

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2022.05.09

钙离子光频标钟跃迁绝对频率测量

黄焱¹, 王玉琢², 林弋戈², 方占军², 管桦^{1*}, 高克林^{1*}

(1. 中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 湖北 武汉 430071;

2. 中国计量科学研究院, 北京 100029)

摘要: 回顾了中国科学院精密测量科学与技术创新研究院对钙离子光频标钟跃迁绝对频率的测量工作, 并对测量结果被国际计量委员会(CIPM)下属的时间频率咨询委员会(CCTF)采纳的情况进行了总结和描述。在2011~2020年间, 利用实验室型光频标和可搬运光钟, 采用基于飞秒光梳和卫星链路的方案溯源到国际秒定义, 及基于飞秒光梳直接溯源到中国计量科学研究院铯喷泉微波钟的方案, 多次测量了钙离子光频标钟跃迁绝对频率, 测量不确定度从 10^{-15} 量级逐步提高到 10^{-16} 量级, 共计4个测量结果被CCTF采纳。参与钙离子光频标钟跃迁频率国际推荐值的计算, 分别于2012年、2015年、2017年和2021年先后四次更新了钙离子光频标钟跃迁频率推荐值。钙离子光频标钟跃迁于2021年被推荐为新增的“秒的次级表示”。

关键词: 光频标; 可搬运光钟; 绝对频率测量; 飞秒光梳; 秒定义

中图分类号: TB939

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795(2022)05-0086-11

Absolute frequency measurement of Ca^+ optical frequency standard clock transition

HUANG Yao¹, WANG Yuzhuo², LIN Yige², FANG Zhanjun², GUAN Hua^{1*}, GAO Kelin^{1*}

(1. Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China; 2. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract: This paper reviews the measurements of absolute frequency of the transition of calcium ion optical frequency standard, made by the Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, and describes the history of the absolute frequency measurement results accepted by the Consultative Committee for Time and Frequency (CCTF) of the International Committee for Weights and Measures (CIPM). During the years between 2011 and 2020, based on the laboratory optical frequency standard and the transportable optical clock, by using the femtosecond optical frequency comb both referenced to the SI second through the satellite links, and directly traced to a cesium fountain clock made by the National Institute of Metrology (NIM), the ab-

收稿日期: 2022-10-11; **修回日期:** 2022-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(10274093, 10874205, 11034009, 11304363, 11474318, 11622434, 11634013, 11774388, 12022414, 12121004, 61905231, 91336211, 91736310); 科技部国家重点基础研究发展计划(2005CB724502, 2012CB821301); 科技部国家重点研发计划(2017YFA0304400, 2017YFF0212003, 2018YFA0307500); 中国科学院战略先导科技专项(B类)(XDB21030100); 中国科学院青年创新促进会(2015274, 2018364, Y201963); 湖北省创新群体项目(2022CFA013); 中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划(YSBR-055); 中国科学院王宽诚教育基金(GJTD-2019-15)

引用格式: 黄焱, 王玉琢, 林弋戈, 等. 钙离子光频标钟跃迁绝对频率测量 [J]. 计测技术, 2022, 42 (5): 86-96.

Citation: HUANG Y, WANG Y Z, LIN Y G, et al. Absolute frequency measurement of Ca^+ optical frequency standard clock transition [J]. Metrology and measurement technology, 2022, 42 (5): 86-96.



solute frequency of the clock transition for the calcium ion optical frequency standard was measured for a few times, and the measurement uncertainty was gradually improved from the order of 10^{-15} to the order of 10^{-16} . Four measurement results were adopted by the CCTF to participate in the calculation of the internationally recommended frequency of the calcium ion optical clock transition, and the recommended value was updated for four times in 2012, 2015, 2017 and 2021, respectively. The calcium ion optical clock transition was recommended in 2021 as a new "secondary representation of the SI second".

Key words: optical frequency standard; transportable optical clocks; absolute frequency measurement; femtosecond optical frequency comb; SI second

0 引言

时间与人类活动息息相关,在国际单位制的七个基本物理量中,时间的测量精度最高,测量的有效位数最多。因此,通过将其他物理量的测量转换为对时间的测量,可以大幅提高这些物理量的测量精度。秒是时间的基本单位,1955年世界第一台铯原子钟诞生,人们意识到通过准确的研究和控制外界环境影响,基于微观量子跃迁的时间频率标准不易受到外界的干扰,是秒定义的理想参考。1961年,国际计量委员会提议采用铯原子基态跃迁作为秒定义的候选,1967年,国际计量大会基于铯原子微波跃迁更新了秒定义,即:“秒是铯 133 原子基态两个超精细能级之间跃迁对应辐射的 9192631770 个周期所持续的时间”^[1]。

近二十年来,随着原子囚禁^[2-3]和激光冷却技术^[4]、窄线宽激光技术^[3]的不断进步以及飞秒光梳的发明^[5],基于单个囚禁离子和多个光晶格囚禁的中性原子的多种光频标^[3, 6]得到了飞速发展,目前其系统不确定度和频率稳定度已远超现行秒定义参考铯喷泉钟^[7-9]。因此,科学家们正在考虑基于光频标来重新定义秒,从而对秒做出更加精确的定义^[10]。更精确的时间基准无论对于基础研究还是实际应用都将发挥重要作用,如卫星导航及大地测量^[11]、相对论的检验^[12]、暗物质的探测^[13]、洛伦兹不变性的检验^[14]等等。

国际计量委员会时间频率咨询委员会(CCTF)针对基于光频标重新定义秒进行了多次讨论,并提出了“秒的次级表示”的概念^[15-16]:在基于光频标重新定义秒之前,部分光频标钟跃迁频率也可作为时间基准得到应用。为了确保“秒的次级表示”的可靠性,国际上多家光频标研究单位需参考现行秒定义对光频标的钟跃迁绝对频率进行

测量,并将测量结果上报 CCTF,其针对多次测量结果检查测量复现性,讨论是否采纳该测量结果以及是否推荐该条钟跃迁成为“秒的次级表示”,给出该条钟跃迁频率推荐值及其不确定度。因此,为了在新的国际秒定义制定方面有所贡献,进行光频标钟跃迁绝对频率的测量、为“秒的次级表示”定值提供测量数据变得尤为重要。目前国际上绝大多数光频标研究单位都进行了光频标钟跃迁绝对频率的测量,截止 2022 年 7 月,共有基于 5 种元素的 10 条光频跃迁被 CCTF 推荐为“秒的次级表示”参考^[16-20]。

中国科学院精密测量科学与技术创新研究院利用实验室型光频标^[21-22]和可搬运光钟^[23]多次测量了钙离子光频标钟跃迁绝对频率,多次参与了国际计量局关于钙离子光频标钟跃迁频率推荐值的计算^[18-20, 24]。2021 年,钙离子光频标钟跃迁被推荐为新增的“秒的次级表示”^[20],为我国在新的国际秒定义制定方面增加了话语权。下文将先就钙离子光频标绝对频率测量原理、测量方案、测量结果等进行综述性阐述,最后展示国际计量局发布的钙离子光频标钟跃迁频率推荐值的演变情况,由此反映出我国在推进钙离子光频标钟跃迁频率推荐值不确定度的不断提高,以及推进钙离子光频标钟跃迁成为新增的“秒的次级表示”方面的作用。

1 钙离子光频标钟跃迁绝对频率测量原理和方案

钙离子光频标钟跃迁绝对频率测量是指参考现行秒定义对经系统频移修正后的钙离子光频标钟跃迁谱线的频率测量。由于现行秒定义的参考是铯喷泉微波钟,因此,光频标钟跃迁绝对频率测量需解决三个基本问题:①光频标系统误差的评估;②光频和微波频率比值的测量;③将微波

频率标准溯源到国际秒定义。

这里需要特别指出的是,光频标钟跃迁绝对频率测量的总不确定度包括上述三个过程中产生的不确定度,分别是光频标系统不确定度、飞秒光梳频率转化不确定度、频率溯源不确定度。其中,频率溯源不确定度又包含频率溯源链路的频率传递不确定度和秒定义频率参考(通过收集国际上多个铯喷泉钟的数据产生的国际秒定义,或者是一台本地铯喷泉钟)的不确定度。目前,跨洲的频率溯源通常利用卫星来实现,其不确定度为 10^{-16} 量级^[3],而指标最高的铯喷泉钟不确定度在 $1 \times 10^{-16} \sim 2 \times 10^{-16}$ ^[7-9]。国际计量局收集国际上多个铯喷泉钟的数据后,给出的对国际原子时(TAI)修正的不确定度约为 2×10^{-16} ^[25],因此目前国际最好的频率溯源不确定度为 10^{-16} 量级。相比之下,光频标系统不确定度^[26-31]、飞秒光梳频率转化不确定度已经达到 10^{-18} 量级或更小^[32],所以光频标钟跃迁绝对频率测量不确定度主要受限于秒定义频率参考铯喷泉钟及频率溯源的不确定度。十多年来,铯喷泉钟不确定度趋近于 1×10^{-16} ^[7-9],接近其准确度极限。因而短期来看,在秒定义修改之前,光频标跃迁绝对频率测量不确定度受限于 10^{-16} 量级。下面将重点针对后面两个基本问题的原理和方案进行描述。

1.1 飞秒光梳实现基于微波频标测量光频的原理

飞秒光梳的全称是飞秒激光光学频率梳,它在自锁模超短脉冲飞秒激光器^[5]的基础上,实现稳频搭建而成。它在时域上表现为一个个等时间间隔的超短脉冲,在频域上则表现为一系列等频率间隔的谱线,谱线对应的波长可以覆盖宽达几百纳米的范围,像一把梳子,因此被称作“飞秒光梳”。飞秒光梳每秒产生 f_{rep} 个脉冲,频域上谱线的频率间隔为 f_{rep} ,也被称为重复频率。可见,频域下的飞秒光梳拥有多个像梳子一样等频率间隔排布的纵模。时域下,通常用 ϕ_{CE} 表示载波与包络之间的相位差;对应在频域下,存在一个光谱的载波相位偏移频率 δ ,每一个纵模的频移 δ 相等。第 n 条纵模的频率 f_n 可表示为^[5]

$$f_n = nf_{\text{rep}} - \delta \quad (1)$$

从公式(1)可知,飞秒光梳纵模的频率可由

频率处在微波频段的 f_{rep} 和 δ 计算得出。根据飞秒光梳运行状态的不同, δ 的符号可能是正的,也可能是负的,为了方便地获得 δ 的频率,通常需要将飞秒光梳的光谱增宽,直至能覆盖一个“光学倍频程”,即输出光谱能同时覆盖 f_n 和 f_{2n} 这两个频率对应的波长,例如能同时输出532 nm和1064 nm的光。如图1所示, f_n 和 f_{2n} 这两个频率的激光相互拍频,就能直接得到 δ 的频率值信息。将待测连续激光同飞秒光梳的第 m 条梳齿(以图1为例,其频率为 $f_m = mf_{\text{rep}} - \delta$)拍频,得到两束光的差频为 f_b ,则测量连续激光的频率 f_{CW} 可表示为

$$f_{\text{CW}} = mf_{\text{rep}} - \delta \pm f_b \quad (2)$$

其中, m 的具体值及正负号的判断需要借助波长计的粗略波长测量和略微改变 f_{rep} 得到。在光梳绝对频率测量实验中,通常需要将 δ 和 f_{rep} 的频率参考到氢钟的频率综合器上,可以得出参考氢钟的光学频率测量值。

综上所述,利用飞秒光梳可以巧妙地实现可见光频段和微波频段彼此间的频率传递。

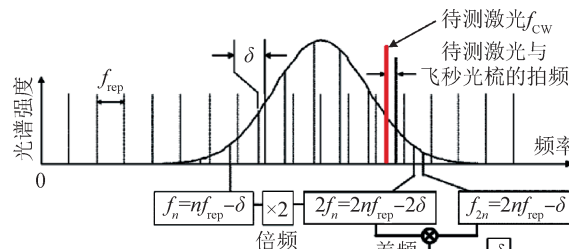


图1 利用飞秒光梳实现光频段和微波频段彼此频率传递原理的示意图

Fig.1 Schematic diagram of frequency transfer between optical range and microwave range using the femtosecond optical frequency comb

1.2 频率溯源链路

绝对频率测量要求测量过程必须参考到现行秒定义上,而目前的秒定义基准是铯原子喷泉钟,因此,绝对频率测量要么参考一台本地铯原子喷泉钟来实现测量,要么通过基于卫星的频率溯源链路溯源到被国际铯喷泉钟组校准过后的国际原子时(TAI)。下面针对钙离子光频标绝对频率测量已用到的几种频率溯源链路进行介绍。

1.2.1 基于实验室型光频标的远程频率溯源链路

2011年至2015年,中科院精密测量院(武汉)

并没有可利用的本地铯原子喷泉钟, 因此, 采用了基于导航卫星的远程频率溯源方案。位于北京的中国计量科学研究院一直在维持本地时标 (UTC (NIM)), 通过卫星链路长期保持国际原子时 (TAI) 合作, 并由国际计量局定期发布全球协调世界时 UTC 和 UTC (NIM) 的时间偏差; 同时, 还

发布 TAI 相对于国际铯原子喷泉钟组 (SI 秒) 的频率偏差, 由此可以推算出 UTC (NIM) 和 SI 秒的频率偏差。但是, 位于武汉的实验室型钙离子光频标与中国计量科学研究院相距约 1000 km, 只能通过卫星链路实现武汉到北京的频率溯源, 溯源方案^[21]如图2所示。

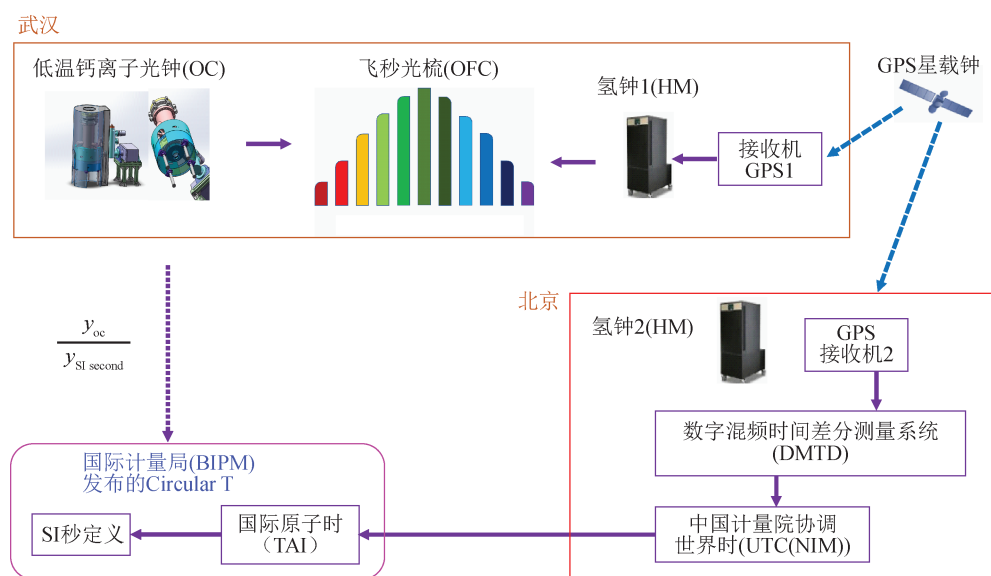


图2 基于实验室型光频标的远程频率溯源链路示意图

Fig.2 Schematic diagram of remote frequency traceability link based on laboratory optical frequency standard

实验基于卫星导航系统, 利用相距两地的2台时频传递接收机, 通过共视法解算得出两地时标的频率偏差。位于北京的本地时标就是 UTC (NIM), 而位于武汉的本地时标则由一台主动型氢钟来实现。共视法的原理如下: 对于相距较远、位于 A, B 两地的两台原子钟分别产生两个时间信号 T_A 和 T_B , 空间中的导航卫星 S 基于星载原子钟产生时间信号 T_s , 并向地面两地同时发出时间信号。地面上位于 A, B 两地的两台时频传递接收机分别同时接收导航卫星下发的时间信号 T_s 以及地面原子钟发出的时间信号 (T_A 或 T_B), 并与导航卫星星载原子钟 S 的时间信号比对, 由时频传递接收机分别记录 A, B 两地原子钟和导航卫星星载原子钟 S 发出时间信号的时间差, 即 $T_A - T_s$ 和 $T_B - T_s$ 。通过处理两组时间差的数据, 就可以得到 A, B 两地的两台原子钟产生时间信号的时间差

$T_A - T_B = (T_A - T_s) - (T_B - T_s) - (d_{SA} - d_{SB})$ (3)
式中: $d_{SA} - d_{SB}$ 为修正 A, B 两地到导航卫星星载原

子钟 S 的空间距离不同造成的时间延迟, 其不确定度会引起时间差测量的不确定度。由式 (3) 可以看出, 由于两个 T_s 项彼此抵消, 该方案的测量精度并不受限于导航卫星星载原子钟 S 发出时钟信号 T_s 的精度。

1.2.2 基于可搬运光钟的频率测量溯源链路

光频标/光钟的绝对频率测量还可以通过与本地铯原子喷泉钟或本地时标直接比对来实现, 该方案相对于上节中提到的方案省去了远程卫星链路频率传递的步骤, 可有效提高降低测量不确定度。由于中科院精密测量院没有铯原子喷泉钟或本地时标, 需要把钙离子光频标/光钟搬运到有铯原子喷泉钟的机构, 因此研制了一台可搬运钙离子光钟^[23], 并从武汉搬运至位于北京的中国计量科学研究院, 来进行钙离子光钟和铯原子喷泉钟或中国计量院本地时标 UTC (NIM) 的直接比对, 进行钙离子光频标/光钟绝对频率的直接测量。

1.2.2.1 参考铯喷泉钟的频率测量

参考铯喷泉钟实现对钙离子光钟绝对频率测量的示意图如图3所示。将中国计量科学研究院的铯原子喷泉钟(NIM5)作为基准钟,钙离子光钟(OC)可以通过参考到氢钟(HM)上的飞秒光梳(OFC)进行光钟和氢钟的频率比对,光钟和氢钟的频率比值为 $\frac{y_{OC}}{y_{HM}}$,氢钟和铯原子喷泉钟的频率偏差 $\frac{y_{HM}}{y_{(NIM5)}}$ 可以通过数字混频时间差分测量系统(DMTD)得到,则钙离子光钟参考铯喷泉钟的频率测量可以表示为

$$\frac{y_{OC}}{y_{second}} = \frac{y_{OC}}{y_{HM}} \times \frac{y_{HM}}{y_{(NIM5)}} t \quad (4)$$

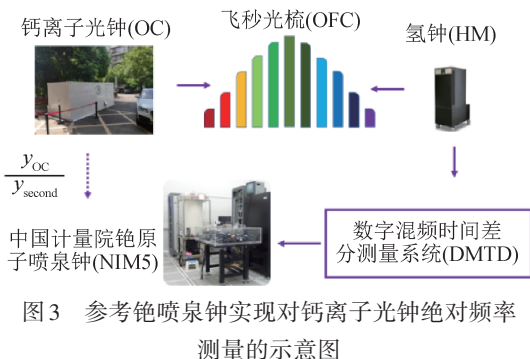


图3 参考铯喷泉钟实现对钙离子光钟绝对频率测量的示意图

Fig.3 Schematic diagram of absolute frequency measurement of calcium ion optical clock referenced to a cesium atomic fountain clock

1.2.2.2 溯源到国际秒定义的远程频率溯源链路

由于当时中国计量院本地的铯原子喷泉钟NIM5的不确定度为 10^{-15} 量级,要实现 10^{-16} 量级钙离子光钟绝对频率的测量,则需要借助计量院的UTC(NIM)来实现到国际原子时(TAI)的频率溯源。钙离子光钟溯源到国际秒定义的远程频率溯源链路方案的示意图如图4所示。溯源到国际秒定义的远程频率溯源链路同样需要通过参考到氢钟上的飞秒光梳进行频率测量,UTC(NIM)可以通过国际计量局(BIPM)发布的《月际时间公报(Circular T)》与国际原子时(TAI)进行频率比对,最终把钙离子光钟的频率溯源到秒上,钙离子光钟参考铯喷泉钟的频率测量可以表示为

$$\frac{y_{OC}}{y_{SI \cdot s}} = \frac{y_{OC}}{y_{HM}} \times \frac{y_{HM}}{y_{UTC(NIM)}} \times \frac{y_{UTC(NIM)}}{y_{TAI}} \times \frac{y_{TAI}}{y_{SI \cdot s}} \quad (5)$$

然而,光钟在实际情况下并不能完全连续工

作,所以OC与HM的频率比对存在死区时间(光钟运行中断),需要从OC和HM的比对数据中推断死区时间引起的频率偏差。同时,由于光钟死区时间导致每个测量阶段数据中心时间不对齐而引起的频率偏差也必须考虑。因此式(5)也可以写为

$$\frac{y_{OC}}{y_{SI \cdot s}} = \frac{y_{OC}(\Delta t_1)}{y_{HM}(\Delta t_1)} \times \frac{y_{HM}(\Delta t_1)}{y_{HM}(\Delta t_2)} \times \frac{y_{HM}(\Delta t_2)}{y_{UTC(NIM)}(\Delta t_3)} \times \frac{y_{UTC(NIM)}(\Delta t_3)}{y_{TAI}(\Delta t_4)} \times \frac{y_{TAI}(\Delta t_4)}{y_{SI \cdot s}} \quad (6)$$

式中: $\Delta t_1, \Delta t_2, \Delta t_3, \Delta t_4$ 分别为光钟、氢钟、本地时标、国际原子时在本次测量中的有效运行时间,且 $\Delta t_1 \leq \Delta t_2 \leq \Delta t_3 \leq \Delta t_4$;比值则表示二者在相应时间段内的相对频率偏差,例如 $\frac{y_{OC}(\Delta t_1)}{y_{HM}(\Delta t_1)}$ 表示在 Δt_1 时间段内OC相对于HM的频率比值。

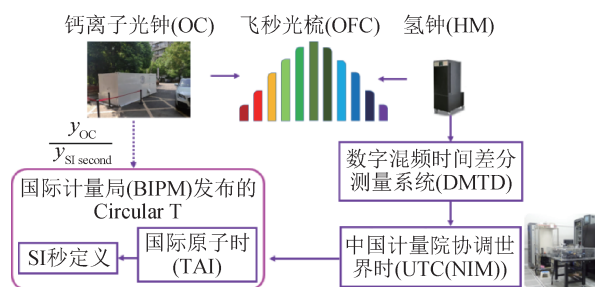


图4 钙离子光钟溯源到国际秒定义的远程频率溯源链路示意图

Fig.4 Schematic diagram of remote frequency traceability link for absolute frequency measurement of calcium ion optical clock referenced to the SI second

2 钙离子光频标钟跃迁绝对频率测量结果

2.1 基于实验室型光频标的绝对频率测量

2011年至2015年间,共计进行了三轮绝对频率测量。三轮测量所用方法、测量过程所需时间、测量不确定度等均较为类似,下面针对2014至2015年进行的测量结果进行简要描述。

钟跃迁绝对频率测量实验过程中,光梳的频率参考为主动型氢钟。光梳与待测激光的拍频信号经过放大滤波后,用参考氢钟的计数器来实现拍频信号频率的读取。实验中通过改变数字频率综合器(DDS)的输出频率来改变飞秒激光器的重复频率 f_{rep} ,将 f_{beat} 设为30 MHz左右。通过读取计数器的数值,可以实现参考氢钟频率对729 nm探测

激光绝对频率的测量。

为了测量⁴⁰Ca⁺离子光频标钟跃迁频率，首先需要将飞秒光梳的 f_{rep} 的频率稳定度锁定到氢钟上，并长时间测量729 nm钟跃迁探测光的频率；同时，需要将729 nm钟跃迁探测光锁定到离子钟跃迁谱线上；最后借助导航卫星系统，参考国际秒定义实现对本地氢钟频率的校准。

2014年11月至2015年1月，我们对钙离子钟跃迁绝对频率进行了三个月的测量，测量结果如图5所示。图中每个数据点代表一天中参考氢钟测得光钟跃迁频率的平均值，误差棒为测量平均值的标准差。通过将测量结果进行加权平均，可计算出参考氢钟频率的光频测量值。除了对各项系统误差进行评估外，还需对参考源氢钟的输出频率准确度进行评估。采用基于导航系统远程比对方案对氢钟进行评估。利用接收机来接收微云武汉的氢钟产生的10 MHz频率信号、PPS信号以及6~10个导航卫星星载钟下发的时间信号。与此同时，中国计量科学研究院的导航卫星接收机也接收UTC（NIM）输出的频率参考信号和6~10个导航卫星星载钟下发的时间信号。通过精确单点定位算法（Precise Point Positioning Technique）来计算分析，得到分别位于武汉和北京的两台氢钟的频率差^[22]。将频率差进行加权平均，间接计算出位于武汉的氢钟相对于UTC（NIM）的频率差。国际计量局会定期在网站上公布世界各地的本地时标同国际秒定义（SI second）之间的频率

差，可以查询国际计量局网站来得到测量时间段的UTC和国际秒定义（SI second）之间的频率差^[25]。国际计量局网站上还会同时公布该时间段UTC和世界各地的一级频标（铯原子喷泉钟）的频率比较结果。

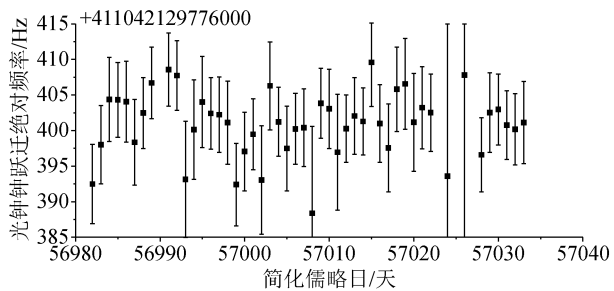


图5 ⁴⁰Ca⁺ 4S_{1/2}—3D_{5/2}钟跃迁绝对频率的测量^[33]
Fig.5 The absolute frequency measurement of the ⁴⁰Ca⁺ 4S_{1/2}—3D_{5/2} clock transition^[33]

根据广义相对论，处于地球表面两台不同高度的原子钟所受的地球引力场大小不同，钟的快慢也不相同，这个效应被称为引力红移。为了比较两台相距较远、处于不同高度的原子钟的绝对频率，两个原子钟所在实验室通常需要选择一个相同的引力等势面作为参考，这个等势面被称为“大地水准面（geoid）”。课题组委托湖北省武汉地震计量检定与测量工程中心对钙离子光钟所在武汉实验室的高程进行了测量，结果为27.8（1.0）m，对应频移为1.25（0.05）Hz。

由系统误差和通过GPS系统对氢钟的校准，给出最后的频率测量不确定度评估表见表1。

表1 钙离子光钟钟跃迁绝对频率测量不确定度评估表(2014–2015年)^[33]
Tab.1 Uncertainty budget for absolute frequency measurement of calcium ion optical clock transition(2014–2015)^[33]

误差项	不确定度/Hz		
	2014年11月	2014年12月	2015年1月
光频标系统	0.02	0.02	0.02
引力红移	0.05	0.05	0.05
统计误差	1.3	0.3	0.4
氢钟(由UTC(NIM)修正)	0.5	0.5	0.5
UTC(NIM)与TAI频差	0.8	0.8	0.9
TAI	0.11	0.11	0.16
总计	1.6	1.0	1.2

2.2 基于可搬运光钟的绝对频率测量

可搬运钙离子光钟频率溯源的第一步是和氢钟进行频率比对。如图6所示, 729 nm激光先锁定到可搬运的30 cm长腔上, 再通过DDS1更改声光

调制器的频率进行钟跃探测和锁定, 锁定的误差信号同步给另一路DDS2, 这一路光用来进行钙离子光钟钟跃迁频率的测量。测量结果如图7所示, 黑色的数据点是每小时测量数据的统计平均。

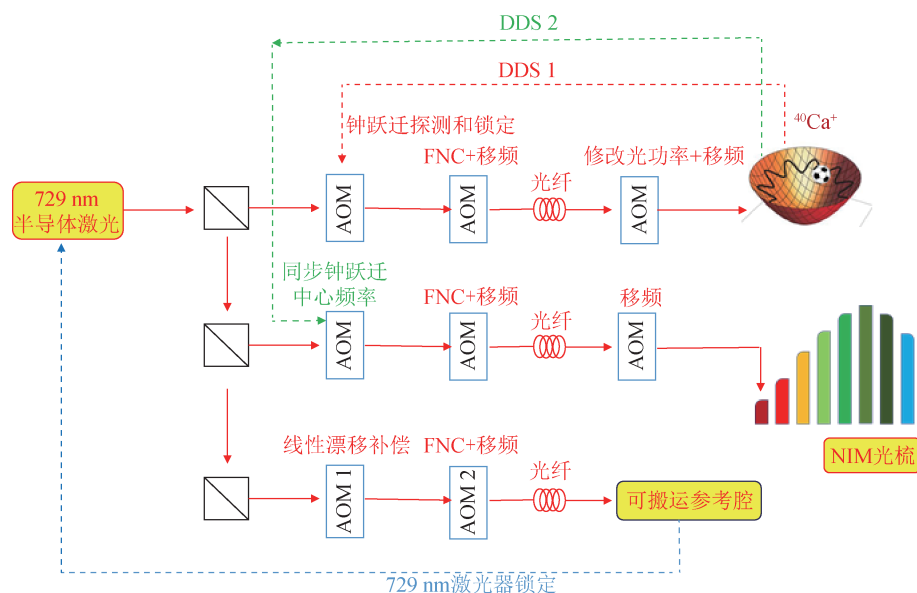


图6 可搬运钙离子光钟与氢钟的频率比对示意图

Fig.6 Schematic diagram of frequency comparison between transportable calcium ion optical clock and hydrogen maser clock

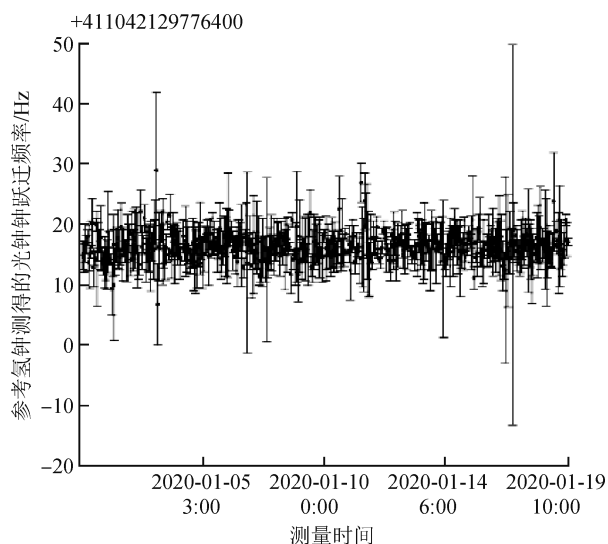


图7 可搬运钙离子光钟与氢钟的频率比对测量^[23]

Fig.7 Frequency comparison measurement between transportable calcium ion optical clock and hydrogen maser clock^[23]

钙离子光钟频率溯源的第二步是计算溯源链路的校准值和不确定度。基于可搬运钙离子光钟的绝对频率溯源链路不确定度评估表如表2所示。其中, 中国计量院的协调世界时 UTC (NIM) 和国际原子时 (TAI) 的统计不确定度和国际 TAI 的统

表2 基于可搬运钙离子光钟的绝对频率溯源链路不确定度评估表(2020年)

Tab.2 Uncertainty budget of traceability link for absolute frequency measurement based on transportable calcium ion optical clock (2020)

评估项	相对频率偏差校准值 d	标准不确定度 u
$\frac{y_{TAI}(\Delta t_4)}{y_{SI}(\Delta t_4)}$	-5.20×10^{-16}	1.5×10^{-16}
$\frac{y_{TAI}(\Delta t_3)}{y_{TAI}(\Delta t_4)}$	—	3.60×10^{-16}
$\frac{y_{UTC(k)}(\Delta t_3)}{y_{TAI}(\Delta t_3)}$	-8.10×10^{-16}	2.82×10^{-16}
$\frac{y_{UTC(k)}(\Delta t_2)}{y_{UTC(k)}(\Delta t_3)}$	—	—
$\frac{y_{LFO}(\Delta t_2)}{y_{UTC(k)}(\Delta t_2)}$	2.7257×10^{-14}	$\sim 1 \times 10^{-17}$
$\frac{y_{LFO}(\Delta t_1)}{y_{LFO}(\Delta t_2)}$	6.8×10^{-17}	1.28×10^{-16}
合计	-2.5859×10^{-14}	5.0×10^{-16}

计不确定度最大，主要原因是光钟测量时间只有 20 d，Circular T 有 30 d，后面有 10 d 的数据中断，导致溯源链路误差较大。

最终，钙离子光钟绝对频率测量结果如表 3 所示，其中与铯原子喷泉钟（NIM5）进行比对，绝对频率测量值为 411042129776400.6（5）Hz，不确定度为 1.1×10^{-15} ，不确定度受限于铯原子喷泉钟 NIM5 的系统不确定度。而通过溯源到 SI 秒的绝对频率测量值为 411042129776400.41（23）Hz，不确定度为 5.6×10^{-16} ，不确定度受限于钙离子光钟和氢钟频率比对的统计不确定度（ 2.5×10^{-16} ）以及溯源链路不确定度（ 5×10^{-16} ）。

表3 钙离子光钟绝对频率测量不确定度评估表
(2020 年)

Tab.3 Uncertainty budget for absolute frequency measurement of calcium ion optical clock transition (2020)

误差项	不确定度/Hz	
	溯源到 SI 秒	溯源到 NIM5
光钟系统不确定度	0.005	0.005
引力红移	0.008	0.008
统计误差	0.10	0.10
氢钟的校准 (频率溯源到 SI 秒或 NIM5)	0.21	0.44
总计	0.23	0.45

3 钙离子光频跃迁国际推荐值演变情况

3.1 钙离子光频跃迁国际推荐值不确定度不断减小

一条跃迁谱线想要成为被 CCTF 推荐的“秒的次级表示”参考，必须首先进行绝对频率的测量，由 CCTF 开会讨论测量结果，并发布 CCTF 认证的频率推荐值，同时讨论是否推荐该跃迁为“秒的次级表示”参考。

钙离子方面，测量数据被国际计量局采纳的单位有：奥地利 Innsbruck 大学^[34]、日本信息通信研究所（NICT）^[35-36] 和中国科学院精密测量科学与技术创新研究院^[21-23]。其中，2009 年 Innsbruck 大学完成了不确定度 2.4×10^{-15} 的测量结果^[34] 以及 NICT 完成了不确定度 1.7×10^{-14} 的测量结果^[35] 被 CCTF 采纳，并首次给出钙离子光频标钟跃迁频率

的推荐值，推荐值的不确定度为 4×10^{-14} ^[17]；2012 年，NICT 通过钙离子光频标和铯原子光频标的频率比对完成的不确定度 2.3×10^{-15} 的测量结果^[36]，以及中国科学院精密测量科学与技术创新研究院完成的不确定度 3.9×10^{-15} 的测量结果^[21] 被 CCTF 采纳，而 NICT 早期 10^{-14} 量级的测量结果并未被采用，推荐值的不确定度被减小至 1.5×10^{-14} ^[18]；2015 年，中国科学院精密测量科学与技术创新研究院完成的两次不确定度分别为 2.9×10^{-15} 和 2.7×10^{-15} 的测量结果^[22] 被 CCTF 采纳，并将推荐值的不确定度减小至 1.2×10^{-14} ^[24]；2017 年，由于 Innsbruck 大学 2009 年的测量结果同其他单位的结果相差较大，CCTF 将其测量不确定度放大了 3 倍，并将推荐值的不确定度减小至 2.4×10^{-15} ^[19]；2021 年，中国科学院精密测量科学与技术创新研究院利用可搬运光钟完成的 2 次不确定度分别为 5.6×10^{-15} 和 1.2×10^{-14} 的测量^[23] 被 CCTF 采纳（不确定度放大了 2 倍），Innsbruck 大学 2009 年的测量结果不确定度被放大 6 倍，进一步将推荐值的不确定度减小至 1.8×10^{-15} ^[20]。上述被 CCTF 收录的测量数据以及 CCTF 钙离子频率推荐值的演变情况如图 8 所示，其中竖直排列的几条蓝色虚线将图按时间排列为五个区域，每个区域中，粉色实线及紫色阴影部分代表某次 CCTF 会议公布的钙离子光频跃迁频率推荐值及其不确定度；红色圆点及误差棒表示中国科学院精密测量科学与技术创新研究院被当次 CCTF 会议收录的测量值及其不确定度；黑色菱形、黑色正方形及其误差棒分别表示 Innsbruck 大学和 NICT 被当次 CCTF 会议收录的测量值及其不确定度；a 为 NICT 2009 年发表的数据^[35]；b, c, f 为 Innsbruck 大学 2009 年发表的数据^[34]；d 为中国科学院精密测量科学与技术创新研究院 2012 年发表的数据^[21]；e, g, k, o 为 NICT 2012 年发表的数据^[36]；h, l, p 为中国科学院精密测量科学与技术创新研究院 2016 年发表的 2012 年所测结果^[22]；i, m, q 为中国科学院精密测量科学与技术创新研究院 2016 年发表的 2014 年和 2015 年所测结果^[22]；j 为 Innsbruck 大学 2009 年发表的数据，不确定度放大 3 倍^[34, 18]；n 为 Innsbruck 大学 2009 年发表的数据，不确定度放大 6 倍^[34, 24]；r 为中国

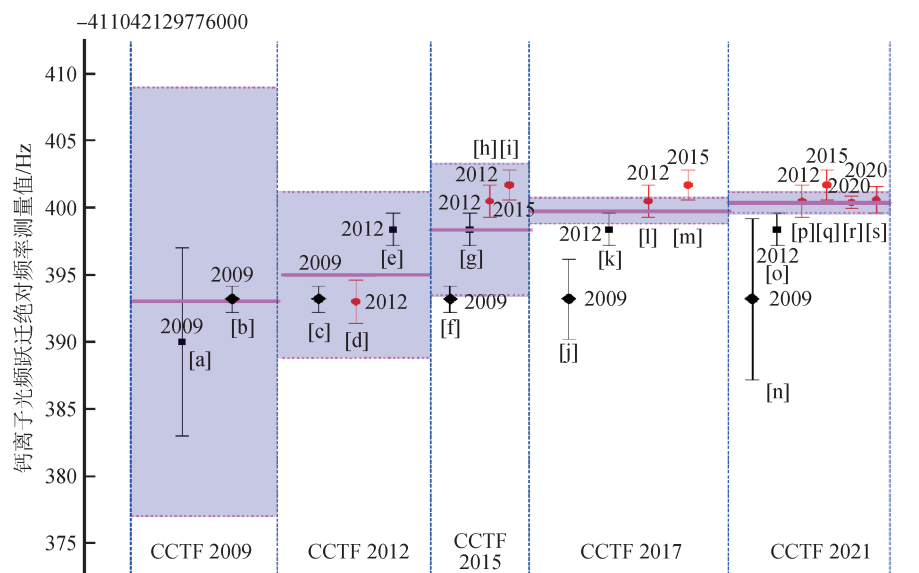


图8 被CCTF收录的测量数据以及CCTF钙离子频率推荐值的演变情况

Fig.8 Absolute frequency measurements of calcium ion optical clock transition endorsed by CCTF and evolution of the recommended value of calcium optical clock transition given by CCTF

科学院精密测量科学与技术创新研究院2020年发表的溯源到国际秒定义的测量结果, 不确定度放大2倍^[23]; s为中国科学院精密测量科学与技术创新研究院2020年发表的溯源到中国计量院铯喷泉钟的测量结果, 不确定度放大2倍^[23]。

3.2 “秒的次级表示”参考

“秒的次级表示”是国际计量局为应对基于光频标重新定义秒提出的过渡性方案, 明确推荐一些原子能级跃迁作为时间频率基准。2017年, 国际计量局CCTF提出了参考光频标重新定义秒的路线图^[19]; 2021年进一步明确了三种备选修改方案^[20]: 方案一, 参考在某一条跃迁频率上; 方案二, 参考在若干条跃迁频率的加权平均值上, 并初步拟定于2030年修改秒定义。成为“秒的次级表示”代表着光频标研究工作得到了CCTF认可, 在新的国际秒定义制定方面增加了话语权。在钙离子光频跃迁被CCTF推荐为“秒的次级表示”之前, 已被推荐为“秒的次级表示”的跃迁包括: 2006年被推荐的 $^{88}\text{Sr}^+2\text{S}_{1/2}-2\text{D}_{5/2}$ 跃迁、 $^{199}\text{Hg}^+2\text{S}_{1/2}-2\text{D}_{5/2}$ 跃迁、 $^{171}\text{Yb}^+2\text{S}_{1/2}-2\text{D}_{3/2}$ 跃迁、 $^{87}\text{Sr}^+1\text{S}_0-3\text{P}_0$ 跃迁^[16]; 2012年新增的 $^{27}\text{Al}^+1\text{S}_0-3\text{P}_0$ 跃迁、 $^{171}\text{Yb}^+2\text{S}_{1/2}-2\text{F}_{7/2}$ 跃迁、 $^{171}\text{Yb}^+1\text{S}_0-3\text{P}_0$ 跃迁^[18]; 2017年新增的 $^{199}\text{Hg}^+1\text{S}_0-3\text{P}_0$ 跃迁^[19]。

2021年3月19日, CCTF会议通过了更新后的

“秒的次级表示”列表^[20], 并于2022年4月14日在国际计量局网站上更新了秒的次级表示的候选光频标, 钙离子光频跃迁和 ^{88}Sr 原子光频跃迁一起被推荐为新增的“秒的次级表示”参考^[20], 这是我国第一次推动一种新的原子跃迁频率成为国际秒的次级表示。

4 结论

本文对钙离子光频标钟跃迁绝对频率测量的原理、方法以及中国科学院精密测量科学与技术创新研究院在2011~2020年间对钙离子光频标钟跃迁绝对频率进行的几次测量的实验结果进行了综述。通过方法和技术上的改进, 频率测量的不确定度由最初的 10^{-15} 量级提高到 10^{-16} 量级; 同时, 上述测量结果报送至CCTF并得到采纳, 参与钙离子光频跃迁的频率推荐值的计算, 频率推荐值的不确定度也由2009年的 4×10^{-14} 逐步提高至2021年的 2.4×10^{-15} , 并于2021年被推荐为新增的“秒的次级表示”参考。该工作推动了钙离子光频标在国际时频标准中的应用, 为我国在新的国际秒定义制定方面增加了话语权。本文对于其他种类光频标的绝对频率测量工作而言也有一定的参考价值。

参考文献

- [1] BIPM. The International System of Units (SI Brochure, 9th edition, 2019) [EB/OL]. [2019-05-20/2022-11-02]. <https://www.bipm.org>.
- [2] DEREVIANKO A, KATORI H. Colloquium: physics of optical lattice clocks [J]. Reviews of modern physics, 2011, 83(2): 331-347.
- [3] LUDLOW A D, BOYD M M, Ye J, et al. Optical atomic clocks [J]. Reviews of modern physics, 2015, 87(2): 637-701.
- [4] PHILLIPS W D. Nobel Lecture: laser cooling and trapping of neutral atoms [J]. Reviews of modern physics, 1998, 70(3): 721-741.
- [5] CUNDIFF S T, YE J. Colloquium: femtosecond optical frequency combs [J]. Reviews of modern physics, 2003, 75(1): 325-342.
- [6] KOZLOV M G, SAFRONOVA M S, LÓPEZ-URRUTIA J R C, et al. Highly charged ions: optical clocks and applications in fundamental physics [J]. Reviews of modern physics, 2018, 90(4): 45005.
- [7] HEAVNER T P, ELIZABETH A D, FILIPPO L, et al. First accuracy evaluation of NIST-F2 [J]. Metrologia, 2014, 51(3): 174-182.
- [8] LI R, GIBBLE K, SZYMANIEC K. Improved accuracy of the NPL-CsF2 primary frequency standard: evaluation of distributed cavity phase and microwave lensing frequency shifts [J]. Metrologia, 2011, 48(5): 283-289.
- [9] WEYERS S, GERGINOV V, NEMITZ N, et al. Distributed cavity phase frequency shifts of the caesium fountain PTB-CSF2 [J]. Metrologia, 2012, 49(1): 82-87.
- [10] RIEHLE F, GILL P, ARIAS F, et al. The CIPM list of recommended frequency standard values: guidelines and procedures [J]. Metrologia, 2018, 55(2): 188-200.
- [11] MEHLSTÄUBLER T E, GROSCHE G, LISDAT C, et al. Atomic clocks for geodesy [J]. Reports on progress in physics, 2018, 81(6): 064401.
- [12] TAKAMOTO M, USHIJIMA I, OHMAE N, et al. Test of general relativity by a pair of transportable optical lattice clocks [J]. Nature photonics, 2020, 14(7): 411-415.
- [13] KENNEDY C J, OELKER E, ROBINSON J M, et al. Precision metrology meets cosmology: improved constraints on ultralight dark matter from atom-cavity frequency comparisons [J]. Physical review letters, 2020, 125(20): 201302.
- [14] LANGE R, HUNTEMANN N, RAHM J M, et al. Improved limits for violations of local position invariance from atomic clock comparisons [J]. Physical review letters, 2021, 126(1): 11102.
- [15] Consultative Committee for Time and Frequency. Report of the 16th meeting (1-2 April 2004) to the International Committee for Weights and Measures. [EB/OL]. [2004-04-02/2022-11-02]. <https://www.bipm.org>.
- [16] Consultative Committee for Time and Frequency. Report of the 17th meeting (14-15 September 2006) to the International Committee for Weights and Measures. [EB/OL]. [2006-09-15/2022-11-02]. <https://www.bipm.org>.
- [17] Consultative Committee for Time and Frequency. Report of the 18th meeting (4-5 June 2009) to the International Committee for Weights and Measures. [EB/OL]. [2009-06-05/2022-11-02]. <https://www.bipm.org>.
- [18] Consultative Committee for Time and Frequency. Report of the 19th meeting (13-14 September 2012) to the International Committee for Weights and Measures. [EB/OL]. [2012-09-14/2022-11-02]. <https://www.bipm.org>.
- [19] Consultative Committee for Time and Frequency. Report of the 21st meeting (8-9 June 2017) to the International Committee for Weights and Measures. [EB/OL]. [2017-06-09/2022-11-02]. <https://www.bipm.org>.
- [20] Consultative Committee for Time and Frequency. Recommendation CCTF PSFS 2 (2021) [EB/OL]. [2022-04-13/2022-11-02]. <https://www.bipm.org>.
- [21] HUANG Y, CAO J, LIU P, et al. The absolute frequency measurement of the Ca^+ optical clock transition through GPS [J]. Physical review A, 2012, 85(3): 030503R.
- [22] HUANG Y, GUAN H, LIU P, et al. Frequency comparison of two $^{40}\text{Ca}^+$ optical clocks with an uncertainty at the 10^{-17} level [J]. Physical review letters, 2016, 116(1): 013006.
- [23] HUANG Y, ZHANG H, ZHANG B, et al. Geopotential measurement with a robust, transportable Ca^+ optical clock [J]. Physical review A, 2020, 102(5): 050802R.
- [24] Consultative Committee for Time and Frequency. Report of the 20th meeting (17-18 September 2015) to the International Committee for Weights and Measures [EB/OL]. [2015-09-17/2022-11-02]. <https://www.bipm.org>.
- [25] Intergouvernementale de la Convention du Metre. Circular-T 324-325 [EB/OL]. [2015-02-06/2016-06-13]. <https://www.bipm.org>.

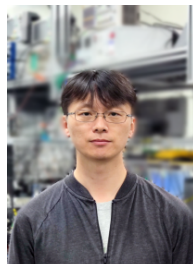
- [26] NICHOLSON T L, CAMPBELL S L, HUTSON R B, et al. Systematic evaluation of an atomic clock at 2×10^{-18} [J]. Nature communications, 2015, 6: 6896.
- [27] USHIJIMA I, TAKAMOTO M, DAS M, et al. Cryogenic optical lattice clocks[J]. Nature photonics, 2015, 9(3): 185-189.
- [28] MCGREW W F, ZHANG X, FASANO R J, et al. Atomic clock performance enabling geodesy below the centimetre level[J]. Nature, 2018, 564(7734): 87-90.
- [29] BREWER S M, CHEN J S, HANKIN A M, et al. $^{27}\text{Al}^+$ quantum-logic clock with a systematic uncertainty below 10^{-18} [J]. Physical review letters, 2019, 123(3): 33201.
- [30] HUNTEMANN N, SANNER C, LIPPHARDT B, et al. Single-ion atomic clock with 3×10^{-18} systematic uncertainty [J]. Physical review letters, 2016, 116(6): 63001.
- [31] HUANG Y, ZHANG B, ZENG M, et al. Liquid-nitrogen-cooled Ca^+ optical clock with systematic uncertainty of 3×10^{-18} [J]. Physical review applied, 2022, 17(3): 34041.
- [32] YAO Y, JIANG Y, MA L, Optical frequency division [J]. National Science Review, 2020, 7(12): 1801-1802.
- [33] HUANG Y, GUAN H, BIAN W, et al. A comparison of two $^{40}\text{Ca}^+$ single-ion optical frequency standards at the 5×10^{-17} level and an evaluation of systematic shifts [J]. Applied physics B-lasers and optics, 2017, 123(5): 166.
- [34] CHWALLA M, et al. Absolute frequency measurement of the $^{40}\text{Ca}^+ 4s^2\text{S}_{1/2} - 3d^2\text{D}_{5/2}$ clock transition [J]. Physical review letters, 2009, 102(2): 23002.
- [35] MATSUBARA K, HAYASAKA K, LI Y, et al. Frequency measurement of the optical clock transition of $^{40}\text{Ca}^+$ ions with an uncertainty of 10^{-14} level [J]. Applied physics express, 2008, 1(6): 67011.
- [36] MATSUBARA K, HACHISU H, LI Y, et al. Direct comparison of a Ca^+ single ion clock against a Sr optical lattice clock [J]. Optical express, 2012, 20(20): 22034-22041.



第一作者: 黄焱 (1985—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为离子光频标及精密光谱, 主要研究离子光频标不确定度评估、超稳激光、绝对频率测量等, 参与研制出我国首台光频标。



作者简介: 王玉琢 (1984—), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为时间频率计量, 主要研究原子时标驾驭算法、原子时标的产生以及时间频率传递与比对。



作者简介: 林弋戈 (1977—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为时间频率计量, 主要研究铯原子光晶格钟、超稳激光、时间频率传递以及光学频率的比对与测量。



作者简介: 方占军 (1965—), 男, 研究员, 博士, 清华大学兼职博士生导师, 研究方向为时间频率计量, 主要研究时间频率量子计量基准、高准确度光学频率标准、时间频率精密测量以及时间频率应用技术。



通讯作者: 管桦 (1979—), 男, 研究员, 博士, 中国计量测试学会时间频率专业委员会委员、中国科学院原子频标重点实验室学术委员会委员、《中国激光》杂志社青年编委。主要研究方向为离子光频标及精密光谱, 参与研制出我国首台光频标。



通讯作者: 高克林 (1958—), 男, 研究员, 博士, 主要研究方向为离子光频标及精密光谱。

(本文编辑: 郑燕)