

Ni^{12+} 离子基态电四极矩的相对论计算 *于艳梅^{1)2)†}

1) (中国科学院物理研究所, 凝聚态理论与材料计算重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理学院, 北京 100190)

高电荷离子光钟因其对环境干扰的极低敏感性和对精细结构常数随时间变化的高敏感性, 成为下一代时间频率标准和基础物理检验的重要候选体系。 Ni^{12+} 离子作为典型的高电荷离子, 其基态电四极矩是评估光钟系统频移不确定度的关键参数, 然而高精度理论计算仍面临电子关联效应、相对论效应以及量子电动力学修正的多重挑战。本文采用四分量相对论 Fock 空间耦合簇方法, 系统计算了 Ni^{12+} 离子基态 3P_2 的电四极矩。计算中系统考察了基组收敛性以及电子关联模型对电四极矩的影响, 并纳入了量子电动力学修正。结果表明, 三重激发关联对电四极矩具有系统性的负贡献, 其量级显著大于基组不完备修正和量子电动力学修正, 必须在高精度计算中予以考虑。本文推荐的电四极矩值为 $0.07290(5) e a_0^2$, 给出了更小的理论不确定度估计。本研究为 Ni^{12+} 离子光钟的系统频移评估提供了可靠的理论基准, 所建立的计算方案可推广至其他高电荷离子光钟体系。

关键词: 高电荷离子, 光钟, 福克空间耦合簇方法, 相对论计算

PACS: 31.15.bw, 06.30.Ft, 31.15.ag, 31.15.Vj

1 引言

高电荷离子光钟的快速发展为精密测量开辟了新前沿^[1,2]。 Ni^{12+} 是高电荷态离子光钟研究中的重要候选体系之一^[3]。由于其电子数较少、能级结构相对简单, 相关跃迁的理论分析便于开展, 同时高电荷

† 通信作者. E-mail: ymyu@iphy.ac.cn (通信作者)

第一作者. E-mail: ymyu@iphy.ac.cn (第一作者)

* 国家自然科学基金 (批准号: 12574534), 科技创新 2030—“量子通信与量子计算机”重大项目 (批准号: 2021ZD0300901) 和国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA1402104) 资助。该项目由中国载人航天工程资助。

态离子对外界扰动的敏感性较低，因此在实验上也更容易实现高精度频率测量。与中性原子钟和单价离子钟相比，高电荷态离子中精细结构常数变化引起的频移通常具有更高的灵敏度，因此这类体系在检验基本物理常数是否随时间变化、以及探索新物理方面具有独特优势。近年来，德国和中国在高电荷态离子精密光谱与计时方向都取得了重要进展：德国已率先在若干高电荷态离子体系上实现了光钟相关实验^[4-7]，中国也在高电荷态离子光谱测量、跃迁理论计算、系统频移分析以及高电荷离子核钟候选体系方面持续推进^[8-13]。

近年来，针对 Ni^{12+} 离子的理论与实验研究在钟跃迁 $^3P_2-^3P_0$ 的能级结构方面取得了显著进展^[7,14]。现有理论计算与实验测量已经能够将该跃迁能量控制到低于 100 cm^{-1} 的一致性范围内，表明对该钟跃迁位置的认识已经相当可靠。然而，需要注意的是，能量的一致并不反映性质计算的整体精度。迄今为止，关于基态电四极矩的高精度一致数据仍然缺乏：一方面，部分理论工作并未报告该物理量^[7]；另一方面，已有结果在数值上仍存在明显差异，尚未形成统一可靠的推荐值^[3,14,15]。与此同时，实验上也尚未实现对该电四极矩的直接高精度测量。因此，电四极矩作为评估电四极频移的重要物理量，仍需要通过更精确的理论方法进行系统计算，并结合未来实验加以约束。

从理论计算的角度看，电四极矩作为描述电荷分布非球对称性的关键物理量，是评估光钟系统不确定度的核心输入参数^[16]。对于 Ni^{12+} 离子而言，高精度的电四极矩数据直接关系到光钟系统频移的可靠评估^[3,14,15]。传统计算电多极矩矩阵元的方法（如响应理论、解析导数）在现代多电子相对论关联计算框架下实现复杂，且通常需要针对每个目标态单独推导和编程，工作量大且不易推广。有限场方法简化计算并提高效率，其基本思想是在哈密顿量中引入微扰外电场梯度，通过计算能量对场强的数值导数来提取电四极矩。有限场方法的核心优势在于：无需开发复杂的解析导数代码；可充分利用已有的电子关联计算程序，仅需增加外场扰动模块；能够在一次计算框架内同时获得多个电子态的能量核性质信息。本文采用相对论福克空间耦合簇（Fock-space coupled cluster, FS-CC）单双激发方法作为电子关联处理方法^[17-19]，该方法能够系统处理电子关联效应和相对论效应，尤其适合 Ni^{12+} 这类具有复杂电子结构的高电荷离子体系。

基于上述背景，本文旨在将 FS-CC 与有限场技术相结合，建立一套适用于高电荷离子体系电四极矩的高精度计算方案。我们以 Ni^{12+} 离子作为具体研究对象，系统计算其基态 3P_2 的电四极矩，评估不同电子关联效应、基组收敛性以及量子电动力学修正对电四极矩的影响。通过将计算结果与已有理论值进行比对，验证该方法的可靠性和精度。本研究不仅为 Ni^{12+} 离子光钟的电四极频移评估提供了关键的理论依据，也为其他高电荷离子体系的性质计算探索了一条高效且准确的路径。本文的组织结构如下：首先介绍

相对论 Dirac-Coulomb-Gaunt (DCG) 哈密顿量和 Dirac-Hartree-Fock (DHF) 计算；其次阐述 Fock 空间耦合簇方法的基本框架；然后给出有限场方法计算电四极矩的技术细节；最后展示 Ni^{12+} 离子基态电四极矩的计算结果，并与现有理论数据进行对比。

2 方法与技术细节

2.1 单电子自旋轨道的 DHF 计算

本文多体计算的出发点是参考组态的 Dirac-Hartree-Fock (DHF) 方程求解。单电子自旋轨道 $|\psi_p\rangle$ 满足如下 DHF 方程：

$$\hat{h}_D |\psi_p\rangle = \varepsilon_p |\psi_p\rangle,$$

其中 ε_p 为轨道能量， $\hat{h}_D$ 为 Dirac-Fock 算符。本文所有计算均在 Dirac-Coulomb-Gaunt (DCG) 哈密顿量框架下进行。在原子单位下，该哈密顿量的表达式为：

$$\hat{H} = \sum_i [c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})_i + (\beta - 1)_i m_0 c^2 + V_{\text{nuc}}(r_i)] + \sum_{i < j} \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j}{r_{ij}} \right), \quad (1)$$

其中 $\boldsymbol{\alpha}$ 和 β 为 Dirac 矩阵， $\mathbf{p}$ 为动量算符， $m_0 c^2$ 为电子静止质量能， c 为光速。 $V_{\text{nuc}}(r_i)$ 表示核势， r_{ij} 为第 i 个电子与第 j 个电子之间的距离。最后一项为 Gaunt 相互作用，是 Breit 相互作用中磁相互作用项的低频近似；完整 Breit 相互作用还包含 retardation 项，本文未显式包含该项。本文采用高斯势模拟原子核电荷分布 [20]。

为系统考察计算结果的基组收敛性，本文采用 dyall.aaeXz 系列基组 ($X = 2, 3, 4$)。Ni 属于 3d 过渡金属元素，dyall.aaeXz 系列是面向相对论全电子计算构造的基组，包含适用于 3d 元素的弥散和紧致函数 [21]。尽管 Ni^{12+} 离子基态 $3s^2 3p^4$ 不含占据的 d 电子， d 型及更高角动量虚轨道仍参与相关极化和虚激发过程，因此该系列基组适合用于检验电四极矩对基组扩展的收敛性。本文 DHF 计算以 Ni^{10+} 离子的闭壳层组态 $3s^2 3p^6$ 为参考态，该组态作为后续 FSCC 计算的费米真空。所得单电子自旋轨道按轨道能量排列，为模型空间构建和电子关联计算提供轨道基础。

2.2 FSCC 方法

在相对论 Fock 空间耦合簇理论中，模型空间的构建是定义有效哈密顿量的基础。该构建基于对单电子自旋轨道（通过求解 DHF 方程获得）的系统分类。设 $\{\phi_p\}$ 为单电子自旋轨道集合，根据其在模型空间 Slater 行列式中的占据情况，将其划分为三个互不相交的子集：占据自旋轨道、虚自旋轨道和活性自旋轨道。占据自旋轨道（指标记为 $i, j, k, \dots$ ）在所有模型空间行列式中均被占据，构成电子的“核心”，这些自旋轨道对应的轨道能量通常远低于费米能级，在关联处理中常被视为惰性的。虚自旋轨道（指标记为 $a, b, c, \dots$ ）在任何模型空间行列式中均未被占据，对应于高能空轨道，它们主要用于构造激发组态。活性自旋轨道（指标记为 $u, v, w, \dots$ ）在模型空间内可以以不同方式占据，通过改变活性自旋轨道上的电子占据数（如填充 0、1 或 2 个电子），可以描述价电子激发、电离或电子附着过程。

基于上述分类，可以定义 Fock 空间中的不同扇区（sector），记为 (n_h, n_p) ，其中 n_h 为相对于费米真空的价空穴数， n_p 为价粒子数。例如， $(0, 0)$ 扇区对应于闭壳层参考态（费米真空）； $(0, 1)$ 扇区描述一个额外电子的电子附着态； $(1, 0)$ 扇区描述一个空穴的电离态； $(1, 1)$ 扇区描述一个粒子-空穴对的激发态； $(2, 0)$ 扇区描述两个空穴的双电离态。对于本文研究的 Ni^{12+} 离子，选取 Ni^{10+} 的闭壳层组态 $3s^2 3p^6$ 作为费米真空，则 Ni^{12+} 对应于从参考态移去两个电子的 $(2, 0)$ 扇区，即双电子脱附扇区。该扇区内的模型空间由所有可能的双空穴活性自旋轨道占据方式张成，用于描述 Ni^{12+} 离子的低激发态电子结构。

在 FSCC 理论中，电子波函数通过指数簇算符 $\Omega = \{e^T\}_N$ 作用于模型空间态 $|\psi_i\rangle$ 而获得：

$$|\Psi_i\rangle = \Omega|\psi_i\rangle, \quad \Omega = \{e^T\}_N, \quad (1)$$

其中 T 为簇算符， $\{\}_N$ 表示相对于选定费米真空的正规序（normal ordering），下标 N 强调所有产生和湮灭算符均按正规序排列。簇算符 T 可分解为不同 Fock 空间扇区的贡献之和：

$$T = \sum_{n_h, n_p} T^{(n_h, n_p)}, \quad (2)$$

其中 $T^{(n_h, n_p)}$ 表示在 (n_h, n_p) 扇区内作用的簇算符分量。簇算符的具体形式为：

$$T^{(n_h, n_p)} = \sum_{K, L} t_{LK}^{(n_h, n_p)} A_L^\dagger A_K, \quad (3)$$

这里 A_K 和 $A_L^\dagger$ 分别表示湮灭和产生算符链， $t_{LK}^{(n_h, n_p)}$ 为簇振幅， K 和 L 分别标记初态和末态的行列式。

簇振幅通过求解下列耦合簇方程获得：

$$t_{LK}^{(n_h, n_p)} = D_{LK}^{-1} [V\Omega - \Omega(V\Omega)_{\text{cl}}]_{\text{conn}, LK}, \quad \forall A_K^\dagger |\Phi_0\rangle, \quad (4)$$

其中 $V = H - H_0$ 为微扰算符, H_0 为未微扰哈密顿量, D_{LK} 为与激发 $K \rightarrow L$ 相关的能量分母, 下标 cl 表示算符的闭合部分, conn 表示连通部分。在实际计算中, 本文主要采用包含单、双激发的 Fock-space coupled cluster with single and double excitations (FSCCSD) 方法; 在部分计算中, 进一步采用包含单、双、三重激发的 Fock-space coupled cluster with single, double, and triple excitations (FSCCSDT) 方法。文中 SD 和 SDT 分别表示单、双激发模型以及单、双、三重激发模型; CCSD 和 CCSDT 分别表示耦合簇单、双激发以及单、双、三重激发的簇振幅求解层级。

在 FSCC 框架下, 激发态的描述通过构建不同 Fock 空间扇区的有效哈密顿量来实现。对于目标激发态, 首先选定合适的费米真空 (即 Ni^{10+} 的闭壳层参考态), 然后构造包含所需价电子或空穴组态的模型空间 $\mathcal{L}^{(n_h, n_p)}$ 。有效哈密顿量 $\bar{H}^{(n_h, n_p)}$ 定义在模型空间上:

$$\bar{H}^{(n_h, n_p)} = (\Omega^{-1} H \Omega)_{\text{Cl}}^{(n_h, n_p)}, \quad (5)$$

其本征值 E_i 对应于目标电子态的真实能量, 本征矢 $|\psi_i\rangle$ 为模型空间内的投影态。通过求解该低维本征值问题, 可以同时获得多个激发态的能量和波函数信息。

需要说明的是, Ni^{12+} 离子本身为 16 电子体系; 本文在 FSCC 计算中采用 Ni^{10+} 闭壳层离子作为费米真空, 并通过两空穴 (2,0) 扇区描述 Ni^{12+} 离子。因此, 计算方案记号中的 e18 表示 Ni^{10+} 费米真空中的 18 个电子均纳入关联处理, 而不是指 Ni^{12+} 离子含有 18 个电子。在单、双激发 (SD) 模型下, 我们采用 dyall.aae2z、dyall.aae3z、dyall.aae4z 以及 aug-cc-pV5Z 基组, 虚轨道的截断采用了非常高的能量 (< 10000 a.u.), 这几乎保留所有的虚轨道, 例如对于 dyall.aae4z 基组, 截断后的虚轨道包含了直至 19s、19p、15d、10f、8g、8h 的自旋轨道。该计算方案记为 “e18-CCSD-全虚”。我们已验证, 进一步提高虚轨道截断能量对计算结果的影响可忽略不计。

对于包含三重激发 (SDT) 的高精度计算, 由于其计算量显著增加, 我们采用了中等规模的虚轨道截断策略。具体而言, 在 dyall.aae2z 和 dyall.aae3z 基组下, 我们将虚轨道截断能量设为 100 a.u., 并将 Ni^{10+} 费米真空中的 18 个电子均纳入关联处理。该计算方案记为 “e18-CCSD-100au” 和 “e18-CCSDT-100au” (虚轨道包含了直至 13s、13p、9d、6f、7g、7h 的自旋轨道)。这里的 SDT 为给定基组和虚轨道截断空间内显式求解的三重激发贡献, 而非微扰三重激发; 受计算资源限制, 它也不代表无限虚轨道空间下的完整三重激发结果。由于计算资源限制, 我们无法在更大基组下开展 FSCCSDT 计算, 但已在 CCSD 模型中验证了虚轨道截断对计算结果的影响。我们首先进行 DHF 计算、获得单电子自旋轨道和分子积分 [22,23], 然后进行 FSCC 电子关联计算 [24,25]。

本文的量子电动力学（QED）修正采用 Sunaga 等实现的有效 QED 势 [26]。该有效势包括 Uehling 真空极化势 [27]、Pyykkö 和 Zhao 提出的自能模型势 [28]，以及 Flambaum 和 Ginges（FG）发展的有效自能势 [29]。为更严格地处理 QED 效应，我们将有效 QED 势纳入四分量 DCG 计算，其中 Uehling 真空极化势和 FG 自能势被加入 DCG 哈密顿量并进行自治处理。

2.3 有限场方法

有限场方法是一种通过数值微分计算物理量期望值的实用技术。对于电四极矩，考虑体系与外电场梯度 $\nabla|\mathbf{E}|$ 的耦合。设 $\Theta(J_n, M_{J_n})$ 为对应能态 J_n 、磁量子数 M_{J_n} 的电四极矩，则在外场梯度作用下，能级修正可表示为：

$$E_n(\nabla|\mathbf{E}|) = E_n^{(0)} - \frac{1}{2}\Theta(J_n, M_{J_n})\nabla|\mathbf{E}| + O(\nabla|\mathbf{E}|^2), \quad (2)$$

其中 $E_n^{(0)}$ 为无外场时的能量。由上式可知，电四极矩 $\Theta(J_n, M_{J_n})$ 可通过能量对电场梯度的一阶导数获得。在实际计算中，通常取 $|M_{J_n}| = J_n$ 的能级进行估计，其他 M_{J_n} 能级的电四极矩值则通过相应的角因子换算得到。除非另有说明，本文所有物理量均采用原子单位（a.u.）。

为提取电四极矩，我们在哈密顿量中引入外电场梯度项，构建如下有效哈密顿量：

$$\hat{H}_{\text{eff}}^q = \hat{H} + \Theta \cdot \nabla|\mathbf{E}|. \quad (15)$$

通过对不同 $\nabla|\mathbf{E}|$ 值下的能量进行多项式拟合，其一阶系数即给出 $\Theta(J_n, M_{J_n})$ 的值。有限场方法的具体实现步骤如下。首先，选择合适的差分步长 $\Delta(\nabla|\mathbf{E}|)$ 。步长需足够小以保证能量对场强的依赖近似线性，同时又要避免因步长过小导致的数值舍入误差，通常需通过收敛性测试确定稳定区间。其次，分别在外场 $+\Delta(\nabla|\mathbf{E}|)$ 、0 和 $-\Delta(\nabla|\mathbf{E}|)$ 下，采用相对论 FSCCSD 方法计算目标态的能量。采用中心差分公式对能量进行数值微分，得到电四极矩的期望值。本工作中，电场梯度 $\nabla|\mathbf{E}|$ 的变化范围设为 $[1.5, 30] \times 10^{-6}$ a.u.。由于 FSCC 能量具有较高的数值稳定性（能量收敛阈值可达 10^{-10} a.u.），电四极矩的计算结果对步长选择不敏感。

有限场方法具有以下优势：第一，避免了开发复杂的解析导数代码，尤其对于多参考耦合簇方法，解析形式的推导极为繁琐；第二，可同时获得多个电子态（如基态和若干激发态）的电四极矩，无需为每个态单独开发代码；第三，该方法可自然扩展至其他电多极矩（如电偶极矩、电八极矩）或磁性质的计算，只

需将外场项替换为相应的耦合形式。

需要注意的是，电场梯度的引入会破坏时间反演对称性。对于 Ni^{12+} 离子，其基态 3P_2 具有轴对称性，但外场梯度的加入仍会破坏时间反演对称性。本文采用的 DIRAC 和 EXP-T 程序均基于点群对称性开发，能够灵活处理外场扰动带来的对称性变化，从而方便地实现有限场方法。此外，在 FSCC 框架下，外场还会影响模型空间内有效哈密顿量的本征矢，但有限场方法通过直接对总能量进行差分，自动包含了这一影响，无需显式处理波函数的变化。通过上述有限场方案，本文从相对论 FSCCSD 计算中获得 Ni^{12+} 离子基态的高精度电四极矩数据，为光钟电四极频移的评估提供了可靠的理论输入。

表 1: Ni^{12+} 离子基态电离能和低激发态激发能的 FSCCSD 结果 (e18-SD-10000)，主模型空间 P 包含 6 个自旋轨道 ($3p^6$)。能量单位为 cm^{-1}

The ground-state ionization potential and low-lying excitation energies of the Ni^{12+} ion obtained by using the FSCCSD calculations (e18-SD-full). The energies are given in cm^{-1} .

能级	基组				Δ_{basis}	Δ_{QED}
	aae2z	aae3z	aae4z	V5Z		
3P_2 (IP)	2 833 473	2 835 457	2 836 352	2 836 493	141	51
3P_1	19 860	19 967	19 998	20 006	8	53
3P_0	20 639	20 693	20 685	20 688	3	35
1D_2	48 535	48 038	47 838	47 783	-55	45
1S_0	102 108	101 967	101 677	101 650	-27	55

3 结果与讨论

如表 1 所示，基于 FSCCSD 方法，本文计算了 Ni^{12+} 离子基态电离能及低激发态激发能，并系统考察了基组收敛行为。从 aae2z 到 aae4z 基组，计算能量逐步收敛，而 V5Z 基组结果与 aae4z 相比已十分接近，表明 aae4z 基组已达到较好的收敛水平。基组不完备修正 Δ_{basis} （由 V5Z 与 aae4z 基组之差估计）和量子电动力学修正 Δ_{QED} 均处于几十个 cm^{-1} 量级，属于对能级结构的精细修正。尽管其绝对值较小，

表 2 Ni^{12+} 离子基态电离能和低激发态激发能的 FSCCSDT 能量结果, “ h^6 ” 和 “ h^8 ” 分别表示主模型空间 P 包含 6 个自旋轨道 ($3p^6$) 和 8 个自旋轨道 ($3s^2 3p^6$)。能量单位为 cm^{-1}

Table 2. Ionization potential of the ground state and excitation energies of low-lying states for Ni^{12+} ion from FSCCSDT calculations. The notations “ h^6 ” and “ h^8 ” indicate that the model space P consists of six hole spinors ($3p^6$) and eight hole spinors ($3s^2 3p^6$), respectively. The energies are given in cm^{-1} .

能态	h^6			h^8			Theo. [10]	Exp. [7]	Theo. [7]
	SD	SDT	Δ_T	SD	SDT	Δ_T			
3P_2 (IP)	2834797	2834098	-699	2834797	2834098	-699			
3P_1	19937	19884	-53	19937	19884	-53	19542		19550
3P_0	20678	20401	-277	19979	19973	-7	20060(100)	20078.984(10)	20081
1D_2	48041	47968	-73	48041	47968	-73	47033		47033
1S_0	101990	99560	-2431	95270	96085	815	97836		97771

但对于高精度光钟频移评估而言, 这两项修正均不可忽略。

在表 2 中, 我们比较了主模型空间 P 包含 6 个自旋轨道 (h^6) 和 8 个自旋轨道 (h^8) 的计算结果。其中, h^6 表示模型空间仅包含来自 $3p^6$ 壳层的 6 个空穴自旋轨道, 参考态为 Ni^{10+} 离子的闭壳层组态 $3s^2 3p^6$, 通过移除两个价电子得到 Ni^{12+} 离子的 $3p^4$ 组态; h^8 则进一步将 $3s^2$ 壳层的 2 个空穴自旋轨道纳入模型空间, 使空穴空间扩展至 $3s^2 3p^6$ 共 8 个自旋轨道。这一扩展主要考虑到 $3s$ 和 $3p$ 属于同一主量子层, 轨道能量较为接近, 将两者同时纳入模型空间可以显式描述 $3s$ - $3p$ 电子关联效应。

对比 h^6 与 h^8 模型下的 SD 计算结果可以发现, 3P_1 和 1D_2 态的能量几乎保持不变, 而 3P_0 和 1S_0 态的能量却发生显著变化: 3P_0 从 $20,678 \text{ cm}^{-1}$ 降至 $19,979 \text{ cm}^{-1}$ (降低约 699 cm^{-1}), 1S_0 从 $101,990 \text{ cm}^{-1}$ 降至 $95,270 \text{ cm}^{-1}$ (降低约 $6,720 \text{ cm}^{-1}$)。这一选择性调整表明, $3s$ 空穴的引入仅对特定对称性的能态产生显著影响。通过分析波函数成分发现, 在 h^8 模型下, 3P_0 和 1S_0 态的波函数中混杂了少量 $3s$ 轨道成分 (尽管仅约 2%), 却导致这两个态的能量明显降低。

进一步比较 SD 与 SDT 结果发现, 三重激发关联效应对不同能态的影响同样存在显著差异。对于 3P_0 和 1S_0 态, 在仅包含 $3p$ 空穴的模型空间 (h^6) 中, 三重激发贡献巨大 (分别达 -277 和 $-2,431 \text{ cm}^{-1}$),

表 3 Ni^{12+} 离子基态 (3P_2 , $|M_J| = 2$) 的电四极矩计算结果, 单位为 ea_0^2

Table 3. The calculated results of the electric quadrupole moment of the $3s^23p^4\ ^3P_2$ ground state (3P_2 , $|M_J| = 2$) of Ni^{12+} ion. The electric quadrupole moments are given in ea_0^2 .

计算方案	数值	文献值		
		FSCCSD [3]	MCDHF [14]	RHF [15]
e18-SD-10000				
aae2z	0.07379882			
aae3z	0.07348660			
aae3z + QED	0.07342700			
aae4z	0.07316200			
aug-cc-pV5Z	0.07316744			
Δ_{basis} (V5Z-aae4z)	0.0000054			
Δ_{QED}	−0.0000596			
e18-SD-100 和 e18-SDT-100				
aae2z SD	0.07385842			
aae2z SDT	0.07370180			
aae3z SD	0.07357878			
aae3z SDT	0.07337000			
Δ_T (SDT-SD) @ aae2z	−0.0001566			
Δ_T (SDT-SD) @ aae3z	−0.0002088			
Final data	0.07290(5)	0.07325	0.07383(70)	0.074(3)

本质上是在弥补缺失的 $3s$ - $3p$ 电子关联。一旦将 $3s$ 空穴纳入模型空间 (h^8)，由于 $3s$ - $3p$ 关联已在 SD 模型中被显式描述，三重激发贡献显著减小 (3P_0 降至 -7 cm^{-1})，且 SD 模型结果已与 SDT 及实验值高度吻合。

然而，这并不能直接说明 h^8 模型比 h^6 模型更加合理。对比不同模型空间下的计算结果可以发现，在 h^6 模型下，即使考虑了 SDT 关联， 3P_0 激发能的计算值与实验值之间仍存在约 323 cm^{-1} 的偏差。而在 h^8 模型下，SD 模型计算的 3P_0 激发能 ($19,979 \text{ cm}^{-1}$) 与实验值的偏差缩小至约 99 cm^{-1} 。但值得注意的是， h^8 模型下 3P_1 与 3P_0 的精细结构劈裂在 SD 模型中被明显低估，当关联模型从 SD 提升至 SDT 时，这种低估有所改进。这反映了 FSCC 方法对自旋-轨道耦合的动态关联描述仍存在不足之处。此外，通过比较 SD 和 SDT 结果可以发现，FSCC 方法残留的较大误差似乎无法单纯通过提高激发截断层级来消除，这也暗示了相对论效应的影响，例如完备的 Breit 相互作用在本文的 FSCC 计算中被忽略，我们将在未来的工作中予以考虑。

另一方面，对比 h^6 与 h^8 模型空间下的基态电离能 (IP) 计算结果可以发现，基态能量独立于主模型空间 P 的选择：在两种模型空间下，IP 的数值在 SD 和 SDT 模型中均完全相同。这表明，无论是否将 $3s$ 空穴纳入模型空间，基态 3P_2 ($|M_J| = 2$ 成分) 的绝对能量保持不变。

我们在表 3 中总结了 Ni^{12+} 离子基态 3P_2 ($|M_J| = 2$) 电四极矩 θ 的计算结果。在 “e18-SD-10000” 计算中，当采用较小的 aae2z 基组时，我们的 θ 值与 Zhang 等人采用 MCDHF 方法以及 Gilles 等人基于相对论 HF 方法的计算结果非常接近。然而，随着基组从 aae2z 逐步扩展至 aae4z 乃至 V5Z， θ 值表现出明显的下降趋势，快速收敛至更低的值。aae4z 与 V5Z 的结果几乎一致，表明 aae4z 基组已达到高度收敛。我们将 aae4z 与 V5Z 结果之间的差值作为基组不完备修正 $\Delta_{\text{basis}} = +5.4 \times 10^{-6}$ 。我们还评估了 QED 修正， $\Delta_{\text{QED}} = -5.96 \times 10^{-5}$ ，这是一个影响细微但不可忽略的负贡献。

在 “e18-SD-100” 和 “e18-SDT-100” 计算中，我们采用 aae2z 和 aae3z 基组，比较了 SD 与 SDT 关联模型的计算结果，以评估三重激发关联对 θ 的贡献。三重激发修正 $\Delta_T = \theta(\text{SDT}) - \theta(\text{SD})$ 在 aae2z 基组下约为 -1.57×10^{-4} ，在 aae3z 基组下约为 -2.09×10^{-4} 。结果表明，三重激发对 θ 具有系统性且显著的负贡献，其量级约为 10^{-4} ，远大于基组不完备修正 ($\sim 10^{-6}$) 和 QED 修正 ($\sim 10^{-5}$) 的量级。因此，在精确计算 θ 时，必须显式考虑三重激发关联效应。值得注意的是， Δ_T 的绝对值随基组从 aae2z 扩展至 aae3z 而略有增大，表明更大的基组能够更充分地描述三重激发所涉及的虚轨道空间，从而给出更完整的关联能贡献。

综合上述分析，我们以高度收敛的 aae4z 级别的 FSCCSD 结果作为基准，加上 Δ_{basis} 、 Δ_{QED} 和 Δ_T 修正。三重激发修正采用 aae3z 基组下的 Δ_T 值 (-2.09×10^{-4})，因为该基组能够更充分地描述虚轨道空间中的三重激发关联。在不确定度评估方面，基组不完备修正和 QED 修正的量级均较小，主要的不确定度来源于三重激发关联修正的估计。我们以 aae2z 与 aae3z 基组下 Δ_T 的差值 (约 0.52×10^{-4}) 作为该项修正的不确定度。最终，我们得到 Ni^{12+} 离子基态 3P_2 ($|M_J| = 2$) 的电四极矩推荐值为 $\theta_{\text{final}} = 0.07290(5)$ ，其中括号内的数值表示不确定度，主要来源于三重激发关联修正对基组的依赖。

4 结论

本文采用四分量相对论 Fock 空间耦合簇 (FSCC) 方法，系统计算了 Ni^{12+} 离子基态 ($3s^2 3p^4 \ ^3P_2$) 的电离能、低激发态 ($^3P_{0,1}$ 、 1D_2 、 1S_0) 的激发能以及基态电四极矩 θ 。通过系统考察基组收敛性、模型空间大小 (h^6 vs. h^8) 以及电子关联模型 (SD vs. SDT)，我们发现，在本文所考察的 Ni^{12+} 离子和当前模型空间范围内，模型空间的选择对激发能具有选择性影响，而对电离能和电四极矩基本无影响。证据在于， h^6 与 h^8 模型下的基态电离能完全一致，电四极矩的基准值亦不受模型空间扩展的影响。然而， 3P_0 和 1S_0 态的激发能在 h^8 模型下显著降低 (分别约 -699 和 $-6,720 \text{ cm}^{-1}$)，而 3P_1 和 1D_2 态则几乎不变。这一结果表明， $3s$ 空穴的引入仅对特定对称性 ($J = 0$ 和 1S_0) 的态产生显著影响，对于基态性质的计算，较小模型空间 (h^6) 已足够精确。

我们以 aae4z/V5Z 级别的 FSCCSD 结果为基准，叠加基组修正、QED 效应修正和三重激发关联修正，得到了 Ni^{12+} 离子基态 3P_2 ($|M_J| = 2$) 的电四极矩最终推荐值 $\theta = 0.07290(5)$ 。该结果较 Yu 等给出的 0.07325 [3] 略低，并给出了更小的理论不确定度估计；同时与 Zhang 等 ($0.07383(70)$) [14] 和 Gilles 等 ($0.074(3)$) [15] 的文献值基本吻合。

我们关于激发态能量的计算，即使在 h^6 和 h^8 模型下考虑了三重激发关联，得到的结果仍与实验数据有一定偏差。这表明 FSCC 方法在处理 $3p^4$ 这类典型多组态电子结构体系时仍存在一定局限，即使考虑了单、双、三重激发关联，仍难以完全捕捉该体系复杂的电子关联效应。其次，电四极矩计算中三重激发修正的基组依赖性尚未完全消除 (Δ_T 在 aae2z 与 aae3z 间相差 0.52×10^{-4})，需进一步扩展至更大的基组 (如 aae4z 和 aug-cc-pV5Z 级别) 以确认收敛性。针对上述局限，我们预期将发展更高效的多参考组态全阶关联方法，以实现典型高电荷离子开壳层体系的全激发层级关联计算，并将该方法推广至其他高电荷离子光钟体系。

参考文献

- [1] Kozlov M G, Safronova M S, Crespo López-Urrutia J R, Schmidt P O 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 045005
- [2] Yu Y M, Sahoo B K, Suo B B 2023 *Front. Phys.* **11** 1104848
- [3] Yu Y M, Sahoo B K 2018 *Phys. Rev. A* **97** 041403(R)
- [4] King S A, Spieß L J, Micke P, Wilzewski A, Leopold T, López-Urrutia J R C, Schmidt P O 2021 *Phys. Rev. X* **11** 041049
- [5] Micke P, Leopold T, King S A, Benkler E, Spieß L J, Schmöger L, Schwarz M, López-Urrutia J R C, Schmidt P O 2020 *Nature* **578** 60
- [6] King S A, Spieß L J, Micke P, Wilzewski A, Leopold T, Benkler E, Lange R, Huntemann N, Surzhykov A, Yerokhin V A, López-Urrutia J R C, Schmidt P O 2022 *Nature* **611** 43
- [7] Cheung C, Porsev S G, Filin D, Safronova M S, Wehrheim M, Spieß L J, Chen S Y, Wilzewski A, López-Urrutia J R C, Schmidt P O 2025 *Phys. Rev. Lett.* **135** 093002
- [8] Liang S Y, Zhang T X, Guan H, Lu Q F, Xiao J, Zhang Y H, Li C B, Zou Y M, Li J G, Chen S L, Huang Y, Yan Z C, Derevianko A, Zhan M S, Shi T Y, Gao K L 2021 *Phys. Rev. A* **103** 022804
- [9] Liu X, Wen W Q, Li J G, Wei B R, Xiao J 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 203102 (in Chinese) [刘鑫, 文伟强, 李冀光, 魏宝仁, 肖君 2024 物理学报 73 203102]
- [10] Chen S L, Zhou Z Q, Li J G, Zhang T X, Li C B, Shi T Y, Huang Y, Gao K L, Guan H 2024 *Phys. Rev. Res.* **6** 013030
- [11] Chen S L, Zhou Z Q, Zhang G S, Xiao J, Huang Y, Gao K L, Guan H 2025 *Phys. Rev. A* **112** 063115
- [12] Yu S C, Guan H, She L, Li C B 2026 *Phys. Rev. A* **113** 032810
- [13] Yu S C, Hua X, Tong X, Li C B, She L 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 120302
- [14] Zhang T X 2021 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [张婷贤 2021 博士学位论文 (武汉: 中国科学院精密测量科学与技术创新研究院)]

- [15] Gilles J, Fritzsche S, Spieß L J, Schmidt P O, Surzhykov A 2024 *Phys. Rev. A* **110** 052812
- [16] Itano W M 2000 *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **105** 829
- [17] Kaldor U 1991 *Theor. Chim. Acta* **80** 427
- [18] Visscher L, Lee T J, Dyall K G 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 8769
- [19] Visscher L, Eliav E, Kaldor U 2002 *J. Chem. Phys.* **115** 9720
- [20] Visscher L, Dyall K G 1997 *At. Data Nucl. Data Tables* **67** 207
- [21] Dyall K G, Tecmer P, Sunaga A 2023 *J. Chem. Theory Comput.* **19** 198
- [22] Jensen H J Aa, Bast R, Gomes A S P, Saue T, Visscher L, Aucar I A, Bakken V, Chibueze C, Creutzberg J, Dyall K G, Dubillard S, Ekström U, Eliav E, Enevoldsen T, Faßhauer E, Fleig T, Fossgaard O, Halbert L, Hedegård E D, Helgaker T, Helmich-Paris B, Henriksson J, van Horn M, Iliáš M, Jacob C R, Knecht S, Komorovský S, Kullie O, Lærdahl J K, Larsen C V, Lee Y S, List N H, Nataraj H S, Nayak M K, Norman P, Olejniczak G, Olsen J, Olsen J M H, Papadopoulos A, Park Y C, Pedersen J K, Pernpointner M, Pototschnig J V, Di Remigio R, Repisky M, Ruud K, Sałek P, Schimmelpfennig B, Senjean B, Shee A, Sikkema J, Sunaga A, Thorvaldsen A J, Thyssen J, van Stralen J, Vidal M L, Villaume S, Visser O, Winther T, Yamamoto S, Yuan X 2022 DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC22, <https://doi.org/10.5281/zenodo.6010450>
- [23] Saue T, Bast R, Gomes A S P, Jensen H J Aa, Visscher L, Aucar I A, Di Remigio R, Dyall K G, Eliav E, Faßhauer E, Fleig T, Halbert L, Hedegård E D, Helmich-Paris B, Iliáš M, Jacob C R, Knecht S, Laerdahl J K, Vidal M L, Nayak M K, Olejniczak M, Olsen J M H, Pernpointner M, Senjean B, Shee A, Sunaga A, van Stralen J N P 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 204104
- [24] Oleynichenko A V, Zaitsevskii A, Eliav E 2020 Efficient parallel implementation of Fock space coupled cluster methods for supercomputing platforms in *Supercomputing* (Vol. 1331) ed Voevodin V, Sobolev S (Cham: Springer) p375
- [25] Oleynichenko A, Zaitsevskii A, Eliav E 2020 EXP-T, an extensible code for Fock space relativistic coupled cluster calculations, <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/expt>
- [26] Sunaga A, Salman M, Saue T 2022 *J. Chem. Phys.* **157** 164101

- [27] Uehling E A 1935 *Phys. Rev.* **48** 55
- [28] Pyykkö P, Zhao L B 2003 *J. Phys. B* **36** 1469
- [29] Flambaum V V, Ginges J S M 2005 *Phys. Rev. A* **72** 052115

录用稿件，非最终出版稿

Relativistic calculation of the ground-state electric quadrupole moment of Ni^{12+} *

YU Yanmei¹⁾²⁾†

1) (*Key Laboratory of Condensed Matter Theory and Computation, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*The School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract

Highly charged ions (HCIs) are attractive candidates for next-generation optical clocks because their compact electronic orbitals strongly suppress environmental perturbations while retaining high sensitivity to possible variations of fundamental constants. Ni^{12+} has a $3s^23p^4$ ground configuration and supports the ultranarrow 3P_2 – 3P_0 clock transition. The electric quadrupole moment of its 3P_2 ground state directly determines the coupling to stray electric-field gradients and is therefore an essential input for evaluating the quadrupole shift. Its accurate determination is nevertheless demanding because the property depends on the combined effects of relativistic interactions, multielectron correlation, basis-set completeness, and quantum electrodynamic (QED) corrections.

We calculate the electric quadrupole moment of the Ni^{12+} ground state ($^3P_2, |M_J| = 2$) by combining a four-component Dirac-Coulomb-Gaunt Hamiltonian, the relativistic Fock-space coupled cluster (FSCC)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12574534), the Innovation Program for Quantum Science and Technology (Grant No. 2021ZD0300901), and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2021YFA1402104). Project funded by the China Manned Space Program.

† Corresponding author. E-mail: ymyu@iphy.ac.cn

The First Author. E-mail: ymyu@iphy.ac.cn

method, and a finite-field treatment. Ni^{10+} is used as the closed-shell Fermi vacuum, and the target Ni^{12+} states are described in the two-hole sector. The quadrupole moment is obtained from the first-order response of the correlated energy to an external electric-field gradient. Calculations with the dyall.aaeXz ($X = 2, 3, 4$) and aug-cc-pV5Z basis sets are used to establish basis-set convergence. Single and double excitations are included in the large orbital space, whereas explicit triple excitations are evaluated with dyall.aae2z and dyall.aae3z basis sets and a virtual-orbital cutoff of 100 a.u. The QED contribution is estimated using effective potentials that account for Uehling vacuum polarization and model self-energy effects.

For the quadrupole moment, the aae4z and aug-cc-pV5Z results differ by only $5.4 \times 10^{-6} ea_0^2$, demonstrating that the one-electron basis is well converged. The effective QED correction is $-5.96 \times 10^{-5} ea_0^2$. In comparison, the triple-excitation correction reaches $-2.09 \times 10^{-4} ea_0^2$ at the aae3z level and is therefore substantially larger than both the residual basis-set and QED contributions. By combining the converged FSCSD value with these corrections, we recommend

$$\theta(3s^23p^4^3P_2, |M_J| = 2) = 0.07290(5) ea_0^2.$$

The quoted uncertainty is dominated by the basis-set dependence of the triple-excitation contribution.

These results show that explicit higher-order electron correlation is the leading refinement required for a reliable quadrupole moment of Ni^{12+} . The present finite-field FSCC strategy provides a systematically improvable route to electric multipole moments of open-shell HCIs and supplies a high-accuracy theoretical input for evaluating quadrupole shifts in the Ni^{12+} optical clock.

Keywords: highly charged ion, optical clock, Fock-space coupled cluster method, relativistic calculation