arXiv:2302.01840v1 [physics.atom-ph] 3 Feb 2023

铥原子钟态的电四极矩近乎为零

Timo Fleig*量子化学与物理实验室，*FeRMI*，
图卢兹第三大学保罗·萨巴蒂埃´法国图卢兹纳博讷
路*118*号，邮编*F-31062*（日期：2023年2月6日）

摘要

本文介绍了一种高精度计算原子电四极矩（EQM）的方法，该方法使用基于狄拉克自旋轨道的相对论一般激发阶组态相互作用波函数。将该方法应用于铥原子的钟跃迁态，并在原子波函数中纳入最高至完整四重激发后，得到最终值 $Q_{zz}(^2F_{7/2}) = 0.07 \pm 0.07$ 原子单位，表明铥的电子基态具有极小的电四极矩。本文还详细分析了这一结果，并探讨了其对其他具有未成对 f 电子的原子的电四极矩所具有的意义。

* timo.fleig@irsamc.ups-tlse.fr

I. 引言

在原子系统中，电子壳层的电四极矩对于确立新的时间测量标准至关重要。事实上，它们往往是限制光学原子钟分数频率不确定度的因素之一 [1]。造成这类不确定度的原因是，在许多原子钟的实现方案中，环境扰动——即残余外部电场梯度——会与相关钟跃迁态中（原子）电荷分布的电四极矩相互作用，从而产生所谓的原子能级“四极矩位移” [2]。

镧系原子的电子价壳层为 $4f^k$ ，其中的 k f 电子受到占据 $6s$ 壳层的电子屏蔽，因此较少受到外电场的影响。这使得镧系元素中的 $f-f$ 跃迁较不容易受到外电场梯度 [3]引起的电四极矩相互作用的影响。事实上，近期利用铥原子中基态 $f-f$ 跃迁的超精细能级，研制可搬运光学钟方面已取得重大进展 [4–7]。尽管如此，电四极矩相互作用仍是此类原子钟不确定度的来源之一。然而，众所周知，镧系原子的电子性质极难准确计算。

本文介绍的电四极矩计算方法基于具有一般激发等级的相对论组态相互作用（CI）波函数，最高可达全组态相互作用（Full CI）水平 [8]。该方法的实现效率很高，可进行最多包含 10^{10} （100亿）个线性展开项的组态相互作用展开，从而能够非常准确地计算电子关联效应。本文将对此进行展示。此外，当需要研究壳层结构复杂的原子态（例如含有多个未成对 d 和/或 f 电子的原子态）时，本方法尤其具有优势 [9]。本方法也可直接用于分子。

本文结构如下：第二节简要回顾原子电四极矩理论，并介绍本文采用相对论组态相互作用（CI）波函数描述电子基态和激发态的实现方法。本文还将同一方法用于计算磁超精细相互作用常数。第三节介绍应用：首先以铍（Be）原子为测试体系，验证本文的实现方法；随后研究镭单阳离子（Ra^+），这是一个相对论效应显著的复杂体系。最后，本文对铥（Tm）原子基态和激发态的电四极矩作出预测，其中对铥激发态电四极矩的预测尚属首次。第四节总结本文的研究结果。

II. 理论

A. 相互作用能

任意电荷分布置于外电场$\mathbf{E}$ 中时，会产生静电相互作用能 [10], ，其二阶项可写为

$$W_2 = -\frac{1}{6}\sum_{i,j} Q_{ij}\ \left.\frac{\partial E_j(\mathbf{x})}{\partial x_i}\right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} \tag{1}$$

其中，$\mathbf{x}_0$ 是一个方便选取的展开点，$\mathbf{Q}$ 是电荷分布的二阶电四极矩张量，而 $\frac{\partial E_j}{(\mathbf{x})\ \partial x_i}$ 是电场梯度的一个分量。在本例中，电荷分布由所研究原子系统的电子壳层表示。原子核由球形高斯电荷分布描述，因此不对原子的电四极矩作出贡献。

B. 原子电四极矩

原子电四极矩二阶张量的相关分量 Q 定义为 [2, 11, 12], ，单位为原子单位。

$$Q_{zz} := \left\langle \Psi \left| -\sum_{i=1}^{n} \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, r^2(i)\, Y_{2,0}(\vartheta,\varphi) \right| \Psi \right\rangle \tag{2}$$

其中，Ψ 为原子波函数，n 为电子数，r 为电子径向坐标，$Y_{\ell,\ m_\ell}$ 为球谐函数。按照康登-肖特利约定，我们有

$$Y_{2,0}(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\ \left(3\cos^2(\vartheta)-1\right) \tag{3}$$

因此,

$$Q_{zz} = -\frac{1}{2}\left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^{n} r^2(i)\ \left(3\cos^2(\vartheta)-1\right) \right| \Psi \right\rangle \tag{4}$$

通过一次简单的坐标变换可得

$$r^2\ \left(3\cos^2(\vartheta)-1\right) = 2z^2 - x^2 - y^2 \tag{5}$$

用笛卡尔坐标表示，因此

$$\begin{aligned} Q_{zz} &= -\frac{1}{2}\left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^{n} \left(2z^2(i) - x^2(i) - y^2(i)\right) \right| \Psi \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2}\left\{ \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^{n} 2z^2(i) \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^{n} x^2(i) \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^{n} y^2(i) \right| \Psi \right\rangle \right\} \end{aligned} \tag{6}$$

通过计算三个由笛卡尔单电子算符产生的矩阵元，即“二阶矩”，来求得张量元。然而，在本例中，$|\Psi\rangle \equiv |\alpha\, J\, M_J\rangle$ 是相对论原子狄拉克波函数，其中 α 表示总角动量 J 以外的量子数。由于使用的是线性对称双群（本例中为 D^*_{32h}，它是 $D^*_{\infty h}$的阿贝尔子群），而非完整的原子旋转对称性，因此针对各个 M_J态求得波函数。实际操作中，通过在不同的相关 M_J 子空间中计算足够数量的简并本征向量，可以推断给定本征向量的 J。各个态由相对论组态相互作用波函数表示

$$|\alpha\, J\, M_J\rangle \equiv \sum_{I=1}^{\dim\mathcal{F}^{\mathrm{t}}(\mathrm{M,n})} c_{(\alpha,J,M_J),I}\,(\mathcal{S}\overline{\mathcal{T}})_I\,|\ \rangle \tag{7}$$

其中，$\mathcal{F}^t(M,\ n)$是福克空间中受对称性限制、包含 n 个电子和 M个四分量旋量的扇区，$\mathcal{S} = a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger \ldots$是一串旋量产生算符，$\mathcal{T} = a_l^\dagger a_m^\dagger a_n^\dagger \ldots$是一串时间反演变换旋量的产生算符。行列式展开系数$c_{(\alpha,J,M_J)\,I}$通常通过对角化狄拉克–库仑哈密顿量（以原子单位 计）获得，方法如参考文献 [13, 14] 所述。

$$\hat{H}^{\text{Dirac-Coulomb}} = \sum_j^n \left[c\,\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{p}_j + \beta_j c^2 - \frac{Z}{r_j}\mathbb{1}_4\right] + \sum_{j,k>j}^n \frac{1}{r_{jk}}\mathbb{1}_4 \tag{8}$$

在态$(\mathcal{S}\mathcal{T})_I\,|\ \rangle$的基底中，其中指标 $j,\ k$ 遍历电子，Z 是质子数，$\boldsymbol{\alpha},\ \beta$ 是标准狄拉克矩阵。本研究实现所采用的框架是相对论电子结构程序包 DIRAC [15]，其中使用了经过本地修改的代码版本。

本文计算了微观态中电四极张量分量，其中 $M_J = J$，即，

$$Q_{zz} = -\frac{1}{2}\left\langle \alpha\, J\, J \left| \sum_{i=1}^n \left(2z^2(i) - x^2(i) - y^2(i)\right) \right| \alpha\, J\, J \right\rangle. \tag{9}$$

基于文献 [8, 16] 所述，利用相对论组态相互作用波函数评估物理性质。对于一个具有确定M_J 的本征向量，可由其对应态 J 的 EQM 期望值通过 采用改写形式的维格纳–埃卡特定理计算得到的约化矩阵元（RME），求出该态其他 M_J-分量的电四极矩（EQM）：

$$\mathrm{RME} = \left\langle \alpha\, J || \hat{Q}_{zz} || \alpha\, J \right\rangle = \frac{\left\langle \alpha\, J\, M_J | \hat{Q}_{zz} | \alpha\, J\, M_J \right\rangle \sqrt{2J+1}}{\langle J\, 2\, M_J\, 0 | J\, 2\, J\, M_J\rangle} \tag{10}$$

其中，$\hat{}Q_{zz} = -\frac{1}{2}\sum^{n}[2z^2(i) - x^2(i) - y^2(i)]$ 和 α 表示除总电子角动量 J之外的其他量子数$_{i=1}$。克莱布什–戈尔丹系数

公式（10）分母中的 Clebsch-Gordan 系数（CGC）按照 Wigner（1959）给出的通用定义 [17] 计算，具体见参考文献 [18]:

$$\langle j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | j_1 j_2 j m_j \rangle = \delta(m_j, m_{j_1} + m_{j_2}) \sqrt{\frac{(j_1 + j_2 - j)!\,(j + j_1 - j_2)!\,(j + j_2 - j_1)!(2j+1)}{(j + j_1 + j_2 + 1)!}}$$
$$\times \sum_k \frac{(-1)^k \sqrt{(j_1 + m_{j_1})!(j_1 - m_{j_1})!(j_2 + m_{j_2})!(j_2 - m_{j_2})!(j + m_j)!(j - m_j)!}}{k!(j_1 + j_2 - j - k)!(j_1 - m_{j_1} - k)!(j_2 + m_{j_2} - k)!(j - j_2 + m_{j_1} + k)!(j - j_1 - m_{j_2} + k)!} \tag{11}$$

C. 磁超精细相互作用

磁超精细相互作用常数已按照文献 [19, 20] 所述，在当前电子结构方法中实现。对于 n 电子处于原子核 K 的场中，其定义为 原子单位 下的

$$A(K) = -\frac{\mu_K[\mu_N]}{2cIm_pM_J} \langle J\ M_J | \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\boldsymbol{\alpha}_i \times \mathbf{r}_{iK}}{r_{iK}^3} \right)_z | J\ M_J \rangle \tag{12}$$

其中， μ_K 为核磁矩， $\frac{1}{2cm_p}$ 为以原子单位 表示的核磁子， m_p为质子静止质量， I 为核自旋量子数，$\mathbf{r}$ 为电子位置算符。

III. 应用与结果

A. 铍

1. 技术细节

Be 的高斯基组为 cc-pV6Z，并加入了来自 aug-cc-pV5Z [21], 的弥散函数，共有 $\{17s, 10p, 6d, 5f, 4g, 3h, 1i\}$ 个未收缩函数。针对闭壳层基态（$1s^2 2s^2$）优化旋量。虚旋量集采用 100 原子单位 的截断能。采用全组态相互作用展开，其中包含全部三重和四重激发，共计 ≈ 29 百万个斯莱特行列式。

2. 结果与讨论

上述定义的模型给出了该铍激发态的 $Q_{zz}(2s^1 2p^1; {}^3P_2) = 2.2721$ 原子单位 。作为比较，文献 [11] 给出的四电子极限结果为 $Q_{zz}(2s^1 2p^1; {}^3P_2)$ =2。265原子单位 。这一结果与本研究结果仅相差约 0。3%，证实了

本研究实现的可靠性。较小的差异并非由相对论效应所致；此前发现相对论效应小于 0。01%，而是因为文献 [11] 采用了有限元方法，而本研究则使用有限高斯基组。

作为进一步的一致性检验，根据相关本征向量显式计算 $Q_{zz}(2s^12p^1;{}^3P_2, M_J=1) = -1.136$ 原子单位 。由公式（10）得到的 RME$(2s^12p^1;\ {}^3P_2)$，用于计算 $Q_{zz}(2s^12p^1;{}^3P_2, M_J=1)$，其结果与直接根据 $Q_{zz}(2s^12p^1;{}^3P_2, M_J=2)$ 计算所得的值完全相同。

B. Ra^+

1. 技术细节

对于 Ra^+，采用四ζ质量的高斯基组，其中包含了所有用于关联的 $\{6s, 6p, 7s, 7p\}$-函数和所有偶极极化原始函数 [22]。通过对福克算符进行对角化来优化狄拉克自旋轨道，其中每个 $7s$ 和 $6d$ 旋量均采用 $f = \frac{1}{12}$ 的分数占据数。实际上，这得到一个狄拉克–哈特里–福克态，该态在 $^2S_{1/2}$ 基态项和 $^2D_{3/2、5/2}$ 激发态项之间取平均，所用旋量不偏向任何相应的态。在相关模型中，考虑来自壳层 $6s$、$6p$、$7s$ 的九个最外层电子。

2. 结果与讨论

Ra^+ 的电四极矩和能级汇总于表 I。使用针对 Ra^+ 电子基态（$7s^1$ 组态）的自旋轨道所得到的 DCHF 结果，与实验值及可靠的理论结果存在较大偏差。自旋轨道平均（DCHF (av.)）在很大程度上解决了这一问题。基于态平均自旋轨道，将电子相关效应纳入至双重激发级别（模型 SD9 10au），使 Q_{zz}（$^2D_{3/2}$）和 Q_{zz}（$^2D_{5/2}$）分别降低约 10% 和 8%。三重激发也不可忽略，它们进一步使 Q_{zz}（$^2D_{3/2}$）和 Q_{zz}（$^2D_{5/2}$）降低 $3-4$%。在最精确的模型 SDT9 10au 中，两个激发态的项能量与实验值高度吻合，偏差小于 1%。我们对当前不确定度作了保守估计，认为其最大不超过三重激发的影响；该估计考虑了高于三重激发的激发级数以及基组截断。

目前的最终结果介于文献 [23] 和 [24] 的结果之间；考虑到不确定度，两者均与本结果相符。然而，根据本系列计算可以得出结论，四重激发及更高阶激发会使 Q_{zz} 进一步降低——尽管降幅较小——可能约为 $1-2$%。

表 I. Ra^+ 的 k 态的原子电四极矩和能级，其中该态定义为$\Delta\varepsilon(k) = \varepsilon(k) - \varepsilon(^2S_{1/2})$， ε 为总电子能量

激发态组态相互作用模型		$\Delta\varepsilon$ [厘米$^{-1}$]	Q_{zz} [原子单位]
$^2D_{3/2}(3d^1)$	DCHF ($7s^1$)	15295	4.944
	DCHF（平均值）	13053	3.312
	SD9 10au	12171	2.998
	SDT9 10au	12083	2.879
	最终值	**12083**	**2.88(12)**
	其他理论		2.84(3)[23]
			2.90(2)[24]
	实验值 [25]	12084.3	
$^2D_{5/2}(3d^1)$	DCHF ($7s^1$)	16021	7.309
	DCHF（平均值）	13853	4.964
	SD9 10au	13639	4.559
	SDT9 10au	13654	4.402
	最终值	**13654**	**4.40(16)**
	其他理论		4.34(4)[23]
			4.45(9)[24]
	实验 [25]	13743.0	

纳入具有较高角动量的基函数（$\ell > 4$）后，预计还会进一步降低几个百分点，正如文献 [23, 26] 所指出的那样。目前的基组对狄拉克波函数大分量的截断阶数为 $\ell = 4$ 。因此，目前对 Ra^+ 的电四极矩结果与文献 [23] 的结果高度吻合；后者迄今仍是最准确的结果。这进一步证实了目前计算原子电四极矩的方法可靠，也正是本研究 Ra^+ 的目标。

C. 铥

前面各节为在电四极矩尚不明确的体系中作出可靠预测奠定了基础。

1. 技术细节

铥采用两套高斯基组：Dyall 的 ccpVTZ 基组，加入所有 $4f$、$6s$、$5s$、$5p$、$5d$ 相关函数以及 $4f$ 偶极极化函数，共计 $\{30s, 24p, 18d, 13f, 4g, 2h\}$

个函数；Dyall 的 ccpVQZ 基组则包含所有价层相关函数以及 $4f$ 偶极极化函数 [27],，共计 $\{35s, 30p, 19d, 16f, 6g, 4h, 2i\}$ 个函数。通过对福克算符进行对角化来优化狄拉克自旋轨道，其中采用每个旋量占据 $f = \frac{13}{14}$ 、占据数为 $\ell = 3$ 的分数占据方式（$4f^{13}\ 6s^2$ 基态组态）。这实际上得到一个狄拉克–哈特里–福克态，该态对 $^2F_{7/2}$基态项和 $^2F_{5/2}$ 激发态项取平均，且旋量不会偏向任何一个相应的态。

表II. 使用不同组态相互作用模型和三ζ基组计算的铥 $^2F_{7/2}(4f^{13}\,6s^2)$ 原子电四极矩

组态相互作用模型（虚函数数量）	Q_{zz} [原子单位]
DCHF	−0.2711
SD15_0.2金 $(1s, 1d;\ 2p)$	0.1128
SD15 1金 $(2s,\ 3d,\ 1g;\ 3p,\ 2f)$	−0.0101
SD15 2金 $(3s,\ 4d,\ 2g;\ 4p,\ 3f)$	−0.1170
SD15 4金 $(3s,\ 4d,\ 2g;\ 4p,\ 4f,\ 1h)$	−0.1920
SD15_6金 $(4s, 5d, 2g;\ 5p, 5f, 1h)$	−0.2319
SD15 10金 $(4s,\ 6d,\ 3g;\ 5p,\ 6f,\ 1h)$	−0.2519
SD15 20金 $(5s,\ 7d,\ 3g;\ 6p,\ 7f,\ 1h)$	−0.2543
SD15_50 金 $(6s, 8d, 4g;\ 7p, 8f, 2h)$	−0.2530
SD15 130金 $(7s,\ 9d,\ 4g;\ 8p,\ 9f,\ 2h)$	−0.2531
SD23_10金	−0.2470
SD33_10金	−0.2473
SDT15_0.2金	0.1181
SDT15_1金	0.0509
SDT15_2金	−0.0139
SDT15_4金	−0.0498
SDT15_6金	−0.0472
SDT15_10金	−0.0299
SDT15_20金	−0.0311
SDT15 50au	−0.0304
SDTQ15_2金	0.021
SDTQ15_4金	0.013
SDTQ15 10金（估计）	0.067

2. 结果与讨论

表 II 和表 III 展示了电子基态项 ^2F_J 的电四极矩结果。当虚自旋轨道空间截断在 20 原子单位 时，来自双重激发的价层相关效应已收敛至百分比精度。这些效应使绝对值降低约 6%。然而，进一步引入完整的三重激发后，电四极矩竟被压低了一个数量级。这个显著的压低对基组的依赖性仅约为 6%，这足以说明有必要仅使用较小的三ζ基组开展更深入的研究。

在极低的截断值 0.2 原子单位 处，观察到激发至虚自旋轨道空间对 Q_{zz} 的最大正贡献。进一步缩减该虚空间后发现，正贡献主要来自 $6s^2 \rightarrow 5d^2_{5/2,\ 5/2}$ 类型的双重激发；随着虚空间维数增加，其振幅（组态相互作用系数）会大幅减小。值得注意的是，对于 SDT15 20au 模型， Q_{zz} 的剩余压低幅度约为 $+0.24$ 原子单位 ，使得 Q_{zz} 的绝对值约比 DCHF 值小一个数量级。换言之，我们观察到近 90% 的电子相关效应（给定组态相互作用模型与 Hartree–F̄ock理论之间的差值）！这一非同寻常的情况可归因于：铥原子的开-f-壳层对 Q_{zz} 的贡献相当小；而来自 d-壳层占据的贡献即使振幅很小，也可能几乎抵消前者，并且这些贡献的符号相反。

上述抵消使得 Q_{zz} 的数值接近于零，因此显然极难准确描述，也就是说，相对误差很难做到很小。我们使用较小的（TZ）基组，探讨了纳入高于完整三重激发的激发级数所带来的影响，见表II。由于计算需求极高，还必须通过截断虚空间作进一步近似。当截断设为 2原子单位 时，SDT15模型与SDTQ15模型之间的差值为 $+0.034$ 原子单位 然而，采用这一自旋轨道空间时，SDT15模型在定性上并不正确。将截断设为 4 原子单位 时，SDT15的结果在定性上与SDT15 50au的收敛结果一致。相应的 SDTQ15 4au 展开包含约 60 亿个展开项，已接近当前代码所能达到的计算可行性极限。

因此，完整四重激发所带来的修正（在当前情况下不可忽略）可按以下方式获得。基准值由 SDT15 10au 模型给出。由于在虚轨道截断为 10原子单位 时，各激发阶数的相关贡献几乎都已收敛，但考虑 Q 激发时，这一旋量空间会形成一个过大的组态空间，无法进行显式处理，因此通过以下公式估算 SDTQ15 10au 模型的结果：

$$Q_{zz}(\mathrm{SDTQ15_10au}) := Q_{zz}(\mathrm{SDT15_10au}) + \Delta Q[Q_{zz}(10\mathrm{au})]$$

其中

$$\Delta Q[Q_{zz}(10\text{au})] := (Q_{zz}(\text{SDTQ15_4au}) - Q_{zz}(\text{SDT15_4au})) \times \frac{(Q_{zz}(\text{SDT15_10au}) - Q_{zz}(\text{SD15_10au}))}{(Q_{zz}(\text{SDT15_4au}) - Q_{zz}(\text{SD15_4au}))}$$

这会根据不同虚轨道截断值下三重激发修正的比值，对四重激发造成的修正进行缩放。在这一估算中，假设扩展虚自旋轨道空间对三重激发修正 ΔT和四重激发修正 ΔQ 的影响相同。这种求取修正的方法也得到了图（1）中图形表示的支持。 ΔT 始终为正（ ΔQ也如此），并随虚轨道截断值单调递增（对 ΔQ作此假设）。由于从 ΔT 变为 ΔQ 时，更高激发阶数造成的修正减少了一半以上，因此预计完整五重激发（或更高激发阶数）造成的修正 $\Delta 5$不会超过 $+0.05$ 原子单位 （对于 Q_{zz}（$^2F_{7/2}$）。

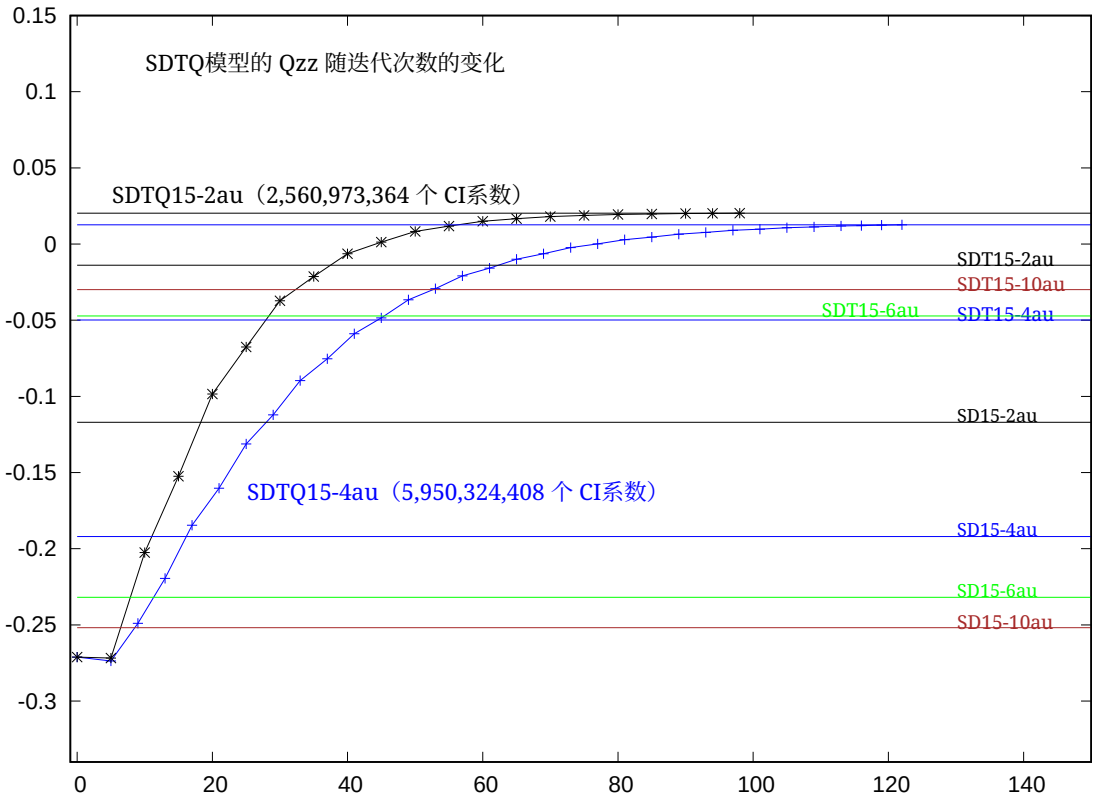
通过表III所列的计算，研究了使用较大四ζ基组可能造成的修正。有趣的是，最精细且可比较的 SDT15 50au 模型并未产生显著的基组修正（Δ QZ ≈ -0.0001原子单位 ）。此外，在铥 $5s$、$5p$ 壳层中纳入单空穴组态（模型 S8 SD23 10au）以及进一步纳入双空穴组态（模型 SD23 10au）所产生的核价电子相关修正也小得可以忽略。铥 $4d$ 壳层中单空穴和双空穴组态导致的相关修正同样如此（见表II）。在基组中加入角动量非常高的额外函数（h （$\ell = 5$）和 i （$\ell = 6$））并不会显著影响铥原子的电四极矩；比较表 II 和表 III 中的 SDT15 50au 模型即可看出这一点。此外，从三ζ基组换为四ζ基组时，三重激发修正 ΔT 仅增加约 2。5%，这进一步表明，使用三ζ基组即可很好地描述多体效应。

因此，目前最终的最佳结果为 $\boldsymbol{Q_{zz}(^2F_{7/2}) \approx 0.07}$ 原子单位。我对此采用了相当保守的 100% 不确定度，这几乎完全是因为即使在相关性最高的原子波函数（SDTQ）中，也忽略了更高阶的组态相互作用激发阶数。鉴于电四极矩数值很小，这一不确定度仅相当于 0。07 原子单位。

根据上述详细讨论以及表III中的结果，可以确定地说， $0 < Q_{zz}(^2F_{5/2}) < Q_{zz}(^2F_{7/2})$。因此，电子激发时钟态的电四极矩也接近于零。

Sukachev 等人 [28] 使用 Q_{zz}的 COWAN 代码得到的结果（$^2F_{7/2}$） ≈ 0.5原子单位 与当前最终值相差约 0.4 原子单位 。鉴于在精度最高的情况下，对比不同电子结构模型所得结果时，Ra^+ 离子呈现出差异，这一相对差异很大，绝对差异也相当显著。Ra^+ 最终值的离散范围比 0.4原子单位 小约一个数量级。由于 Sukachev 等人没有提供其计算的任何细节

图 1. 使用不同组态相互作用模型和虚拟轨道截断计算的 $^2F_{7/2}$ Tm 基态电四极矩（原子单位），采用三ζ基组；水平线表示相应模型的收敛值。图中明确展示了两项最大规模计算的收敛趋势。



无法分析铥所存在的差异。

3. 超精细相互作用

不过，可以间接定性评估目前的电四极矩结果。由于闭壳层的贡献对电四极矩为零，原子态中的自旋密度与电四极矩相关。磁超精细相互作用常数也是如此。因此，目前为描述铥电四极矩而优化的相关波函数，预计也能正确描述相应的超精细相互作用常数。

表 IV列出了采用计算电四极矩最准确模型的波函数所得的 A 结果。铥的相关波函数中的自旋密度

表III. 使用不同组态相互作用模型和四ζ基组计算的铥在态 k（定义为$\Delta\varepsilon(k) = \varepsilon(k) - \varepsilon$（$^2F_{7/2}$），其 ε 为总电子能量）的原子电四极矩和能级

态	组态相互作用模型（虚函数）	$\Delta\varepsilon$ [厘米$^{-1}$]	Q_{zz} [原子单位]
$^2F_{7/2}(4f^{13}\,6s^2)$	DCHF	0	−0.2711
	SD15 10金 ($6s,\ 5d,\ 4g,\ 1i;\ 7p,\ 7f,\ 2h$)	0	−0.2531
	SD15 20au ($7s,\ 6d,\ 5g,\ 1i;\ 8p,\ 8f,\ 3h$)	0	−0.2546
	SD15 50au ($8s,\ 7d,\ 5g,\ 2i;\ 9p,\ 10f,\ 3h$)	0	−0.2556
	SDT15 10au	0	−0.0349
	SDT15 20au	0	−0.0292
	SDT15 50au	0	−0.0305
	S8 SD23 10au	0	−0.2511
	SD23 10金	0	−0.2534
	实验值 [25]	0	
$^2F_{5/2}(4f^{13}\,6s^2)$	DCHF	9016	−0.2203
	SD15 5金	9277	−0.1863
	SD15 10金	9215	−0.2059
	SD15 20金	9143	−0.2074
	SDT15 20金	9028	−0.0257
	SD15 50金	9128	−0.2083
	S8 SD23 10金	9199	−0.2043
	SD23 10金	9158	−0.2061
	实验。 [25]	8771.243	

$^2F_{7/2}$ 基态的自旋密度主要集中在 f （以及 d）态中，这解释了为何 A 相对较小。这里，基组效应也小到可以忽略。三重激发以上的高阶激发不会对 A 产生显著影响。对于 A ，偏离实验值最大的结果由模型 SDT15 50au/QZ 得出，但与实验值的差异仅约为 6.8%。这一发现证实了本研究中用于计算电四极矩的波函数具有良好的质量。

IV. 结论与展望

本文提出了一种精确计算原子电子电四极矩的方法。将该方法应用于铍原子和 Ra^+ 离子，证明了其可靠性。

四极位移已被确定为不确定度

表 IV. 使用不同组态相互作用模型和基组，并根据式（12）计算的 A ^{169}Tm $^{2}F_{7/2}$（$4f^{13}\,6s^{2}$）磁超精细相互作用常数

组态相互作用模型/基组	A [MHz]
SDT15 2au/TZ	-388.5
SDT15 4au/TZ	-391.0
SDT15 6au/TZ	-396.8
SDT15 10au/TZ	-397.5
SDT15 20au/TZ	-399.9
SDT15 50au/TZ	-399.6
SDTQ15 2au/TZ	-388.4
SDTQ15 4au/TZ	-390.8
SDT15 10au/QZ	-397.2
SDT15 20au/QZ	-398.2
SDT15 50au/QZ	-399.5
实验值[29]	$-374.137661(3)$

预算中的一个影响因素，该不确定度预算针对利用基态精细结构分量的铥光学钟 [28]，尽管目前它并非主要影响因素。本研究对铥原子进行了详尽、细致且高水平的研究，结果表明，其 $^{2}F_{7/2}(4f^{13}\,6s^{2})$ 基态的电四极矩极小。因此，在铥光学钟中，可能无需采用系统性抵消或抑制四极位移的方法 [30, 31] 。

从方法学角度来看，本研究的动机在于电多极矩和电跃迁多极矩在原子与分子物理学诸多领域中的普遍重要性。作者还将 E1 和 E2 跃迁矩纳入了本文采用的相对论关联多体方法，相关应用将在近期发表。E1跃迁矩可用于计算原子色散系数；范德华相互作用会通过这些系数对光学钟不确定度产生影响。E2跃迁矩则在例如宇称不守恒领域中具有重要意义 [32]。

[1] M. S. Safronova, D. Budker, D. DeMille, D. F. Jackson Kimball, A. Derevianko, 和 C. W. Clark。利用原子与分子搜寻新物理。《现代物理评论》，90:025008，2018年。[2] A. D. Ludlow, M. M. Boyd, J. Ye, E. Peik, 和 P. O. Schmidt。光学原子钟。《现代物理评论》，87:637，2015年。[3] A. Kozlov, V. A. Dzuba, 和 V. V. Flambaum。利用中性铒或二价铒构建光学原子钟的前景。《物理评论*A*辑》，88:032509，2013年。[4] A. A. Golovizin, D. O. Tregubov, E. S. Fedorova, D. A. Mishin, D. I. Provorchenko, K. Yu. Khabarova, V. N. Sorokin, 和 N. N. Kolachevsky。锉光学钟中的同时双波长询问，实现极低的系统频移。《自然·通讯》，11:5171，2021年。[5] A. Golovizin, D. Tregubov, D. Mishin, D. Provorchenko, 和 N. Kolachevsky。用于可搬运光学钟的紧凑型锉原子磁光阱。《光学快报》，29:36734，2021年。[6] E. Fedorova, A. Golovizin, D. Tregubov, D. Mishin, D. Provorchenko, V. Sorokin, K. Khabarova, 和 N. Kolachevsky。在锉光学钟中同时制备两个初始钟态。《物理评论*A*辑》，102:063114，2020年。[7] A. Golovizin, E. Fedorova, D. Tregubov, D. Sukachev, K. Khabarova, V. Sorokin, 和 N. Kolachevsky。原子锉的内壳层钟跃迁及其微小的黑体辐射频移。《自然·通讯》，10:1724，2019年。[8] S. Knecht, H. J. Aa. Jensen, 和 T. Fleig。大规模并行组态相互作用。II. 双群广义活性空间的二分量与四分量实现及其在氢化铋中的应用。《化学物理学杂志》，132:014108，2010年。[9] T. Fleig, H. J. Aa. Jensen, J. Olsen, 和 L. Visscher。相对论电子关联处理的广义活性空间概念。III：大规模组态相互作用与多组态自洽场四分量方法及其在 UO_2 中的应用。《化学物理学杂志》，124:104106，2006年。[10] J. D. Jackson。《经典电动力学》。Walter de Gruyter，柏林、纽约，1983年。[11] D. Sundholm 和 J. Olsen。采用有限元多组态Hartree-Fock方法计算铍、铝、铟、氖、氩、氪和氙激发态的原子四极矩。《物理评论*A*辑》，47:2672，1993年。[12] W. Itano。钙$^{+}$、锶$^{+}$、钡$^{+}$、镱$^{+}$、汞$^{+}$和金的亚稳态四极矩与超精细常数。《物理评论*A*辑》，73:022510，2006年。[13] T. Fleig, J. Olsen, 和 C. M. Marian。相对论电子关联处理的广义活性空间概念。I. Kramers限制的二分量组态相互作用。《化学物理学杂志》，114:4775，2001年。

[14] T. Fleig、J. Olsen 和 L. Visscher。《相对论电子关联处理的广义活性空间概念。II：基于相对论二分量和四分量旋量的大规模组态相互作用实现及其应用》。《化学物理学杂志》，119:2963，2003。[15] T. Saue、R. Bast、A. S. P. Gomes、H. J. Aa. Jensen、L. Visscher、I. A. Aucar、R. Di Remigio、K. G. Dyall、E. Eliav、E. Fasshauer、T. Fleig、L. Halbert、E. Donovan Hedeg˚ard、B. Helmich-Paris、M. Iliaˇs、C. R. Jacob、S. Knecht、J. K. Laerdahl、M. L. Vidal、M. K. Nayak、M. Olejniczak、J. M. Haugaard Olsen、M. Pernpointner、B. Senjean、A. Shee、A. Sunaga 和 J. N. P. van Stralen。用于相对论分子计算的 DIRAC 程序。《物理化学杂志》，152:204104，2020。[16] Stefan Knecht。《并行相对论多组态方法：重元素电子结构研究的新型强大工具》。博士论文，海因里希·海涅杜塞尔多夫大学，¨at D¨usseldorf，德国杜塞尔多夫，2009年。[17] E. Wigner。《群论及其在原子光谱量子力学中的应用（英文版）》。Academic Press Inc.，纽约，1959年。[18] M. Weissbluth。《原子与分子》。Academic Press，纽约、旧金山、伦敦，1978年。[19] T. Fleig 和 M. K. Nayak。一氧化钍的电子电偶极矩和超精细相互作用常数。《分子光谱学杂志》，300:16，2014年。[20] T. Fleig 和 L. V. Skripnikov。钍原子中的P、T宇称破坏效应与磁超精细相互作用。《对称性》，12:498，2020年。[21] B. P. Pritchard、D. Altarawy、B. Didier、T. D. Gibson 和 T. L. Windus。全新的基组交换平台：面向分子科学界的开放式、最新资源。《化学信息与建模杂志》，59:4814，2019年。[22] K. G. Dyall。适用于4s、5s、6s和7s元素的相对论双ζ、三ζ和四ζ基组。《物理化学杂志 *A* 》，113:12638，2009 年。（ 8 页）可在线获取，DOI：10.1021/jp905057q。基组可从 DIRAC 网站获取：http://dirac.chem.sdu.dk。[23]R. Pal、D. Jiang、M. S. Safronova 和 U. I. Safronova。Ra^{+}的宇称不守恒振幅及其他物理性质的计算。《物理评论*A*辑》，79:062505，2009年。[24] B. K. Sahoo、B. P. Das、R. K. Chaudhuri、D. Mukherjee、R. G. E. Timmermanns 和 K. Jungmann。对Ra^{+} 物理性质的研究，以检验新型光学频率标准的可行性。《物理评论*A*辑》，76:040504，2007年。[25] A. Kramida、Yu. Ralchenko、J. Reader 和 NIST ASD 团队。NIST 原子光谱数据库（5.9版），[在线]。网址：https://physics.nist.gov/asd [2022, May21]。美国国家标准与技术研究院，马里兰州盖瑟斯堡，2021年。[26] D. Jiang、B. Arora 和 M. S. Safronova。Ca^{+}、Sr^{+}和Ba^{+}亚稳态的电四极矩。《物理评论*A*辑》，78:022514，2008年。

[27] A. S. P. Gomes、L. Visscher 和 K. G. Dyall。镧系元素La–Lu的相对论双ζ、三ζ和四ζ基组。《理论化学问讯》，127:369，2010年。[28] D. Sukachev、S. Fedorov、I. Tolstikhina、D. Tregubov、E. Kalganova、G. Vishnyakova、A. Golovizin、N. Kolachevsky、E. Kharabova 和 V. Sorokin。铥原子中的内壳层磁偶极跃迁：光晶格钟的候选跃迁。《物理评论*A*辑》，94:022512，2016年。[29] D. Giglberger 和 S. Penselin。铥-169的基态超精细结构与核磁矩。《物理学杂志》，199:244，1967年。[30] W. Oskay、W. M. Itano 和 J. Bergquist。Hg$^+$ $5d^9 6s^2\,{}^2D_{5/2}$的 ^{199}电四极矩测量及对四极位移的限制。《物理评论快报》，94:163001，2005年。[31] P. Dub´e、A. A. Madej、J. E. Bernard、L. Marmet、J.-S. Boulanger 和 S. Cundy。单离子光学频率标准中的电四极频移抵消。《物理评论快报》，95:033001，2005年7月。[32] Norval Fortson。利用单个囚禁原子离子测量宇称不守恒的可能性。《物理评论快报》，70:2383，1993年。