arXiv:2603.10553v1 [physics.atom-ph] 11 Mar 2026

单个氮分子离子中禁戒振动跃迁的量子逻辑光谱

Aleksandr Shlykov,* Meissa L. Diouf,* Richard Karl、Mikolaj Roguski、Umesh C. Joshi 和 Stefan Willitsch†
Department of Chemistry, University of Basel, Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel, Switzerland.（日期：2026年3月12日）

原子中的电偶极禁戒光谱跃迁是许多先进量子计算机、原子钟和量子传感器实现方案的基础。分子是最普遍、用途最广泛的量子对象之一，但由于其能级结构复杂，长期以来，在分子中相干操控此类跃迁一直是一项挑战。在此，我们报道了利用量子逻辑光谱方案，对单个囚禁分子中的电四极转动-振动跃迁进行搜索、观测和相干操控。我们识别了氮分子离子 N_2^+ 基频振动跃迁的各个超精细-塞曼-转动分量，并实现了能级间的相干布居转移。我们的工作为精密分子光谱学、以分子转动-振动运动编码的高保真量子比特、精密红外分子钟以及新物理搜索开辟了新的前景。

电偶极禁戒跃迁是原子和分子中的光谱激发过程，按照一阶近似属于禁戒跃迁，但通过物质与辐射相互作用中的高阶项（例如电四极耦合或磁偶极耦合）而变得允许。这类跃迁可具有极窄的线宽，使其成为量子科学和频率计量领域多项关键技术的基础。在原子系统中，它们构成了领先量子计算平台中的量子比特 [1–3], ，是当今最精密时钟的核心 [4–6] ，也应用于先进的量子传感器 [7–9]。

据预测，分子中的电四极转动-振动（转振）跃迁具有极高的品质因子，在红外光谱区的线宽可低至纳赫兹量级 [10–16]。得益于分子能级结构的特性，这类跃迁具有优异的系统误差表现，并能抵御外部扰动 [14, 15, 17–21]。在此背景下，H_2^+、N_2^+、O_2^+ 和I_2^+ 等同核双原子分子离子中的禁戒振动跃迁，已被提出作为实现高精度中红外频率标准、构建超高保真量子比特、精确测定基本物理常数以及探测标准模型以外物理现象的理想候选对象 [10, 14, 20, 22–27]。

然而，禁戒振动跃迁的精密光谱学面临多方面的挑战 [11,28]。其极窄的线宽必然意味着线强度极弱（比典型的电偶极允许红外跃迁弱约十个数量级 [13, 14]），因此需要高度灵敏的实验方法。此外，确定极弱谱线的位置和强度是一项艰巨的搜索任务，尤其是对于多电子分子，理论上无法以足够的精度预测其谱线位置 [29–32], 。近期，研究人员首次在 N_2^+ [11] 中观测到同核离子的电偶极禁戒转动振动跃迁，随后又在 H_2^+ [28, 33] 中观测到此类跃迁，所用方法包括激光诱导电荷转移和共振增强多光子解离等化学检测技术。这些化学方法会在每个实验周期中破坏分子，因此必须重新装载并重新初始化样品。这严重限制了实验占空比，进而降低了测量的灵敏度和精度 [11, 33]。

近年来，人们开发了用于非破坏性操控和读出单个分子量子态的相干方法 [34–37]。这些方案可视为“量子逻辑光谱学”（QLS）的变体；这一概念最初是在开发 Al^+ 离子光钟时提出的 [38]。其一般方法是将有关“光谱”离子量子态的信息投影到离子阱中与“逻辑”离子共享的运动模上，再利用共振荧光灵敏地读出这些信息。这些本质上无损的技术能够实现量子非破坏（QND）测量，不仅使分子的化学性质保持不变，也能使其量子态完好无损 [34, 36, 39]。因此，与传统的化学读出技术相比，这类实验的灵敏度可提高数个数量级，尽管每次只探测一个粒子，而非大规模粒子集合 [36, 40]。

在此，我们报告了将量子逻辑光谱学方法应用于单个分子离子中禁戒转振跃迁的研究与相干操控，为分子光谱学开辟了新领域。我们将量子逻辑光谱协议 [36] 与快速绝热通过（RAP）实现的相干布居转移 [30, 41, 42] 结合起来，用于搜索、识别和光谱测量氮分子离子 N_2^+ 中的电四极跃迁。我们的方法具有很高的灵敏度，

* 这些作者对本研究的贡献相同
† stefan.willitsch@unibas.ch

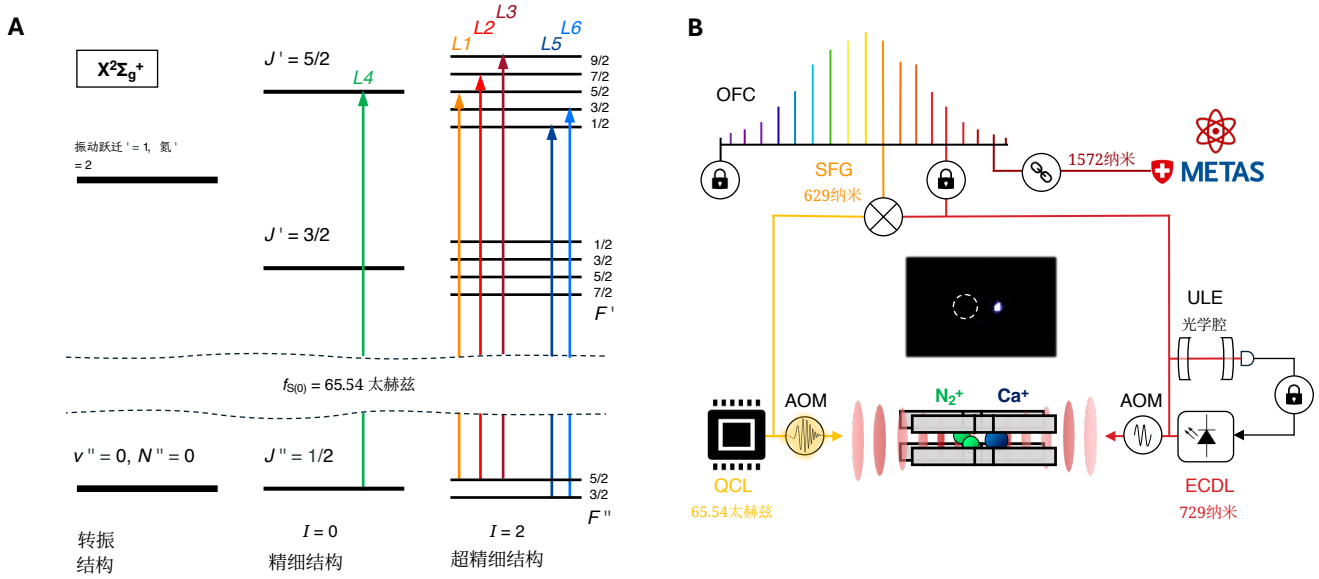


图 1. **实验细节。(A)** N_2^+ 的能级和光谱跃迁，与本研究相关。彩色箭头表示本研究中观察到的 S(0)转振带的（超）精细分量。 v、N、 J、 I和 F分别表示振动、转动、自旋-转动、核自旋和总角动量量子数。**(B)** 实验示意图，详情见正文。缩写：QCL——量子级联激光器；OFC——光学频率梳；ECDL——外腔二极管激光器；ULE——超低膨胀玻璃；SFG——和频产生；AOM——声光调制器；METAS——瑞士联邦计量研究院。

使我们能够记录超精细结构的概览光谱，并以很高的精度识别单个受囚禁 N_2^+分子中转振跃迁的各个（超）精细分量，将此前报道的基振动频率测量精度提高了一个数量级。

具体而言，我们研究了 $|v'' = 0, N'' = 0\rangle \rightarrow |v' = 1, N' = 2\rangle$跃迁的各个超精细塞曼分量，即 N_2^+ 电子基态中、起始于转动基态的基频红外跃迁的S(0)转动谱线（图 1A）。该能级包含 12 个不同的塞曼态，分别对应 $J'' = 1/2$和 $F'' = 1/2, 3/2$精细与超精细分量，以及 $I = 0$ 和 $I = 2$核自旋异构体。这里， v, N, J和 F分别表示振动、转动、精细和超精细量子数，而双撇号分别表示光谱跃迁的（较低）上态。

实验的简化示意图见图1B，更多详情参见 [43] 和 [44] 。在一个线性射频离子阱中，单个N_2^+离子与单个Ca^+离子一同被囚禁并冷却，形成双离子库仑晶体（图1B中的插图）。采用波长约为4.57 μ米（65.54太赫兹）的量子级联激光器（QCL）激发目标光谱跃迁。QCL锁定到光学频率梳（OFC），后者以高精细度腔为基准，从而实现亚千赫兹级线宽 [45]。OFC通过稳定光纤链路，以瑞士国家计量研究院（METAS） disseminated 的瑞士一级频率标准为参考

，从而使测得的频率具备SI可溯源性 [46]。使用QCL产生的频率啁啾激光脉冲 [47]，通过绝热快速通过（RAP）协议驱动光谱跃迁；这些脉冲由声光调制器（AOM）产生。这种方法无需精确掌握共振频率，即可在跃迁涉及的能级之间实现高效、完全可逆的布居转移。同时，它还能在连续的光谱实验中循环使用同一个单分子，这对于实现高实验占空比和获得良好的测量统计数据至关重要。通过这种方式，可以探测未知谱线的位置，其不确定度仅受激光脉冲RAP频率扫描范围的宽度限制。

量子逻辑光谱协议

最近发展的一种分子离子QND态探测方法已被用于量子逻辑光谱学（详见 [36] 和 [43] ）。简言之，N_2^+-Ca^+ 双离子库仑晶体通过分辨边带技术被激光冷却至其共同质心运动模式的基态。由两束反向传播的激光束组成的一维行波光学晶格所产生的态依赖光偶极力（ODF），当且仅当N_2^+ 离子处于转振基态 $|\downarrow\rangle_{N_2^+}$ 时，相干激发离子阱中原子-分子双离子晶体的运动。由此产生的离子串运动激发利用拉比光谱学在蓝色运

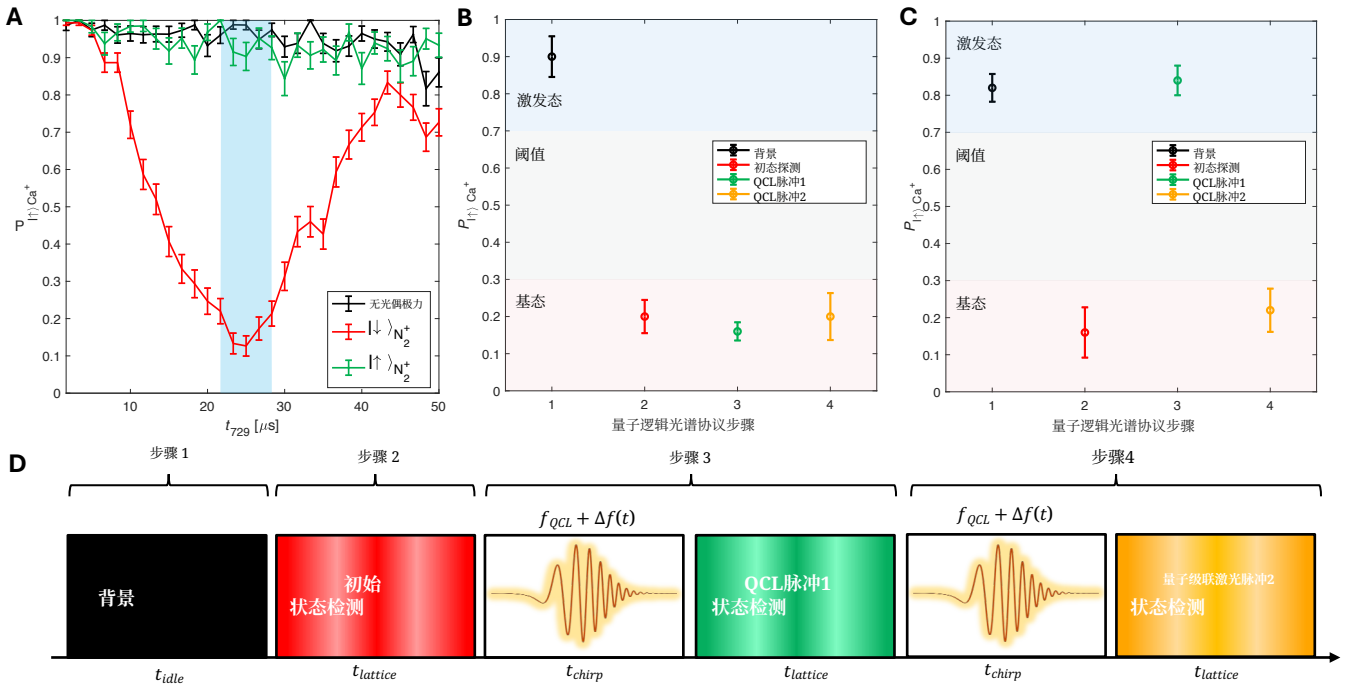


图 2. **量子逻辑光谱协议。(A)** 在 Ca^+ 中，对钟跃迁 $|\uparrow\rangle_{Ca+} \rightarrow |\downarrow\rangle_{Ca+}$ 的蓝边带进行拉比振荡时，Ca^+-N_2^+ 双离子链经态依赖光偶极力作用于 N_2^+ 后发生相干运动激发，Ca^+ 激发态的布居 $P_{|\uparrow\rangle_{Ca+}}$ 随 729 nm 激光脉冲时长 t_{729} 的变化。红色和绿色曲线分别表示 N_2^+ 处于转动振动基态（$|\downarrow\rangle_{N_2^+}$）和激发态（$|\uparrow\rangle_{N_2^+}$）时的实验结果。黑色曲线表示未施加光偶极力时获得的信号。蓝色阴影区域表示实现最大探测对比度时 729 nm 激光脉冲的时长范围。误差棒表示红色、绿色和黑色曲线分别对应 150、75 和 150 次测量的二项分布的均值标准误。**(B)** 偶极禁戒红外跃迁激发的量子逻辑协议“负”结果和**(C)** “正”结果。序列的每一步之后的态探测结果以彩色圆点表示，代表 50 次态探测测量的平均值。圆点颜色与面板**(D)** 中的步骤相对应，该面板展示了用于 N_2^+ 离子光谱测量的量子逻辑协议。详情见正文。

$|\downarrow\rangle_{Ca+}$ [4s $^2S_{1/2}(m_j = -1/2)$] $\rightarrow|\uparrow\rangle_{Ca+}$ [3d $^2D_{5/2}(m_j = -5/2)$] 钟跃迁（Ca^+，729纳米）的动边带。图2A中的红色曲线显示了N_2^+离子处于其转振基态 $|\downarrow\rangle_{N_2^+}$ 时获得的典型拉比振荡。相比之下，绿色曲线代表离子处于激发转振态 $|\uparrow\rangle_{N_2^+}$ 时获得的信号，该信号与未施加光学晶格时所采集的背景信号水平（黑色曲线）实质上无法区分。为实现可靠的状态检测，不必记录完整的拉比振荡，只需记录图2A中蓝色阴影区域所标示的最大对比度拉比时间处的信号水平。探测处于转振基态的分子离子的保真度被证明为 $> 99\%$ [36, 48]。

图 2D 展示了用于单个 N_2^+ 离子的量子逻辑光谱和相干控制的实验方案。完成态制备后，每个实验周期都以一次背景测量开始，测量时不施加光学晶格（步骤 1，图 2A 中的黑色曲线）。此步骤用于确定背景信号水平，以便区分分子离子的转动振动态基态与激发态。随后，进行初始量子非破坏态探测（步骤 2），以确认分子已制备于 $|\downarrow\rangle_{N_2^+}$ 态。接着，进行第一次绝热快速通过实验：使用量子级联激光器脉冲，在区间 Δf 内进行线性频率扫描，持续时间为 t_{chirp}，若相关区间内存在从$|\downarrow\rangle_{N_2^+}$ 出发的光谱跃迁，则将分子激发至$|\uparrow\rangle_{N_2^+}$（步骤 3）。之后进行量子非破坏态探测测量，以确认成功激发时布居已转移至 $|\uparrow\rangle_{N_2^+}$。最后，采用相同的啁啾和态探测序列（步骤 4），将布居转移回 $|\downarrow\rangle_{N_2^+}$，并重新初始化分子。

该方案的典型结果如图2B、C所示，其中每个数据点都对应于上述四个步骤之一的结果。阴影区域表示分子离子被判定处于 $|\downarrow\rangle_{N_2^+}$（红色阴影区域）或转振激发态 $|\uparrow\rangle_{N_2^+}$（蓝色阴影区域）时的信号水平。

这些能级通过此前一系列量子非破坏态探测实验 [36]进行了标定。如果N_2^+ 由于相关扫频区间内不存在光谱跃迁而未改变状态（图2B），则将结果标记为“阴性”。如果N_2^+在连续的绝热快速通过实验中两次改变状态——先被第一个脉冲激发，随后在之后的脉冲作用下回到基态（图2C）——则将其归类为“阳性”，并计为成功识别出所考察频率区间内存在光谱跃迁。

利用绝热快速通过实现转动振动布居相干转移的表征

图 3 显示了通过求解光学布洛赫方程组 [49, 50] ，计算得到的利用绝热快速通过实现布居转移的概率；该概率是相关电四极转动振动跃迁的拉比频率 Ω 的函数，针对实验中使用的两组不同快速绝热通过参数进行了计算。快速绝热通过参数$\Delta f = 2$ 兆赫、 $t_{chirp} = 500$ 毫秒（黑色实线）用于寻址$|J'' = 1/2\rangle \rightarrow |J' = 5/2\rangle$中最强的塞曼分量（图 1A 中标记为 $L4$ ）以及$|F'' = 5/2\rangle \rightarrow |F' = 9/2\rangle$ （$L3$）跃迁。第二组参数采用较慢的啁啾速率 $\Delta f = 2$ 兆赫、$t_{chirp} = 1500$ 毫秒（黑色虚线），以相近的效率驱动跃迁 $L1$, $L2$, $L5$, $L6$（图 1A）。图 3 中用彩色圆圈和圆点标出了当前实验所用激光强度下，（超）精细跃迁中最强塞曼分量的布居转移概率（计算详情见 [43] ）。

图 3 插图展示了一个代表性实验的结果：在第一组参数下，通过绝热快速通过（RAP）实现布居转移，作用于 $L4$ ($m_F \pm 1/2 \rightarrow m_F \pm 5/2$) 最强的塞曼分量；这些分量在当前 RAP 扫频区间内无法分辨。在这次实验中，N_2^+ 离子与总计 38 个啁啾红外脉冲相互作用后，改变了 22 次状态。成功跃迁次数最多的频率区间（相对频率设为 0 兆赫）的转动振动布居转移概率为 70 ± 10 %，图中所示全部三个区间的总概率为 58 ± 8 %。中央区间观测到的 70 ± 10 % 布居转移概率与该跃迁的理论概率 78.9% 相符（黑色实线上的绿色圆点）。

偶极禁戒跃迁的量子逻辑光谱学

N_2^+ 红外基频 S(0) 转动分量频率区域内的 RAP-QLS 调查扫描所得光谱显示于

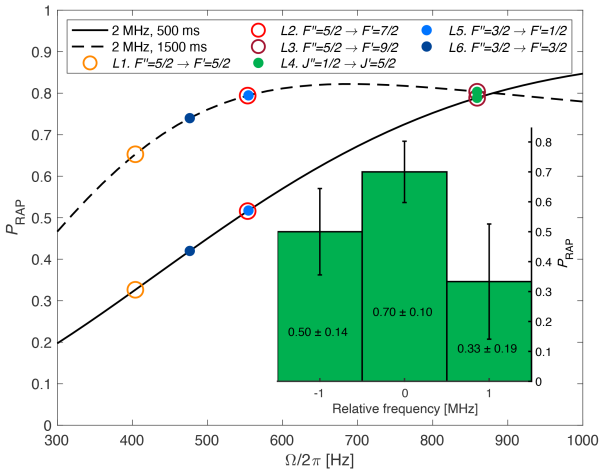


图 3. **布居转移概率。** 采用快速绝热通过实现相干布居转移的概率，随跃迁拉比频率 Ω 的变化关系；图中展示了实验中采用的两组不同快速绝热通过参数（啁啾带宽和持续时间）（虚线和实线）。彩色圆点和圆圈表示相关（超）精细跃迁中最强塞曼分量的布居转移计算概率（颜色与图 1 相同）。**插图：** 单个N_2^+ 离子实验的结果，显示了 $|J'' = 1/2$、$m_F = \pm 1/2\rangle \rightarrow |J' = 5/2$、$m_F = \pm 5/2\rangle$ ($L4$) 跃迁的实验布居转移概率（主图中的绿色圆点）。各区间内的数值表示相应频率区间内的实验态改变概率。误差棒表示二项分布的标准误差。

图4。上图显示了归一化布居转移概率的直方图（红色柱），– 表示特定频率区间内“正向”RAP实验次数与总尝试次数之比（灰色柱）。区间步长为 1 兆赫，宽度为 2 兆赫，对应于 RAP实验中使用的频率扫描宽度；该宽度也被用作实验光谱分辨率不确定度的保守估计。数据采用高斯模型 $ae^{-(f-f_0)^2/2\sigma^2}$ （蓝色虚线）进行拟合，以提取观测到的谱线中心频率，结果见表IV。

图4总结了对数百个单分子开展的实验，这些分子的布居最初分布在转振基态的12个超精细-塞曼能级上。光谱显示了基振动带S(0)转动分量的不同（超）精细跃迁；在施加4.7 G磁场时，塞曼结构得到部分分辨。谱线标注为角动量量子数 J 和 F 的跃迁，并根据图1A所示方案进行颜色编码。

图4中的倒置棒状光谱表示基于有效.....的跃迁位置和线强度 S （如 [14]和 [43]中所定义）的模拟。

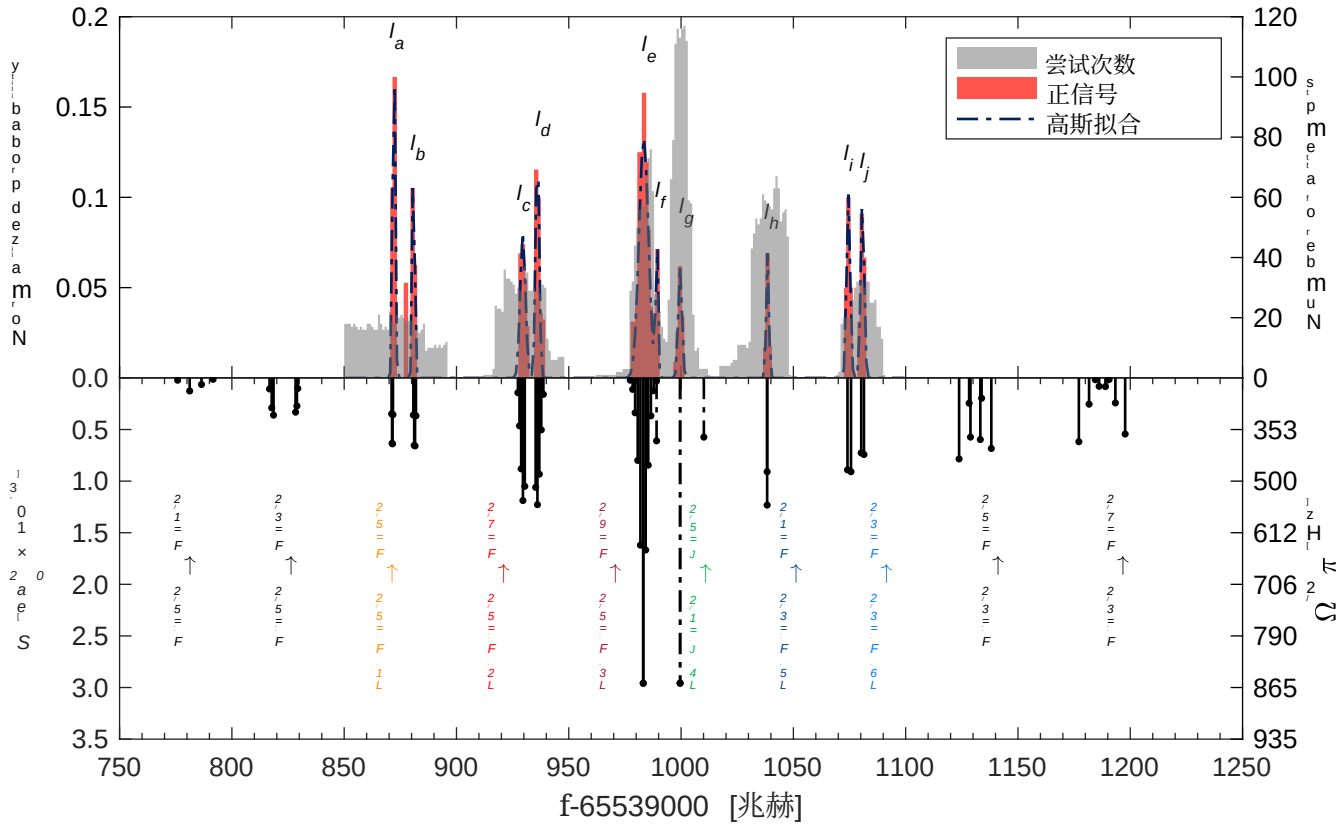


图4。**实验光谱与模拟**。（上）N_2^+ 的 S(0)转振带快速绝热通过量子逻辑光谱。红色直方图柱表示 RAP 引起的成功布居转移，并按每个频率区间内的尝试次数（灰色柱）归一化。虚线表示对数据进行的高斯拟合。（下）单个塞曼（超）精细分量的 S(0)转振谱线线强度 S 和拉比频率 Ω（标签颜色与图1相同）。详情见正文。

哈密顿量对跃迁位置和线强度 [43] （如 $\Delta m_F = \pm 2$ 和 m_F 中所定义）的模拟，其中包含超精细和塞曼结构（有关模拟以及所采用的光谱常数的详细信息，请参见 [43] ）。模拟仅考虑满足磁选择定则 $\Delta m_F = \pm 2$ 的四极跃迁，其中 m_F 表示与总角动量 F相关联的磁量子数。该选择定则由量子级联激光辐射的线偏振以及光束传播方向共同决定；二者均垂直于实验的量子化轴。需要注意的是，光谱中实验观测到的谱线强度并不完全反映理论线强度 S，还取决于快速绝热通过效率、落在特定快速绝热通过区间内的跃迁数量，以及离子初态制备中的倾向性。图8给出了考虑这些因素后对光谱的模拟。表III列出了图4中观测到的光谱线 $L1, \ldots, L6$ 的位置，并将实验谱线分裂与计算值进行了比较。本研究中观测到的谱线间隔与根据先前报道的（超）精细光谱常数 [51, 52] 计算得到的数值在实验不确定度范围内一致。这种一致性这使得能够对实验光谱中观测到的所有谱线进行明确归属，如图4和表IV所示。

根据这些光谱数据，可以确定基频振动频率 ΔG_{10} 的更新值[43]。图5展示了文献中报道的 ΔG_{10} 值（彩色圆点），并与本文结果（红色菱形）进行比较。此前最精确的结果由Ferguson 等人[53]，Michaud等人 [54] 和Zhang 等人 [55] 通过 $X \to A$ 和 $X \to B$ 电子带的电子光谱学间接获得。请注意，这些值彼此相差数百兆赫，且彼此之间至少相差 2σ 不确定度。考虑到第一振动激发态的转动常数 B_1、离心畸变常数 D_1、有效自旋-转动常数 γ_1 和离心畸变项 γ_{N1} 的典型不确定度所报道的精度远高于 ΔG_{10} （见图7和表V），N_2^+ 的基频振动频率可以从 $I = 0$中 $L4$ 跃迁的频率提取

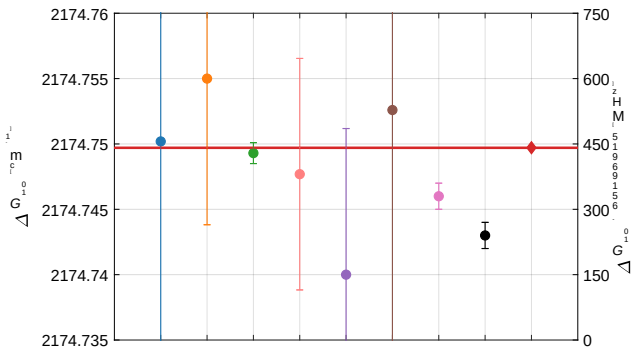


图 5. **N** ΔG_{10} **的基振动频率**$_2^+$ 。文献报道的数值（彩色圆点）与本文结果（红色菱形）的比较。数值见表 VI。红线的宽度表示本文结果的1σ 不确定度，误差棒表示文献所引不确定度。

图4中的异构体为:

$$\Delta G_{10} = f_{L_4}^{exp} - 6\overline{B}_1 + 36\overline{D}_1 - \gamma_1 - 6\gamma_{N1}, \qquad (1)$$

其中 $\overline{B}_1$, $\overline{D}_1$ 为文献（补充信息）中报道的相应光谱常数的加权平均值， γ_1 和 γ_{N1}取自 [52], ，得到的数值为 ΔG_{10} =65197356。2(21) 兆赫或 2174。74971(7) cm^{-1}。

本文结果可与 [11] 中报道的结果进行比较；该研究通过激光诱导电荷转移光谱观察到两个宽特征，并依据 [54]中报道的光谱常数，将其归属为 $|F'' = 5/2\rangle \rightarrow |F' = 9/2\rangle$、 $|J'' = 1/2\rangle \rightarrow |J' = 5/2\rangle$ 和 $|F'' = 3/2\rangle \rightarrow |F' = 7/2\rangle$（超）精细分量。由于本文结果表明， [54]中报道的基振动频率需修正 111.3 兆赫，因此应重新审视 [11] 中观测到的两个特征的原始归属。这些谱线应归属于 $|F'' = 5/2\rangle \rightarrow |F' = 3/2\rangle$ 和 $|F'' = 3/2\rangle \rightarrow |F' = 1/2\rangle$ 超精细分量。

精密分子光谱学的前景

在本研究中，我们展示了量子逻辑技术在单个氮分子离子禁戒转动振动跃迁的搜寻、识别和相干操控中的应用。我们采用 RAP协议在中红外光谱范围内转移转动振动布居，识别出 N_2^+ 基振动带 S(0) 转动跃迁的一系列超精细塞曼分量。同时，RAP 使光谱学实验中的单个分子能够高效地进行态重新初始化并循环利用，这显著提高了占空比，进而提升了实验的灵敏度。本研究测得了 N_2^+ 基振动频率的新值，其精度比此前基于分子系综、采用传统光谱技术得到的最精确测定值高一个数量级。

这项研究为单个分子在红外范围内开展精密测量铺平了道路，开辟了分子光谱学的新前沿。事实上，本文观测到的若干红外四极跃迁经预测具有出色的系统误差特性，并能抵御外部扰动 [10, 14, 19]，因此是频率计量的理想候选对象。例如，计算表明，无超精细结构 $L4$ 跃迁的拉伸塞曼分量具有较小的线性塞曼频移；考虑到离子阱实验中的典型磁场涨落，预计测量精度可达 $10^{-14} - 10^{-15}$ 量级。类似地，预测 $L3$ 跃迁的特定超精细—塞曼分量具有“魔术”特性，即在特定磁场强度下，其共振频率在一阶近似下不受磁场影响。这些跃迁有望实现 $10^{-16} - 10^{-17}$ 量级的测量精度 [14]。这些红外四极跃迁的计量学特性使其成为在N_2^+的转振运动中编码高保真度量子比特、实现高精度红外分子钟，以及探测标准模型之外物理现象（例如质子与电子质量比可能随时间变化 [10, 14, 19, 20]）的理想候选对象。

方法

离子态制备与冷却

在离子阱中心的准直原子束中，利用波长为423纳米和375纳米的激光束，通过共振增强双光子方案 $[1 + 1']$ 使中性Ca原子光电离，从而产生Ca^+ 离子 [56]。Ca^+ 离子使用397纳米和866纳米激光 [57]冷却至接近多普勒极限，并在离子阱中形成库仑晶体。通过对分子束中的内部冷却中性N_2分子进行阈值光电离，利用REMPI方案 $[2+1']$ [58]在离子阱内制备出处于转动振动基态的单个N_2^+ 离子。单个分子离子通过协同冷却进入Ca^+ 库仑晶体 [44, 59] ，随后将晶体缩减为Ca^+-N_2^+ 双离子链（见图1B中的插图）。随后，利用Ca^+ 在729纳米处的3d $^2D_{5/2}(m_j = -5/2)$ $\leftarrow$ 4s $^2S_{1/2}(m_j = -1/2)$钟跃迁红边带上的分辨边带冷却，将离子链的同相轴向简正模冷却至接近基态。Ca^+ 离子的相关能级以及N_2离子的电离方案见图6A、B。

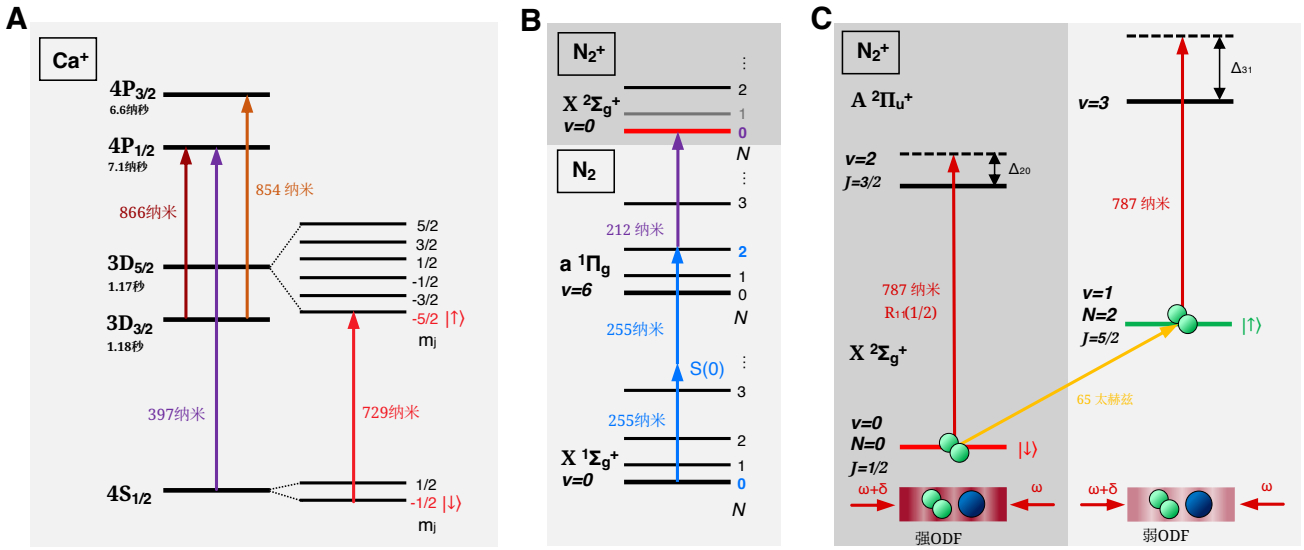


图 6. **与本研究相关的 Ca^+、N_2 和 N_2^+ 能级。(A)** 与当前实验相关的 Ca^+ 能级（未按比例绘制）及其对应的辐射寿命 [60–62]。紫色和红色箭头分别表示用于冷却和相干操控的跃迁，棕色箭头表示再泵浦跃迁。Ca^+ 钟跃迁涉及的能级以红色标示。**(B)** 用于单个 N_2^+ 离子 [58] 转振基态制备的 $[2+1']$ 共振增强多光子电离（REMPI）方案的能级图。**(C)** 用于分子态读出的光偶极力（ODF）。红色箭头表示波长约为 787 纳米的光学晶格激光，其相对于 N_2^+ 中 $X^2\Sigma_g^+(v''=0) \rightarrow A^2\Pi_u(v'=2)$ 振电子跃迁的 $R_{11}(1/2)$ 分量失谐。当分子离子处于基态 $|\downarrow\rangle_{N_2^+}$ 时，光学晶格会产生强ODF。当通过量子级联激光器（QCL）脉冲（黄色箭头）将离子转移至转振激发态 $|\uparrow\rangle_{N_2^+}$ 时，晶格激光与任何光谱跃迁的失谐都过大，无法产生强ODF。

状态依赖光偶极力的产生与量子非破坏态检测

态依赖光偶极力（ODF）由一维行波光学晶格产生，该晶格由两束波长约787纳米、相对N_2^+ [36, 57]中 $X^2\Sigma_g^+(v''=0) \rightarrow A^2\Pi_u(v'=2)$振电子跃迁的 $R_{11}(1/2)$分量失谐的反向传播激光束构成。两束激光彼此的失谐量等于离子阱中N_2^+-Ca^+ 离子链同相轴向运动模的频率（当前实验中为674 kHz）。在这些条件下，对处于 $X^2\Sigma_g^+(v=0, N=0)$转振基态的N_2^+产生了强ODF，从而共振激发离子的同相轴向运动 [36, 57, 63]。对于分子离子的其他转振态（$X^2\Sigma_g^+(v\geq 0, N\geq 2)$），光学晶格的频率相对任何光谱跃迁都失谐过远，无法产生强ODF，因此不会发生运动激发 [36]（图6C）。双离子链的运动激发通过Ca^+ 钟跃迁上的拉比边带测温进行探测，详见 [36, 48]。

光谱学激光器的频率稳定

频率稳定和激光束传输方案如图1B所示。光学频率梳（OFC）的重复频率锁相至729纳米外腔二极管激光器（ECDL）；该激光器用于寻址Ca^+ 钟跃迁，其自身则稳定到高精细度超低膨胀腔，线宽达到亚千赫兹水平。此外，OFC还以瑞士联邦计量研究院（METAS）传递的超稳定1572纳米频率信号为参考，以确保长期稳定性，并可溯源至由瑞士一级频率标准实现的SI秒 [46]。工作于 4574 μm的量子级联激光器（QCL）在与729纳米激光辐射进行和频（SFG）后，于629纳米波长处锁定到OFC。使用平衡光电探测器检测629纳米光与最近梳齿之间的拍频信号，并将其稳定到来自直接数字合成器（DDS）的参考信号 [45]。通过调节DDS参考频率，实现了对锁定的QCL频率进行粗扫描。QCL的精细扫描则通过声光调制器实现，围绕其中心频率施加线性斜坡。

致谢

感谢Georg Holderried、Dominik Baumgartner、Dr. Anatoly Johnson、Grischa Martin和Philipp Kn¨opfel提供技术支持，并感谢Prof. Piet O. Schmidt和Dr. Nicol´as A. Nu˜nez Barreto进行有益的讨论。

资金支持

本研究得到瑞士国家科学基金会（资助编号：2000年21 204123、TMAG-2 209193）、欧洲计量合作伙伴关系（资助方 ID：10.13039/100019599，资助编号：23FUN04 COMOMET）和巴塞尔大学的支持。

作者贡献

A.S. 和 S.W. 开发了实验方法。M.D.、A.S.、R.K. 和 U.J. 开展了实验并分析了数据。A.S.、M.R.、R.K. 和 M.D. 参与了实验装置的开发与表征。S.W. 构思并监督了该项目。A.S.、M.D. 和 S.W. 起草了论文，所有作者均参与完成了最终版本。

数据可用性

支持本研究发现的主要数据可在 Zenodo*https://doi.org/10.5281/zenodo.18935655*上获取。

补充信息

有效哈密顿量

理论谱线位置是通过对电子基态$X\ ^2\Sigma_g^+$下 N$_2^+$ [14, 52, 64, 65] 的有效自旋-转动-振动-塞曼哈密顿量进行数值对角化计算得到的，

$$\hat{H} = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{fs} + \hat{H}_{hfs} + \hat{H}_Z. \tag{2}$$

这里，右边前三项描述振动、转动和精细（即自旋-转动）结构，它们在洪德情形 b_{β_J} 基 [52]中是对角的。它们的本征值由下式给出，

$$\hat{H}_{vib} = G_v, \tag{3}$$

$$\hat{H}_{rot} = B_v N(N+1) - D_v(N(N+1))^2, \tag{4}$$

$$\hat{H}_{fs} = \gamma_{v,N}(J(J+1) - N(N+1) - S(S+1))/2. \tag{5}$$

这里，G_v，B_v，D_v 是电子基态特定振动能级 v 中的振动、转动和离心畸变常数。$\gamma_{v,N}$ 是电子自旋-转动耦合常数，其中包含离心修正项$\gamma_{v,N} = \gamma_v + \gamma_{Nv}$(N(N + 1)) [52]。

有效超精细哈密顿量表示为 [52],

$$\hat{H}_{hfs} = \hat{H}_{bF} + \hat{H}_t + \hat{H}_{eqQ} + \hat{H}_{cI}, \tag{6}$$

ˆ ˆ 其中，H_{bF} 表示费米接触相互作用，H_t ˆ 表示偶极超精细相互作用，H_{eqQ} 表示电四极超精细相互作用，H_{cI} 表示磁核自旋-转动相互作用。这四项的矩阵元已在 [52]中推导，也可见于 [14]。文献 [51, 52] 中报道的相关超精细光谱常数值列于表I。

ˆ 有效塞曼哈密顿量 H_Z 包含四个一阶贡献，来源于外加磁场 $\boldsymbol{B}$ 与由电子自旋 $\boldsymbol{S}$、分子转动$\boldsymbol{N}$ 和总核自旋 $\boldsymbol{I}$ [65产生的磁偶极矩之间的相互作用–68],

$$\begin{aligned}\hat{H}_Z = {} & g_s\mu_B T^1_{p=0}(\mathbf{B})T^1_{p=0}(\mathbf{S}) \\ & - g_r\mu_B T^1_{p=0}(\mathbf{B})T^1_{p=0}(\mathbf{N}) \\ & - g_n\mu_N T^1_{p=0}(\mathbf{B})T^1_{p=0}(\mathbf{I}) \\ & + g_l\mu_B T^1_{p=0}(\mathbf{B}) \sum_{q=\pm1} \mathcal{D}^1_{p=0,q}(\omega)^* T^1_q(\mathbf{S}).\end{aligned} \tag{7}$$

这里，g_s、g_r、g_n 分别是电子自旋、转动和核自旋的 g 因子，而 μ_B (μ_N)分别是玻尔磁子（核磁子）。ˆ H_Z 中的最后一项表示电子自旋塞曼相互作用的各向异性修正，g_l 是相应的有效 g因子（见表II）。T^1_p 表示空间固定坐标系中的秩为1的球张量算符（下标为p），$\mathcal{D}^1_{pq}(\omega)$是维格纳旋转矩阵元，下标 q 表示分子固定坐标系中的球张量分量。空间固定坐标系的 $p = 0$分量取为与磁场方向一致，磁场沿 z轴取向，$T^1_{p=0}(\mathbf{B}) = B_z\hat{z}$。在 Σ 电子态中，与电子轨道角动量$\mathbf{L}$的磁场相互作用的对角项为零，并忽略磁场的高阶项 [65]。这四项的矩阵元可见 [14]。

已观测光谱跃迁的归属

图4中观察到的光谱特征，是根据对S(0)转振谱线的（超）精细结构进行的计算来指认的。由于观察到的跃迁都属于红外基频的同一转动分量，转振能可以

视为计算谱线间分裂时的共同偏移量，因此为此仅考虑了哈密顿量的精细结构部分（方程5）和超精细结构部分（方程6）。

表 III 列出了图4中观测到的光谱线 $L1$，……，$L6$，并将实验谱线分裂与通过利用 [51, 52]的光谱常数对有效超（精）细哈密顿量进行对角化而计算得到的理论分裂进行了比较（见表I）。本研究中观测到的谱线间隔与计算值一致，实验不确定度为 1σ。因此，可以明确指认实验光谱中观测到的所有谱线，如图4和表IV所示。

根据光谱数据确定 N_2^+ 的基振动频率

根据本研究获得的光谱数据（如图4和表IV所示），可以得到 N_2^+ 的基振动频率$\Delta G_{10} = G_1 - G_0$ 的改进值。由于观测到的 S(0) 转振流形中所有谱线的振动常数和转动常数均相同，因此，通过测量不受超精细结构影响的 $I = 0$ 异构体中$L4$ （$|J'' = 1/2\rangle \rightarrow |J' = 5/2\rangle$）跃迁的频率 f_{L4}，可以最精确地确定 ΔG_{10}。基于有效哈密顿量，可由 f_{L4}计算出 ΔG_{10}，如下:

$$\Delta G_{10} = f_{L4} - 6B_1 + 36D_1 - \gamma_1 - 6\gamma_{N1}, \qquad (8)$$

其中，B_1，D_1 以及 γ_1 和 γ_{N1} 分别是$v = 1$ 能级的转动、离心畸变和自旋-转动常数。请注意，$v = 0$ 能级的相应参数没有出现在公式（8）中，因为跃迁始于转动基态 $N = 0$。

由于以往研究对（自旋）转动常数的测定精度远高于 ΔG_{10}，因此在计算公式 8 时，采用了文献中报道的这些参数的平均值。根据以下公式计算了文献值 B_1，D_1 和 γ_1 的加权平均值（见表 V）：

$$\overline{C} = \frac{\sum_i w_i C_i}{\sum_i w_i}, \qquad (9)$$

其中，C_i 是相关的光谱常数，其不确定度为 δC_i，$w_i = 1/\delta C_i^2$是它们的权重，并且

$$\delta\overline{C} = \frac{1}{\sqrt{\sum_i w_i}} \qquad (10)$$

是平均值的加权不确定度。

平均值及其不确定度与文献中的相关数据一同绘制于图7。精细结构常数的平均值γ_1 主要由参考文献 [52] 所报告的数值主导，这是由于其不确定度显著低于其他研究中所报告的不确定度。因此，γ_1 和 γ_{N_1} 直接取自 [52]。

因此，将公式（8）中的转动常数 B_1，D_1 替换为文献中的平均值 B_1，D_1，得到的结果为 $\Delta G_{10} = 65197356.2(21)$ 兆赫，或 2174.74971(7) c m^{-1}。ΔG_{10}的不确定度是通过公式（8）传播实验不确定度 δf_{L4} （即 $L4$ 谱线位置的不确定度）以及表V中平均光谱常数的不确定度计算得出的，具体如下:

$$\delta\Delta G_{10} = \sqrt{\delta f_{L_4}^2 + (6\delta\bar{B}_1)^2 + (36\delta\bar{D}_1)^2 + \delta\gamma_1^2 + (6\delta\gamma_{N1})^2}. \qquad (11)$$

超精细谱的拟合与谱图模拟

为了获得 N_2^+ 的超精细常数更新值，我们使用最小二乘法，将根据有效哈密顿量公式2（不含塞曼贡献 H_Z）计算得到的谱线位置拟合到图4中的谱图；其中拟合了超精细常数b_{F0}，b_{F1}和 t_1，并将表I中列出的先前报道值用作初始猜测值。（自旋）转振常数固定为数值_ _B_1，D_1，γ_1和 ΔG_{10}。其他超精细光谱常数则固定为表I所列数值，因为它们对谱线位置的影响可以忽略。拟合结果及所得超精细常数分别列于表VII和VIII，基于所得常数绘制的谱图见图4底部。光谱线强度按照 [14] 计算。

C谱线位置不确定度的计算 **位置**

图4中所示、表IV中所列观测光谱跃迁的不确定度按以下方式计算，

$$\delta f_{exp} = \sqrt{\Delta f^2 + \delta_{fit}^2 + \delta f_{QCL}^2 + \delta f_B^2}, \qquad (12)$$

其中，$\Delta f = 2$ 兆赫是中红外量子级联激光器的扫描宽度，δ_{fit} 对应于确定相邻信号中心位置时的高斯拟合误差（范围为 30 至 130 千赫），$\delta f_{QCL} \simeq 2$千赫是对量子级联激光器频率的不确定度的保守估计，[45]而 δf_B 是由约 2 mG 的磁场波动引起的跃迁频率不确定度估计，[14]与其他误差来源相比可以忽略不计。

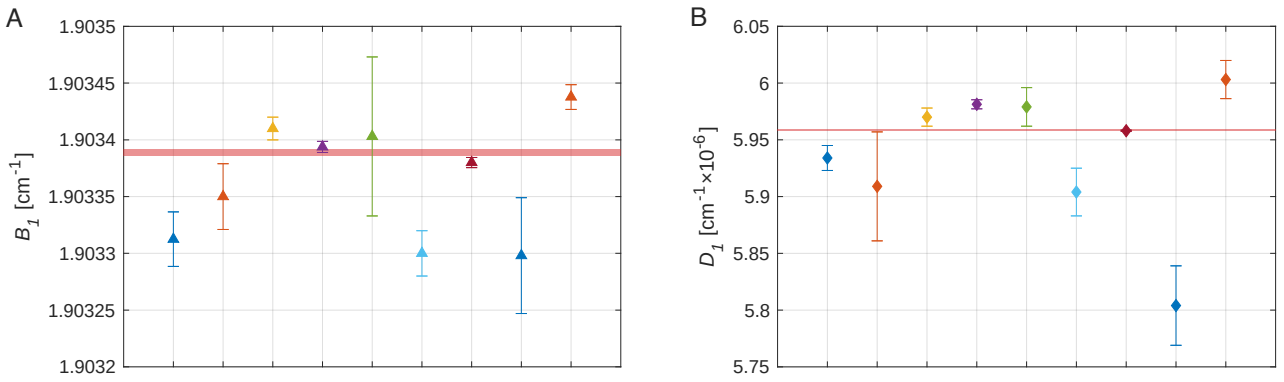


图7. **转动光谱常数的文献值**。 文献中报道的 N_2^+ $v = 1$ 振动态的**(A)** 转动（B_1）和**(B)**离心畸变（D_1）常数值。红色阴影区域表示文献值加权平均值的不确定度。数值列于表V。

N_2^+ 电子基态中电四极振动跃迁的拉比频率计算

电四极跃迁的拉比频率由 [69],给出

$$\Omega^{E2} = \frac{E\omega}{2\hbar c}\sum_{\alpha,\beta}\left|\langle\phi_j|\, q\hat{r}_\alpha\hat{r}_\beta\,|\phi_i\rangle\,\varepsilon_{\alpha\beta}\right|, \tag{13}$$

其中， E 和 ω 分别为平面电磁波电场的振幅和频率， q $\hat{r}_\alpha\hat{r}_\beta$为电四极矩算符， q 为元电荷， $\varepsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_\alpha\kappa_\beta$ 表示与平面波电场梯度相关的偏振–传播二阶张量，其中 ϵ_α 为偏振矢量的分量， κ_β 为沿波传播方向的单位矢量分量， $\hbar$ 为约化普朗克常数， c为光速。

用球张量表示法 [70], , 方程（13）可改写为:

$$\Omega^{E2} = \frac{E\omega}{2\hbar c}\sum_{k,p}\left|(-1)^{k-p}\,\langle\phi_j|\,(T^{(k)}_{-p}(\hat{\boldsymbol{Q}}))\,|\phi_i\rangle\,T^{(k)}_p(\boldsymbol{\varepsilon})\right|, \tag{14}$$

其中 $k = 0,\ 1,\ 2, p = -k,\ \ldots,\ k$, 张量 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 是电场梯度张量，其笛卡尔分量 $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 如ˆ上所述； $\boldsymbol{Q}$ 是电四极矩张量算符，其笛卡尔分量通常写成无迹形式 [71] ,

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} := q(\hat{r}_\alpha\hat{r}_\beta - \delta_{\alpha\beta}\frac{\hat{r}^2}{3}), \tag{15}$$

where $\hat{r}^2 = \hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2$由于四极张量ˆ$\hat{\boldsymbol{Q}}$是无迹的（$\sum_\alpha \hat{Q}_{\alpha\alpha} = 0$）ˆˆ且具有对称性（$Q_{\alpha\beta} = Q_{\beta\alpha}$），式（14）中求和的所有分量除 $k = 2$ 外均为零： $T^{(0)}_0(\hat{\boldsymbol{Q}}) = 0, T^{(1)}_0, \pm1(\hat{\boldsymbol{Q}}) = 0$ [65, 70]。因此,

$$\Omega^{E2} = \frac{E\omega}{2\hbar c}\sum_{p=-2}^{2}\left|(-1)^{2-p}\,\langle\phi_j|\,(T^{(2)}_{-p}(\hat{\boldsymbol{Q}}))\,|\phi_i\rangle\,T^{(2)}_p(\boldsymbol{\varepsilon})\right|. \tag{16}$$

二阶球张量 $T^{(2)}_p(\boldsymbol{\varepsilon})$ 的笛卡尔分量为 [65, 70],

$$\begin{aligned}
T^{(2)}_0(\boldsymbol{\varepsilon}) &= \frac{1}{\sqrt{6}}[2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}],\\
T^{(2)}_{\pm1}(\boldsymbol{\varepsilon}) &= \mp\frac{1}{2}[(\varepsilon_{xz} + \varepsilon_{zx}) \pm i(\varepsilon_{yz} + \varepsilon_{zy})],\\
T^{(2)}_{\pm2}(\boldsymbol{\varepsilon}) &= \frac{1}{2}[(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \pm i(\varepsilon_{xy} + \varepsilon_{yx})].
\end{aligned} \tag{17}$$

假设与本实验一样，线偏振激光束的偏振方向和传播方向均垂直于由磁场 B**(**$\boldsymbol{k} \perp \boldsymbol{\epsilon} \perp \boldsymbol{B}$**)** 定义的量子化轴，使得 $\boldsymbol{\epsilon}$**=(0, 1, 0)** 和$\boldsymbol{\kappa}$**=(1, 0, 0)**，则只有满足 $p = \pm2$ **(**$\Delta m_F = \pm2$**)** 的跃迁会被驱动，由此可得:

$$T^{(2)}_{\pm2}(\boldsymbol{\varepsilon}) = \pm\frac{i}{2}, \tag{18}$$

因此

$$\Omega^{E2,p=\pm2} = \frac{1}{2}\frac{E_0\omega}{2\hbar c}\,\langle\phi_j|\,(T^{(2)}_{\pm2}(\hat{\boldsymbol{Q}}))\,|\phi_i\rangle\,. \tag{19}$$

$S_{ij} = \left|\langle\phi_j|\,(T^{(2)}_{\pm2}(\hat{\boldsymbol{Q}}))\,|\phi_i\rangle\right|^2$ 即为按 [14] 中定义的跃迁线强度。

电四极跃迁矩阵元可分解为角向部分（$\mathcal{A}$）和径向部分（$\mathcal{R}$） [14, 72],

$$\langle\phi_j|\,(T^{(2)}_{\pm2}(\hat{\boldsymbol{Q}}))\,|\phi_i\rangle = \mathcal{A}(\ldots,F_j,m_{Fj},F_i,m_{Fi},\pm2)\mathcal{R}(v_1,v_0) = \mathcal{A}(\ldots,F_j,m_{Fj},F_i,m_{Fi},\pm2)\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{dQ^{(m)}_{zz}}{dR}R_e\sqrt{\frac{B_e}{\omega_e}}. \quad (20)$$

这里， $Q^{(m)}_{zz}$表示分子（固连）坐标系中的无迹电四极分量 [73]， R 为核间距， R_e 为平衡键长。常数 B_e 和 ω_e 分别为平衡转动常数和振动常数。由于我们未发现关于 N_2^+ 中电四极矩导数的任何实验数据，因此采用了根据 [74]推导出的理论值。在 [74]中， Q_{zz} 被定义为与（$3z^2-r^2$）成正比，而在公式（15）中我们采用（$z^2-r^2/3$）（另见 [75] 和 [76]的附录 A.1 和 B）。因此，报告的 $Q^{(m)}_{zz}$和 $dQ^{(m)}_{zz}/dR$ 取决于四极算符的定义。因此,

$$\frac{dQ_{zz}}{dR}^{(m,\ \text{this work})} = \frac{2}{3}\frac{dQ_{zz}}{dR}^{(m,\ \text{Ref. [74]})} = \frac{2}{3}\times 2.63(3)\ ea_0. \quad (21)$$

最后，对于 N_2^+ 电子基态中由具有 $\boldsymbol{k}\perp\boldsymbol{\epsilon}\perp\boldsymbol{B}$ （产生 $p=\pm2$）的线偏振激光束驱动的、从 $v=0$ 到 $v=1$ 的四极跃迁，拉比频率可表示为:

$$\Omega^{E2,p=\pm2} = \frac{1}{2}\frac{E_0\omega}{2\hbar c}\,\mathcal{A}(\ldots,F_j,m_{Fj},F_i,m_{Fi},\pm2)\,\sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{2}{3}\frac{dQ_{zz}}{dR}^{(m,\ \text{Ref. [74]})}\right)R_e\sqrt{\frac{B_e}{\omega_e}}. \quad (22)$$

使用绝热快速通过计算布居转移概率

在 N_2^+的电子基态中，两个塞曼子能级 $|v''=0,N''=0,J'',F'',m''_F\rangle$和 $|v'=1,N'=2,J',F',m'_F\rangle$由频率为 ω 的激光耦合，并在旋波近似下，使用光学布洛赫方程（OBE） [49],将其模拟为一个有效的两能级系统，其共振频率为 ω_{eg}

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{ee} &= \frac{i}{2}\Omega(\rho_{eg}-\rho_{ge}) - \Gamma_p\rho_{ee},\\
\dot{\rho}_{gg} &= -\frac{i}{2}\Omega(\rho_{eg}-\rho_{ge}) + \Gamma_p\rho_{ee},\\
\dot{\rho}_{eg} &= \frac{i}{2}\Omega(\rho_{ee}-\rho_{gg}) - (\Gamma_c - i\Delta)\rho_{eg},\\
\dot{\rho}_{ge} &= -\frac{i}{2}\Omega(\rho_{ee}-\rho_{gg}) - (\Gamma_c + i\Delta)\rho_{ge},
\end{aligned} \quad (23)$$

其中， ρ_{ee} 和 ρ_{gg} 分别是该两能级系统激发态和基态的布居， ρ_{eg}和 ρ_{ge} 是相干性，Ω 是拉比频率， $\Delta=\omega_{eg}-\omega$ 是激光失谐，而 Γ_p 和 Γ_c 分别是有效布居衰减率和退相干率。

为模拟与频率为 $\omega(t)$、且频率扫过共振频率 ω_{eg} 的光脉冲相互作用的两能级系统，假设采用线性啁啾，对光学布洛赫方程（23）进行了数值求解,

$$\Delta(t) = -\frac{\Delta\omega}{2} + \Delta\omega\frac{t}{t_{\text{chirp}}}, \quad (24)$$

其中 $t\in[0,t_{chirp}]$ ，并且啁啾脉冲在持续时间过半时经过共振，因此 $\Delta(t_{chirp}/2)=0$.

同一扫描宽度 $\Delta\omega = 2\pi\Delta f = 2\pi\times$2兆赫下，两个不同啁啾时间间隔 $t_{chirp}=500$ 毫秒和 $t_{chirp}=1500$ 毫秒对应的模拟结果见正文图3。各（超）精细跃迁的单个塞曼分量的拉比频率，是根据计算得到的跃迁强度以及实验中使用的激光强度确定的（见正文图4下图中的模拟光谱）。

正文图4上图显示了一个直方图，按频率区间列出了通过绝热快速通过（RAP）成功实现布居转移的归一化实验概率。假设光电离时相关塞曼态的布居概率相等，并考虑到对于特定塞曼能级 i，在实验采用的 2 兆赫 RAP 区间和 4.7 高斯磁场下，通往激发塞曼态 j 的允许跃迁只有一个，则可计算出预期的归一化实验概率 P^{bin}_{EXP}:

$$P^{bin}_{EXP} = \frac{\sum_i P^{bin}_{RAP,ij}}{12}. \quad (25)$$

此处，绝热快速通过概率 $P^{bin}_{RAP,\ ij}$ 是利用兰道-齐ener模型计算的，该模型描述了绝热跃迁 [77–79], , 并纳入了实验估算的有效退相干时间 $T_2\simeq25$ 毫秒以及计算得到的拉比频率，如正文图4底部面板所示

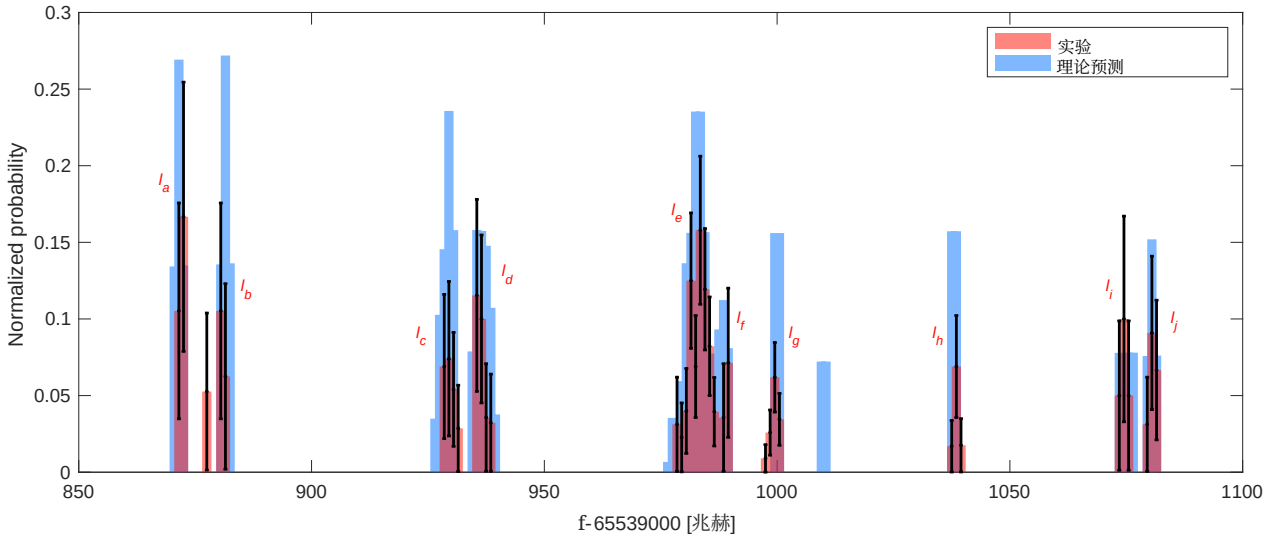


图8. **归一化布居转移概率**。 对正文图4所示实验观测到的布居转移概率（红色）进行模拟（蓝色）。误差棒表示实验数据的二项分布不确定性。详情请参阅补充信息。

正文：

$$P_{RAP,ij}^{bin} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi\Omega_{ij}^2}{2\,|\alpha|}\right)\right] \times \left[1 - \frac{3\pi\Omega_{ij}}{8\,|\alpha|\,T_2}\right], \quad (26)$$

其中， $\alpha = \Delta\omega / t_{chirp}$ 是扫描速率。

图8展示了理论预测与实验数据的比较，其中包括二项式误差条。考虑到理论拉比频率的不确定度，理论与实验符合得令人满意。877.5兆赫兹处的单个信号很可能是离群值，这是特定测量期间出现校准偏移所致。

表I. **的（超）精细光谱常数** $^{14}\mathbf{N}_2^+$ 在电子基态 $X^2\Sigma_g^+$的 $v=0$ 和 $v=1$ 振动态中，用于计算（超）精细分裂。括号中的数字表示文献中给出的不确定度。

常数	$v=0$	参考文献	$v=1$	Ref
γ_v [兆赫]	280.25(45)	[51]	276.92253(13)	[52]
γ_{Nv} [千赫]	0	[51]	-0.39790(23)	[52]
b_{Fv} [兆赫]	102.4(11)	[51]	100.6040(15)	[52]
t_v [兆赫]	23.3(10)	[51]	28.1946(13)	[52]
t_{Nv} [Hz]	0	[51]	-73.5(27)	[52]
eqQ_v [兆赫]	-		0.7079(60)	[52]
c_{Iv} [kHz]	-		11.32(85)	[52]

表II. **有效值** g**-因子，适用于电子基态 的 和 振动态的有效塞曼哈密顿量** $\hat{} H_Z$ 。

常数	$v=0$ 参考文献		$v=1$ 参考文献	
$g_s\mu_B$ [兆赫/高斯]	2.8025	[19]	2.8025	[19]
$g_r\mu_B$ [赫兹/高斯]	50.107	[19]	49.547	[19]
$g_n\mu_N$ [Hz/G]	307.92	[19]	307.92	[19]
$g_l\mu_B$ [Hz/G]	-3793	[74]	-3821	[74]

表 III。**跃迁之间的观测与计算的分裂** Li、$i=1$、.....、6。实验值所标注的误差对应于 1σ 实验不确定度。计算值的误差由文献中光谱常数的误差传播得到。所有数值均以兆赫为单位。

直线 Li	f_0-f'	$(Li-L3)_{exp}$	$(Li-L3)_{calc}$	$(Li-L4)_{exp}$	$(Li-L4)_{calc}$	$(Li-L5)_{exp}$	$(Li-L5)_{calc}$
$L1$	876.5(14)	-106.9(25)	-106.6115(46)	-123.1(25)	-124.6(11)	-162.0(25)	-165.4(20)
$L2$	932.8(14)	-50.6(25)	-50.6034(42)	-66.8(25)	-68.6(11)	-105.7(25)	-109.4(20)
$L3$	983.4(20)	-	-	-16.2(28)	-18.0(11)	-55.1(28)	-58.8(20)
$L4$	999.6(20)	16.2(28)	18.0(11)	-	-	-38.9(28)	-40.8(17)
$L5$	1038.5(20)	55.1(28)	58.8(20)	38.9(28)	40.8(17)	-	-
$L6$	1077.6(14)	94.3(25)	97.1(20)	78.1(25)	79.2(17)	39.1(25)	38.3635(72)

表IV。 **正文图4中观测到的光谱特征的中心频率** f_0 **及其归属**。 数值相对于 $f'=65539000$ 兆赫。

观测谱线	归属	f_0-f' [兆赫]
l_a	$L1$的塞曼分量	872.2(20)
$(l_a+l_b)/2$	$L1.\ \|F''=5/2\rangle\rightarrow\|F'=5/2\rangle$	876.5(14)
l_b	$L1$的塞曼分量	880.9(20)
l_c	$L2$的塞曼分量	929.5(20)
$(l_c+l_d)/2$	$L2.\ \|F''=5/2\rangle\rightarrow\|F'=7/2\rangle$	932.8(14)
l_d	$L2$的塞曼分量	936.0(20)
l_e	$L3.\ \|F''=5/2\rangle\rightarrow\|F'=9/2\rangle$	983.4(20)
l_f	$\|J''=1/2, m_F=1/2\rangle\rightarrow\|J'=5/2, m_F=-3/2\rangle$	989.2(20)
l_g	$L4.\ \|J''=1/2, m_F=\pm1/2\rangle\rightarrow\|J'=5/2, m_F=\pm5/2\rangle$	999.6(20)
l_h	$L5.\ \|F''=3/2\rangle\rightarrow\|F'=1/2\rangle$	1038.5(20)
l_i	$L6$的塞曼分量	1074.5(20)
$(l_i+l_j)/2$	$L6.\ \|F''=3/2\rangle\rightarrow\|F'=3/2\rangle$	1077.6(14)
l_j	$L6$的塞曼分量	1080.8(20)

表V。**文献中报道的（自旋）转动光谱常数**。 文献中报道的 N_2^+ 的 $v = 1$ 态的转动（B_1）、离心畸变（D_1）和精细结构（γ_1）常数值，以及根据方程（9,10）计算的平均值。

作者	年份	参考文献	B_1 [厘米$^{-1}$]	D_1 [厘米$^{-1}$ $\times 10^{-6}$]	γ_1 [兆赫]
Gottscho *et al.*	1979	[80]	1.9033125(240)	5.934(11)	-
Miller *et al.*	1984	[81]	1.903350(29)	5.909(48)	-
Rosner *et al.*	1985	[82]	-	-	279.1(6)
Berrah-Mansour *et al.*	1991	[52]	-	-	276.92253(13)
Ferguson *et al.*	1992	[53]	1.903410(10)	5.970(8)	277.1(9)
Scholl *et al.*	1992	[83]	1.9033937(49)	5.9813(40)	-
Harada *et al.*	1994	[84]	1.903403(70)	5.979(17)	-
Collet *et al.*	1998	[85]	1.90330(2)	5.904(21)	274.5(1.3)
Michaud *et al.*	2000	[54]	1.9033800(45)	5.9580(5)	275.8(1.8)
Widicus Weaver *et al.*	2008	[86]	1.903298(51)	5.804(35)	279.1(3.3)
Zhang *et al.*	2015	[55]	1.9034377(109)	6.0031(168)	277.67(1.02)
平均值			1.9033885(29)	5.9583(5)	276.92253(13)

表 VI. **N** ΔG_{10} **的基频振动频率**$_2^+$ 。 文献中报道的数值与本文结果的比较。带星号的数值由所引用的平衡振动常数和非谐性常数计算得出。

作者	年份	参考文献	ΔG_{10} [cm^{-1}]
Gottscho *et al.**	1979	[80]	2174.75(6)
Miller *et al.**	1984	[81]	2174.76(1)
弗格森 *et al.*	1992	[53]	2174.7493(8)
原田 *et al.**	1994	[84]	2174.748(9)
朔尔 *et al.**	1998	[51]	2174.74(1)
Al-Khalili *et al.**	1998	[87]	2174.75(3)
Michaud *et al.*	2000	[54]	2174.746(1)
Zhang *et al.*	2015	[55]	2174.743(1)
本工作	2026		2174.74971(7)

表VII. **最小二乘拟合结果**。 N_2^+ 的S(0)转振带超精细分量的观测频率与拟合频率。

跃迁	$(f_0 - f')_{exp}$ [兆赫]	$(f_0 - f')_{fit}$ [兆赫]	残差 [兆赫]
$L1. \|F'' = 5/2\rangle \rightarrow \|F' = 5/2\rangle$	876.5(14)	876.4	0.1
$L2. \|F'' = 5/2\rangle \rightarrow \|F' = 7/2\rangle$	932.8(14)	932.9	-0.1
$L3. \|F'' = 5/2\rangle \rightarrow \|F' = 9/2\rangle$	983.4(20)	983.1	0.3
$L5. \|F'' = 3/2\rangle \rightarrow \|F' = 1/2\rangle$	1038.5(20)	1038.4	0.1
$L6. \|F'' = 3/2\rangle \rightarrow \|F' = 3/2\rangle$	1077.6(14)	1077.6	0.0

表VIII.**hy的值**

N_2^+ 的e S(0)转振带an

超精细常数 由 th 的超精细分量的最小二乘拟合得到 d 先前报道的数值。

常数	Fit	文献	参考文献
b_{F0} [兆赫]	101.8(10)	102.4(11)	[51]
b_{F1} [兆赫]	102.5(18)	100.6040(15)	[52]
t_1 [兆赫]	29.9(14)	28.1946(13)	[52]

[1] H. H
¨
469, aff
155 2008
ner，C. F. Roos 和 R. Blatt，《物理报告》（）。[2] C. D. Bruzewicz、J. Chiaverini、R. McConnell 和 J. M. Sage，《应用物理评论》6，021314（2019）。[3] M. Ringbauer、M. Meth、L. Postler、R. Stricker、R. Blatt、P. Schindler 和 T. Monz，利用囚禁离子构建通用量子比特量子处理器，《自然·物理》18，1053（2022）。[4] Y. A. Yang、M. Miklos、Y. M. Tso、S. Kraus、J. Hur 和 J. Ye，《物理评论快报》135，193202（2025）。[5] H. N. Hausser、J. Keller、T. Nordmann、N. M. Bhatt、J. Kiethe、H. Liu、I. M. Richter、M. von Boehn、J. Rahm、S. Weyers、E. Benkler、B. Lipphardt、S. D¨orscher、K. Stahl、J. Klose、C. Lisdat、M. Filzinger、N. Huntemann、E. Peik 和 T. E. Mehlst¨aubler，《物理评论快报》134，023201（2025）。[6] M. C. Marshall、D. A. R. Castillo、W. J. Arthur- Dworschack、A. Aeppli、K. Kim、D. Lee、W. Warfield、J. Hinrichs、N. V. Nardelli、T. M. Fortier、J. Ye、D. R. Leibrandt 和 D. B. Hume，《物理评论快报》135，033201（2025）。[7] S. Kotler、N. Akerman、Y. Glickman、A. Keselman 和 R. Ozeri，《自然》473，61（2011）。[8] I. Baumgart、J.-M. Cai、A. Retzker、M. B. Plenio 和 C. Wunderlich，《物理评论快报》116，240801（2016）。[9] J. Franke、S. R. Muleady、R. Kaubruegger、F. Kranzl、R. Blatt、A. M. Rey、M. K. Joshi 和 C. F. Roos，通过有限程相互作用对光学跃迁进行量子增强传感，《自然》621，740（2023）。[10] M. Kajita、G. Gopakumar、M. Abe、M. Hada 和 M. Keller，《物理评论A》89，032509（2014）。[11] M. Germann、X. Tong 和 S. Willitsch，《自然·物理》10，820 2014（）。[12] D. Hanneke、R. Carollo 和 D. Lane，《物理评论A》94，050101 2016（）。[13] V. I. Korobov、P. Danev、D. Bakalov 和 S. Schiller，《物理评论A》97，032505（2018）。[14] K. Najafian、Z. Meir 和 S. Willitsch，《物理化学与化学物理》22，23083（2020）。[15] F. Wolf、J. C. Heip、M. J. Zawierucha、C. Shi、S. Os- pelkaus 和 P. O. Schmidt，《新物理学杂志》26，013028（2024）。[16] W. Ubachs、F. M. J. Cozijn、M. L. Diouf、C. Lauzin、H. J´o´zwiak 和 P. Wcis·lo，《物理评论快报》135，223201（2025）。[17] J.-P. Karr、V. I. Korobov 和 L. Hilico，《物理评论A》77，062507（2008年）。[18] T. Zelevinsky、S. Kotochigova 和 J. Ye，《物理评论快报》100，043201（2008年）。[19] M. Kajita，《物理评论A》92，043423（2015年）。[20] D. Hanneke、B. Kuzhan 和 A. Lunstad，《量子科学与技术》6，014005（2020）。[21] K. H. Leung、B. Iritani、E. Tiberi、I. Majewska、M. Borkowski、R. Moszynski 和 T. Zelevinsky，《物理评论X》13，011047（2023）。[22] S. Schiller 和 V. Korobov，《物理评论A》71，032505（2005）。[23] V. V. Flambaum 和 M. G. Kozlov，《物理评论快报》99，150801 2007（）。[24] J.-P. Karr，《分子光谱学杂志》300，37（2014）。[25] S. Schiller、D. Bakalov 和 V. I. Korobov，《物理评论】【。
《物理评论快报》113, 023004（2014）。[26] M. S. Safronova、D. Budker、D. DeMille、D. F. J. Kimball、A. Derevianko 和 C. W. Clark，《现代物理评论》90, 025008（2018）。[27] E. Madge、G. Perez 和 Z. Meir，《物理评论D》110, 015008（2024）。[28] M. R. Schenkel、S. Alighanbari 和 S. Schiller，《自然·物理》20, 383（2024）。[29] H. A. F¨urst、C.-H. Yeh、D. Kalincev、A. P. Kulosa、L. S. Dreissen、R. Lange、E. Benkler、N. Huntemann、E. Peik 和 T. E. Mehlst¨aubler，《物理评论快报》125, 163001（2020）。[30] S. Chen、L. J. Spieß、A. Wilzewski、M. Wehrheim、K. Dietze、I. Vybornyi、K. Hammerer、J. R. C. L´opez-Urrutia 和 P. O. Schmidt，《物理评论应用》22, 054059（2024）。[31] C. Cheung、S. G. Porsev、D. Filin、M. S. Safronova、M. Wehrheim、L. J. Spieß、S. Chen、A. Wilzewski、J. R. C. L´opez-Urrutia 和 P. O. Schmidt，《物理评论快报》135, 093002（2025）。[32] J. Yu、A. Prakash、C. Zyskind、I. A. Biswas、R. Kaewuam、P. Phoonthong 和 T. E. Mehlst¨aubler，《物理评论快报》136, 023002（2026）。[33] S. Alighanbari、M. R. Schenkel、V. I. Korobov 和 S. Schiller，《自然》644, 69（2025）。[34] F. Wolf、Y. Wan、J. C. Heip、F. Gebert、C. Shi 和 P. O. Schmidt，《自然》 530, 457 （ 2016 ）。[35] C. W. Chou 、C. Kurz、D. B. Hume、P. N. Plessow、D. R. Leibrandt 和 D. Leibfried，《自然》545, 203（2017）。[36] M. Sinhal、Z. Meir、K. Najafian、G. Hegi 和 S. Willitsch，《科学》367, 1213（2020）。[37] D. Holzapfel、F. Schmid、N. Schwegler、O. Stadler、M. Stadler、A. Ferk、J. P. Home 和 D. Kienzler，《物理评论X》15, 031009（2025）。[38] P. O. Schmidt、T. Rosenband、C. Langer、W. M. Itano、J. C. Bergquist 和 D. J. Wineland，《科学》309, 749（2005）。[39] Y. Liu、J. Schmidt、Z. Liu、D. R. Leibrandt、D. Leibfried 和 C. wen Chou，《科学》385, 790（2024）。[40] C. Chou、A. Collopy、C. Kurz、Y. Lin、M. Harding、P. Plessow、T. Fortier、S. Diddams、D. Leibfried 和 D. Leibrandt，《科学》367, 1458（2020）。[41] C. Wunderlich、T. Hannemann、T. K¨orber、H. H¨affner、C. Roos、W. H¨ansel、R. Blatt 和 F. Schmidt-Kaler，《现代光学杂志》54, 1541（2007）。[42] T. Noel、M. R. Dietrich、N. Kurz、G. Shu、J. Wright 和 B. B. Blinov，《物理评论A》85, 023401（2012）。[43]材料与方法见补充材料。[44] R. Karl、M. Diouf、A. Shlykov、M. Roguski 和 S. Willitsch，（2025），arXiv:2510.27582。[45] M. Sinhal、A. Johnson 和 S. Willitsch，《分子物理》121, e2144519（2023）。[46] D. Husmann、L.-G. Bernier、M. Bertrand、D. Calonico、K. Chaloulos、G. Clausen、C. Clivati、J. Faist、E. Heiri、U. Hollenstein、A. Johnson、F. Mauchle、Z. Meir、F. Merkt、A. Mura、G. Scalari、S. Scheidegger、H. Sch mutz、M. Sinhal、S. Willitsch 和 J. Morel，《光学快报》29, 24592（2021）。[47] V. S. Malinovsky 和 J. L. Krause，《欧洲物理学杂志D》14, 147（2001）。[48] M. Roguski、A. Shlykov、Z. Meir 和 S. Willitsch，《通讯物理》

《通讯物理》8, 471（2025）。[49] C. F. Foot, *Atomic Physics*（牛津大学出版社，牛津，2005）。[50] F. Bloch, 《物理评论》70, 460（1946）。[51] T. J. Scholl、R. A. Holt 和 S. D. Rosner, 《分子光谱学杂志》192, 424（1998）。[52] N. Berrah Mansour、C. Kurtz、T. Steimle、G. Goodman、L. Young、T. J. Scholl、S. Rosner 和 R. Holt, 《物理评论A》44, 4418（1991）。[53] D. W. Ferguson、K. N. Rao、P. A. Martin 和 G. Guelachvili, 《分子光谱学杂志》153, 599（1992）。[54] F. Michaud、F. Roux、S. Davis、A. Nguyen 和 C. Laux, 《分子光谱学杂志》203, 1（2000）。[55] Y.-p. Zhang、L.-h. Deng、J. Zhang 和 Y.-q. Chen, 《中国化学物理学杂志》28, 134（2015）。[56] D. M. Lucas、A. Ramos、J. P. Home、M. J. McDonnel、S. Nakayama、J.-P. Stacey、S. C. Webster、D. N. Stacey 和 A. M. Steane, 《物理评论A》69, 012711（2004）。[57] Z. Meir、G. Hegi、K. Najafian、M. Sinhal 和 S. Willitsch，法拉第讨论217, 561（2019）。[58] A. Shlykov、M. Roguski 和 S. Willitsch，先进量子技术8, 2300268（2025）。[59] X. Tong、A. H. Winney 和 S. Willitsch, 《物理评论快报》105, 143001（2010）。[60] M. Hettrich、T. Ruster、H. Kaufmann、C. F. Roos、C. T. Schmiegelow、F. Schmidt-Kaler 和 U. G. Poschinger，使用单个囚禁离子测量偶极矩阵元, 《物理评论快报》115, 143003（2015）。[61] A. Kreuter *et al.*, 《物理评论A》71, 032504（2005）。[62] Z. Meir、M. Sinhal、M. S. Safronova 和 S. Willitsch, 《物理评论A》101, 012509（2020）。[63] K. Najafian、Z. Meir、M. Sinhal 和 S. Willitsch，自然·通讯11, 4470（2020）。[64] T. Balasubramanian、V. Bellary 和 K. N. Rao, 《加拿大物理学杂志》72, 971（1994）。[65] J. M. Brown 和 A. Carrington, *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*（剑桥大学出版社，2003）。[66] J. M. Brown、M. Kaise、C. Kerr 和 D. Milton, 《分子物理》36, 553（1978）。[67] T. Ma、C. Butler、J. M. Brown、C. Linton 和 T. C. Steimle, 《物理化学杂志A》113, 8038（2009）。[68] J. Chen, J. Gengler, T. Steimle, 和 J. M. Brown, 《物理评论A》73，012502（2006年）。[69] D. F. V. James, 《应用物理B》66，181（1998年）。[70] R. N. Zare, *Angular Momentum*（约翰·威立父子公司，纽约，1988年）。[71] P. R. Bunker 和 P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy 2nd ed.*（加拿大国家研究委员会出版社，渥太华，1998年）。[72] G. Karl 和 J. D. Poll, 《化学物理学杂志》46，2944（1967年）。[73] D. Papousek, 《捷克化学通讯集刊》54，2555（1989年）。[74] P. J. Bruna 和 F. Grein, 《分子光谱学杂志》227，67（2004年）。[75] M. Germann, *Dipole-Forbidden Vibrational Transitions in Molecular Ions*，博士论文，巴塞尔大学（2016年）。[76] D. B. Lawson 和 J. F. Harrison, 《物理化学杂志A》101，4781（1997年）。[77] L. D. Landau, 《苏联物理学杂志》2，10.1016/B978-0-08-010586-4.50014-6（1932年）。[78] C. Zener 和 R. H. Fowler, 《伦敦皇家学会会刊A辑》137，696（1932年）。[79] J. C. Camparo 和 R. P. Frueholz, 《物理学杂志B：原子与分子物理》17，4169（1984年）。[80] R. A. Gottscho, R. W. Field, K. Dick, 和 W. Benesch, 《分子光谱学杂志》74，435（1979年）。[81] T. A. Miller, T. Suzuki, 和 E. Hirota, 《化学物理学杂志》80，4671（1984年）。[82] S. D. Rosner, T. D. Gaily, 和 R. A. Holt, 《分子光谱学杂志》109，73（1985年）。[83] T. Scholl, A. Taylor, R. Holt, 和 S. Rosner, 《分子光谱学杂志》152, 398（1992年）。[84] K. Harada, T. Wada, 和 T. Tanaka, 《分子光谱学杂志》163，436（1994年）。[85] D. Collet, J.-L. Destombes, I. Hadj Bachir, 和 T. Huet, 《化学物理快报》286, 311（1998年）。[86] S. L. Widicus Weaver, M. B. Wiczer, B. Negru, J. P. DiGangi, B. A. Tom, 和 B. J. McCall, 《分子光谱学杂志》249，14（2008年）。[87] A. Al-Khalili, H. Ludwigs, 和 P. Royen, 《化学物理快报》284，191（1998年）。