

人类离原子核钟还有多远(下)

陈暄增^{1,2} 薛楠^{1,2} 符长波^{1,2} 孔祥进^{1,2} 马余刚^{1,2,3}

(1. 复旦大学现代物理研究所 200433; 2. 上海核物理理论研究中心 200438;

3. 华东师范大学物理学院 200241)

一、向“核钟时代”迈进

1.1 Th的激光直接激发

科学家们为测量^{229m}Th作出了很多努力,掌握了关于^{229m}Th的各项基本参数并成功开发出了高浓度掺杂晶体,这些为最终利用VUV激光直接激发^{229m}Th奠定了坚实基础。接下来的挑战就是制造稳定的VUV激光器。由于前期对^{229m}Th的能量测量结果仍存在一定的不确定度,这要求初期的激发光源必须兼具较宽的调谐范围与足够的频率精度;此外,VUV波段内长期缺乏适用于连续波激光器的非线性倍频晶体材料。因此,早期激发^{229m}Th的光源主要开发路径有两条:一种是基于高次谐波生成VUV波段激光,另一种则是基于脉冲激光在气体中辐射的四波混频光源。

德国联邦物理技术研究院(Physikalisch-Technische Bundesanstalt, PTB)的研究团队在2023研制了一种基于氙(Xe)气的四波混频VUV光源系统^[1]。该系统可以产生光谱功率密度 0.1 pW Hz^{-1} 、波长 $148 \text{ nm} \sim 155 \text{ nm}$ 、脉宽 $6 \sim 10 \text{ ns}$ 的VUV激光。2024年,同一团队基于这套VUV激光系统与TU Wien团队提供的高浓度²²⁹Th:CaF₂晶体,首次实现了对^{229m}Th的直接共振激发^[2],测得跃迁能量为 $8.35574(3) \text{ eV}$,将不确定度历史性地压缩到了 10^{-6} eV ,仍然存在的不确定度主要受到VUV激光线宽的影响。为排除CaF₂中的电子跃迁和晶体缺陷的潜在干扰,ISOLDE团队随后利用另一种VUV透明的晶体材料LiSrAlF₆掺杂²²⁹Th重复了四波混频直接共振激发实验^[3]。实验人员同样成功检测到了^{229m}Th产生的荧光信号,在VUV激光光谱中跃迁能量的

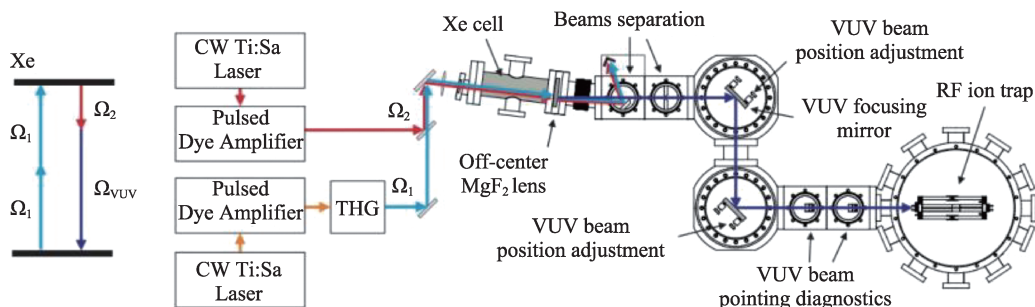


图1 基于四波混频的VUV光源系统示意图^[1]

系统以两台连续波钛蓝宝石(Ti:Sapphire)激光器为种子光源,分别与两台脉冲染料放大器级联。其中第一台Ti:Sapphire激光器的频率稳定,输入到三倍频单元(THG)后产生频率为 Ω_1 的光,用于激发Xe原子的双光子共振态。另一台Ti:Sapphire激光器则是可调谐的,在一定频率范围内输出频率为 Ω_2 光子,用于调控输出VUV光的波长。四波混频过程在Xe气中进行,可以产生波长为 $2\Omega_1 - \Omega_2$ 的VUV光子。系统末端通过MgF₂透镜、分束器、位置调节器等部件对VUV光束进行优化和改进,同时监控其传输过程中的轨迹和稳定性。

值为 $8.355\,733(12)\,\text{eV}$,而在作为对照组的 SiO_2 和 AlN 中并未观察到辐射衰变信号。这两项独立实验通过交叉验证,确立了固态晶体环境中直接光激发 ^{229}Th 并精确测量共振能量的可行性。

在跃迁能量被精确标定后,同年,JILA 团队就采用另一条基于高次谐波产生紫外频率梳的路径来激发 $^{229}\text{Th}^{[4]}$ 。他们通过以 ^{87}Sr 作为频率参考的相干增强红外频率梳聚焦到氙气射流中,产生位于 VUV 波段的 7 次谐波,得到包络宽度可达 $1\,\text{nm}$ 、约 $200\,\mu\text{W}$ 的 VUV 频率梳,覆盖目前已知的核跃迁不

确定度范围。得益于频率梳极窄的线宽与高度稳定的相干特性,该研究不仅首次揭示了 ^{229}Th 在 CaF_2 中电四极矩与晶体电场梯度作用导致的能级劈裂,还首次将 ^{229}Th 的频率与 ^{87}Sr 原子钟联系起来。通过测量四级劈裂能量值恢复得到基态与激发态之间的跃迁频率 $\nu_{\text{th}}=2,020,407,384,335(2)\,\text{kHz}$,测量精度提高了 6 个数量级。这是人类首次将对 $^{229\text{m}}\text{Th}$ 能量的不确定度限制到 kHz 量级。虽然最后实验测得的测量不确定度没能达到理论预期的 10^{-19} ,但其成功仍然标志着建立超高精度固态核钟所需的技术

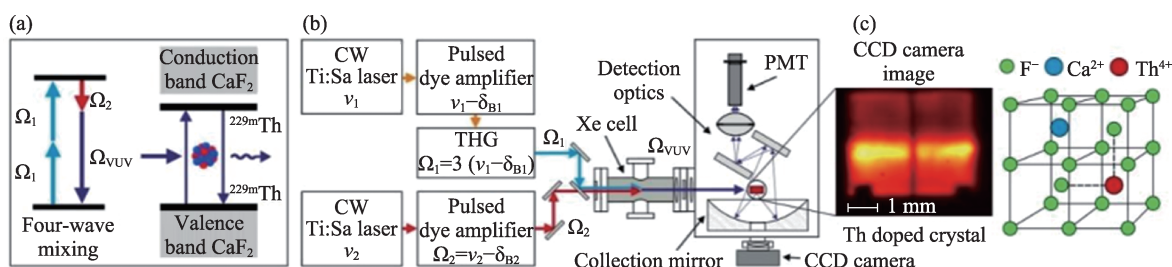


图2 首次实现直接共振光激发 $^{229\text{m}}\text{Th}$ 的实验示意图^[2]

该实验利用的 VUV 激光系统与文献[1]的系统相同,线宽约在 $20\,\text{GHz}$,并在末端利用反射镜将产生的 VUV 光子收集到光电倍增管中进行信号计数,并利用 CCD 相机成像用于监控晶体在光激发下的响应状态。实验过程中,科研人员调节产生 Ω_2 光子的激光器频率来扫频,并记录对应的 VUV 荧光信号,从而得到跃迁能量。

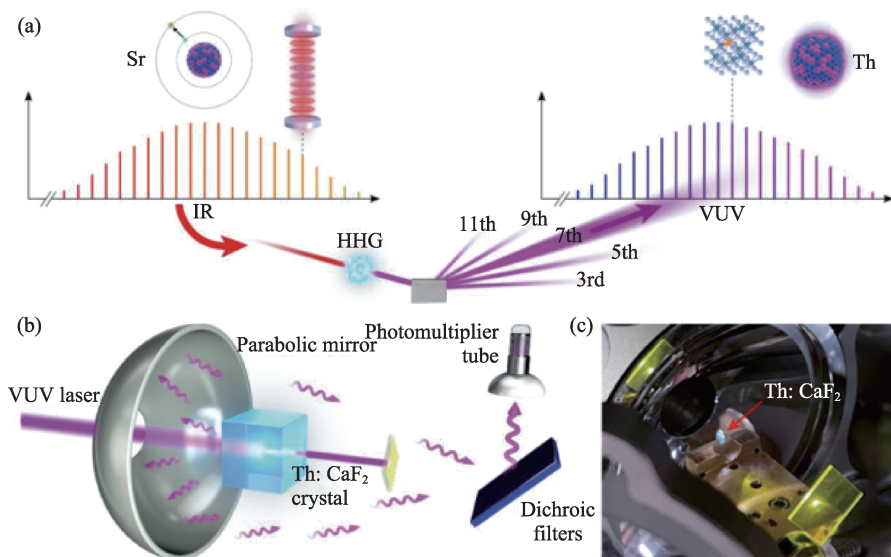


图3 VUV 频率梳的生成与实验系统的设置^[4]

将 $^{229}\text{Th}:\text{CaF}_2$ 靶材冷却到 $150\,\text{K}$,使用 VUV 光束照射晶体 $400\,\text{s}$,利用抛物面准直镜将荧光光子引导到多层镀膜的滤光片上,随后 $200\,\text{s}$ 内打开光电倍增管(PMT)进行单光子计数,探测 $^{229\text{m}}\text{Th}$ 衰变产生的单个荧光光子。

条件得到了很大的发展。

此外,研究人员也在同步开发更高强度、更窄线宽的 VUV 光源。在腔增强谐波产生过程中,基频激光的相位噪声会按谐波次序平方级放大(例如七次谐波的相位噪声比基频高出 49 倍),且极低的非线性转换效率导致绝对输出功率极其微弱(如 JILA 实验仅约 200 μW)。为突破这一真空紫外相干光源的极限,2026 年,中国科学院新疆理化技术研究所团队生长出厘米级高质量氟氧硼酸盐晶体 $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}(\text{ABF})^{[5]}$,实现了最短 158.9 nm 的二次谐波波长相位匹配,打破了传统材料在 VUV 波段的相位匹配瓶颈。与此同时,清华大学、北京量子信息科学研究院与中国计量科学研究院等单位合作,开发出了一种基于镉(Cd)蒸气四波混频的连续波窄线宽 VUV 激光源^[6]。他们利用两台 Ti:sapphire 激光器在镉蒸气中产生了 148.4 nm 激光,输出功率大于 100 nW,预计线宽小于 100 Hz。这一可调谐、超低相位噪声的连续波光源完美覆盖了 ^{229}Th 核跃迁的扫频范围。该工作建立起一个高度可调谐、超窄线宽的 VUV 激光平台,标志着 ^{229}Th 核钟激发光源

的开发迈出了关键一步。

1.2 实现 Th 核钟的技术路线

目前,开发 Th 原子核钟的主流路线有三条^[7]:基于掺入 $^{229}\text{Th}^{4+}$ 的晶体,探测其辐射衰变;基于固态系统中的 ^{229}Th ,探测其 IC 衰变电子;基于离子阱俘获的 $^{229}\text{Th}^{3+}$,探测其辐射衰变或激光共振光谱。

理论上能够获得最高光谱分辨率和最低系统不确定度的方案是基于激光冷却 $^{229}\text{Th}^{3+}$ 的四级离子阱核钟方案。其优势在于排除了现有的晶体固态系统对 ^{229}Th 能级结构的各种影响, $^{229}\text{Th}^{3+}$ 只具有一个价电子,便于激光冷却或者荧光探测;所带电荷也可以充分抑制 IC 衰变和电子桥 (Electronic bridge, EB) 过程的发生;同时,悬浮在真空中的孤立离子可以免受晶体场梯度引起的极化频移与谱线展宽干扰。

相比之下,将 ^{229}Th 嵌入宿主材料的宏观固态核钟,虽然在光谱分辨率上受到局域环境微扰,但其潜在优势在于更小型、更紧凑,可能为工业、特种探测等领域提供精密计时工具。

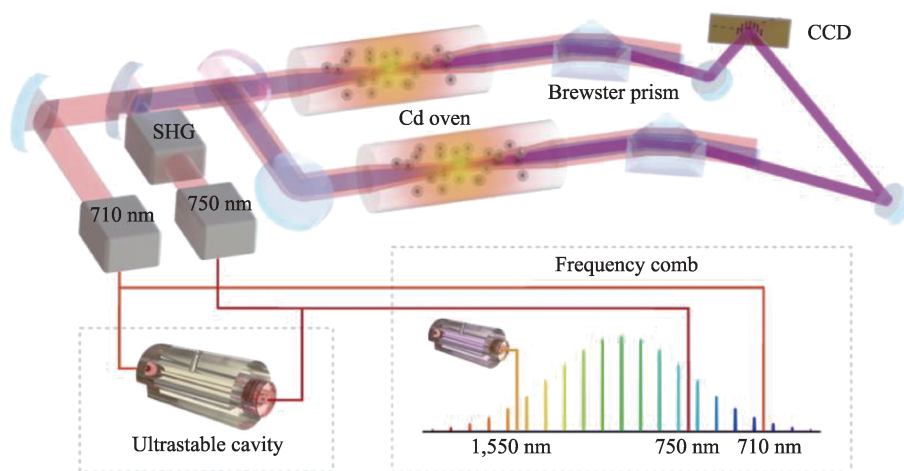


图4 窄线宽连续波 VUV 光源装置图^[6]

装置核心由两台 Ti:Sapphire 激光器(710 nm 和 750 nm)组成,两者锁定于同一超稳腔,实现赫兹级线宽。750 nm 光经腔内倍频产生 375 nm,与 710 nm 光共同聚焦进入两个镉蒸气炉中,发生谐振增强四波混频,直接生成 148.4 nm VUV 激光。输出的 VUV 光分离基频光后,在 CCD 上形成干涉条纹,用于测量相位噪声和相干性。右下方小图显示频率梳与基频激光的锁定,确保频率溯源。

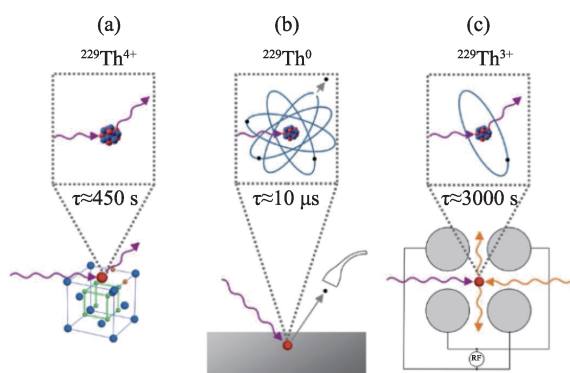


图5 三种Th核钟方案^[7]

前两种方法都是基于固态系统实现核钟， ^{229}Th 嵌入宿主材料中，并利用激光激发， $^{229\text{m}}\text{Th}$ 分别通过辐射衰变(a)或电子内转换(b)过程产生共振信号。第三种是将 $^{229\text{m}}\text{Th}^{3+}$ 离子存储在离子阱中，同样利用激光激发， $^{229\text{m}}\text{Th}$ 通过辐射衰变产生共振信号(c)。

由于全世界纯净 ^{229}Th 的储量大约仅有40g，难以获取，体块晶体的高浓度掺杂面临制造成本、材料消耗、放射性等因素的限制。为此，JILA团队提出了利用物理气相沉积的微型化放射性涂层技术，在 Al_2O_3 和 MgF_2 衬底上制备了厚度仅为30~100 nm的 ThF_4 纳米薄膜来进行激光激发^[8]。该系统仅需消耗微克 ^{229}Th ，不仅缓解了资源压力，并且有很好的片上集成潜力，其理论不确定度预估在 5×10^{-17} 。

2025年，研究人员将固态核钟的宿主材料研究拓展至 $^{229}\text{ThO}_2$ 薄膜低带隙体系中。实验采用电沉

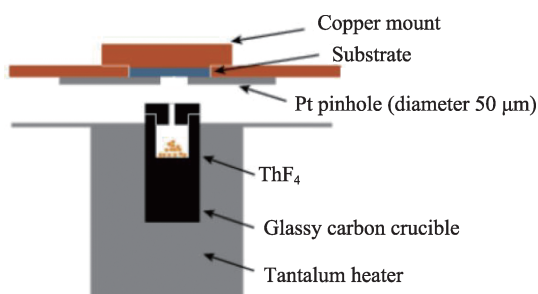


图6 $^{229}\text{ThF}_4$ 薄膜气相沉积装置图^[8]

$^{229}\text{ThF}_4$ 靶材置于玻璃碳坩埚内，由钽加热器进行加热蒸发，蒸气通过直径50 μm的铂针孔定向逸出，沉积于上方衬底，衬底固定在铜安装座上，最终实现精确控制的微米级圆盘靶材。

积法制备约10 nm厚的 $^{229}\text{ThO}_2$ 薄膜靶材(带隙~6 eV, 低于核跃迁能量8.4 eV), 成功实现了基于内转换电子谱的高效测量^[9]。实验测得核跃迁频率为 $2,020,407.5(2)_{\text{stat}}(30)_{\text{sys}}$ GHz, 与此前荧光光谱报道值高度一致。在低带隙体系中, IC通道的完全开放使其激发态寿命缩短至 $12.3(3) \mu\text{s}$ 。这使得单位时间内可探测到更高的跃迁事件数, 从而将核钟不确定度推至 2×10^{-18} 量级。该研究成功将 ^{229}Th 核钟谱学拓展至低带隙材料, 标志着固态核钟向更广泛宿主材料和更简易读出机制迈出了关键一步。

二、未来的新可能:X射线核钟

尽管 ^{229}Th 是目前最具可行性的核钟候选核素，但自然界中其他窄线宽原子核的激发波长大多位于X射线波段。X射线波长极短，虽然具有更强的抗干扰能力、更高的探测效率、更好的聚焦性等优势，但是该频段缺乏合适的桌面型光源。此外，频率梳在原子钟当中的角色不可替代，核钟的开发过程中也需要相应波段的频率梳，而能量在keV量级以上的可用频率梳仍处于技术空白。然而，新一代自由电子激光(XFEL)大科学装置的蓬勃发展为破局提供了可能。自2005年德国汉堡的世界第一台软X射线波段自由电子激光FLASH(Free-Electron Laser in Hamburg)正式开放以来，各种开创性实验极大推动了X射线物理领域的发展。在这之后，一批XFEL装置在世界各地涌现，例如在斯坦福的世界第一台硬X射线自由电子激光器LCLS(Linac Coherent Light Source)以及在日本兵库县的SACLA(SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser)。上海硬X射线自由电子激光装置(Shanghai High Repetition Rate X-ray FEL and Extreme Light Facility, SHINE)也在建设当中。基于这些大科学装置，人们尝试探索通过高谐波产生，或者X射线脉冲整形等前沿技术，攻克X射线频率梳的制备难题。

在发展光源技术的同时，筛选理想的适宜开发X射线核钟的核跃迁同样关键。根据现有的条件，

相关同核异能态的能量应在 25 keV 以内、其基态应是稳定核素或者衰变周期很长,并且激发态的衰变寿命应 >1 ns。此外,因为多级跃迁的光激发效率较低,仅考虑跃迁级次 $L\leq 2$ 的核跃迁。基于上述标准, ^{45}Sc 核素 12.4 keV 的同核异能态成为了首选之一。 ^{45}Sc 在自然界中稳定存在,无需依赖复杂的放射性衰变链进行分离;其 IC 系数只有 632,同核异能态寿命 $\tau_0=0.47\text{s}$,自然线宽极窄(仅有 1.4 feV),不需要抑制 IC 衰变道就能获得 8.6×10^{18} 的 Q 值, ^{45}Sc 预估的 Allan 偏差可达到 2.6×10^{21} 。这些参数组合赋予了 ^{45}Sc 天然的优势,使其理论上可以制造出比现有体系精度更高的 X 射线原子核钟。2023 年, Yuri Shvyd'ko 等人利用欧洲 X 射线自由电子激光装置(European X-Ray Free-Electron Laser Facility, EuXFEL)实现了对 ^{45}Sc 的共振激发^[10],并观察了 IC 衰变产生的特征 X 射线,间接测得其第一激发态的能量为 $12,389.59(12)_{\text{syst}}(15)_{\text{stat}}\text{eV}$,将不确定度从原来的 $\pm 50\text{eV}$ 缩小了近 3 个数量级。该研究推开了硬 X 射线频段精密光谱学与高频原子核钟研究的大门。可以预见,一旦 X 射线频率梳成功研发,更多更高能量的核跃迁也能成为原子核钟的“候选人”。

三、总结与展望

本文系统回顾了人类探索高精度时间计量的演进历程,重点综述了过去二十余年间科学界围绕最主流核钟候选核素 ^{229}Th 的研究历程。从极低能同核异能态共振能量的精确标定,到高浓度晶体掺杂技术的成熟,再到真空紫外频率梳与激光直接激发的历史性突破,构建原子核钟的技术瓶颈很多已被攻克,核钟时代正式进入了倒计时阶段。未来基于 ^{229}Th 的固态或离子阱核钟将面向可部署、小型化

方向加速发展。而伴随新一代 X 射线光源的发展, X 射线原子核钟有望成为核钟领域的新前沿。

参考文献

- [1] THIELKING J, ZHANG K, TIEDAU J, et al. Vacuum-ultraviolet laser source for spectroscopy of trapped thorium ions[J/OL]. New Journal of Physics, 2023, 25(8): 083026. DOI: 10.1088/1367-2630/aced1b.
- [2] TIEDAU J, OKHAPKIN M V, ZHANG K, et al. Laser Excitation of the Th-229 Nucleus[J/OL]. PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2024, 132(18): 182501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.132.182501.
- [3] ELWELL R, SCHNEIDER C, JEET J, et al. Laser excitation of the ^{229}Th nuclear isomeric transition in a solid-state host[J/OL]. Physical Review Letters, 2024, 133(1): 013201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.133.013201.
- [4] ZHANG C, OOI T, HIGGINS J S, et al. Frequency ratio of the ^{229}mTh nuclear isomeric transition and the ^{87}Sr atomic clock[J/OL]. Nature, 2024, 633(8028): 63-70. DOI: 10.1038/s41586-024-07839-6.
- [5] ZHANG F, CHEN Z, CUI C, et al. Vacuum ultraviolet second-harmonic generation in $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ crystal[J/OL]. Nature, 2026, 650(8100): 97-101. DOI: 10.1038/s41586-025-10007-z.
- [6] XIAO Q, PENYAZKOV G, LI X, et al. Continuous-wave narrow-linewidth vacuum ultraviolet laser source[J/OL]. Nature, 2026, 650(8103): 852-856. DOI: 10.1038/s41586-026-10107-4.
- [7] KRAEMER S, VAN DUPPEN P. Toward a thorium-229 isomer-based nuclear clock: Recent progress[J/OL]. Nuclear Physics News, 2025, 35(2): 19-23. DOI: 10.1080/10619127.2025.2483617.
- [8] ZHANG C, VON DER WENSE L, DOYLE J F, et al. $^{229}\text{ThF}_4$ thin films for solid-state nuclear clocks[J/OL]. Nature, 2024, 636(8043): 603-608. DOI: 10.1038/s41586-024-08256-5.
- [9] ELWELL R, TERHUNE J E S, SCHNEIDER C, et al. Laser-based conversion electron Mössbauer spectroscopy of $^{229}\text{ThO}_2$ [J/OL]. Nature, 2025, 648(8093): 300-305. DOI: 10.1038/s41586-025-09776-4.
- [10] SHVYD'KO Y, RÖHLSBERGER R, KOCHAROVSKAYA O, et al. Resonant X-ray excitation of the nuclear clock isomer ^{45}Sc [J/OL]. Nature, 2023, 622(7983): 471-475. DOI: 10.1038/s41586-023-06491-w.