low temperatures.

**Keywords** cold molecular ions, ion trap, sympathetic cooling, precision measurement, cold molecular collisions

## 1 冷分子简单概述

当分子体系的温度降低时, 分子的德布罗意(de Broglie)波长也随之增加。根据 de Broglie 物质波公式  $\lambda_B = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$ , 其中  $h$  为普朗克(Planck)常数,  $m$  为分子质量,  $k_B$  为玻尔兹曼(Boltzmann)常数,  $T$  为体系温度。以空气中的  $N_2$  分子为例, 在

室温和一个大气压的条件下,  $N_2$  的 de Broglie 波长  $\lambda_B$  约为 0.02 nm, 而  $N_2$  分子的平均分子间距  $r_{N_2}$  约为 65 nm。此时  $N_2$  分子 de Broglie 波长远小于分子的运动尺度, 可以看成是经典的粒子。当温度降低到 1  $\mu$ K 时, 分子的 de Broglie 波长增加到  $\lambda_B \approx 330$  nm, 远大于分子平均间距。这时分子已经不能用经典粒子模型描述, 量子效应(如共振和隧穿现象)将在分子相互作用过程中扮演重要

角色。

在过去的一个世纪当中，科学家们不停地尝试接近绝对零度，在这条科学旅程上的每一步突破都伴随着新物理的发现。1911年，Heike Kamerlingh Onnes<sup>[1]</sup>将温度降低到开尔文量级发现了超导现象。1938年，Pyotr Kapitza和John Frank Allen<sup>[2]</sup>各自独立地报导了在相同温度量级下液态氦中的超流现象。这些低温下新奇物理现象的发现仅仅是故事的开始。20世纪80年代，随着激光技术的进步，一个崭新的温度低至微开尔文甚至纳开尔文量级(比宇宙中自然存在的最低温度要低6到9个数量级)的研究领域随着激光冷却原子技术的出现而产生。激光冷却原子技术给人们提供了研究气相原子在极低温度下奇异现象的机会，并革命性地推动了原子物理的发展。在原子被成功的激光冷却后不久，冷原子和超冷原子就体现出了其在揭示原子结构以及原子间相互作用等基本物理问题研究中的优势。例如，目前为止世界上最准确的时间标准就是在经过激光冷却后铯和铷原子喷泉中定义的<sup>[3]</sup>，极低温度下原子之间的碰撞反应研究揭示了体系的量子性<sup>[4]</sup>，将原子冷却到纳开尔文量级在实验上实现了80年前理论预测的玻色—爱因斯坦凝聚<sup>[5]</sup>。由于其在原子物理发展中的突出贡献，激光冷却原子技术被授予1997年的诺贝尔物理学奖。

冷原子和超冷原子在原子分子物理尤其是原子物理领域取得的成果，使得人们很自然提出一个问题：对于分子体系，我们是否可以达到和冷原子或超冷原子相类似的温度？在这样低的温度条件下，气体分子会呈现出哪些新奇的物理化学现象？毫无疑问，由于分子体系存在着相对复杂的结构和丰富的能级，因此对于冷分子的研究可以深化人们在物理化学和少体物理领域的认识。冷分子将提供一个全新的研究平台，使得人们可以在加入了复杂相互作用的体系中研究量子效应，并且在分子所提供的更广的光谱测量范围内研究分子结构和检验物理基本理论。冷分子还提供了新的基于分子间相互作用以及分子和外场相互作用下的量子计算和量子模拟的实验平台。在原子结构中，我们主要考虑的是电子在原子核周

围的运动。

在分子体系中，除了电子的运动，我们还需要研究原子核之间的相对运动。一方面，分子中的运动多重自由度使得分子体系的能级结构更加丰富，这为研究者提出了更加有趣的物理化学问题。另一方面，分子的复杂能级结构使得在原子物理中取得巨大成功的激光冷却技术无法在分子中推广。到目前为止，人们利用分子和外场的相互作用，直接或者间接地来降低分子的速度从而使分子冷下来。其中，直接冷却方法是指从相对热的分子出发，通过减速分子束中的分子来产生冷分子，这包括：Stark减速<sup>[6, 7]</sup>、Zeeman减速<sup>[8-10]</sup>、缓冲气体(Buffer gas cooling)减速<sup>[11]</sup>、激光冷却具有特定结构的分子<sup>[12-14]</sup>、速度选择<sup>[15]</sup>、旋转电极Stark减速<sup>[16]</sup>、旋转分子脉冲阀<sup>[17]</sup>和协同冷却<sup>[18, 19]</sup>等方法。相对地，间接冷却方法是指从可以激光冷却的原子出发，将冷原子通过光缔合<sup>[20]</sup>或者磁场诱导Feshbach共振的方法<sup>[21, 22]</sup>结合产生冷分子。这些方法各有优缺点，例如：Stark减速和Zeeman减速可以分别作用于极性分子和顺磁分子，具有分子量子态选择特性，可以产生密度达到 $10^9 \text{ cm}^{-3}$ <sup>[23]</sup>、温度达到毫开尔文量级的脉冲分子束。经过减速的分子已经可以被装载到静电阱<sup>[24]</sup>或者磁阱中<sup>[25-28]</sup>。间接冷却方法可以产生密度更大( $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ )、温度更低(纳开尔文温度量级)的冷分子，但这些被合成的分子都局限于由碱金属原子构成的双原子分子，从而限制了其在利用冷分子研究化学反应中量子现象上的应用。相比于冷原子技术，冷分子的发展正进入一个酝酿重大突破的时期，进行新的技术探索和对已经存在的技术改进或整合，从而产生温度更低、数密度更大并且量子态可控的分子是当前冷分子研究领域的一个热点<sup>[29-30]</sup>。

冷分子离子的产生与离子囚禁技术密不可分，尤其是近几年，通过激光冷却的原子离子来协同冷却在同一离子阱中共同囚禁的分子离子的技术受到人们的广泛关注。在本文中，我们重点介绍囚禁在离子阱中的冷分子离子的产生、量子态制备、在精密光谱测量和研究低温离子与中性分子碰撞反应中的应用(图1)。

## 2 冷分子离子

分子的结构信息是我们认识自然界运行和演化规律的基本知识。得到分子结构信息的重要手段是分子光谱技术。分子离子广泛存在于地球大气及宇宙空间中，分子离子能级结构的信息对于理解和预测大气运动演化和空间星际化学有重要意义。冷分子离子可以有效地降低热运动所带来的多普勒和渡越展宽，从而提高光谱测量精度。在离子阱中囚禁的冷分子离子具有高度的空间定域、可长时间存储和与外界环境孤立的特点，可以实现制备和操控活性很强的分子离子。通过可以激光冷却的原子离子(通常是碱土金属原子离子)的协同冷却，分子离子在离子阱中可被冷却至平动能为毫开尔文量级的温度。同时，对冷分子离子量子态的调控可以有效地将分子离子布居到光谱研究所需要的特定量子态上，从而提高频率

测量的信噪比。另一方面，对于冷分子离子近年来实现的量子态和外部运动状态的精密调控使得可控分子离子和中性分子碰撞反应研究变得可能。空间上局域且长时间囚禁的冷分子离子是研究在低温条件下速率相对缓慢的碰撞反应的良好体系，并有助于人们理解离子在宇宙空间中的形成和演化过程。

### 2.1 空间囚禁离子

离子携带一个或多个净电荷，利用电场和磁场可以有效地对其运动进行操控。相比于利用电场、磁场或激光场对于中性分子的操控，基于离子与外场的库仑相互作用，其在电磁场中受到的作用力要比中性分子大4到5个数量级。囚禁离子的理想情况是在空间上形成一个稳定的三维势阱。根据Earnshaw理论，空间中的静电场对于离子的作用至少在一个维度上是排斥的，无法提供囚禁需要的三维囚禁势，因此在三维空间上囚禁离子只能依靠动态电场或者利用电场和磁场组合。

Fischer等人<sup>[31]</sup>在1959年提出利用动态电场来囚禁离子，并将其命名为Paul阱(Paul trap)。其示意图如图2(a)所示(图2(b)所示为Penning阱，通过电场和磁场共同作用来囚禁离子)，如果在上下电极加相同电压，要提供囚禁离子所需要的空间三维回复力，中间的环形电极需要施加不同幅值电压。这种电压构型必然导致离子在 $z$ 方向受回复

力作用而在 $r$ 方向受到发散力作用或者反之。通过施加时间变化的射频电压并使上下电极和环形电极的电压相位相反，当射频电压的频率远大于离子在 $z$ 和 $r$ 方向的往复运动频率时(形成所谓的绝热囚禁条件)，离子便可以动态地在三维空间囚禁起来<sup>[31]</sup>。

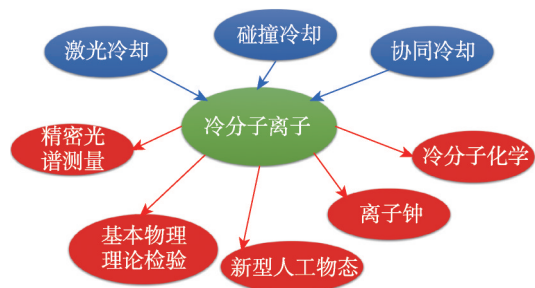


图1 冷分子离子的制备方法及在物理化学研究中的应用

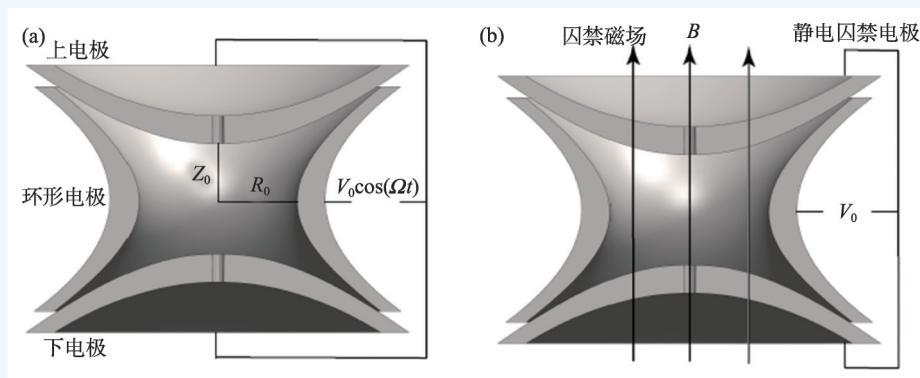


图2 Paul阱和Penning阱示意图 (a)离子Paul阱由三片电极组成，上下两片电极提供囚禁离子的 $z$ 方向的作用力。通过在中间的环形电极上施加频率为兆赫兹量级的射频电压，形成径向上的动态囚禁势阱；(b)Penning阱通过均匀强磁场和静电场共同形成三维空间离子囚禁势阱

在 Paul 阱中，离子所感受到的电势可以用下面的公式表示：

$$\phi(x,y,z,t) = \phi_0(t) \frac{(r^2 - 2z^2)}{R_0^2 + 2Z_0^2},$$

其中， $\phi_0(t) = U + V \cos(\Omega t)$  为 Paul 阱电极上所施加的随时间变化的电压， $U$  为偏置电压， $V$  为射频场峰值电压， $\Omega$  为射频场频率， $r$  为径向坐标， $z$  为轴向坐标， $R_0$  为 Paul 阱对称中心到环形电极表面的距离， $Z_0$  为对称中心到上下两个对称的电极表面的距离。单个离子在阱中的运动可以用简单的牛顿公式描述，

$$\text{沿轴向: } \ddot{z}(t) = 4 \frac{Q}{m} \frac{U + V \cos(\Omega t)}{R_0^2 + 2Z_0^2} z(t),$$

$$\text{沿径向: } \ddot{r}(t) = -2 \frac{Q}{m} \frac{U + V \cos(\Omega t)}{R_0^2 + 2Z_0^2} r(t),$$

其中  $Q$  为离子所带电荷， $m$  为离子质量。做变量替换  $\tau = \Omega t$ ，并引入参数  $a_i = -2a_r = -\frac{4Q}{m\Omega^2} \frac{U}{R_0^2 + 2Z_0^2}$ ， $q_i = 2q_r = -\frac{4Q}{m\Omega^2} \frac{V}{R_0^2 + 2Z_0^2}$ ，单个离子在阱中的运动方程可以写成：

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \tau^2} + [a_i - q_i \cos(\tau)]u = 0, \quad i = r, z,$$

其中  $u$  为径向或者轴向变量。我们得到的是 Mathieu 方程，方程有稳定解的条件是参数  $a_i$  和  $q_i$  满足特定的取值，这些值可以在图 3 所示的离子稳定囚禁参数分布图中找到。离子在阱中的运动可以在绝热条件下分成频率为  $1/2\Omega \sqrt{a_i^2 + 1/2q_i^2}$  的宏运动(secular motion)和频率为  $\Omega$  的快速微运动(micromotion)，图 4 所示为在不同驱动频率下离子在阱中的运动模式。

## 2.2 空间囚禁离子冷却

分子离子在空间上被囚禁起来后可以长时间与外场或者其他粒子相互作用从而达到冷却分子离子的目的。在本文中我们重点介绍缓冲气体冷却和协同冷却这两种冷却分子离子的方法。

### 2.2.1 激光冷却

激光冷却原子离子是实现离子阱中协同冷却分子离子的前提条件。激光冷却原子的方案最早由 Hänsch 和 Schawlow 以及 Wineland 和 Dehmelt 在 1975 年提出<sup>[31-33]</sup>，并在 1985 年由 Ertmer 等人<sup>[34]</sup>和 Prodan 等人<sup>[35]</sup>在钠原子束中实现。值得一提的是

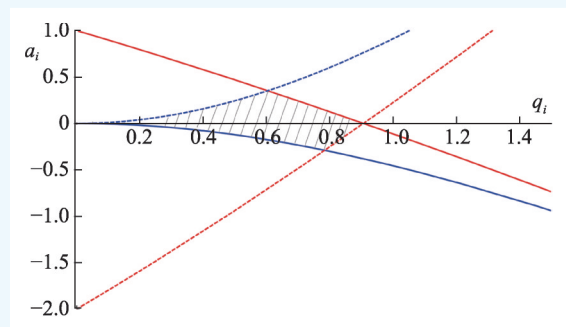


图3 离子稳定囚禁参数分布图，其中实线内的区域是在  $x, y$  方向可以稳定囚禁离子的  $a, q$  参数，虚线内的区域是沿  $z$  方向可以稳定囚禁离子的  $a, q$  参数，阴影区域是离子阱工作的区域

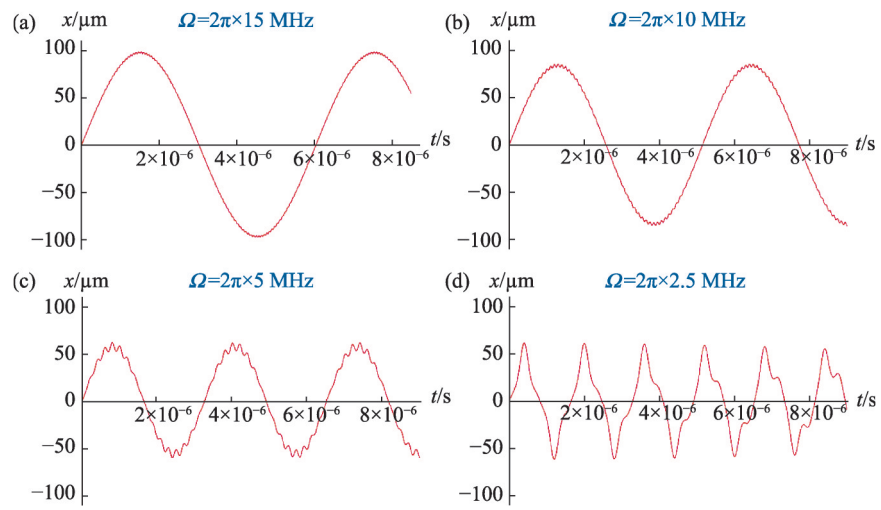


图4 Paul阱中离子的运动特点(一维模型)。离子在一维阱中的运动在绝热近似下可以分成两种运动状态的叠加。离子在射频场时间平均的赝势(pseudopotential)中的缓慢震荡被称为宏运动，叠加在慢运动之上的快速的震荡为微运动

激光冷却囚禁离子早在1978年就由Wineland等人<sup>[36]</sup>和Neuhauser等人<sup>[37]</sup>分别在Penning阱中囚禁的 $Mg^+$ 体系和Paul阱中囚禁的 $Ba^+$ 体系中观察到。激光冷却技术对物理学的发展有革命性的作用,例如,基于激光冷却人们实现了70年前理论预测的玻色—爱因斯坦凝聚现象,成功制备了人造量子新物态,基于冷原子实现了目前最准确的计时精度,并提供了实现量子信息、量子计算和量子模拟的平台。

激光冷却通常可以将原子或者离子冷却到多普勒极限温度(Doppler limit)  $T_D = \frac{h\gamma}{2k_B}$ <sup>[38, 39]</sup>, 其中  $h$  为约化普朗克常数,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $\gamma$  为上能级辐射衰变率。对于可以激光冷却的原子和离子,  $\gamma$  值一般在兆赫兹量级, 因此一般情况下, 激光可以冷却原子达到的多普勒极限温度为几百个微开尔文。激光冷却是基于多普勒效应, 当原子吸收迎面飞来的一个相对于跃迁频率稍微红失谐的光子时, 根据动量守恒, 原子的速度会降低并被激发到上能级。处于上能级的原子具有一定寿命(可以用上能级辐射衰变率  $\gamma$  描述), 会自发辐射出一个光子并回到下能级。自发辐射的光子方向是各向同性的。经过多次光子和原子的散射, 自发辐射光子对原子的反冲动量平均值为0。但是单光子自发辐射反冲动量不为零, 因此会对原子产生加热效果。当激光冷却速率和反冲加热速率相同时, 激光冷却停止, 这时原子所能达到的温度就是多普勒极限温度。

在囚禁离子体系中, 当离子的温度降低到其与相邻离子之间的库仑势能远大于其平动能, 且与囚禁势平衡时, 囚禁状态的离子便呈现出规则的空间分布状态, 形成所谓的库仑晶体(Coulomb crystal), 如图5所示。库仑晶体的形成条件可以用等离子体耦合参数  $\Gamma = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{a_{ws} k_B T}$ <sup>[40]</sup> 来描述。公式中  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $a_{ws}$  为Wigner-Seitz半径, 其定义由粒子数密度  $n_0$  给出  $4\pi a_{ws}^3/3 = 1/n_0$ ,  $T$  为离子的平均平动能温度。当  $\Gamma \gg 1$  时囚禁状态下的离子可以形成库仑晶

体。库仑晶体本身为人们提供了有趣的研究人工合成的晶体结构的平台<sup>[41-49]</sup>, 也为囚禁状态的冷分子离子提供了有效的探测手段。

### 2.2.2 缓冲气体冷却

缓冲气体冷却方法相比于激光冷却有更广泛的适用范围, 缓冲气体冷却基于缓冲气体分子(通常是He原子)与分子离子之间的弹性碰撞和非弹性碰撞<sup>[50-54]</sup>。一般来说, 弹性碰撞可以降低分子离子的平动能, 而非弹性碰撞可以降低分子离子的内能。缓冲气体冷却适用于多数囚禁状态下的分子离子, 实现该冷却过程的前提条件是分子离子在与缓冲气体的碰撞过程中不发生解离和电荷转移。多数稳定分子离子的解离能都要远高于分子离子和缓冲气体之间的相对动能, 因此碰撞过程中不会发生解离。相反, 一些结合能较弱的团簇离子在缓冲气体冷却过程中则会发生部分解离。另外由于He原子的电离能比较高, 对大多数分子离子来说, 其与He原子的碰撞不会发生电荷转移过程。

### 2.2.3 协同冷却

对于分子离子, 由于其存在振动和转动能量, 很难找到适用于激光冷却的理想双能级结构。分子被激发回到电子基态后可以布居到很多振动和转动态从而离开激光冷却的跃迁循环使得冷却终止。冷却囚禁状态的分子离子的一个有效方案是通过可以激光冷却的共同囚禁的原子离子来实现<sup>[18, 19, 55-57]</sup>, 我们称这种方法为协同冷却。协同冷却利用激光冷却的原子离子来作为冷却

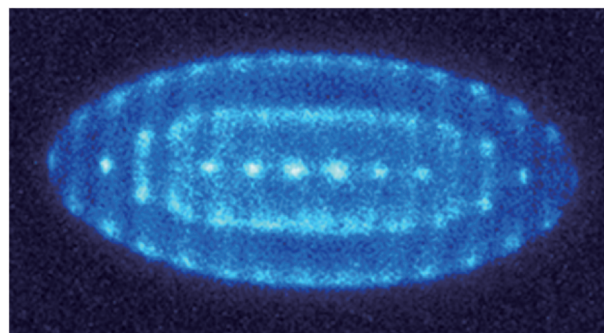


图5 激光冷却离子阱中囚禁的钙离子形成的库仑晶体。图像用增强CCD相机记录激光冷却过程中钙离子所发射的荧光得到。图中每一个亮点代表一个钙离子

剂,共同囚禁状态下的分子离子通过与原子离子的库仑相互作用将动能传递给原子离子,原子离子再通过激光冷却将这些动能耗散掉。利用协同冷却的方法可以将囚禁状态的分子离子的温度降低到和激光冷却的原子离子相近的温度。而且协同冷却可以广泛地适用于从简单的双原子分子离子到复杂的质量数为几百甚至几千的大分子离子<sup>[58-60]</sup>。在通常的离子囚禁条件下,分子离子的囚禁时间可以达到几分钟,通过协同冷却,分子离子在离子阱中的寿命还可以更长,这提供了制备长时间空间束缚的冷分子离子的有效方法,为进行分子精密光谱测量、低温条件下化学碰撞反应、量子计算以及量子模拟等研究提供了良好的实验条件。

常规情况下,被协同冷却的分子离子是从“温暖”的样本中制备的,其具有复杂的多重转动量子态分布。协同冷却产生冷分子离子的方法可以有效地降低分子的平动温度,但是对于分子的内态温度的降低并不有效。原因在于协同冷却基于离子之间的库仑相互作用传递动能,而分子离子和激光冷却的原子离子之间的库仑相互作用是相排斥的长程作用,这就使得分子离子和作为冷却剂的原子离子很难靠的很近,阻碍了振动和转动能量与平动能之间的转化。对于由少量的离子组成的体系进行精密光谱测量时,为了提高光谱的信噪比和精度,实现对分子体系的内态温度降低就显得尤其重要。为了降低协同冷却了的分子离子的内部温度(振动和转动温度),人们探索了一系列的方法。首先提出的是光泵浦方案对振转量子态进行冷却,然而由于依赖于泵浦激光的数量,光泵浦方法难以达到较高的量子态纯度;此外光泵浦的方法不适用于如 $\text{H}_2^+$ 、 $\text{N}_2^+$ 、 $\text{O}_2^+$ 等非极性分子离子<sup>[61, 62]</sup>。其次,缓冲气体冷却技术也可以对分子内部温度进行冷却,但是由于利用缓冲气体进行冷却的温度还较高(几 K),会对冷分子离子引入额外的加热效应。光泵浦和缓冲气体冷却都是先冷却平动能,同时或再进行内态冷却,另一种内外态温度冷却思路是先制备单振转态的分子离子,即振转温度较低的离子,再进行协同

冷却。Tong 等人<sup>[63]</sup>利用阈值光电离氮分子( $\text{N}_2$ )束和 $\text{Ca}^+$ 离子协同冷却相结合的方案,在离子阱中成功制备了超冷 $\text{N}_2^+$ 分子离子。该分子离子具有 mK 量级的外部平动温度,且近 100% 处于单一振转量子态上。

### 3 冷分子离子应用

冷分子离子在化学上和物理上都有一系列重要的应用。在本文中我们将从以下两个方面展示目前为止与冷分子离子相关的一些重要研究成果。

#### 3.1 冷分子离子碰撞反应

如在序言中所述,当分子离子温度降低,其 de Broglie 波长开始与其相互作用尺度可比拟甚至超过其电磁相互作用尺度。这时分子离子的相互作用不能再用经典离子模型描述,量子效应,例如共振或量子隧穿,开始对分子碰撞反应起主导作用,所以说量子效应在低温条件下尤为重要。

此外,我们知道星际空间中存在着很多低密度低密度的分子和离子,研究在星际空间中探测到的分子和离子之间的碰撞、反应速率可以为我们了解宇宙的演化过程提供宝贵的数据。例如,在冷分子离子束中,Bohringer 等人<sup>[64]</sup>研究了 He 离子和氢气分子在温度为 18 K 的反应过程,发现这一过程的反应速率很小并得出结论:宇宙中的 He 离子并没有和丰富存在的氢分子反应而是更多地和 CO 分子反应形成碳离子。

在常温下,很多分子离子和中性分子之间的反应是没有势垒的,这些反应的速率可以用经典的捕获理论(capture theory)进行描述。经典捕获理论认为,反应速率取决于反应物之间的长程吸引相互作用。当反应物在长程吸引相互作用下距离足够接近的时候,在短程相互作用下的反应几率为 1。对于分子离子和中性分子的反应,人们通常用朗之万捕获理论(Langevin-capture rate)<sup>[65]</sup>来描述其反应速率。朗之万捕获理论假设离子和分子之间的长程相互作用为离子与分子在离子电场作用

下的诱导电偶极之间的吸引相互作用，捕获速率常数在国际单位制中可以表达为： $k_L = \sqrt{\frac{\alpha q^2}{4\epsilon_0^2 \mu}}$ 。其中  $\alpha$  为分子极化率， $q$  为离子电荷， $\epsilon_0$  为真空介电常数， $\mu$  为反应物的约化质量。由上述公式可见，朗之万速率常数不随反应温度变化，而相应的反应速率则随着温度的降低而减小。

在最近的冷分子离子和中性原子分子碰撞反应研究中，Puri 等人<sup>[66]</sup>将反应物拓展到极性冷分子离子。他们将反应中性原子的激发态寿命对反应的影响纳入朗之万捕获理论，很好地解释了实验中观测到的在低温条件下，反应几率小于朗之万预期的结果(图 6(a))，揭示了当温度低于反应物激发态寿命所定义的特征温度时量子态对反应的重要影响。另外 Puri 等人<sup>[67]</sup>还在低温条件下通过反应： $\text{BaOCH}_3^+ + \text{Ca} \rightarrow \text{BaOCa}^+ + \text{CH}_3$  合成出在工业和生物医药领域有重要应用<sup>[68, 69]</sup>的超金属氧化物  $\text{BaOCa}^+$ ，并得出结论这一氧化物可以通过与激发态的 Ca 原子碰撞来有效制备，并且其反应的速率可以用朗之万捕获理论很好地来解释(图 6(c))。Otto 等人利用离子阱结合缓冲气体冷却技术研究了负离子分子  $\text{NH}_2^-$  和氢气分子在 300 K 到 8 K 温度条件下的反应(图 6(b))，并在 8—20 K 的温度范围内发现了可能的量子共振的迹象<sup>[70]</sup>。Allmendinger 等<sup>[71]</sup>人利用合并束(merged beam)的方法在 5—60 K 的温度范围内研究了分子离

子和中性分子的反应： $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ ，结果表明即使在温度降低到 5 K，反应的速率常数还是可以用经典的朗之万理论描述。进一步降低反应温度到 300 mK 范围，研究者发现分子转动在低温条件下使得分子反应速率相对于朗之万捕获理论所预测的反应速率有所增加(图 6(d))<sup>[71]</sup>。除了带正电荷的分子离子外，对于负分子离子和中性原子分子在低温条件下反应的研究也非常重要。近年来，在宇宙空间中人们发现种类越来越多的负分子离子<sup>[72, 73]</sup>，理解这些离子在宇宙中的产生和演化需要研究其反应的具体过程和机理。

超低温(温度在毫开尔文量级)下分子离子和中性原子分子的反应研究才刚刚开始，由于分子体系能级结构的复杂性以及分子带来的各向异性相互作用都会对反应速率和通道产生影响。这一研究领域未来会为人们提供更细节的反应过程信息，

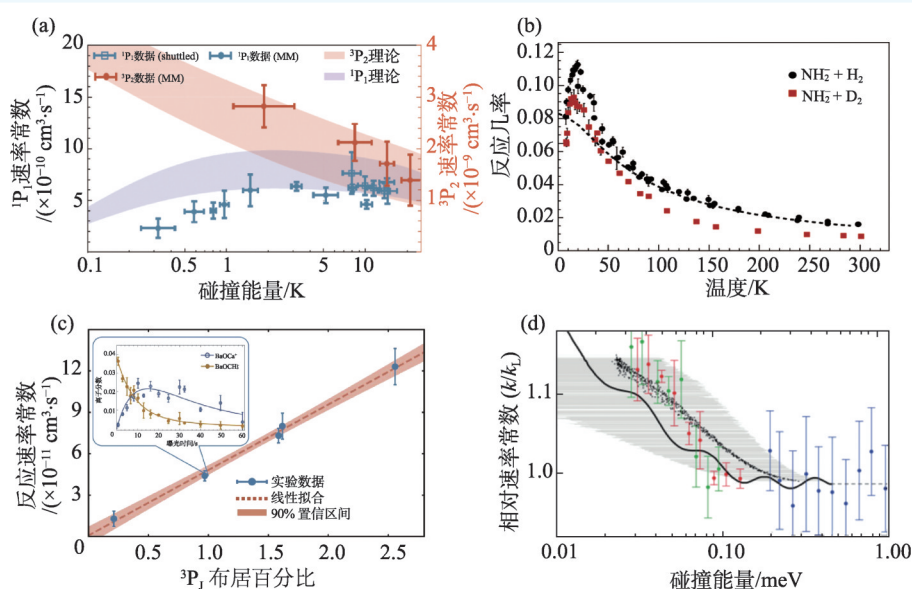


图6 冷分子离子与中性分子碰撞近几年研究进展 (a)利用Ba<sup>+</sup>离子协同冷却的BaCl<sup>+</sup>分子离子与激光冷却并囚禁在磁光阱中的处于激发态(P)的Ca原子，发生BaCl<sup>+</sup>+Ca→CaCl<sup>+</sup>+Ba的反应速率常数随反应物动能的变化趋势。当Ca原子处于长寿命激发态(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>)时，反应速率常数随反应物动能降低而升高，符合朗之万捕获理论预测的速率常数随反应能量的变化关系。当Ca原子处于短寿命(4 ns)激发态(<sup>1</sup>P<sub>1</sub>)时，原子与分子离子还没来得及反应就会通过自发辐射回到原子基态，从而使反应停止。这种情况下反应速率常数随反应能量降低而越发明显；(b) NH<sub>2</sub><sup>-</sup>分子离子分别与H<sub>2</sub>和D<sub>2</sub>分子在8—300 K温度范围内的反应几率随温度变化；(c)在Ca + BaOCH<sub>3</sub><sup>+</sup> → BaOCa<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>反应中，反应速率随Ca原子激发态占比的变化。插图所示为实验测量得到的离子产量随时间变化关系；(d) H<sub>2</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub> → H<sub>3</sub><sup>+</sup> + H + e反应速率随反应温度在300 mK到10 K区间内的变化，实验第一次在低温条件下观测到反应速率由于分子转动的影响偏离于朗之万捕获理论的预测结果

低温条件分子离子和中性原子分子反应会为人们理解并进一步操控化学反应提供宝贵的研究平台。

### 3.2 冷分子离子精密测量

激光冷却原子的一个巨大成功体现在对于时间标准的重新定义和基于此的更精确的计时方法。目前我们的时间标准是由激光冷却原子铯钟

来定义的，其相对时间精度可以达到 $10^{-12}$ 量级。基于囚禁在离子阱中的离子光钟现在可以到达 $10^{-19}$ 的相对精度，除此以外囚禁状态的冷分子离子其振动跃迁和转动跃迁对于基本物理常数质子与电子质量比 $\mu = m_p/m_e$ 的依赖关系分别为 $\Delta\nu_v \propto 1/\sqrt{\mu}$ 和 $\Delta\nu_r \propto 1/\mu$ ，在冷分子离子体系中同时精密测量振动和转动跃迁将揭示电子质子质量比这一基本物理常数是否随时间和空间发生变化，从而对当前的标准模型进行检验。电子的固有电偶极矩的大小是人们当前研究的一个热点领域。标准模型预测电子的固有电偶极矩要小于 $10^{-32}$ 德拜，其他超越标准模型的理论预测这个值可能在 $10^{-28}$ 德拜量级。电子电偶极矩可以通过观察其在电场中对粒子光谱的影响来研究。极性分子在电场中容易被极化，在分子内可以产生巨大的等效电场，其强度可以超过我们现在实验室所能产生的电场强度几个数量级，从而放大电子固有电偶极矩对光谱的影响使得观察到电子固有电偶极矩所带来的效应变得可能。在这部分内容中，我们列举近年来冷分子离子精密测量研究方面取得的成果。

Alighanbari 等人<sup>[74]</sup>利用激光冷却的囚禁原子离子 $\text{Be}^+$ 作为冷却剂，将共同囚禁的但是无法激光冷却的 $\text{HD}^+$ 分子离子平动温度降低到毫开尔文量级，并通过囚禁离子将 $\text{HD}^+$ 离子的空间位置降低到相应转动跃迁的Lamb—Dicke区域，从而进一步降低了谱线展宽。对比于之前的分子转动光谱实验将展宽压缩一个数量级，并将测量相对精度提高到 $10^{-9}$ 量级，相比于之前的分子转动光谱测量将精确度提高了50倍(图7(a))。

同核双原子分子不具有电偶极矩，因此受到环境的影响，尤其是环境黑体辐射的影响更小。Germann 等人<sup>[75]</sup>将 $\text{N}_2^+$ 分子在离子阱中同 $\text{Ca}^+$ 离子一同囚禁，通过激光冷却 $\text{Ca}^+$ 离子来协同冷却 $\text{N}_2^+$ 分子离子，将其温度降低到20 mK左右，并在 $\text{N}_2^+$ 分子离子中第一次探测到了非常弱的电四极跃迁信号(图7(b))。这一工作展示了离子阱中通过协同冷却产生的冷分子离子，具有较窄的多普勒线宽

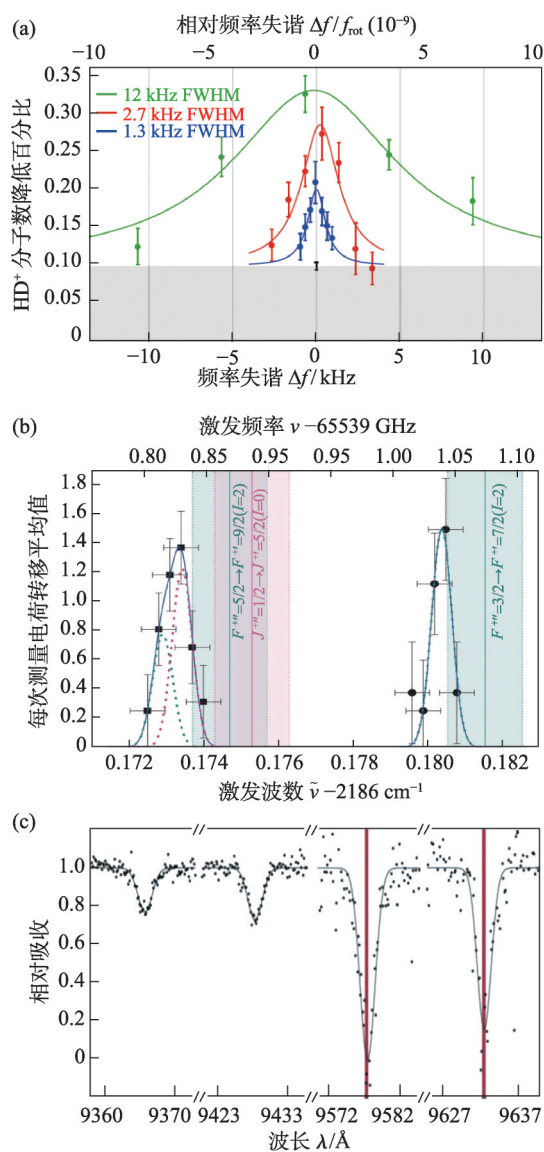


图7 冷分子离子精密测量近年来取得的标志性成果 (a)通过 $\text{Be}^+$ 离子协同冷却得到的 $\text{HD}^+$ 离子的超精细结构分辨的转动谱；(b)通过 $\text{Ca}^+$ 离子协同冷却的 $\text{N}_2^+$ 分子离子的电四极跃迁信号；(c)缓冲气体冷却的 $\text{C}_{60}^+$ 分子离子的红外吸收谱



和长时间与辐射源相互作用的特点,这不仅可以增加分子光谱测量精度,还可以探测到在通常条件下(室温)无法观测到的极弱跃迁信号。这为进一步利用冷分子离子进行频率标定、高精度测量物理常数和实现分子离子量子比特的研究奠定了基础。

除了简单的双原子分子体系外,对于具有多个原子核的复杂分子体系,利用冷分子离子技术也可实现精密光谱测量。Campbell等人<sup>[76]</sup>将 $C_{60}^+$ 离子在22极离子阱中通过缓冲气体冷却到5.8 K,并在这一温度下测量了 $C_{60}^+$ 的吸收谱。实验得到的在9632 Å和9557 Å处的两条谱线完全符合扩散星际带(diffuse interstellar bands)中观察到的谱线位置(图7(c))<sup>[77]</sup>,从而确定了在星际带中的吸收谱正是由星际空间中存在的 $C_{60}^+$ 产生的。

## 参考文献

- [1] Schrieffer J R, Tinkham M. *Rev. Mod. Phys.*, 1999, 71: S313
- [2] Leggett A J. *Rev. Mod. Phys.*, 1999, 71: S318
- [3] Ludlow A D, Boyd M M, Ye J *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2015, 87: 637
- [4] Weiner J, Bagnato V S, Zilio S *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 1999, 71: 1
- [5] Cornell E A, Wieman C E. *Rev. Mod. Phys.*, 2002, 74: 875
- [6] Bethlem H L, Berden G, Meijer G. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 83: 1558
- [7] van de Meerakker S Y T, Bethlem H L, Vanhaecke N *et al.* *Chem. Rev.*, 2012, 112: 4828
- [8] Vanhaecke N, Meier U, Andrist M *et al.* *Phys. Rev. A*, 2007, 75: 031402
- [9] Narevicius E, Parthey C G, Libson A *et al.* *New J. Phys.*, 2007, 9: 96
- [10] Hogan S D, Motsch M, Merkt F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13: 18705
- [11] Hutzler N R, Lu H I, Doyle J M. *Chem. Rev.*, 2012, 112: 4803
- [12] Shuman E S, Barry J F, DeMille D. *Nature*, 2010, 467: 820
- [13] Barry J F, McCarron D J, Norrgard E B *et al.* *Nature*, 2014, 512: 286 EP
- [14] Truppe S, Williams H J, Hambach M *et al.* *Nature Physics*, 2017, 13: 1173 EP
- [15] Rangwala S A, Junglen T, Rieger T *et al.* *Phys. Rev. A*, 2003, 67: 043406
- [16] Chervenkov S, Wu X, Bayerl J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 112: 013001

## 4 总结与展望

在过去的几年中,冷分子离子在精密测量和具有量子态选择的碰撞化学反应研究中逐渐显示出其潜力。在精密测量方面,冷分子离子提供的高精度光谱数据在为分子结构的从头计算理论的标定、检验基本物理定律、确定基本物理常数等研究领域都有着极其重要的应用价值。进一步将冷分子离子体系拓展到多个原子的大分子体系,深化对复杂分子体系的认识,拓展冷分子的应用。同时,量子态可控的碰撞化学反应也一直是化学研究的一个重要课题。结合囚禁状态的冷分子离子所能提供的空间局域性、极长的可研究时间,以及量子态精确制备和控制的特点,冷分子离子在化学研究方面对于我们认识低温条件下的量子效应对碰撞反应的影响将有广阔的应用前景。

- [17] Strelbe M, Stienkemeier F, Mudrich M. *Phys. Rev. A*, 2010, 81: 033409
- [18] Mølhave K, Drewsen M. *Phys. Rev. A*, 2000, 62: 011401
- [19] Baba T, Waki I. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 35: L1134
- [20] Jones K M, Tiesinga E, Lett P D *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2006, 78: 483
- [21] Köhler T, Góral K, Julienne P S. *Rev. Mod. Phys.*, 2006, 78: 1311
- [22] Chin C, Grimm R, Julienne P *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82: 1225
- [23] Haas D, von Planta C, Kierspel T *et al.* *Comm. Phys.*, 2019, 2: 1
- [24] Bethlem H L, Berden G, Cromptvoets F M H *et al.* *Nature*, 2000, 406: 491 EP
- [25] Sawyer B C, Lev B L, Hudson E R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98: 253002
- [26] Stuhl B K, Hummon M T, Yeo M *et al.* *Nature*, 2012, 492: 396
- [27] Akerman N, Karpov M, Segev Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 119: 073204
- [28] Liu Y, Vashishta M, Djuricanin P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 118: 093201
- [29] Carr L D, DeMille D, Kreams R V *et al.* *New J. Phys.*, 2009, 11: 055049
- [30] Wall T E. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2016, 49: 243001
- [31] Fischer E. *Z. Physik*, 1959, 156: 1

- [32] Hänsch T W, Schawlow A L. *Optics Communications*, 1975, 13: 68
- [33] Wineland D, Dehmelt H. in *Bulletin of the American Physical Society*, 1975, 20: 637
- [34] Ertmer W, Blatt R, Hall J L *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 54: 996
- [35] Prodan J, Migdall A, Phillips W D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 54: 992
- [36] Wineland D J, Drullinger R E, Walls F L. *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 40: 1639
- [37] Neuhauser W, Hohenstatt M, Toschek P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 41: 233
- [38] Javanainen J, Lindberg M, Stenholm S. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1984, 1: 111
- [39] Wineland D J, Itano W M. *Phys. Rev. A*, 1979, 20: 1521
- [40] Ichimaru S. *Rev. Mod. Phys.*, 1982, 54: 1017
- [41] Yan L L, Wan W, Chen L *et al.* *Scientific Reports*, 2016, 6: 21547
- [42] Mehta A C, Umrigar C J, Meyer J S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110: 246802
- [43] Melzer A, Schella A, Schablinski J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 225001
- [44] Li T, Gong Z X, Yin Z Q *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109: 163001
- [45] Gong Z X, Lin G D, Duan L M. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 265703
- [46] Dantan A, Marler J P, Albert M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 103001
- [47] Bonitz M, Henning C, Block D. *Rep. Prog. Phys.*, 2010, 73: 066501
- [48] Mortensen A, Nielsen E, Matthey T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96: 103001
- [49] Schiffer J P. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88: 205003
- [50] Höltkemeier B, Weckesser P, López-Carrera H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 116: 233003
- [51] Kim J, Friedrich B, Katz D P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78: 3665
- [52] Doyle J M, Friedrich B, Kim J *et al.* *Phys. Rev. A*, 1995, 52: R2515
- [53] Weinstein J D, deCarvalho R, Guillet T *et al.* *Nature*, 1998, 395: 148
- [54] Hancox C I, Doret S C, Hummon M T *et al.* *Nature*, 2004, 431: 281
- [55] Willitsch S. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2012, 31: 175
- [56] Willitsch S, Bell M T, Gingell A D *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10: 7200
- [57] Roth B, Schiller S, Schiller S. *Cold Molecules*, 2009
- [58] Ostendorf A, Zhang C B, Wilson M A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97: 243005
- [59] Bowe P, Hornekær L, Brodersen C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82: 2071
- [60] Larson D J, Bergquist J C, Bollinger J J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 57: 70
- [61] Schneider T, Roth B, Duncker H *et al.* *Nature Physics*, 2010, 6: 275
- [62] Staunum P F, Højbjerg K, Skyt P S *et al.* *Nature Physics*, 2010, 6: 271
- [63] Tong X, Winney A H, Willitsch S. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 143001
- [64] Smith I W M, Barnes P W. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, 2013, 109: 140
- [65] Langevin M P. *Annales de Chimie et de Physique*, 1905, 5: 245
- [66] Puri P, Mills M, Simbotin I *et al.* *Nat. Chem.*, 2019, 11: 615
- [67] Puri P, Mills M, Schneider C *et al.* *Science*, 2017, 357: 1370
- [68] Noury S, Silvi B, Gillespie R J. *Inorg. Chem.*, 2002, 41: 2164
- [69] Uyanik M, Okamoto H, Yasui T *et al.* *Science*, 2010, 328: 1376
- [70] Otto R, Mikosch J, Trippel S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101: 063201
- [71] Allmendinger P, Deiglmayr J, Höveler K *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2016, 145: 244316
- [72] McCarthy M C, Gottlieb C A, Gupta H *et al.* *ApJ*, 2006, 652: L141
- [73] Millar T J, Walsh C, Cordiner M A *et al.* *ApJ*, 2007, 662: L87
- [74] Alighanbari S, Hansen M G, Korobov V I *et al.* *Nature Phys.*, 2018, 14: 555
- [75] Germann M, Tong X, Willitsch S. *Nature Physics*, 2014, 10: 820
- [76] Campbell E K, Holz M, Gerlich D *et al.* *Nature*, 2015, 523: 322
- [77] Snow T P, McCall B J. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 2006, 44: 367