arXiv:2601.00157v1 [quant-ph] 1 Jan 2026

迈向温度不敏感的复合金刚石钟

Sean Lourette,[1,2,*] Andrey Jarmola,[1,2] Jabir Chathanathil,[2] Victor M. Acosta,[3] A. Glen Birdwell,[2] Peter Bl¨umler,[4] Dmitry Budker,[1,4,5,6] Sebasti´an C. Carrasco,[2] Tony G. Ivanov,[2] Shimon Kolkowitz,[1] 和 Vladimir S. Malinovsky[2]

[1] *Department of Physics, University of California, Berkeley, California 94720, USA*
[2] *DEVCOM Army Research Laboratory, Adelphi, Maryland 20783, USA*
[3] *Center for High Technology Materials and Department of Physics and Astronomy, University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico 87106, USA*
[4] *Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 55128 Mainz, Germany*[5] *Helmholtz-Institut Mainz, 55099 Mainz, Germany*[6] *GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH, 64291 Darmstadt, Germany*（日期：2025年12月31日）

基于固态自旋的频率基准具有简便、紧凑、坚固耐用、多功能、易于集成以及发射体密度高等优点。金刚石中的氮-空位（NV）中心是理想的候选者，但其电子零场劈裂（$D \approx 2.87$ GHz）表现出显著的分数温度依赖性（~ 25ppb/mK），因此无法将其用作稳定的钟跃迁。本文表明，通过构建一种复合频率基准，将电子劈裂 D 与NV中心固有的 ^{14}N核自旋的核四极劈裂（$Q \approx 4.94$ MHz）测量相结合，便可克服这一局限。我们还将这一复合方案与其他降低温度敏感性的策略进行基准比较，包括低温运行、温度补偿和主动稳定。通过采用专门设计的脉冲序列和八相位控制方案来抑制脉冲缺陷，我们在高密度NV系综中交错测量 D 和 Q，并展示了一种温度补偿复合频率基准。通过与铷蒸气室钟进行比较，我们在室温下对这一复合金刚石钟进行了为期10 天周期的稳定性表征；结果显示，平均时间为 $\tau = 200$s时，分数不稳定度低于 5×10^{-9}，在 $\tau = 2 \times 10^5$ s时低于 1×10^{-8}。相较于同期仅基于单一频率 D 的时钟，测得的性能分别提升了4倍和200倍。通过表征其对磁场、光功率和射频驱动幅度的剩余敏感性，我们发现温度已不再是不稳定度的主要来源。这些结果表明，金刚石中互补的电子自旋和核自旋跃迁是实现热稳健频率计量的可行途径，为紧凑、多功能的固态时钟和量子传感器提供了发展路径。

I. 引言

精准频率标准是现代技术的基石，其应用涵盖导航、电信以及基础物理测试。从气室、稀土和离子阱技术构成的前沿微波原子钟，到当前可部署现场的计时基础设施，这些技术均发挥着支柱作用，其分数频率稳定度在一秒时优于 10^{-12} [1, 2], 。虽然几乎所有现代原子钟都依赖被限制在自由空间中的原子，并借助阱或气室进行约束，但固态频率基准提供了另一种方案，无需捕获作为频率基准的原子，因此有望具备更强的稳健性，也更易于制造并与现代电子设备集成。固态频率基准还令人期待其发射体密度能够大幅提高：理论上，可以将阿伏伽德罗常数（10^{23}）个发射体容纳在千克级晶体中 [7]。然而，固态频率基准的发展一直受到以下因素的限制：发射体能级与晶格之间的强耦合，导致其对温度波动具有显著的灵敏度 [8]。

在固态系统中，金刚石中的带负电氮-空位（NV）中心已成为一种尤为多用途的候选体系。其电子基态具有自旋三重态，零场劈裂为 $D \approx 2.87$GHz，原则上可用作本地频率基准，这一用途最早在文献 [9]中提出。与此同时，NV 中心支持对磁场[10, 11], 、电场 [12], 、温度 [13, 14], 和旋转 [15, 16]的高灵敏度测量。然而，任何固态时钟面临的核心挑战——尤其是基于 NV 中心的实现——都是与晶格的强耦合。对于 NV 中心，这表现为 D 的分数温度依赖性较大（在 297开尔文时为 ~ 25 ppb/mK），这一特性虽可用于基于 NV 中心的测温，却给时钟应用带来了严峻挑战。

在此，我们提出并展示一种替代方案：通过交替测量电子零场分裂 D 和 NV 中心固有的 ^{14}N 核自旋的核电四极参数$Q \approx -4.94$兆赫，构成一种复合型氮-空位中心时钟。先前研究 [17, 18]表明，这两者

* slourette@berkeley.edu

分裂的温度依赖性具有相似的函数形式，但系数不同，这表明通过探测多个跃迁，可以减轻温度敏感性的影响 [19]。

为便于测量 Q，我们施加大小为 $B \approx 475$G、沿NV中心轴向对准的偏置磁场，从而能够直接对 ^{14}N核自旋态进行光学极化和读出 [20]。我们还开发并实施了一种双音零场劈裂脉冲序列（TTZFS），用于在非零磁场下测量 D 和 Q，并通过相位循环抑制射频（RF）梯度导致的脉冲误差影响。

在本研究中，我们通过实验表明，将 D 和 Q 测量相结合，可使NV中心系综的基于NV中心的时钟长期温度漂移降低约一个数量级；在室温下，积分时间为1000秒时便可实现这一效果。阿伦偏差在约200秒时达到最小值，随后在更长时间内缓慢上升。我们进一步分析了这一混合频率基准对实验参数的灵敏度，包括激光功率、射频驱动幅度和磁场对准，并确定了残余不稳定性的主要来源。最后，我们将复合时钟策略与传统的温度灵敏度缓解方法进行比较，包括在低温下运行、利用外部测温进行校正，以及主动温度稳定。

尽管基于NV中心的时钟尚无法媲美最先进次级频率标准的绝对稳定性，我们的结果表明，其最严重的局限——温度敏感性——可以得到抑制。此外，NV 中心兼具固态坚固性、芯片级集成能力，以及与磁、电、热和惯性传感的兼容性，因此适用于那些更注重尺寸、环境适应能力和多功能性，而非极致精度的器件。通过展示利用电子-核自旋跃迁实现的一阶温度补偿，我们勾勒出一条实用途径，可用于开发热稳定、紧凑型金刚石时钟，并将其与其他量子传感器集成在一起。

II. 复合固态时钟的原理

描述NV中心电子基态及其内禀^{14}N 核自旋动力学的哈密顿量为：

$$H = DS_z^2 + QI_z^2 + \gamma_e B_z S_z - \gamma_n B_z I_z + A_{||} S_z I_z + \frac{A_\perp}{2}\left(S_+ I_- + S_- I_+\right). \quad (1)$$

其中，γ_e 和 γ_n 分别是 NV 电子和氮核的旋磁比；B_z 是磁场在 NV 轴上的投影（我们假设不存在横向磁场）；D 是零场劈裂；Q是核四极参数；$A_{||}$、$A_\perp$ 分别是纵向和横向超精细常数；**S** 和**I** 分别是电子和核自旋算符。考虑 NV 中心系综时，我们仅考虑轴与磁场对齐的那一类 NV 中心。

图1(a)展示了 ^{14}NV中心电子基态的能级与跃迁。1 此外，图中还展示了 ^{14}N 核自旋子能级，以及 $m_s = 0$ 流形内的跃迁。

实现温度补偿频率基准，需要测量相对于由同一本地振荡器提供参考的信号发生器，D 和 Q 的失谐变化。随后利用这些失谐确定必须施加到本地振荡器上的校正量，以补偿其自身的不稳定性，同时抵消D 和 Q中由温度引起的漂移。在 D 和 Q的温度敏感性的一阶近似下，并假设所有其他系统偏移均可忽略，测得的失谐可表示为：

$$\delta D = D \cdot \frac{\delta\psi}{\psi} + \frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}T}\delta T\,, \quad (2)$$

$$\delta Q = Q \cdot \frac{\delta\psi}{\psi} + \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\delta T\,. \quad (3)$$

其中，δD 和 δQ 分别是相应跃迁相对于所施加驱动频率的测得频移或失谐；ψ 是用作信号发生器参考的本地振荡器的频率；$\delta\psi/\psi$是由于本地振荡器自身的内部不稳定性，其频率相对于标称值的分数偏差。

通常，包含 $\delta\psi/\psi$ 的项应为负，以反映提高驱动频率和提高跃迁频率对失谐具有相反的影响，但这里我们将负号吸收到 $\delta\psi$ 中，以简化符号表示。这将 $\delta\psi$ 的定义从“ ψ的偏差”改为“应施加到 ψ 上的频移，以校正所述偏差”。

频率 X	温度依赖性 $\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}T}\|_{T=297\ \mathrm{K}}$	分数温度依赖性 $\lambda_X := \frac{1}{X}\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}T}\|_{T=297\ \mathrm{K}}$
D 2870.3兆赫	−72 千赫/K	−25.3 十亿分之一/毫开尔文
Q −4945.9kHz	35 赫兹/开尔文	−7.17 ppb/毫开尔文

表 I. **参数的温度依赖性**。列出的数值（由 [18]获得）包括 D 和 Q 在 297 开尔文时的频率、温度依赖性和分数温度依赖性。

在这些方程中，参数 D、Q、$\mathrm{d}D/\mathrm{d}T$和 $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}T$ 均视为常数，其在 297 开尔文时的取值列于表 I中。关键的是，D 和 Q 都对金刚石温度的变化具有非零但不同的相对灵敏度，这意味着可以将测得的两个失谐量线性组合，从而使其对

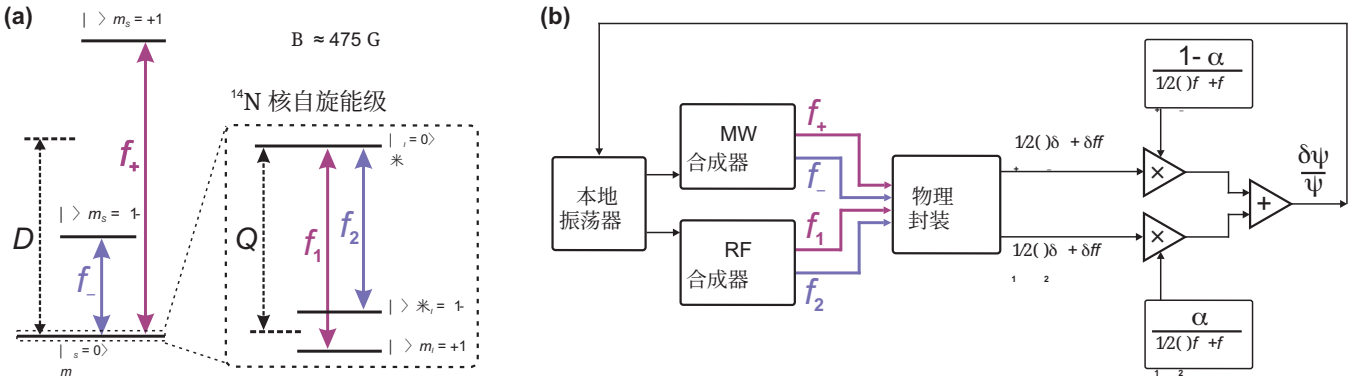

图 1. 复合时钟的工作原理。(a) 475高斯下 NV 基态的能级图。通过电子自旋微波跃迁 f_+ 和 f_-测量零场分裂参数 D。通过 $m_s = 0$ 态核子能级内的核自旋射频跃迁 f_1 和 f_2 测量核电四极参数 Q。(b) 基于 D 和 Q构建复合时钟的概念框图。监测 1 2 $(\delta f_+ + \delta f_-) \approx \delta D$和 1 2 $(\delta f_1 + \delta f_2) \approx -\delta Q$，并以特定方式将它们组合（$\delta\psi/\psi$），即可跟踪并校正本地振荡器的漂移，同时使其对热涨落不敏感，并校正本地振荡器的波动。无量纲量 α 是一个常数，其值由 D和 Q的相对分数温度灵敏度决定，定义见公式 5。物理封装如图 5 所示。

温度的一阶涨落不敏感，但仍对本地振荡器的漂移保持敏感:

$$\frac{\delta\psi}{\psi} = \frac{1}{\lambda_Q^{-1} - \lambda_D^{-1}} \left(\frac{\delta Q}{Q} \lambda_Q^{-1} - \frac{\delta D}{D} \lambda_D^{-1} \right), \qquad (4)$$

其中， λ_D 和 λ_Q 分别是 D 和 Q 在 297 开尔文时的分数温度依赖性，其数值列于表I。由此方程可知， $\delta\psi/\psi$ 通过将 δQ 与 δD 之差转换为温度单位，再用常数 $\frac{1}{\lambda_Q^{-1}-\lambda_D^{-1}} \approx -10\text{ppb/mK}$ 归一化得到。

$\delta\psi/\psi$ 的这一表达式也可以写成分数失谐的线性组合，如下所示

$$\begin{aligned} \frac{\delta\psi}{\psi} &= \frac{\delta Q}{Q} \left(\frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_Q} \right) + \frac{\delta D}{D} \left(\frac{-\lambda_Q}{\lambda_D - \lambda_Q} \right), \\ &= \frac{\delta Q}{Q} \alpha + \frac{\delta D}{D} (1 - \alpha), \end{aligned} \qquad (5)$$

其中，方括号中的各项之和为 1，并定义了量 $\alpha = \frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_Q} \approx 1.4$；该量仅由 D 和 Q 的分数温度依赖性之比决定。

总体而言，如果 D 和 Q 的相对温度依赖性符号相反，那么我们会发现 $0 < \alpha < 1$；当二者大小相等、符号相反时， $\alpha = 0.5$。如果它们具有相同的相对温度依赖性， α 将趋于无穷大，这表明 δT 无法与 $\delta\psi$ 解耦，也解释了为什么仅测量 D 或 Q 无法实现温度不敏感的频率基准。最后，如果相对温度依赖性之比的绝对值非常大，那么 α 将近似为 0 或 1，其中一个参数将主要用作温度计，另一个则用作时钟信号。

类似地，存在 δD 和δQ 的一个线性组合，可用于测量 δT，且对 $\delta\psi$ 不敏感

$$\delta T = \frac{1}{\lambda_D - \lambda_Q} \left(\frac{\delta D}{D} - \frac{\delta Q}{Q} \right), \qquad (6)$$

这使得即使没有稳定的频率基准，也能进行稳定的温度测量。因此，我们当前的装置可视为一个双传感器：频率基准和温度传感器。

在本研究中，我们提出并实现了一种频率基准，该基准基于对跃迁频率半和组合的高灵敏度测量；1 2（$f_+ + f_-$）$\approx D$以及1 2（$f_1 + f_2$）$\approx -\bar{Q}$ [见图1（a）]。尽管 D和 Q只能由这些跃迁频率的组合近似表示，但由横向超精细耦合导致的、对这些项的修正已在附录A中进行了说明。在本文其余部分中，我们将这些半和频率称为“对 D 和 Q的测量”，同时承认并计及二者虽小但有限的修正。

图1（b）展示了用于稳定本地振荡器的反馈方案概念框图。通过持续监测频率失谐的半和组合，即1 2（$\delta f_+ + \delta f_-$）$\approx \delta D$ 和1 2（$\delta f_1 + \delta f_2$）$\approx -\delta Q$，可以将这些偏移组合起来，从而抵消任何热漂移，同时保持对本地振荡器漂移的灵敏度。

III. 结果

用于测量振荡器频率 D（或 Q）的双音零场分裂（TTZFS）脉冲序列

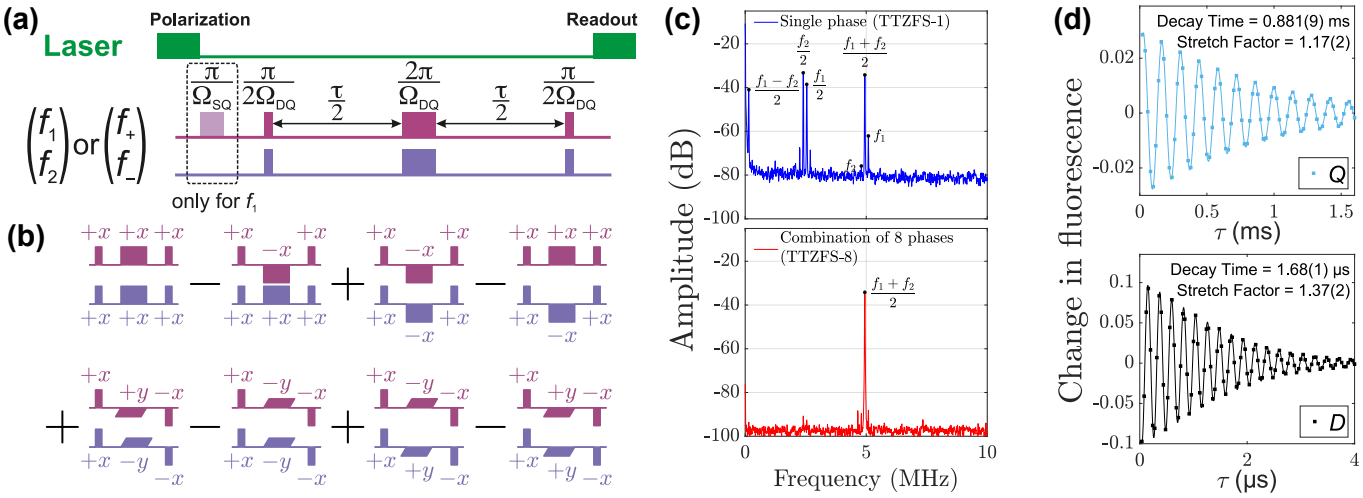

图2. **基于金刚石的频率基准测量协议。(a)** 双音零场劈裂-8（TTZFS-8 D Q $|m_s=0\rangle$ D）脉冲序列[21] $|m_I=+1\rangle$ Q [20] Q $|m_I=0\rangle$ f_1 π 序列。两种测量均通过光学极化自旋（对于，极化至；对于）。测量时，使用时长为 π/Ω_{SQ}的$_{SQ}$ 脉冲将极化核自旋转移至，其中Ω_{SQ} 为单量子拉比频率。制备于 $|0\rangle$ ($|m_s=0,\ m_I=+1\rangle$ 对于 D, $|m_s=0,\ m_I=0\rangle$ 对于$\bar{Q}$)后，使用双音$\pi/2-2\pi-\pi/2$ 脉冲序列测量半和频率分裂，$_{1\,2}(f_+ + f_-) \approx D$或$_{1\,2}(f_1+f_2)\approx Q$（脉冲时长分别为 $\pi/2\Omega_{DQ}$、 $2\pi/\Omega_{DQ}$、 $\pi/2\Omega_{DQ}$，其中$\Omega_{DQ}=\sqrt{2}\Omega_{SQ}$ 为双量子拉比频率），随后进行光学读出。**(b)** 为抵消由射频梯度导致的脉冲缺陷所产生的非期望信号， $\pi/2-2\pi-\pi/2$ 脉冲方案中六个脉冲各自所需的相位。**(c)** 对核自旋施加脉冲序列（Q）并扫描 τ所获得的幅度谱。通过八个序列（下图）实现相位控制，可抑制单次测量（上图）中存在的若干非期望频率。单相位图的幅度放大了八倍，以保持目标频率分量的幅度不变。**(d)** Q、 D 的TTZFS-8 测量时域图，显示因退相干而衰减的欠采样（混叠）振荡；图中以标记表示实验数据，以曲线表示拟合结果。

如图2(a)所示。该脉冲序列基于此前提出的近零磁场单音脉冲序列；在此条件下，共振几乎简并，可由单个音调 [9, 22] 激发。在实验条件（$B_z = 475$G）下， ^{14}N 核在光抽运过程中被有效极化至 $m_s=0, m_I=+1$ 子能级，并且可以直接对核自旋态进行光学读出 [20]。TTZFS脉冲序列应用于两种不同的三能级系统。应用于 $|m_s, m_I\rangle$: $|+1,+1\rangle$; $|0,+1\rangle$;$|-1,+1\rangle$ 三能级系统时，它使用跃迁频率 f_+ 和 f_-，并测量 D；应用于$|0,+1\rangle$; $|0,0\rangle$; $|0,-1\rangle$ 三能级系统时，它使用跃迁频率 f_1 和 f_2，并测量 Q。在任一系统中，我们都用 $|\pm1\rangle$ 和 $|0\rangle$ 表示这三个能级。两种情况下，系统均被光学极化至 $|0\rangle$；对于 D，直接实现该极化；对于 Q，则先极化至 $|+1\rangle$，再施加一个子序列 $f_1\pi$-脉冲。

初始的双频 $\pi/2$ 脉冲，频率为 f_+ 和f_- （对于 Q, 分别为f_1 和 f_2 ），将布居从其在 $|0\rangle$ 中的初始极化状态转移到三个态的叠加态中，使一半布居留在 $|0\rangle$中，另一半则分布在 $|\pm1\rangle$之间（这种叠加态有时称为“亮态”）。在时长为 $\tau/2$的第一个自由演化时段中，态 $|\pm1\rangle$ 各自相对于 $|0\rangle$积累相位（在旋转坐标系中），相位为 $\theta_\pm = 2\pi\delta f_\pm(\tau/2)$，其中 $\delta f_\pm$ 表示失谐（δf_1，对于 Q为 2）。双频 2π 脉冲交换 $|\pm1\rangle$ 态的布居和相位（$\theta_\pm \to \theta_\mp$），同时保持 $|0\rangle$ 不变（它会翻转“暗态”的相位）。经过第二个 $\tau/2$ 延迟后，该延迟带来额外的相位 $\theta_\pm$，相对于 $|0\rangle$ 的总累积相位为 $\theta = \theta_\pm + \theta_\mp = 2\pi\tau\left(\frac{\delta f_+ + \delta f_-}{2}\right)$，对于$|+1\rangle$ 和 $|-1\rangle$均如此。最后的 $\pi/2$脉冲根据 $\sin\theta|0\rangle + \cos\theta\frac{|+1\rangle+|-1\rangle}{\sqrt{2}}$ [9]，将单一相移 θ 映射为布居差。因此，该脉冲序列测量 $\frac{1}{2}(f_+ + f_-)$ 的变化，同时不受 $f_+ - f_-$ 变化的影响。利用光学读出，可以测量 θ 的值；该读出利用了 NV中心 [21] 和 ^{14}N 核自旋 [20]的自旋相关荧光率。实验装置的详细信息见附录 B。

将 TTZFS 脉冲序列应用于 NV系综时，我们观察到出现了不需要的频率分量。这是由于射频梯度在受测 NV 中心所在体积内引起了脉冲缺陷。通过采用八步相位循环方案，可以有效抑制这些不需要的频率分量。该方案结合了在不同脉冲相位配置下进行的八次测量（记为 TTZFS-8），如图2（b）所示。

我们通过以足够小的步长扫描 τ，来表征测量 Q 时这些信号的抑制效果

（步长为 50 ps），同时在时间上平移脉冲包络和相位（而非仅平移包络）。使用 TTZFS-8 脉冲序列对这些测量结果进行傅里叶分析，得到的光谱如图 2(c) 所示。通过分别考察八次测量（上图）或将其合并考察（下图），可以确定相对于期望峰值 $_{1\,2}(f_1+f_2)\approx -Q$ 而言，不需要的频率分量受到的抑制程度（~ 60 dB）。相位循环方案的理论说明见附录 C。

扫描总自由演化时间 τ 时——通常采用比傅里叶分析所用步长更大的步长——我们会观察到振荡（类似于拉姆齐条纹），且其振幅呈指数衰减，如图2(d)所示。实验测得的数据拟合至函数 $S(\tau)= S_0 +S_1\exp[-(\tau/T_2)^p]\cos(2\pi f\tau+\phi)$，其中 p为拉伸因子，由此得到 $T_{2,\,D} = 1.68(1)$μs（对应 D ）和$T_{2,\,Q} = 0.881(9)$ ms（对应 Q）的数值。利用这些数值确定 τ 的最佳值。

频移 δD 和 δQ 的测量通过选取使灵敏度达到最佳的固定 τ_D 和 τ_Q 值，并将荧光变化转换为频移来完成（详情见附录 D ）。通过交错进行 TTZFS-8 测量，测量 δD 和 δQ，我们获得了 $\delta\psi$的测量结果。图 3 （上图）显示了由 δD 和 δQ、

$\lambda_D^{-1}\frac{\delta D}{D}$ $\lambda_Q^{-1}\frac{\delta Q}{Q}$ 10

和 测得的温度波动，绘制于为期 -天的时段内。这些数值彼此紧密跟随，其差值$\left(\lambda_Q^{-1}-\lambda_D^{-1}\right)\frac{\delta\psi}{\psi}$ 与时钟信号成正比（见式4）。这些信号对应的阿伦偏差以分数单位表示，见图3 （下图）。使用 10 MHz 铷频率标准（Standford Research Systems FS725）稳定射频和微波（MW）合成器，因此我们测得的 ψ不稳定度应能反映基于 D 和 Q的频率基准的不稳定度，即我们时钟的性能。

对于 $\tau < 100$s， D、 Q和 ψ 的分数不稳定度按 $\sigma(\tau)\sim\tau^{-1/2}$变化，这取决于单次测量的不确定度，而该不确定度主要受光子散粒噪声（PSN）限制。为优化光子散粒噪声对 $\delta\psi/\psi$不稳定度的贡献，我们牺牲 Q 的灵敏度，优化了其参数（降低光强、延长光抽运时间），使得根据公式 D ， D 和 Q 的PSN对 $\delta\psi/\psi$的PSN贡献相等，详见公式E2 （详见附录 E ）。

在较长时间尺度上，我们观察到出与频率漂移一致的行为 $\sigma(\tau)\sim\tau$。这可以用温度漂移来解释，这种漂移对 D 和 Q 均有影响，二者之间仅相差一个乘法常数。组合信号 $\delta\psi/\psi$的稳定性优于 $\delta D/D$ 或 $\delta Q/Q$ 在$\tau > 200$s 时的稳定性，见图3（下图）。

表II 展示了五个相关参数对时钟不稳定度的影响：温度、纵向和横向磁场、射频功率以及激光功率。

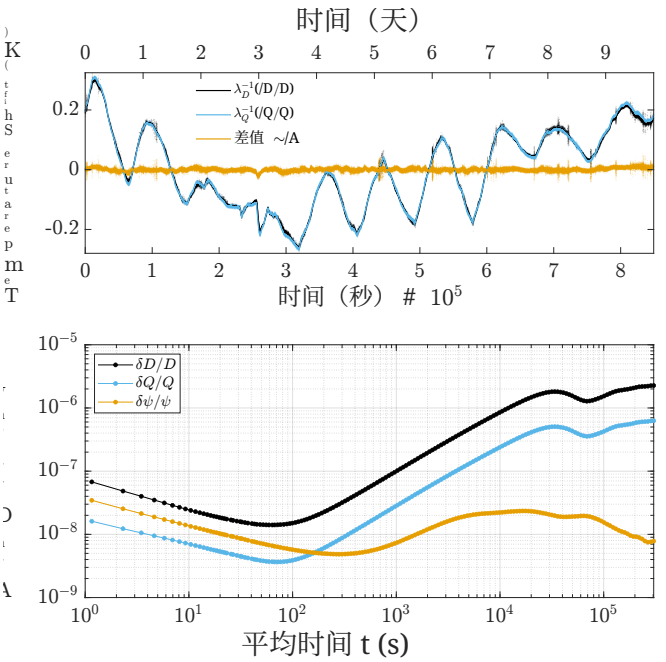

图 3. **基于 D 和 Q的单跃迁时钟与复合时钟的稳定性。** 测量了 D、 Q 的温度波动以及二者在 10 天内的差值（上图），并给出了相应的分数单位阿伦偏差（下图）。基于 D 和 Q 的复合时钟信号 $\delta\psi/\psi$的稳定性优于 $\delta D/D$或 $\delta Q/Q$，在 200s 后，温度波动至少受到 1–2 个数量级的抑制。

对每个参数均进行了独立的长期测量（采用表II所示的技术），并计算相应的阿伦偏差，以估算各参数在 200s 时间尺度上的不稳定度。为确定 B_x，我们扫描横向线圈电流，并拟合出使 f_1 拉比振荡振幅达到最大值时的电流（其作用机制见 [20]）。由于测得的 B_x 变化小于实验不确定度，因此我们报告由该不确定度决定的 50μG 上界。

每个参数所列的灵敏度，是通过对该参数施加微小变化，并使用 TTZFS-8 脉冲序列测量相应的相移 δD、 δQ 和 $\delta\psi$ 来确定的。如果测得的相移不呈线性依赖关系（例如 B_x呈二次依赖关系），则在与参数不稳定度相符的范围内采用一个上界。时钟不稳定度通过将不稳定度（δX）与灵敏度 $\left(\frac{1}{f}\frac{\Delta f}{\Delta X}\right)$相乘来评估。

根据表II中所示的系统误差测量结果，对于 $\delta D/D$ 或 $\delta Q/Q$ 而言，时钟不稳定度的最大来源是温度，其影响比所有其他来源大两个数量级。通过线性组合频移 δD 或 δQ，可以降低不稳定度，使其他某一项系统误差成为限制因素。测量结果表明，限制因素

参数 X （数值）	参数不稳定性（200 秒） δX （测量技术）	f	灵敏度 $\left\|\frac{1}{f}\frac{\Delta f}{\Delta X}\right\|$	时钟不稳定度 $\left\|\frac{1}{f}\left(\frac{\Delta f}{\Delta X}\delta X\right)\right\|$
温度 T (294 K)	10 mK (TTZFS-8)	D	25 ppb/mK	250×10^{-9}
		Q	7。2 ppb/毫开尔文	72×10^{-9}
		ψ	< 0.5十亿分之一/毫开尔文	$<5\times10^{-9}$
纵向磁场 B_z (475高斯)	50 µG (双量子 4-Ramsey [15])	D	1.6 ppb/mG	0.08×10^{-9}
		Q	0.6 ppb/mG	0.03×10^{-9}
		ψ	1。2 ppb/mG	0.06×10^{-9}
横向场 B_x （0 G）	0。5 mG （f_1 拉比振荡振幅）	D	0。38 ppb/mG	0.19×10^{-9}
		Q	0.64 ppb/mG	0.32×10^{-9}
		ψ	0。72 ppb/mG	0.38×10^{-9}
射频功率 (0 dB)	0.001 分贝 (f_+ 和 f_1 拉比振荡频率)	D	0.4 ppm/dB	0.4×10^{-9}
		Q	1.4 ppm/dB	1.4×10^{-9}
		ψ	2.0 ppm/分贝	2.0×10^{-9}
激光功率 (50 mW)	20 µW (光电流)	D	110 ppb/mW	2.2×10^{-9}
		Q	22 ppb/mW	0.44×10^{-9}
		ψ	22 ppb/mW	0.44×10^{-9}

表 II. **不稳定性来源**。针对五种会导致不稳定度的不同参数（温度、纵向磁场、横向磁场、射频功率和激光功率），给出了它们在 200 s 内不稳定度的估计值。通过扫描各参数，同时测量 D和 Q，可得出 D、 Q和 ψ对各参数的灵敏度估计值。对于每个参数，将不稳定度与灵敏度相乘，得到时钟不稳定度的分数单位值，分别对应 D、 Q以及它们对温度不敏感的组合 ψ。射频功率为 0 dB 时，对应于 f_+和 f_-的单量子拉比频率为 3.5 兆赫，而 f_1和 f_2的单量子拉比频率为 12 kHz。

将是射频功率波动，它最终会将时钟不稳定度限制在 2.0×10^{-9}。尽管导致这种频移的机制尚未完全明了，我们怀疑这很可能是传感体积内拉比频率分布不均与脉冲持续时间不精确共同作用的结果。具体而言，在用于测量 Q 的脉冲序列中，初始 π 脉冲结束后，$|m_I=+1\rangle$ 中可能仍有残余布居。若确实如此，我们预计，通过使射频场的施加更加均匀（f_1、 f_2、 f_+和 f_-），并优化脉冲序列（例如采用绝热脉冲），使其对拉比频率变化更具鲁棒性，便可取得改进。

因此，对于 $m_I=\pm1$跃迁而言，脉冲持续时间并非理想值。

测试并表征了三种不同的热缓解策略：温度补偿、在4低温下运行，以及主动温度稳定化。图(a)显示了频移δD （黑色）以及在冷指处测得的低温恒温器温度（蓝色），并显示了相应的温度补偿信号 $\delta D_{\mathrm{comp}}=\delta D-\lambda_D D\,\delta T$（黄色）。图4（b）显示了 δD 系统经液氮冷却后的频移，而图4（c）显示了 δD 温度主动稳定在 300 K 时采集的频移。图4（d）显示了相应的分数单位阿伦偏差，分别对应未补偿（黑色）、温度补偿（黄色）、液氮（粉色）和温度稳定化（绿色）。

A. D的温控测量

为了更好地理解温度如何限制 D 的稳定性，并探索其他缓解策略，我们还在低磁场（ D G）下，于热控环境（低温恒温器）中使用低密度样品进行了 $\sim$ 10测量，见附录 B1。测量 D 的方法与此前所述相同，但未交错进行 Q 的测量（见图2）。在低磁场下，核态保持未极化，因此 f_+ 和f_-均出现三个超精细跃迁，分别对应三个核子能级。微波脉冲的频率调谐至 $m_I=0$ （中央）分量，适用于 f_+ 和 f_-。脉冲持续时间分别为 70 ns（$\pi/2$）和 280 ns（2π），带宽与超精细分裂相当，

我们发现，这三种策略均能显著提升稳定性，其中主动稳定带来的改善最大。补偿与稳定化的性能差异，可能是由于低温恒温器中金刚石与温度传感器之间的温差发生变化所致。在液氮温度下， D 的温度敏感性降低了约 15 倍$\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}T}\big|_{T=77\,\mathrm{dK}}\approx-5\,\mathrm{kHz/K}\right)$。在室温和低温下观测到的频率稳定性相当，这表明在从 $\sim10^2-10^3$ 秒的时间尺度上，温度波动已不再是不稳定度的主要来源。然而，将这些数据集与测得的复合时钟稳定性（图3）进行比较后，我们发现复合时钟具有更优的长期稳定性，

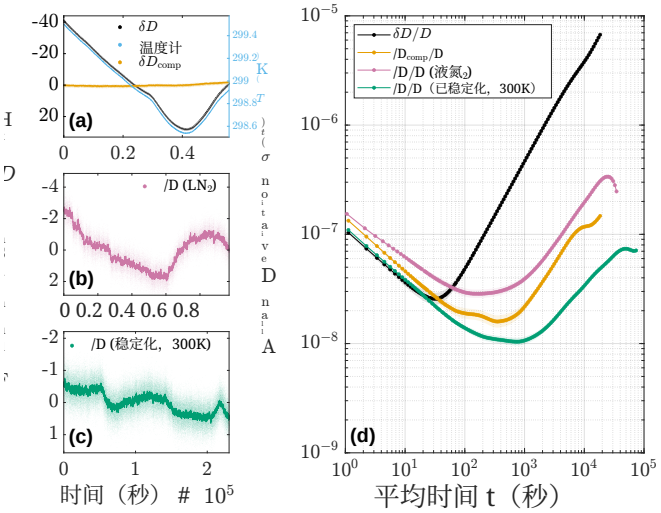

图4. **减轻温度引起的** D。 D 的时域频移测量结果：(a) 室温下未进行主动温度稳定时的测量，显示原始信号（黑色）、在冷指处测得的低温恒温器温度（蓝色）以及温度补偿后的信号（黄色）；(b) 未进行温度稳定时液氮温度下的测量；(c) 室温下主动稳定至300K时的测量。(d) 对应的分数阿伦偏差：未补偿（黑色）、温度补偿后（黄色）、液氮温度下未补偿（粉色）以及温度稳定化（绿色）的测量结果。

这表明，对 D 进行温度补偿和温度稳定化测量的可重复性仍可能受温度波动限制，这可能是由于样品与温度计之间的温度梯度随时间变化所致。这凸显了即使在低温下，利用 NV 中心本身补偿金刚石样品温度变化，相较于使用外部探针也具有优势。

IV. 讨论

在本研究中，我们证明了基于金刚石中 NV 中心的核跃迁与电子跃迁相结合的次级频率基准具有可行性，其分数不稳定度低至数倍于10^{-9}，平均时间为200秒。尽管这代表了显著的提升，使这一平台接近可考虑用于实际应用的阶段，但其性能仍比自旋投影噪声极限差约两个数量级。要取得进一步进展，必须了解目前限制该器件性能的因素。

不稳定度的一个重要来源是光子散粒噪声（见附录 E），可通过提高光子收集效率来降低 [23]，读出对比度，以及相干时间 $T_{2,\ D}$ 并通过使用更先进的脉冲序列 [24]来提升 $T_{2,\ Q}$。随着光子散粒噪声得到改善且稳定性超过 1×10^{-9}，预计测量周期采样到的本地振荡器微波相位噪声（迪克效应）将开始限制性能，因此应采取措施加以缓解 [25, 26]。

时钟稳定性的另一项当前限制，来自温度以外环境条件的漂移，例如磁场以及施加的射频和激光功率（见表 II）。任何会使 TTZFS-8 测量的相位产生二次偏移的参数（B_x, B_y），都可以通过调制和反馈实现稳定化。采用类似的方法，也可以稳定那些会使 TTZFS-8 测量的幅度产生二次偏移的参数（射频功率、激光功率）。

通过采用绝热脉冲 [27, 28]，可以降低测量脉冲序列对拉比频率变化的敏感性。原则上，通过补偿温度变化的高阶效应，可以进一步降低对环境不稳定因素的敏感性，尤其是在更长的时间尺度上，以及温度允许漂移达 > 100mK 时。尽管在本研究中，一阶温度补偿已足够，但只需在复合参考中加入额外项（见附录 F），即可轻松扩展同一框架，以抵消高阶温度依赖性。另一种方法是使用第三个跃迁，额外测量纵向超精细参数 $A_{||}$的热漂移；该参数的分数温度依赖性为 -91ppb/mK [18]，如果需要抵消更多系统误差（例如纵向应变），这一方法可能会很重要。

为了利用这些结果输出时钟信号，我们设想了一种系统：使用调谐至 10 兆赫的压控石英振荡器来稳定微波和射频跃迁的频率合成器。时钟信号的不稳定度会在测得的 D 和Q的数值中产生相应偏差，其频移由光电探测器进行光学记录。光电探测器电压信号由现场可编程门阵列（FPGA）处理，并向石英振荡器输出相应的校正频移 $\delta\psi$，从而完成反馈回路 [，见图1（b）]。用电压信号表示 $\delta\psi$ 的表达式为：

$$\delta\psi = \psi\left(\frac{\alpha}{2\pi Q\tau_Q}\tan^{-1}\frac{V_y^Q}{V_x^Q} + \frac{1-\alpha}{2\pi D\tau_D}\tan^{-1}\frac{V_y^D}{V_x^D}\right), \quad (7)$$

其中，V_x^D和 V_y^D（V_x^Q和 V_y^Q）分别是通过 TTZFS-8 测量获得的 D （Q）的同相和正交光电探测器电压信号，而 τ_D（τ_Q）是射频脉冲之间的总自由演化时间，如图 2（a）所示。更多细节请参见附录 D 。

为了确定并改善 D 和Q的系统偏移，必须对其进行全面表征，

以确定金刚石复合时钟所能达到的绝对精度。例如，未来需要对激光束的不均匀分布、应变、电荷分布以及其他潜在的样品间差异所产生的影响进行表征并加以抑制。此外，进一步评估复合时钟在日间、周间和月间的重复性也十分重要。与烘箱补偿晶体振荡器等其他固态解决方案相比，这里的性能预计将更为优越，因为与原子钟一样，金刚石时钟的频率最终由金刚石晶格和NV中心缺陷的基本参数决定。其他实际开发工作还应包括将设备微型化至芯片级，以及设计多功能传感器。

V. 结论

NV中心的电子自旋跃迁与核自旋跃迁相结合，为实现稳健的固态频率基准提供了一条有力途径。通过联合监测零场劈裂 D 和核四极参数 Q，我们实现了一种混合信号 ψ，其对温度波动具有一阶不敏感性。该方法将热诱导的频率漂移降低了一个数量级以上，确立了一种新的运行机制：此时主要噪声源来自技术参数，而非与温度的基本耦合。

我们的结果表明，固态自旋系综能够支持类似于复合原子钟所提出的多参数稳定策略[19]。同一缺陷中电子自旋和核自旋自由度的共存，使其能够在单一平台上同时实现频率计量和温度计量，为自校正量子传感器和集成式计时架构开辟了道路。随着控制场均匀性和脉冲方案的持续优化，此类系统最终有望达到可与紧凑型次级标准相媲美的稳定性，同时具备出色的稳健性、易集成性和多功能性。

致谢： 作者感谢 Pauli Kehayias 和 Janis Smits 提供的宝贵讨论。作者感谢 Sekels GmbH（德国 Oberm¨orlen）设计坡莫合金屏蔽罩。我们尤其感谢 Jun Ye 提供的宝贵反馈，并建议补充一篇参考文献。S.L.、A.J.、J.C. 和 S.C. 感谢美国陆军研究实验室根据合作协议编号 W911NF-24-2-0050、W911NF-24-2-0047、W911NF-23-2-0115 和 W911NF-24-2-0044 提供支持。V.M.A. 感谢戈登与贝蒂·摩尔基金会（拨款 DOI 10.37807/GBMF12968）和陆军研究实验室奖项 W911NF-23-2-0092 提供支持。S.K. 感谢戈登与贝蒂·摩尔基金会（拨款 DOI 10.37807/GBMF12966）和美国国家航空航天局奖项 编号 80NSSC24K1561。本研究还部分得到了欧盟委员会“地平线欧洲”框架计划研究与创新行动 MUQUABIS（拨款协议编号 101070546）的支持。

附录 A： D 和 Q的近似

核四极参数 Q与频率 f_1 和 f_2 之间的关系，在($D \pm \gamma_e B$)$^{-1}$的一阶近似下可表示为（例如，参见 [18]）：

$$f_1 \approx |Q| + \gamma_n B - \frac{A_\perp^2}{D - \gamma_e B}\,, \tag{A1}$$

$$f_2 \approx |Q| - \gamma_n B - \frac{A_\perp^2}{D + \gamma_e B}\,, \tag{A2}$$

$$\frac{f_1 + f_2}{2} \approx |Q| - \frac{A_\perp^2 D}{D^2 - \gamma_e^2 B^2}\,. \tag{A3}$$

请注意，两个频率的半和接近$|Q|$ ；远离基态能级反交叉（GSLAC）时，修正项很小（$\sim$ 0.1%）。

极化核自旋使每个 $m_s = 0 \to m_s = \pm 1$ 微波跃迁中都只有一个超精细分量， $f_\pm$。这两个频率的半和接近 D，其修正项与 Q 在式（A3）中的修正项相近；

$$\frac{f_+^{(m_I=+1)} + f_-^{(m_I=+1)}}{2} \approx D + \frac{A_\perp^2 \left(\frac{3}{2}D + \frac{1}{2}\gamma_e B\right)}{D^2 - \gamma_e^2 B^2}\,. \tag{A4}$$

然而， D 大三个数量级，因此对 D而言，这是百万分之一量级的修正；相比之下，对 Q而言，修正量级为千分之一。

为考虑这些修正，可更新相对温度导数 λ_D 和 λ_Q，使其对应于各自半和频率组合的相对温度导数值。

附录 B：实验装置

本研究中用于获得主要结果的样品是一块由同位素富集的 ^{12}C 金刚石（$[^{12}\mathrm{C}] \approx 99.99\%$）制成的 $[110]$ 切向金刚石板。NV 浓度约为 4 ppm，该系综的相干时间为 $T_2 \approx 0.8\,\mu$s。

图5展示了实验装置的示意图。采用定制的落射荧光显微镜装置进行光学探测磁共振（ODMR）测量。使用 532 纳米激光器（Coherent Verdi V6）产生的线偏振光激发 NV 中心。通过声光调制器由连续波光束产生激光脉冲。激发与收集光学系统由一个数值孔径为 0.79 的非球面聚光透镜（Thorlabs ACL25416U-A）组成。在金刚石上照射了一个 $\sim$50-μm 光斑，光功率约为 30 mW

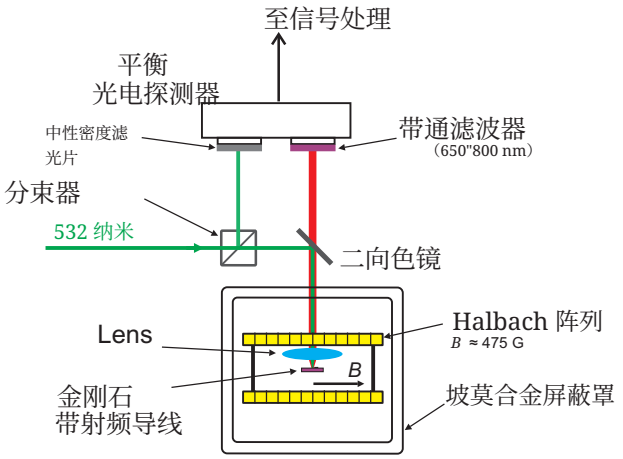

图 5. 实验装置示意图。平衡光电探测器测量相对于入射绿光（532 纳米）的荧光变化。Halbach 阵列产生的磁场为 ~ 475 高斯，其方向与其中一个 NV 取向对齐，并垂直于入射光。射频和微波信号通过一根直径为 160 μm 的铜线传输至 NV 中心系综，该铜线置于光学焦点附近。

绿光。使用二向色镜（Thorlabs DMLP567L）将红色荧光与激发光分离，随后通过 650nm 至 800 nm 的带通滤光片，并由平衡光电探测器（Thorlabs PDB210A）的一个通道进行检测，光电流约为 ~ 0.1 mA。这种平衡探测方案通过测量荧光（红光）和激发光（绿光）通道的相对变化，降低了激光强度波动的影响。

使用由温度补偿型 SmCo 磁体组成的 Halbach 阵列，沿 NV 轴施加了 475高斯的磁场。通过在 Halbach 阵列内采用类亥姆霍兹构型布置的三组正交线圈，实现了对磁场的精细调节。该组件由两层坡莫合金屏蔽包围，以抑制外部磁噪声。

使用矢量信号发生器（Rohde & Schwarz SMW200A）的两个通道合成频率为 $f_+ \approx 4.2161$GHz 和 $f_- \approx 1.5250$GHz 的微波脉冲，经放大（f_+: Mini-Circuits ZHL-50W-63+，f_-: Mini-Circuits ZHL-30W-252-S+）后，再通过双工器（Mini-Circuits ZDSS-3G4G-S+）合并。微波信号还在放大前分别通过射频开关（Mini-Circuits ZASWA-2-50DR）进行门控，以进一步抑制脉冲间的残余信号。

频率为 $f_1 \approx 5.0892$兆赫和 $f_2 \approx$4.7964兆赫的双音射频脉冲由任意波形发生器（Keysight 33512B）产生，经放大（Mini-Circuits LZY-22+）后，通过双工器（Marki Microwave DPX-0R5）与微波信号合并。合并后的信号被传送至 NV 系综，途经一根直径为 160 μm 的铜线，该铜线放置在光学焦点附近的金刚石表面上。微波和射频合成器的频率均锁定至 10 MHz 铷频率标准（Stanford Research Systems FS725）。

在 D 和 Q 测量（$\pi/2 - 2\pi - \pi/2$）中使用的（双量子）TTZFS-8 脉冲时长分别为 50–200–50 ns 和 15–60–15 μs，对应的（单量子）拉比频率分别为：f_+ 和 f_- 为 3.5 兆赫，f_1 和 f_2为 12 kHz。脉冲序列由晶体管-晶体管逻辑（TTL）脉冲卡（SpinCore PBESR-PRO-500）生成并分发，所有荧光信号均使用数据采集卡（National Instruments USB-6361）进行数字化。

1. 温度控制装置

我们采用了第二种实验配置来获取图 4所示的数据。在此装置中，重点是在 D 条件下测量零场劈裂，以提高热稳定性。与主要装置相比，仅使用 D的测量方案使我们能够缩短光抽运和读出时长，从而减少总周期时间，因为实验条件可以针对电子跃迁进行专门优化，而无需兼顾 D 和 Q。

本装置使用的样品是一块天然丰度的 [111]切割金刚石片，NV密度为 50ppb，相干时间为 $T_2 \approx 1.8$μs。样品安装在连续流显微低温恒温器（Janis ST- 500）内，以提供隔热和主动温度控制。测得该样品的 TTZFS-8 相干时间为 $T_{2,\ D} \approx 5$μs。

使用放置在低温恒温器窗口外的三组正交补偿线圈，沿其中一条 NV轴施加了 10G 至 20G 的小偏置磁场。在这些磁场强度下，核自旋保持未极化状态，使每个 f_+ 和 f_- 跃迁分裂为三个超精细分量。微波调谐至中央超精细线（$m_I = 0$）。选择该磁场强度（$\sim$ 15G）是为了优化 $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = \pm 1\rangle$ 微波跃迁（f_+和 f_-）的拉比频率；这些拉比频率表现出频率依赖性，可能是由射频传输结构造成的。

频率为 f_+ 和 f_- 的微波信号分别独立合成并放大，随后通过宽带功率分配器（Mini-Circuits ZFRSC-42-S+）合并，再传输至样品。

荧光采用单通道（非平衡）光电探测器进行探测。由于该设置中的较低 NV密度 会导致荧光信号显著减弱，因此我们在此处未采用平衡探测；在这一工作区间内，平衡探测的潜在优势并不明显，而且很可能不足以抵消其引入的额外复杂性。

附录 C：TTZFS-8 的相位控制

TTZFS 协议对应于一个三脉冲序列 $\pi/2$-2π-$\pi/2$，相邻脉冲之间包含两个时长为 $\tau/2$ 的自由演化时间。因此，最终波函数为

$$|\Psi_f\rangle = U(\pi/2)U_2U(2\pi)U_1U(\pi/2)\,|0\rangle\ . \tag{C1}$$

在旋波近似下，考虑场相互作用表象中的哈密顿量，计算算符 $U(\pi/2)$ 和 $U(2\pi)$。在由 $|1\rangle$、$|0\rangle$ 和 $|-1\rangle$ 张成的子空间中，哈密顿量的形式为

$$H = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & \Omega_p(t) & 0 \\ \Omega_p(t) & 2\Delta & \Omega_s(t) \\ 0 & \Omega_s(t) & 2\delta \end{pmatrix}\ , \tag{C2}$$

其中，Δ 是单光子失谐，δ 是双光子失谐，$\Omega_p(t)$ 和 $\Omega_s(t)$ 分别是与跃迁频率 f_1 和 f_2 对应的泵浦场和斯托克斯场的拉比频率。在本附录中，我们假设满足共振条件（$\Delta = \delta = 0$），且矩形脉冲彼此重叠：当 $0 < t < T$ 时，$\Omega_{p,\ s}(t) = \Omega_0$；其他情况下为零。在这些条件下，可对哈密顿量进行对角化，从而得到精确的时间演化算符（因为当 $0 < t < T$ 时，非绝热耦合消失），

$$U(\Lambda) = \begin{pmatrix} \frac{\cos\left(\frac{\Lambda}{2}\right)+1}{2} & -\frac{i}{\sqrt{2}}\sin\left(\frac{\Lambda}{2}\right) & \frac{\cos\left(\frac{\Lambda}{2}\right)-1}{2} \\ -\frac{i}{\sqrt{2}}\sin\left(\frac{\Lambda}{2}\right) & \cos\left(\frac{\Lambda}{2}\right) & -\frac{i}{\sqrt{2}}\sin\left(\frac{\Lambda}{2}\right) \\ \frac{\cos\left(\frac{\Lambda}{2}\right)-1}{2} & -\frac{i}{\sqrt{2}}\sin\left(\frac{\Lambda}{2}\right) & \frac{\cos\left(\frac{\Lambda}{2}\right)+1}{2} \end{pmatrix} \tag{C3}$$

其中 $\Lambda = \sqrt{2}\hbar\Omega_0 T$。

接下来引入自由演化算符$U_1 = \mathrm{diag}\left(1,\ e^{-i\varphi_{p12}},\ e^{-i(\varphi_{p12}-\varphi_{s12})}\right)$和$U_2 = \mathrm{diag}\left(1,\ e^{-i\varphi_{p23}},\ e^{-i(\varphi_{p23}-\varphi_{s23})}\right)$，其中

$$\begin{aligned} \varphi_{p12} &= \tfrac{\omega_1\tau}{2} + \phi_{p1} - \phi_{p2} \\ \varphi_{s12} &= \tfrac{\omega_2\tau}{2} + \phi_{s1} - \phi_{s2} \\ \varphi_{p23} &= \tfrac{\omega_1\tau}{2} + \phi_{p2} - \phi_{p3} \\ \varphi_{s23} &= \tfrac{\omega_2\tau}{2} + \phi_{s2} - \phi_{s3}\,. \end{aligned} \tag{C4}$$

其中 $\omega_{1,\ 2} = 2\pi f_{1,\ 2}$。注意，相位 φ_{p12}、φ_{s12}、φ_{p23}和 φ_{s23} 包含频率以及脉冲相位的依赖关系。相位 ϕ_{pk} 和 ϕ_{sk} 分别表示第 k个泵浦脉冲和斯托克斯脉冲的相位，这些相位可以通过实验进行控制。不失一般性，我们将第一个泵浦脉冲和斯托克斯脉冲的相位设为零，$\phi_{p1} = \phi_{s1} = 0$。

利用方程计算最终布居数。(C1)，我们发现 TTZFS 信号可表示为

$$\mathcal{S} = \sum_j A_j \cos(\alpha_j)\,, \tag{C5}$$

其中 A_j 为傅里叶系数，α_j 为相位 ϕ_{pk} 和 ϕ_{sk}的线性组合。仔细考察可知，若脉冲面积为理想值（$\Lambda = \pi/2$且 $\Lambda = 2\pi$ 分别对应各个脉冲），则相位 α_j只有三个不同的取值，见表III。由此得到一个完美的正弦信号，其振荡频率为（$f_1 + f_2$）/2。

α_1	$\left(\frac{\omega_1+\omega_2}{2}\right)\tau - \phi_{p2} + \phi_{s2} - \phi_{s3}$
α_2	$\left(\frac{\omega_1+\omega_2}{2}\right)\tau + \phi_{p2} - \phi_{p3} - \phi_{s2}$
α_3	$-2\phi_{p2} + \phi_{p3} + 2\phi_{s2} - \phi_{s3}$

表 III. 理想情况下可能的相位组合 α_i

α_4	$\left(\frac{\omega_1}{2}\right)\tau - \phi_{p2}$
α_5	$\left(\frac{\omega_1}{2}\right)\tau + \phi_{p2} - \phi_{p3}$
α_6	$\left(\frac{\omega_2}{2}\right)\tau - \phi_{s2}$
α_7	$\left(\frac{\omega_2}{2}\right)\tau + \phi_{s2} - \phi_{s3}$
α_8	$\omega_1\tau - \phi_{p3}$
α_9	$-2\phi_{p2} + \phi_{p3}$
α_{10}	$\left(\frac{\omega_1}{2} - \frac{\omega_2}{2}\right)\tau - \phi_{p2} + \phi_{s2}$
α_{11}	$\left(\frac{\omega_1}{2} - \frac{\omega_2}{2}\right)\tau - \phi_{p2} - \phi_{s2} + \phi_{s3}$
α_{12}	$\left(\frac{\omega_1}{2} - \frac{\omega_2}{2}\right)\tau + \phi_{p2} - \phi_{p3} + \phi_{s2}$
α_{13}	$\left(\frac{\omega_1}{2} - \frac{\omega_2}{2}\right)\tau + \phi_{p2} - \phi_{p3} - \phi_{s2} + \phi_{s3}$
α_{14}	$\omega_2\tau - \phi_{s3}$
α_{15}	$-2\phi_{s2} + \phi_{s3}$
α_{16}	$\left(\frac{\omega_2}{2}\right)\tau + 2\phi_{p2} - \phi_{p3} - \phi_{s2}$
α_{17}	$\left(-\frac{\omega_1}{2} + \omega_2\right)\tau + \phi_{p2} - \phi_{s3}$
α_{18}	$\left(-\frac{\omega_1}{2} + \omega_2\right)\tau - \phi_{p2} + \phi_{p3} - \phi_{s3}$
α_{19}	$\left(\omega_1 - \frac{\omega_2}{2}\right)\tau - \phi_{p3} + \phi_{s2}$
α_{20}	$\left(\omega_1 - \frac{\omega_2}{2}\right)\tau - \phi_{p3} - \phi_{s2} + \phi_{s3}$
α_{21}	$\left(\frac{\omega_2}{2}\right)\tau - 2\phi_{p2} + \phi_{p3} + \phi_{s2} - \phi_{s3}$
α_{22}	$\left(\frac{\omega_1}{2}\right)\tau - \phi_{p2} + 2\phi_{s2} - \phi_{s3}$
α_{23}	$\left(\frac{\omega_1}{2}\right)\tau + \phi_{p2} - \phi_{p3} - 2\phi_{s2} + \phi_{s3}$
α_{24}	$(\omega_1 - \omega_2)\tau - \phi_{p3} + \phi_{s3}$

表 IV. 脉冲面积偏离理想值时出现的额外相位组合。

当脉冲面积偏离理想值时，会出现额外的相位组合。通过求解一般脉冲面积下的方程（C1），我们确定了所有此类贡献，详见表 IV。如表所示，当脉冲非理想时，最多可出现 8 个额外的振荡频率。

为消除这些额外的不需要的频率，我们采用 TTZFS-8 方案。表V 列出了脉冲

i	$\phi_{p2}^{(i)}$	$\phi_{s2}^{(i)}$	$\phi_{p3}^{(i)}$	$\phi_{s3}^{(i)}$	$w^{(i)}$
1	0	0	0	0	$1/8$
2	0	π	0	0	$-1/8$
3	π	0	0	0	$-1/8$
4	π	π	0	0	$1/8$
5	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	π	π	$-1/8$
6	$\frac{\pi}{2}$	$-\frac{\pi}{2}$	π	π	$1/8$
7	$-\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	π	π	$1/8$
8	$-\frac{\pi}{2}$	$-\frac{\pi}{2}$	π	π	$-1/8$

表 V. TTZFS-8 方案。

相位以及该方案所需的八个条纹对应的权重。我们将条纹定义为可控相位的函数，

$$\mathcal{S}^{(i)} = \mathcal{S}\left(\phi_{p2}^{(i)}, \phi_{s2}^{(i)}, \phi_{p3}^{(i)}, \phi_{s3}^{(i)}\right), \qquad i = 1, \ldots, 8. \quad \text{(C6)}$$

其中上标标示表中的行V。使用权重 $w^{(i)}$，将八个条纹分别乘以对应权重后求和，即可得到最终信号，

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_8 &= \sum_{i=1}^{8} w^{(i)}\, \mathcal{S}^{(i)} \\ &= A_1 \cos\alpha_1 + A_2 \cos\alpha_2 \,. \end{aligned} \quad \text{(C7)}$$

因此，这一过程有效地恢复了频率为 $(f_1 + f_2)/2$ 的理想情况。

在图 6中，我们通过对脉冲面积 [18] 的分布进行平均，重现图 2(c)，其中对式 (C5进行积分， [18] 其半高全宽为拉比频率的 16。4%。单次测量的光谱 (a) 重现了实验观测到的峰值频率，证实了分析结果。应用 TTZFS-8 脉冲序列后 (b)，不需要的频率分量被消除。我们还考虑了一种实验上无法实现的情形：对 $\pi/2$ 脉冲中的脉冲面积误差进行平均，同时假设 2π 脉冲是完美的 (c)。在这种情况下，不会出现额外的频率分量，信号在所需频率下仍保持纯正弦形。这表明， 2π 脉冲的不完美是产生不需要频率的原因；若不存在这些不完美，则无需采用抵消方案。

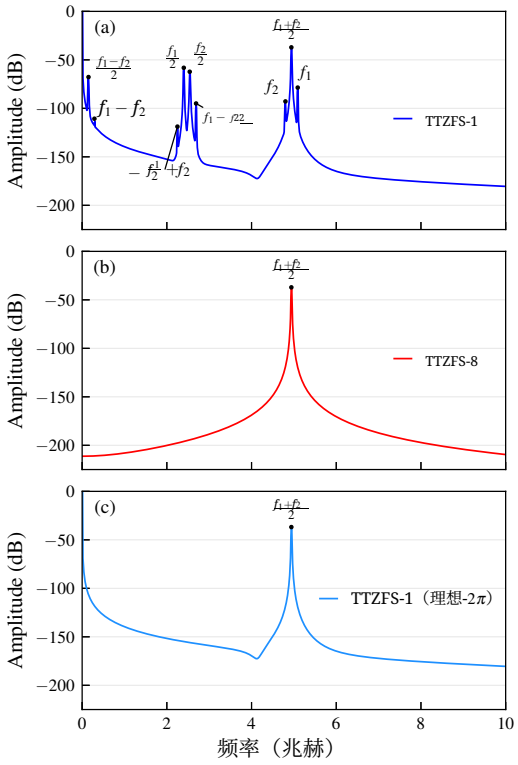

图 6. 根据核自旋脉冲序列（Q）和扫描 τ的分析结果得出的预期幅度谱。我们对拉比频率的分布取平均，以模拟脉冲面积误差。与实验结果一致，采用八个序列实现相位控制（b）可抑制单次测量（a）中存在的多个非期望频率。类似地，理论指出，理想的 2π 脉冲也能抑制所有非期望频率（c）。对图中的曲线进行了缩放，使目标频率分量的幅度与实验值一致。

附录 D：闭合反馈回路

为了充分实现基于D 和 Q的频率基准，应将测量结果结合起来（例如使用 FPGA），生成反馈信号，以稳定压控石英振荡器产生的 10 兆赫信号。下面概述需要执行的步骤。

对于每个光学读出脉冲，我们在两个短时间窗口内采集光电子计数：脉冲开始时的前窗口 $\mathcal{N}_A$（持续时间 t_A），用于捕获状态依赖荧光；以及一个后窗口 $\mathcal{N}_B$ （持续时间 t_B），位于脉冲结束时，用作归一化参考，以抑制激光功率波动。归一化读出计算如下：

$$S_i = \frac{V_A - V_B}{V_B}\,, \quad \text{(D1)}$$

其中， $V_A = Gq_e\mathcal{N}_A/t_A$ 和 $V_B = Gq_e\mathcal{N}_B/t_B$， G为光电探测器跨阻增益， q_e 为电子电荷。请注意，在本研究中使用平衡光电探测器的情况下，必须在 V_A 和 V_B 中加入电压偏移，以补偿从完整荧光信号中扣除的绿光产生的光电子。该偏移会在分子中抵消，但不会在分母中抵消。还需注意，如果测量时不使用后归一化窗口，则在以下所有方程中，只需用 S对应的 V （V_A）值替代即可。

为了测量 D （或 Q），进行八次光学读出，以获得八个 S_i （S_1

通过 S_8）。这些读出均采用以下形式：

$$S_i = \frac{S_{max}+S_{min}}{2} \pm \frac{S_{max}-S_{min}}{2} e^{-\tau/T_2} \cos\left(2\pi\,\delta f\,\tau\right), \\ = S_0\left[1 \pm \frac{C}{2} e^{-\tau/T_2}\cos\left(2\pi\,\delta f\,\tau\right)\right], \tag{D2}$$

其中， S_0 是 TTZFS-8 测量的平均归一化读出 $S_0 = (S_{max}+S_{min})/2$ ， C 是 TTZFS-8 测量的峰峰对比度（尚未计入退相干造成的降低）， T_2是 TTZFS-8 测量对应的相干时间， δf 是 D （或 Q）的失谐。

将这八次测量合并后，直流分量会相互抵消，得到

$$S = 8 \times S_0 \frac{C}{2} e^{-\tau/T_2}\cos\left(2\pi\,\delta f\,\tau\right). \tag{D3}$$

通过修改 TTZFS-8 脉冲序列，可以使所得条纹偏移 $90°$： 在回波脉冲的两个音调的相位上各增加 $45°$ 相移，并在最终脉冲的两个音调的相位上各增加 $90°$ 相移。对 D 和 Q 都执行这一过程，从而得到 S的四个值

$$S_x^D = 4S_0 C e^{-\tau_D/T_{2,D}}\cos\left(2\pi\,\delta D\,\tau_D\right), \tag{D4}$$
$$S_y^D = 4S_0 C e^{-\tau_D/T_{2,D}}\sin\left(2\pi\,\delta D\,\tau_D\right), \tag{D5}$$
$$S_x^Q = 4S_0 C e^{-\tau_Q/T_{2,Q}}\cos\left(2\pi\,\delta Q\,\tau_Q\right), \tag{D6}$$
$$S_y^Q = 4S_0 C e^{-\tau_Q/T_{2,Q}}\sin\left(2\pi\,\delta Q\,\tau_Q\right), \tag{D7}$$

这些值可以合并起来，得到δD 和 δQ的表达式：

$$\delta D = \frac{1}{2\pi\tau_D}\tan^{-1}\frac{S_y^D}{S_x^D}, \tag{D8}$$
$$\delta Q = \frac{1}{2\pi\tau_Q}\tan^{-1}\frac{S_y^Q}{S_x^Q}. \tag{D9}$$

最后，将这些值代入方程5 即可得到要发送给石英振荡器的校正频移表达式：

$$\delta\psi = \psi\left(\frac{\alpha}{2\pi Q\tau_Q}\tan^{-1}\frac{S_y^Q}{S_x^Q} + \frac{1-\alpha}{2\pi D\tau_D}\tan^{-1}\frac{S_y^D}{S_x^D}\right). \tag{D10}$$

附录 E：光子散粒噪声

限制时钟在 $t \lesssim 100$s 时间间隔内稳定性的光子散粒噪声，可通过以下两种方式计算：

分别对 D 和 Q 使用以下公式计算

$$\frac{\delta f_{PSN}}{f} = \overbrace{\frac{1}{2\pi f\tau}}^{\substack{\text{Accumulated}\\ \text{phase}}} \cdot \overbrace{\frac{1}{\frac{C}{2}e^{-(\tau/T_2)^p}}}^{\substack{\text{ODMR}\\ \text{contrast}}} \overbrace{\sqrt{\frac{G\,q_e}{V_0 t_A}}}^{1/\sqrt{N_{\text{red}}}} \\ \times \underbrace{\sqrt{1+\frac{t_A}{t_B}}}_{\text{Window factor}} \underbrace{\sqrt{1+\frac{N_{\text{red}}}{N_{\text{green}}}}}_{\substack{\text{Balanced photo-}\\ \text{detection factor}}} \underbrace{\sqrt{\frac{t_{\text{cycle}}}{t}}}_{\substack{\text{Averaging}\\ \text{factor}}}, \tag{E1}$$

其中， f 是待测失谐的量（D 或 Q）， δf_{PSN} 是其对应的光子散粒噪声， τ 是图 2(a) 中定义的（总）自由演化时间， C 是 TTZFS-8 测量的峰峰值对比度（未计入退相干造成的降低）， T_2 和 p 分别是 TTZFS-8 的退相干时间和拉伸因子， G是光电二极管的增益（跨阻）， q_e 是电子电荷， V_0 是仅使用荧光通道时从光电探测器获得的电压读数， t_A （t_B）是前（后）光学读出窗口测量的读出时间（见附录 D）， N_{red} （N_{green}）是由光电探测器相应通道探测到的红色（绿色）光子数， t_{cycle} 是周期时间，或分别进行 D 和 Q 测量所需的总时间， t 是总测量时间。

分数光子散粒噪声也可以描述为多个项的乘积。前三项分别是累积相位、光学检测磁共振（ODMR）对比度和$\sqrt{N_{\text{red}}}$的倒数，它们的乘积决定了单次测量的光子散粒噪声。下一项是窗口因子，用于描述将前窗口的信号与后窗口归一化信号或参考信号结合时所增加的光子散粒噪声。平衡光电探测因子（通常为 $\sqrt{2}$）描述了绿光子所带来的额外噪声贡献。通过使用具有不相等跨阻抗的“非平衡”光电探测器，可以降低该因子；这种探测器的两个通道具有不同的跨阻抗，因此在相近的荧光水平下可以测量更多绿光[24]。最后一项是平均因子，它说明了随着时间推移累积测量，光子散粒噪声的降低，并负责$1/\sqrt{t}$ 缩放。

为了确定时钟信号的光子散粒噪声ψ，我们首先使用公式E1 测量 D 和 Q 的（分数）光子散粒噪声，然后根据以下公式将它们合并

$$\frac{\delta\psi_{PSN}}{\psi} = \sqrt{\left(\frac{\delta Q_{PSN}}{Q}\right)^2\alpha^2 + \left(\frac{\delta D_{PSN}}{D}\right)^2(1-\alpha)^2}, \tag{E2}$$

其中 α （定义于式5中）仅由 D 与 Q的分数温度依赖性之比决定。

附录 F：二阶温度修正

如有需要，也可以使用对 D 和 Q的相同测量值，获得一种对$\delta\psi/\psi$ 的一阶或二阶温度依赖性均为零的测量结果。为此，我们首先定义 D 和 Q的分数阶导数（包括高阶导数），并在 $T = T_0$处求值

$$\lambda_D^{(n)} := \frac{1}{D}\frac{\partial^n D}{\partial T^n}\bigg|_{T=T_0}, \tag{F1}$$

$$\lambda_Q^{(n)} := \frac{1}{Q}\frac{\partial^n Q}{\partial T^n}\bigg|_{T=T_0}. \tag{F2}$$

接下来，我们修改方程（2、3），加入关于 $\delta T = T - T_0$的二阶项

$$\frac{\delta D}{D} = \frac{\delta\psi}{\psi} + \lambda_D \delta T + \frac{1}{2}\lambda_D^{(2)}\delta T^2, \tag{F3}$$

$$\frac{\delta Q}{Q} = \frac{\delta\psi}{\psi} + \lambda_Q \delta T + \frac{1}{2}\lambda_Q^{(2)}\delta T^2. \tag{F4}$$

暂时忽略二阶项后，我们可以合并方程，同时排除 $\delta\psi/\psi$，从而得到 δT的一阶近似，如正文所示（公式6）

$$\delta T \approx \underbrace{\frac{1}{\lambda_D - \lambda_Q}}_{-18\,\mathrm{ppm/K}}\left(\frac{\delta D}{D} - \frac{\delta Q}{Q}\right). \tag{F5}$$

我们也可以合并方程，同时排除 δT 中的一阶项，从而得到 $\delta\psi/\psi$的表达式。该表达式与正文中推导出的结果相同（公式5），但包含关于 δT的二阶修正

$$\frac{\delta\psi}{\psi} \approx \frac{\delta Q}{Q}\overbrace{\frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_Q}}^{\alpha\approx 1.4} + \frac{\delta D}{D}\overbrace{\frac{-\lambda_Q}{\lambda_D - \lambda_Q}}^{1-\alpha\approx -0.4} + \frac{1}{2}\underbrace{\frac{\lambda_D\lambda_Q}{\lambda_D - \lambda_Q}}_{-10\,\mathrm{ppm/K}}\underbrace{\left(\frac{\lambda_D^{(2)}}{\lambda_D} - \frac{\lambda_Q^{(2)}}{\lambda_Q}\right)}_{-800\,\mathrm{ppm/K}}\delta T^2. \tag{F6}$$

代入先前对 δT 的近似，我们得到一个关于 $\delta\psi/\psi$ 的表达式，该表达式可消除一阶和二阶温度效应

$$\frac{\delta\psi}{\psi} = \frac{\delta Q}{Q}\alpha + \frac{\delta D}{D}(1-\alpha) + \frac{1}{2}\frac{\lambda_D^{(2)}\lambda_Q - \lambda_D\lambda_Q^{(2)}}{(\lambda_D - \lambda_Q)^3}\left(\frac{\delta D}{D} - \frac{\delta Q}{Q}\right)^2. \tag{F7}$$

[1] G. Santarelli、P. Laurent、P. Lemonde、A. Clairon、A. G. Mann、S. Chang、A. N. Luiten 和 C. Salomon，《原子喷泉中的量子投影噪声：高稳定度铯频率标准》，《物理评论快报》**82**，4619（1999）。

[2] M. Lilley, E. Savalle, M. C. Angonin, P. Delva, C. Guer- lin, C. Le Poncin-Lafitte, F. Meynadier, 和 P. Wolf，Aces/pharao：用于基础物理研究的高性能空间到地面和地面到地面时钟比对，GPS Solutions **25**，34（2021年）。

[3] P. Cash, W. Krzewick, P. Machado, K. R. Over- street, M. Silveira, M. Stanczyk, D. Taylor, and X. Zhang, Microsemi 芯片级原子钟（csac）的技术现状、应用及未来计划，载于 2018 年欧洲频率与时间论坛（EFTF）（2018 年），第 65–71 页。

[4] B. Jaduszliwer 和 J. Camparo，GNSS 原子钟的过去、现在与未来，GPS Solutions **25**，27（2021年）。[5] S. Cook、T. Rosenband 和 D. R. Leibrandt，基于 Eu^{3+}:Y_2SiO_5，《物理评论快报》**114**，253902（2015）。[6] T. Ely、J. Prestage、R. Tjoelker、E. Burt、A. Dorsey、D. Enzer、R. Herrera、D. Kuang、D. Murphy、D. Robison、G. Seal、J. Stuart、R. Wang 和 J. Seubert，深空原子钟技术演示任务的成果，载于 2022 IEEE 航空航天会议（AERO）（2022），第 1–20 页。[7] T. Ooi、J. F. Doyle、C. Zhang、J. S. Higgins、J. Ye、K. Beeks、T. Sikorsky 和 T. Schumm，频率可重复性：固态 Th-229 核钟（2025），arXiv:2507.01180 [physics.atom-ph]。

[8] H. Kaper, V. Soltamov, F. Fuchs, P. Baranov, G. V. Astakhov, and V. Dyakonov, 利用碳化硅中的原子尺度自旋缺陷进行磁场和温度传感，ScientificReports **4**，5303（2014年）。

[9] J. S. Hodges, N. Y. Yao, D. Maclaurin, C. Rastogi, M. D. Lukin, and D. Englund, 利用金刚石中的电子自旋态计时，Phys. Rev. A **87**, 032118 (2013)。[10] J. R. Maze, P. L. Sta nwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth, and M. D. Lukin, 利用金刚石中的单个电子自旋进行纳米尺度磁传感，Nature **455**, 644 (2008)。[11] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al- Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hem- mer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Brats- chitsch, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, 环境条件下利用金刚石自旋进行纳米尺度成像磁力测量，Nature **455**, 648 (2008)。[12] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nobauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, 利用单个金刚石自旋进行电场传感，Nature Physics **7**, 459 (2011)。[13] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L.-S. Bouchard, and D. Budker, 金刚石中氮空位磁共振的温度依赖性，《物理评论快报》**104**, 070801 (2010)。

[14] M. W. Doherty, V. M. Acosta, A. Jarmola, M. S. J. Barson, N. B. Manson, D. Budker, and L. C. L. Hollenberg，金刚石中氮空位中心共振的温度偏移，物理评论B 90, 041201 (2014年)。[15] A. Jarmola, S. Lourette, V. M. Acosta, A. G. Birdwell, P. Bl¨umler, D. Budker, T. Ivanov, and V. S. Malinovsky，金刚石核自旋陀螺仪的演示，Sci- ence Advances 7, eabl3840 (2021年)。[16] V. V. Soshenko, S. V. Bolshedvorskii, O. Rubinas, V. N. Sorokin, A. N. Smolyaninov, V. V. Vorobyov, and A. V. Akimov，基于金刚石中氮空位中心的核自旋陀螺仪，《物理评论快报》126, 197702 (2021年)。[17] A. Jarmola, I. Fescenko, V. M. Acosta, M. W. Doherty, F. K. Fatemi, T. Ivanov, D. Budker, and V. S. Mali- novsky，金刚石氮空位系综中核自旋跃迁的稳健光学读出与表征，物理评论研究 2, 023094 (2020)。[18] S. Lourette, A. Jarmola, V. M. Acosta, A. G. Bird- well, D. Budker, M. W. Doherty, T. Ivanov, and V. S. Malinovsky， ^{14}N-υ 和 ^{15}N-υ 基态流形的温度敏感性，《物理评论应用》19, 064084 (2023年)。[19] V. I. Yudin, A. V. Taichenachev, M. Y. Basalaev, O. N. Prudnikov, H. A. F¨urst, T. E. Mehlst¨aubler, and S. N. Bagayev，黑体辐射位移引起的不稳定度低于 10^{-19} 的自然环境条件下联合原子钟，《新物理学杂志》23, 023032 (2021年)。[20] V. Jacques, P. Neumann, J. Beck, M. Markham, D. Twitchen, J. Meijer, F. Kaiser, G. Balasubrama- nian, F. Jelezko, and J. Wrachtrup，在室温下通过光抽运氮空位色心实现单个核自旋的动态极化，《物理评论快报》102, 057403 (2009)。[21] N. B. Manson、J. P. Harrison 和 M. J. Sellars，《金刚石中的氮-空位中心：电子结构及相关动力学模型》，物理评论B 74, 104303（2006）。[22] D. M. Toyli、C. F. de las Casas、D. J. Christle、V. V. Dobrovitski 和 D. D. Awschalom，《利用金刚石中单自旋的量子相干性增强荧光测温》，美国国家科学院院刊 110，8417（2013），https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.1306825110。[23]M. Omar、A. Conta、A. Westerhoff、R. Hasse、G. Chatzidrosos、D. Budker 和 A. Wickenbrock，《通过金刚石光学增强氮-空位中心传感的光子收集效率》，《光学快报》48, 2512 2023年( )。[24] J. F. Barry、M. H. Steinecker、S. T. Alsid、J. Majumder、L. M. Pham、M. F. O'Keeffe 和 D. A. Braje，《利用金刚石中的氮-空位中心系综进行高灵敏度交流和直流磁力测量》，《物理评论应用》22，044069（2024）。[25] P. G. Westergaard、J. Lodewyck 和 P. Lemonde，《将光学晶格钟中的迪克效应降至最低》，IEEE《超声、铁电与频率控制汇刊》57，623（2010）。[26] A. Berzins、M. Saleh Ziabari、Y. Silani、I. Fescenko、J. T. Damron、J. F. Barry、A. Jarmola、P. Kehayias、B. A. Richards、J. Smits 和 V. M. Acosta，《微波相位噪声对金刚石量子传感的影响》，Phys. Rev. Res. 6，043148（2024）。[27] S. Lourette、A. Jarmola、J. Chathanathil、S. C. Carrasco、D. Budker、S. A. Malinovskaya、A. G. Birdwell、T. G. Ivanov 和 V. S. Malinovsky，《利用受激拉曼绝热通道对金刚石中的核自旋进行拉姆齐干涉测量》，《量子科学与技术》10，015032 2024年( )。[28] S. C. Carrasco、S. Lourette、I. Sola 和 V. S. Malinovsky，《动力学增强的双光子光谱学》，《物理评论快报》134，163601（2025）。