arXiv:2602.13884v1 [physics.atom-ph] 14 Feb 2026

预测 Cf^{17+} 的能量以用于光学钟

S. G. Porsev[1] 和 M. S. Safronova[1] *Department of Physics and Astronomy, University of Delaware, Newark, Delaware 19716, USA*(日期：2026年2月17日)

高电荷离子（HCI）兼具紧凑的电子结构和显著的相对论效应，既能抵御外部扰动，又对精细结构常数的变化具有更高的灵敏度。近期协同冷却和囚禁技术的进展，使高电荷离子的精密测量成为可能；然而，要充分发挥其潜力，仍需要准确的理论预测。尤其是，可靠地计算钟跃迁波长对于实验定位 HCI 的钟跃迁至关重要。在此，我们将 Cf^{17+} 视为单价离子，并在相对论耦合簇框架内进行计算，迭代纳入非线性单激发–双激发贡献以及价电子与芯电子三重激发。我们还评估了量子电动力学修正、基组效应和分波截断效应。我们的结果确定了不同关联贡献对低能能谱的影响，并对 $5f_{5/2} \to 6p_{1/2}$ 钟跃迁给出了定量可靠的预测，凸显了芯–价电子关联和迭代三重激发在精密光谱学与光学钟发展中的关键作用。

I. 引言

高电荷离子（HCI）为高精度光谱学和下一代光学钟提供了卓越的平台。其紧凑的电子结构抑制了对外部扰动的敏感性，而强相对论效应和大电离能量则增强了对精细结构常数 α [1]变化的敏感性。这些特性使HCI特别适合于基础物理学的精密检验，包括搜寻 α的假想振荡变化，例如由拓扑缺陷或宇宙学场（包括暗物质）引起的变化 [2–4]。

面向高电荷态离子（HCI）光学钟的实验进展，已随着协同冷却、量子逻辑光谱学和快速激光频率扫描技术的进步而加速 [5–8]。基于Ar^{13+} 的光学钟已被演示，总系统不确定度达到 2×10^{-17} 水平 [9]，从而确立HCI为具有竞争力的频率标准。最近，利用高精度从头算 预言 [10], 成功定位了超窄的Ni^{12+} $^3P_2 \to {}^3P_0$ 电四极钟跃迁，凸显了可靠理论在识别此前未观测到的HCI钟跃迁方面的关键作用。

因此，要充分发挥 HCI 的潜力，就必须对电子关联效应进行定量可靠的处理，其中包括系统地纳入芯–价电子关联和高阶三重激发贡献。与高精度测量结果进行比较，可为评估理论不确定性提供关键基准；在开展具有挑战性的光谱学研究 [11] 之前，这一点对于预测超重元素的性质尤为重要。

在早期工作中， [12], 我们评估了基于 Cf^{17+} 中 $6s^2\,5f_{5/2} \to 6s^2\,6p_{1/2}$ 跃迁构建光学钟的可行性，将该离子视为三价体系，并计算了相关能量、超精细结构常数、电四极位移和极化率。该研究凸显了芯–价电子关联和迭代三重激发在确定钟跃迁方面的关键作用。目前有多个实验计划正在探索 Cf 离子中的光学钟跃迁，因此，尽可能准确地预测 Cf^{17+} 钟跃迁能量，对于开展可靠的实验搜索至关重要。这促使我们采用另一种计算方法重新开展理论研究。

在此，我们将 Cf^{17+} 视为单价离子，并在相对论耦合簇框架内进行计算，该框架能够高效地捕捉芯–芯和芯–价电子关联。这种方法简化了三激发的处理，同时保持较高的精度。我们以线性化耦合簇单激发–双激发（LCCSD）方法为起点，通过迭代求解耦合簇单激发–双激发–三激发（CCSDT）方程，系统地纳入非线性单—双贡献以及价电子与芯电子三重激发。这样便能在限制最少的情况下，基本完整地处理线性三激发。我们还评估了量子电动力学修正，并研究了截断分波展开以及限制基组所带来的影响。

本研究的主要目标是量化不同关联贡献对低能级的影响，并可靠地预测 Cf^{17+} 钟跃迁能，尤其关注芯价关联和迭代三重激发。

II. 基组与计算方法

我们采用参考文献 [13] 中提出的高精度相对论耦合簇方法，计算了最低能态的能量。通过迭

代求解耦合簇方程，纳入了三激发。同时还纳入了二次非线性单激发和双激发项（S^2、SD 和 D^2），但省略了三次及更高阶非线性项，以及非线性三重项。

将Cf^{17+} 视为单价离子，我们在 V^{N-1} 近似下构建了基组，其中 N 为电子总数。包含Breit 相互作用的初始自洽场过程针对芯电子 $[1s^2, \ldots, 6s^2]$进行。随后在冻结芯势中构建了 $5f$、6–$7p$、 $6d$、$7s$和 $5g$ 轨道。

虚 $6h$ 和 $7i$轨道由定义在含500个点的非线性网格上的40个7阶B样条基轨道构成。其余虚轨道采用文献 [14, 15]所述的递推过程生成。在该方法中，径向Dirac双旋量的大分量 $f_{n'l'j'}$由先前构建的函数 f_{nlj} 乘以 $r^{l'-l}\sin(kr)$得到，其中 l' 和 l 分别为新、旧轨道的轨道角动量（$l' \geq l$），系数 k 由径向网格的性质确定。小分量 $g_{n'l'j'}$由动能平衡条件得到。新构建的函数相对于相同对称性的轨道进行了正交归一化。该基组包含轨道角动量直至 $l = 6$的分波。

耦合簇方程在由单粒子态构成的基组中求解。对于单激发、双激发和价三重激发方程，使用包含 35 个基组轨道的基组对激发态求和，其中 $l \leq 6$。量子电动力学（QED）修正按照文献 [16, 17] 纳入计算。

III. 结果与讨论

激发能的数值结果列于表 I。激发能（相对于基态 $5f$ 测量）的最低阶 Dirac–Hartree–Fock 贡献标记为 “BDHF”，表示其中包含了 Breit 相互作用。修正项 ΔE_{SD} 定义为表 I 第三行的 LCCSD 数值与第一行的 BDHF 数值之差。

第四行给出了文献 [12]，中的 CI+LCCSD 数值，该数值由将 CI+MBPT 贡献与该文表 I 中列出的高阶（HO）修正相加得到。结果与本研究的 LCCSD 结果相当接近，尤其是对于 $6p_{1/2}$ 激发能，这表明这些态的组态相互作用效应较小，并验证了 Cf^{17+} 的单价电子处理方法。

随后，我们在 CCSDT 近似下进行了计算，纳入价电子和核非线性项（vNL 和 cNL），以及价电子和核三重激发（vT 和 cT），分别得到修正量 $\Delta E_{\mathrm{v(c)NL}}$和 $\Delta E_{\mathrm{v(c)T}}$。我们分别计算了非线性项和三重激发的贡献。我们确认，非线性项与三重激发之间的干涉很小

表 I. 给出了文中所讨论的不同近似下， $6p_{1/2}$、$5f_{7/2}$和 $6p_{3/2}$ 态激发能（单位为 cm^{-1}）的各项贡献。理论 CCSDT 值列于第 E_{CCSDT}行。量子电动力学和外推修正分别列于第 ΔE_{QED} 行和第 $\Delta E_{\mathrm{extrap}}$行。其他工作的结果列于底部面板，以供比较。

	$6p_{1/2}$	$5f_{7/2}$	$6p_{3/2}$
E_{BDHF}	12726	19835	235781
ΔE_{SD}	7948	1056	7055
E_{LCCSD}	20674	20891	242836
$E_{\mathrm{CI+LCCSD}}$ [12][a]	20716	21014	243287
ΔE_{vNL}	74	2	81
ΔE_{cNL}	−145	−4	14
ΔE_{vT}	−688	−68	−249
ΔE_{cT}	−56	3	−281
E_{CCSDT}	19856	20825	242402
Complementary corrections:			
ΔE_{QED}	631	12	662
$\Delta E_{\mathrm{extrap}}$	970	33	1060
E_{total}	21456	20870	244125
其他工作:			
Porsev *et al.* [12]	20611	20895	243081
Berengut *et al.* [18]	18686	21848	242811

[a]这些值由 CI+MBPT 贡献与文献 [12]中的高阶修正之和得到。

可以忽略不计。

正如预期，关联修正（ΔE_{SD}、$\Delta E_{\mathrm{v(c)NL}}$和 $\Delta E_{\mathrm{v(c)T}}$）主要由 SD 贡献主导。CCSDT 能量的获得方式为

$$E_{\mathrm{CCSDT}} = E_{\mathrm{LCCSD}} + \Delta E_{\mathrm{NL}} + \Delta E_{\mathrm{T}}, \qquad (1)$$

其中 $\Delta E_{\mathrm{NL}} \equiv \Delta E_{\mathrm{vNL}} + \Delta E_{\mathrm{cNL}}$ 和 $\Delta E_{\mathrm{T}} \equiv \Delta E_{\mathrm{vT}} + \Delta E_{\mathrm{cT}}$。我们注意到，非线性和三激发修正都很显著。对于 $6p_{1/2}$ 和 $5f_{7/2}$ 态，ΔE_{NL} 和 ΔE_{vT} 符号相同，因此是相加而非相互抵消。

由于 Cf^{17+} 是高电荷态离子，价层 $5f_{5/2}$ 和 $6p_{1/2}$ 态的能量绝对值很大，且大小相近： $E(5f_{5/2}) \approx -2.623 \times 10^6\,\mathrm{cm}^{-1}$ 和 $E(6p_{1/2}) \approx -2.602 \times 10^6\,\mathrm{cm}^{-1}$。因此，跃迁能位于光学范围内。这些能量的非线性和三激发修正较小：对于所有考察的态，价层与芯层三重贡献之和均不超过 0.06%，而非线性贡献之和低于 0.01%。尽管如此，它们对跃迁能的影响不可忽略，必须予以考虑。

还评估了基组外推（$\Delta E_{\mathrm{extrap}}$）和量子电动力学辐射效应（$\Delta E_{\mathrm{QED}}$）带来的额外修正。为确定外推修正，我们构建了一个扩展基组，其中包含八个分

波（$l_{\max} = 7$）以及主量子数不超过 $n = 35$ 的轨道，并在 LCCSD 框架内进行了计算。根据参考文献 [19] 中针对类银离子确立的经验规则，并沿用先前研究 [20], 中的做法，高阶分波（$l > 6$）的贡献估算为采用 $l_{\max} = 7$ 和 $l_{\max} = 6$ 得到的结果之差的两倍。

$6p_{1/2}$态和 $6p_{3/2}$ 态的量子电动力学与外推修正幅度很大，与 ΔE_{T}的量级相当，因此必须将其纳入考虑。由于 $\Delta E_{\mathrm{extrap}}$和 ΔE_{T} 在所有考察的态中符号相反，因此二者会部分抵消。

最终理论值记为 E_{total}，其计算方法是在 CCSDT 能量的基础上加上 ΔE_{QED} 和 $\Delta E_{\mathrm{extrap}}$。这些结果与参考文献 [12], 较为吻合，但与 Berengut 等人 [18]报告的数值存在明显差异。造成这一差异的主要原因是参考文献 [18], 未考虑 Breit 相互作用，而该相互作用在此体系中尤为重要。例如，它使 $6p_{1/2}$态的激发能移动了 4000 cm^{-1}以上。

鉴于价层三重激发（尤其是芯层三重激发）迭代求解的计算成本很高，因此评估不同贡献的相对重要性很有意义。为此，我们采用若干种截断层级求解了三重激发方程：

(i) 对于价三重激发，允许从 $[3s\text{–}6s]$ 芯层壳层中激发，并包含 $l^{\mathrm{tr}}_{\max} = 5$ 和 $n^{\mathrm{tr}}_{\max} = 20$；对于芯层三重激发，允许从 $[4s\text{–}6s]$ 芯层壳层中激发，并包含 $l^{\mathrm{tr}}_{\max} = 4$ 和 $n^{\mathrm{tr}}_{\max} = 20$；

(ii) 与 (i) 相同，但允许从 $[3s\text{–}6s]$ 激发 $n^{\mathrm{tr}}_{\max} = 30$ 和芯层激发；

(iii) 完全纳入价三重激发，并允许从所有芯层壳层、$l^{\mathrm{tr}}_{\max} = 6$ 和 $n^{\mathrm{tr}}_{\max} = 35$ 激发。

来自芯层激发、对 $n > 30$ 和 $l = 5$–6 的其余贡献很小，在我们的目标精度范围内可以忽略。

价三重激发和芯层三重激发对激发能的贡献列于表 II。为估算

表 II. 列出了价三重激发（vT）和芯层三重激发（cT）对激发能的贡献（单位为 cm^{-1}）。第二列说明了正文中详细描述的 (i)–(iii) 各种情况所包含的 $n^{\mathrm{tr}}_{\max}$、$l^{\mathrm{tr}}_{\max}$ 以及允许发生激发的芯层壳层。

	$n^{\mathrm{tr}}_{\max} - l^{\mathrm{tr}}_{\max} - [a-b]$	$6p_{1/2}$	$5f_{7/2}$	$6p_{3/2}$
ΔE_{vT}	(i $= 20$-5-$[4s-6s]$)	-277	-40	269
	(ii $= 30$-5-$[3s-6s]$)	-694	-61	-248
	(iii$= 35$-6-$[1s-6s]$)	-688	-68	-249
ΔE_{cT}	(i $= 20$-4-$[4s-6s]$)	-72	3	-280
	(ii$= 30$-4-$[3s-6s]$)	-56	3	-281

激发能的不确定度方面，我们注意到，线性单激发和双激发贡献使 BDHF 能量移动了 7948 cm^{-1}。非线性和三激发修正总计为 -818 cm^{-1}，约为 SD 贡献的 10%，假设被省略的高阶项（例如三次非线性项和非线性三激发）的贡献保守地达到该修正的 30%，我们估计这一贡献为 $d_{\mathrm{NLT}} \approx 240$–250 cm^{-1}。量子电动力学修正的不确定度估计为 10%，得出$d(\Delta E_{\mathrm{QED}}) \approx 60$ cm^{-1}。

额外的不确定性来自外推修正。参考文献 [12], 中，该修正对于 $6p_{1/2}$态的值为 1021 cm^{-1}，可与本文的数值 970 cm^{-1}进行比较。因此，我们将不确定性估计为 $d(\Delta E_{\mathrm{extrap}}) \approx 50$ cm^{-1}，即这两个数值之差。

$6p_{1/2}$ 激发能的总不确定度为

$$dE(6p_{1/2}) = \sqrt{d^2_{\mathrm{NLT}} + d(\Delta E_{\mathrm{QED}})^2 + d(\Delta E_{\mathrm{extrap}})^2}, \quad (2)$$

得到 $dE(6p_{1/2}) \approx 250$ 厘米$^{-1}$。

IV. 结论与最后说明

我们采用 CCSDT 方法，对 Cf^{17+} 的低能级 $6p_{1/2}$、$5f_{7/2}$和 $6p_{3/2}$ 态的激发能进行了相对论耦合簇计算。本研究对价电子与芯电子三重激发的耦合簇方程进行了迭代求解，并纳入了二次非线性单激发–双激发项。这为重单价离子提供了近乎完整的线性三激发处理。

对各项关联贡献的详细分析表明，尽管主要修正来自线性化单激发和双激发，非线性项和三激发项也产生了显著贡献，且在该体系中不会相互抵消。我们还表明，对于 $6p_{1/2}$ 和 $6p_{3/2}$ 态，基组外推和量子电动力学辐射修正的量级与三激发贡献相当，因此必须将其纳入，才能获得可靠结果。

所得激发能与先前的 CI+全阶计算结果基本一致，但与早期忽略 Breit 相互作用的结果有显著差异。对 $6p_{1/2}$ 激发能的不确定度估算表明，其不确定度约为 250 cm^{-1}。

本研究确立了三激发在重单价体系高精度计算中的定量作用。本研究的方法和结论可直接推广到其他高电荷离子和重原子体系中；这些体系的实验数据稀缺，因此需要可靠的理论预测。

致谢

本研究部分得到了美国国家科学基金会项目（编号2309254）和美国海军研究办公室资助N000142512105，以及欧盟地平线2020研究与创新计划（资助协议编号：856415）下的欧洲研究委员会（ERC）。

[1] J. C. Berengut、V. A. Dzuba 和 V. V. Flambaum, 《物理评论快报》**105**，120801（2010）。[2] A. Derevianko 和 M. Pospelov, 《自然·物理》**10**，933（2014）。[3] Y. V. Stadnik 和 V. V. Flambaum, 《物理评论快报》**115**，201301（2015）。[4] Y. V. Stadnik 和 V. V. Flambaum, 《物理评论A辑》**94**，022111（2016）。[5] L. Schm¨oger、O. O. Versolato、M. Schwarz、M. Kohnen、A. Windberger、B. Piest、S. Feuchtenbeiner、J. Pedregosa-Gutierrez、T. Leopold、P. Micke、A. K. Hansen、T. M. Baumann、M. Drewsen、J. Ullrich、P. O. Schmidt 和 J. R. Crespo L´opez-Urrutia, 《科学》**347**, 1233 2015。[6] M. G. Kozlov、M. S. Safronova、J. R. Crespo L´opez-Urrutia 和 P. O. Schmidt, 《现代物理评论》**90**, 045005（2018）。[7] P. Micke、T. Leopold、S. A. King、E. Benkler、L. J. Spieß、L. Schm¨oger、M. Schwarz、J. R. Crespo L´opez-Urrutia 和 P. O. Schmidt, 《自然》（伦敦）**578**，60（2020）。[8] S. Chen、L. J. Spieß、A. Wilzewski、M. Wehrheim、K. Dietze、I. Vybornyi、K. Hammerer、J. R. Crespo L´opez-Urrutia 和 P. O. Schmidt, 《物理评论应用》**22**，054059（2024）。[9] S. A. King、P. Micke、T. Leopold、E. Benkler、L. J. Spieß、L. Schm¨oger、M. Schwarz、J. R. Crespo L´opez-Urrutia 和 P. O. Schmidt, 《自然》**611**，43（2022）。

[10] C. Cheung, S. G. Porsev, D. Filin, M. S. Safronova, M. Wehrheim, L. J. Spieß, S. Chen, A. Wilzewski, J. R. Crespo L´opez-Urrutia 和 P. O. Schmidt, 《物理评论快报》**135**, 093002（2025年）。[11] S. G. Porsev, M. S. Safronova, U. I. Safronova, V. A. Dzuba 和 V. V. Flambaum, 《物理评论A辑》**98**，052512（2018年）。[12] S. G. Porsev, U. I. Safronova, M. S. Safronova, P. O. Schmidt, A. I. Bondarev, M. G. Kozlov 和 I. I. Tupit- syn, 《物理评论A辑》**102**，012802（2020年）。[13] S. G. Porsev 和 A. Derevianko, 《物理评论A辑》**73**, 012501（2006年）。[14] M. G. Kozlov, S. G. Porsev 和 V. V. Flambaum, 《物理学杂志B辑》**29**，689（1996年）。[15] M. G. Kozlov, S. G. Porsev, M. S. Safronova 和 I. I. Tupitsyn, 《计算物理通讯》**195**，199（2015年）。[16] V. M. Shabaev, I. I. Tupitsyn 和 V. A. Yerokhin, 《物理评论A辑》**88**，012513（2013年）。[17] I. I. Tupitsyn, M. G. Kozlov, M. S. Safronova, V. M. Shabaev 和 V. A. Dzuba, 《物理评论快报》**117**, 253001（2016年）。[18] J. C. Berengut, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum 和 A. Ong, 《物理评论快报》**109**，070802（2012年）。[19] M. S. Safronova, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, U. I. Safronova, S. G. Porsev 和 M. G. Kozlov, 《物理评论A辑》**90**, 042513（2014年）。[20] S. G. Porsev, C. Cheung, M. S. Safronova, H. Bekker, N.-H. Rehbehn, J. R. Crespo L´opez-Urrutia 和 S. M. Brewer, 《物理评论A辑》**110**, 042823（2024年）。