

离化态原子基态电子结构特征与轨道竞争规律

金锐 高翔 曾德灵 顾春 岳现房 李家明

Characteristics of ground state electronic structures of ionized atoms and rules of their orbital competitions

Jin Rui Gao Xiang Zeng De-Ling Gu Chun Yue Xian-Fang Li Jia-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 140702 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.140702

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.140702>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I14>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

用于互组跃迁谱测量的窄线宽激光系统

[Narrow linewidth laser system used for the intercombination transition spectrum measurement](#)

物理学报.2014, 63(14): 140704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.140704>

碳-锌共掺杂锐钛矿型 $\text{TiO}_2$  电子结构与光学性质的第一性原理研究

[First-principles study on the electronic and optical property of C-Zn co-doped anatase  \$\text{TiO}\_2\$](#)

物理学报.2012, 61(19): 193102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.193102>

图形衬底量子线生长制备与荧光特性研究

[Preparation and photoluminescence study of patterned substrate quantum wires](#)

物理学报.2011, 60(2): 020703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.020703>

# 离化态原子基态电子结构特征与轨道竞争规律\*

金锐<sup>1)2)</sup> 高翔<sup>2)†</sup> 曾德灵<sup>2)3)</sup> 顾春<sup>3)</sup> 岳现房<sup>2)5)</sup> 李家明<sup>1)3)4)</sup>

1)(清华大学物理系, 原子分子纳米科学研究中心, 北京 100084)

2)(北京计算科学研究中心, 北京 100084)

3)(上海交通大学物理与天文系, 激光等离子体教育部重点实验室, 上海 200240)

4)(量子物质科学协同创新中心, 北京 100084)

5)(济宁学院物理与信息工程系, 济宁 273155)

(2015年12月9日收到; 2016年4月29日收到修改稿)

离化态原子广泛存在于等离子体物质中, 其相关性质是天体物理、受控核聚变等前沿科学研究领域的重要基础. 基于独立电子近似, 本文系统研究了扩展周期表元素 ( $2 \leq Z \leq 119$ ) 所有中性和离化态原子的基态电子结构. 基于设计的原子轨道竞争图, 系统总结了各周期元素轨道竞争的规律, 并结合离化态原子的局域自洽势阐明了其轨道竞争(即轨道塌陷)的机制; 在此基础上, 说明了部分元素性质与轨道竞争的关系. 利用本文研究得到的离化态原子基态电子结构, 可建立更精密计算相关原子的能级结构、跃迁几率等物理量之基础, 从而满足高功率自由电子激光实验分析、原子核质量精密测量等前沿研究的需求.

**关键词:** 电子结构, 轨道竞争, 相对论自洽场计算

**PACS:** 07.77.Gx, 31.15.ae, 31.90.+s, 31.15.xr

**DOI:** 10.7498/aps.65.140702

## 1 引言

离化态原子是电子数少于核电荷数的原子体系, 广泛存在于等离子体物质中. 对它们基本性质的了解是研究与之相关的等离子体物理<sup>[1]</sup>、天体物理<sup>[2-4]</sup>、受控核聚变<sup>[5-7]</sup>等前沿科学的基础. 基态电子结构排布是离化态原子研究中最基本的问题. 众所周知, 中性原子电子轨道是按照门捷列夫次序(Mendeleev order)排布的, 而高电离度离子中的电子, 因为它们主要感受到的是原子核的库仑势, 故其轨道次序与类氢原子的相同. 随着离化度和核电荷数的变化, 电子轨道排布次序出现有趣的竞争. 因而, 确定每种离化态原子究竟由哪些轨道电子组成, 阐明这些电子轨道的排布次序(即离化态原子基态的电子组态)就成为离化态原子基态电子结构

研究中最基本的内容. 知道了离化态原子基态电子结构信息, 人们就可以非常方便地计算出离化态原子的各种性质, 如总能量等. 在这些基础上, 可进一步为相关研究领域提供精密的离子结构以及动力学参数; 另外还可从原子个性的角度理解物质性质, 并进行相关的研究.

实验上, 离化态原子的电子轨道次序可以通过光电子能谱等技术测量出来, 但是目前实验上制备高离化度离子还不是很方便, 完全依靠实验测量研究离化态原子电子轨道次序是一项很耗时的工作. 因此, 理论计算在确定离化态原子的电子轨道次序方面将发挥重要作用. 理论上, 离化态原子都是多电子构成的量子多体系统, 可以在独立电子近似下得到单电子轨道准准备基, 在此基础上可以构筑多电子组态波函数, 通过组态相互作用(configuration interaction, CI)的方式考虑电子-电子关联作用<sup>[8]</sup>.

\* 国家自然科学基金(批准号: 11274035, 11328401)、国家高科技 ICF 项目、北京应用物理与计算数学研究所和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB921501)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [xgao@csrc.ac.cn](mailto:xgao@csrc.ac.cn)

我们之前的研究表明<sup>[9,10]</sup>, 独立电子近似已经足以描述离化态原子基态的主要性质, 比如独立电子近似下计算的中性原子第一电离能与实验值符合得很好<sup>[11,12]</sup>. 随着离化度增加, 电子关联作用的贡献逐渐减弱, 因此预期独立电子近似对于离化态原子效果会更好.

基于独立电子近似, 我们曾用Dirac-Slater方法<sup>[13,14]</sup>, 研究过 $Z \leq 95$ 的离化态原子电子结构, 并总结了其中轨道竞争的规律<sup>[9,10]</sup>. 该方法对非局域交换作用采用了局域近似, 这就是所谓的相对论自洽场方法(relativistic self-consistent field, RSCF); 因为采用它可以方便地得到局域自洽势, 从而能清楚阐明轨道竞争(即轨道塌陷)的机制. 即局域原子自洽势加上离心势可能形成两个吸引势阱, 电子轨道波函数波峰从外阱塌陷到内阱, 形成占有的价电子轨道. 随着核物理实验技术的发展, 实验室中可以人工合成的元素也在不断增加, 目前已经发现 $Z = 118$ 号元素<sup>[15]</sup>,  $Z = 119$ 号元素也有望合成. 因此, 将离化态原子基态电子结构的研究进一步扩展至更高 $Z$ 的离化态原子就变得非常必要. Rodrigues等<sup>[16]</sup>用基于独立电子近似的Dirac-Fock (DF)方法计算了 $3 \leq Z \leq 118$ ,  $3 \leq N_e \leq 105$  ( $N_e$ 为电子数)的离化态原子的基态总能量, 并给出了其对应的电子组态数据. 但是该文计算并没有充分考虑高离化态离子中的轨道竞争, 以致其给出的部分高离化态离子组态并不是这些离子的基态(即类氢原子次序), 这样导致其计算的这些离化态原子基态总能量高于真正的基态能量数keV. 具体来说, 由于他们没有充分考虑4f轨道与5s, 5p轨道竞争, 以致 $47 \leq N_e \leq 67$ 等电子系列的高离化度离子组态出现问题; 与之类似, 由于他们没有充分考虑5f轨道与6s, 6p轨道竞争, 以致 $79 \leq N_e \leq 99$ 等电子系列的高离化度离子组态同样出现问题. 另外其计算的低离化度离子如 ${}_{72}\text{Hf}^+$ ,  ${}_{90}\text{Th}^{2+}$ ,  ${}_{91}\text{Pa}^+$ ,  ${}_{92}\text{U}^{2+}$ ,  ${}_{93}\text{Np}^{2+}$ ,  ${}_{94}\text{Pu}^+$ ,  ${}_{97}\text{Bk}^+$ ,  ${}_{97}\text{Bk}^{2+}$ 等离子与实验观测<sup>[17]</sup>并不相符. 因此全面研究离化态原子基态组态和其中的轨道竞争规律仍然是十分有意义的.

本文通过独立电子近似下RSCF计算得到 $2 \leq Z \leq 119$ ,  $1 \leq N_e \leq 119$ 的所有离化态原子各种可能竞争组态的能量, 按光谱项平均总能量最低的原则通过比较计算得到的总能量, 确定出该离化态原子基态的电子组态. 对于轨道竞争比较

强的离子体系, 我们还利用Dirac-Fock方法进一步确定了其基态电子结构. 基于计算得到的各离化态原子基态电子结构, 我们系统研究了这些离化态原子中电子轨道竞争的规律, 并阐明轨道竞争(即, 轨道塌陷)的机制. 我们设计了一套(3张)原子轨道竞争图, 可以系统地阐明轨道竞争规律; 表达了 $2 \leq Z \leq 119$ ,  $1 \leq N_e \leq 119$ 的所有近7000种离化态原子基态的电子结构信息. 对于某些低离化度离子, RSCF计算得到的组态与实验组态(按照光谱项能量最低决定)<sup>[17]</sup>和Dirac-Fock计算组态(由基组态光谱项平均得到)不一致, 而实验电子组态与Dirac-Fock计算组态一致. 对于这类情况, 我们在图中给出实验组态, 并在文中以表格形式提醒读者, 以阐明交换作用局域近似的不足. 利用该图我们系统比较了各周期元素轨道竞争规律的不同, 并从自洽势随原子序以及离化度变化关系的角度解释这些不同. 最后讨论了轨道竞争与元素物质性质之间的关系, 并利用轨道竞争图, 说明了部分元素的性质. 此外, 还讨论了轨道竞争与进一步精密原子理论计算、高功率自由电子激光实验的关系. 同时, 组态竞争图能够确定任意原子序任意离化度原子的基态电子组态, 从而确定核外电子总束缚能, 为核物理精确测量原子核质量提供帮助.

## 2 理论方法与计算结果

本文利用全相对论Dirac-Slater方法(RSCF方法)<sup>[13,14]</sup>计算基态离化态原子总能量. 电子耦合Dirac-Slater方程为

$$\begin{cases} c \left( -\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) Q_{n_i \kappa_i}(r) + c^2 P_{n_i \kappa_i}(r) \\ + V(r) P_{n_i \kappa_i}(r) = \varepsilon_{n_i \kappa_i} P_{n_i \kappa_i}(r), \\ c \left( -\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) P_{n_i \kappa_i}(r) - c^2 Q_{n_i \kappa_i}(r) \\ + V(r) Q_{n_i \kappa_i}(r) = \varepsilon_{n_i \kappa_i} Q_{n_i \kappa_i}(r), \end{cases} \quad (1)$$

其中 $P_{n_i \kappa_i}(r)$ 是波函数大分量,  $Q_{n_i \kappa_i}(r)$ 是波函数小分量.  $V(r)$ 是原子自洽势, 由三部分构成:

$$V(r) = V_n(r) + V_c(r) + V_{\text{ex}}(r), \quad (2)$$

其中原子核区 ( $r_0$  为核半径) 采用均匀电荷球分布, 即近核区吸引势为

$$V_n(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r}, & r \geq r_0, \\ \frac{3Z}{2r_0} - \frac{Zr^2}{2r_0^3}, & r < r_0, \end{cases} \quad (2a)$$

电子-电子相互作用势

$$V_c(r) = \frac{1}{r} \int_0^r 4\pi\rho(r')r'^2 dr' + \int_r^\infty 4\pi\rho(r')r' dr', \quad (2b)$$

以及局域化电子交换势

$$V_{ex}(r) = -\frac{3}{2\pi}\alpha (3\pi^2\rho(r))^{1/3}. \quad (2c)$$

(2b) 式, (2c) 式中  $\rho(r)$  为有效占据数  $\{\omega_{n\kappa}\}$  的组态对应电子密度, 即

$$\rho(r) = \sum_{n_i\kappa_i} \frac{\omega_{n_i\kappa_i}}{4\pi r^2} [P_{n_i\kappa_i}^2(r) + Q_{n_i\kappa_i}^2(r)]. \quad (3)$$

注意局域化电子交换势只是密度的函数, 对于 Dirac-Slater 近似  $\alpha = 1$ , 如果选取  $\alpha = 2/3$ , 则对应密度泛函理论的 Kohn-Sham 局域近似. 我们之前研究表明 [9,10], 在绝大多数情况下, Dirac-Slater 方法计算得到的组态与实验一致. 对于个别不一致的原子, 采用 Dirac-Fock (例如可采用 GRASP [18,19] 或 GRASP-JT [8,20] 程序) 方法计算的基态组态均与实验相符. 在此基础上电子-电子关联作用还可以通过 CI 的方式考虑 [8,18]. Dirac-Slater 近似层次的计算已经足以描述离化态原子基态的主要性质 [11,12], 同时独立电子近似下计算的中性原子第一电离能与实验值可以很好地符合 [11,12]. 随着离化度增加, 电子关联作用的贡献逐渐减弱, 因此预期独立电子近似对于离化态原子效果会更好. 另外对于高  $Z$  原子, 更精确计算原子总能量还需要考虑量子电动力学 (quantum electrodynamics, QED) 效应, 但是 QED 修正并不会影响离化态原子的基态组态. 因此我们使用 Dirac-Slater 方法研究离化态原子基态的性质是非常合适的. 同时还可根据得到的局域自洽势清楚阐明轨道竞争 (即轨道塌陷) 的机制. 再补充说明一点, 实验测得的基态组态为光谱项能量最低的组态. 而 Dirac-Slater 方法计算得到的原子总能量不考虑光谱项分裂, 即对应光谱项平均值, 故原子基组态实际由光谱平均总能量最低决定. 更精密的 Dirac-Fock 方法计算得到原子基组态能量是光谱

项分裂的, 我们同样按光谱平均总能量最低决定基组态.

各种原子 (含离化态原子) 的基态电子组态非常丰富. 图 1 展示了丰富的组态变化情况, 其中有两种极端情况, 即高度离化原子按照类氢次序填充与中性原子按照门捷列夫次序填充. 具体地说, 红色细线代表高度离化原子按照类氢次序填充轨道:  $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 3d \rightarrow 4s \rightarrow 4p \dots$ . 高离化态原子的自洽势接近类氢离子库仑势, 与离心势合成的有效势只有一个势阱. 因此高离化态原子按照泡利原理优先按主量子数从小到大的顺序填充. 在主量子数  $n$  相同的情况下, 再按照轨道角动量次序从小到大的顺序填充. 蓝色粗点线代表中性原子按照门捷列夫次序填充轨道, 例如  $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \dots$ . 原子按门捷列夫次序填充的原因是电子感受到的有效势由原子自洽势与离心势合成, 中性原子屏蔽效应比高离化态原子强, 自洽势比类氢离子库仑势浅. 随着原子序由小到大变化, 自洽势内区逐渐变深, 而外区皆为库仑势, 即  $-1/r$ . 对于低角动量轨道, 感受到的离心势小, 只形成一个势阱. 对于高角动量轨道, 自洽势与离心势一起形成内外两个势阱, 内外阱之间存在势垒. 外阱中形成激发的里德堡电子轨道波函数, 而内阱中形成原子占有电子的轨道波函数. 原子自洽势和离心势形成的有效势随着原子序不同而发生变化, 这使得电子在泡利原理作用下填充次序发生竞争. 例如, 对于氩原子  $_{18}\text{Ar}$ , 其  $Z = N_e = 18$ , 组态为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \equiv [1-2]*3s^2 3p^6$ , 简记为  $[1-2, 3s, 3p]^*$ , 注意电子轨道顺序从左到右按电离能减小排布, 下同. 至钾原子  $_{19}\text{K}$ , 其中性原子由于原子自洽势不够深, 占据组态为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s \equiv [\text{Ar-like}] 4s$  (而非  $[\text{Ar-like}] 3d$ ). 原子序进一步增至  $Z = 20$ , 中性原子再填充一个  $4s$  电子, 形成组态  $[\text{Ar-like}] 4s^2$ . 因为这时自洽势还不够深, 所以  $3d$  电子还不能穿越双阱之间的势垒在内阱形成占有轨道电子. 原子序再增加到  $Z = 21$ , 中性原子的自洽势加深, 高角动量的  $3d$  激发轨道塌陷到价电子轨道, 形成组态  $[\text{Ar-like}] 4s^2 3d^1$ . 原子序  $21 \leq Z \leq 29$  区间的中性原子自洽势足够深, 所以低主量子数高角动量的  $3d$  电子形成占有轨道电子. 该区间随着  $Z$  增加始终填充  $3d$  或  $4s$  轨道, 不填充  $4p$  轨道. 这



就是图 1 中绿色的第一个竞争区 (4s-3p-3d), 涉及第一过渡周期元素. 同理, 图 1 中粉红色的竞争区是 (5s-4p-4d), 涉及第二过渡周期元素. 蓝色凹六边形 (5s-4f-D1-5d-6s-5p) 为第 III 竞争区 (D1 为门捷列夫次序与类氢次序线的交点, 仅标记竞争区走势, 不代表物理轨道). 它包含三个亚区, 即涉及离化态稀土元素电子竞争的 (5p-5s-4f) 亚区、涉及稀土元素的 (6s-5p-4f) 亚区以及第三过渡周期元素的 (6s-5p-5d) 亚区. 淡粉红色凹六边形 (6s-5f-D2-6d-7s-6p) (同样 D2 不代表物理轨道) 为第 IV 竞争区. 它包括 (6p-6s-5f), (7s-6p-5f) 和 (7s-6p-6d) 三个亚区. 分别对应超铀元素离化态原子、超铀元素中性原子以及第四过渡周期元素原子. 下面在图 2、图 3 以及图 4 中, 我们将分别详细讨论涉及轨道竞争的情况, 即占据电子基组态随原子序与离化度变化的关系.

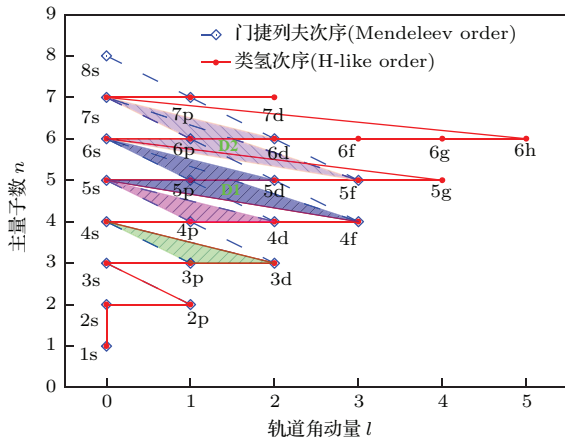


图 1 原子组态竞争区图 红色细线表示类氢填充次序 (H-like order), 蓝色粗点线表示门捷列夫次序 (Mendeleev order) 填充, 两种填充次序之间阴影重叠区表示组态竞争区, 绿色三角形 (4s-3p-3d) 为 I 竞争区, 粉红色三角形 (5s-4p-4d) 为 II 竞争区, 蓝色凹六边形 (5s-4f-D1-5d-6s-5p) 为第 III 竞争区, 淡粉红色凹六边形 (6s-5f-D2-6d-7s-6p) 为第 IV 竞争区 (注意图中大写符号 D1, D2 为门捷列夫次序与类氢次序线的交点, 仅标记竞争区走势, 不代表物理轨道)

Fig. 1. The orbital competition zones. The red thin line represents the H-like order, the blue dashed thick line represents the Mendeleev order. The shaded zone between the two lines represent the orbital competition zones, the green triangle (4s-3p-3d) for the competition zone I, pink triangle zone (5s-4p-4d) for the zone II, the concave hexagon (5s-4f-D1-5d-6s-5p) is for the zone III, the light pink (6s-5f-D2-6d-7s-6p) is for the competition zone IV (Note that the D1, D2 marks the crossing points of Mendeleev order and H-like order, they are only used auxiliary to mark the competition zones, not represent the physical orbitals).

图 2—图 4 标出了所有  $Z \leq 119$  离化态原子基态电子组态丰富的轨道竞争信息. 首先介绍读图方法以及各图共性. 这些图的横坐标为原子序  $Z$ , 纵坐标为电子占据数  $N_e$ , 因此图中的任意一点 ( $Z, N_e$ ) 就代表了一个特定的离化态原子. 在某一点 ( $Z, N_e$ ) 上我们用特定的符号代表特定的电子占据数, 这些相同符号连接起来形成的彩线就是等电子占据数线. 如图 2 中浅蓝色向右, 三角形代表  $3d^1$  等电子占据线. 为简明起见, 各图中无轨道竞争的区域不再画出彩线, 如图 2 中  $N_e \leq 18$  的区域. 各轨道竞争图对角线 ( $N_e = Z$ ) 表征中性原子的组态, 按照门捷列夫次序填充轨道. 例如  $^{19}\text{K}$  中性原子组态为 [Ar-like]  $4s$ , 是在  $^{18}\text{Ar}$  原子组态 [1-2, 3s, 3p]\* 基础上填充 1 个  $4s$  电子形成. 对角线以下的点代表离化态原子组态. 低离化度区域为轨道竞争区, 等电子占据线竖直向下到一定程度再折向水平. 图 2 右侧是高离化态区域, 原子组态按类氢次序填充. 如  $N_e = 19, Z \geq 21$  原子组态为 [1-2, 3s, 3p]\*  $3d^1$ . 当原子序增加达到类氢次序后等电子占据线水平延伸到  $Z = 119$ . 如此, 便可借助等电子占据线及参考点原子组态得到任意原子组态. 注意图中有些点上有两种等电子占据线重叠在一起, 这表示有两种关键竞争轨道组态共同决定相应原子的组态, 例如  $^{28}\text{Ni}$  原子在点 (28, 28) 上有蓝色下三角的  $3d^8$  线和红色圆圈的  $4s^2$  线, 表示原子组态为 [Ar-like]  $3d^8 4s^2$ . 另外对于竞争图中某些离化态原子, 固定原子序  $Z$  增加电子占据数  $N_e$ , 其相应的关键竞争轨道的电子占据数可能不变. 对于这种情况, 我们不再专门画出该关键竞争轨道的等电子占据线, 直到关键竞争轨道电子占据数发生改变时, 再画出下一条等电子占据线. 如图 2 中 ( $Z, N_e$ ) = (25, 25) $^{25}\text{Mn}$  以及 (25, 24) $^{25}\text{Mn}^{1+}$  的  $3d$  电子占据数均为 5, 为了简明起见, 不用在这两点画出  $3d^5$  等电子占据线, 即在  $3d^5$  等电子占据线右上方, 在  $3d^6$  等电子占据线左下方表示占据 5 个 d 电子. 在图 3 中  $5s^2$  和  $5p^1$  等电子占据线之间区域未标出  $5s^2$  等电子占据线, 根据既定简化规则知道该区填充  $5s^2$ .

### 第 I, II 竞争区

我们固定原子序, 沿着电子占据数减小的方向读竞争图 2, 研究某一特定元素电离规律. 右边高离化态原子区域按照类氢次序电离, 左边低离化态原子区域由于轨道竞争, 其电离次序较丰富. 第 I, II

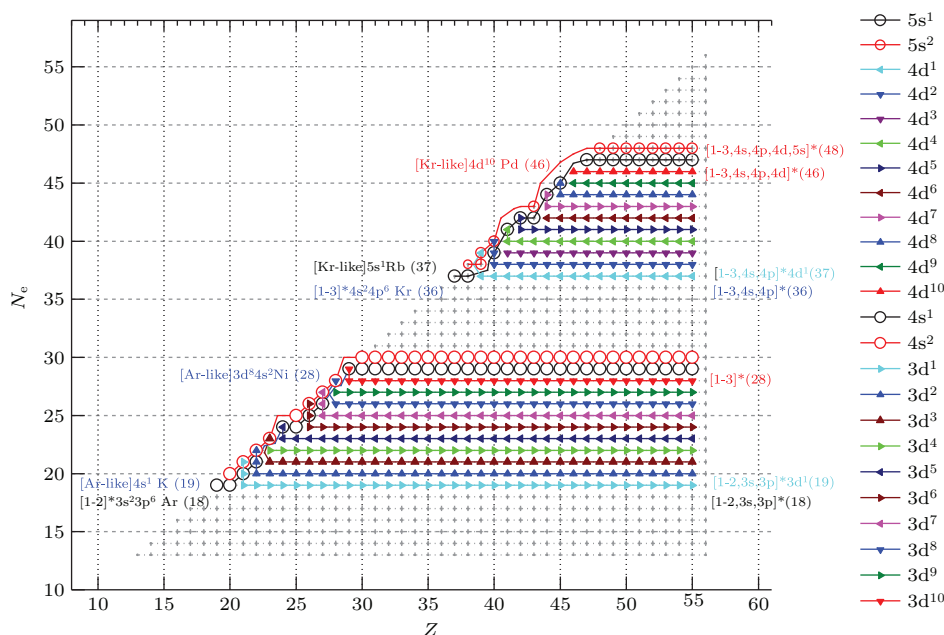


图2 第一、二过渡周期元素原子组态竞争图  $Z$  为原子序数,  $N_e$  为总电子占据数; 图例中彩线为等电子占据线, 其左边沿着对角线按门捷列夫次序填充组态, 右边按类氢次序填充; 例如左侧中性  $_{19}\text{K}$  原子的组态为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$  (简称为  $[\text{Ar-like}] 4s^1$ ), 经组态竞争区, 至右侧离化区按类氢次序  $1s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$  (简称为  $[\text{1-2,3s,3p}]^* 3d^1$ ) 填充; 第二过渡周期元素以同样方式表达; 为简明, 无轨道竞争区域的等电子占据线不再画出; 图2 主要讨论第 I, II 竞争区情况, 电子占据数  $19 \leq N_e \leq 30$  的原子处于  $(4s\text{-}3p\text{-}3d)$  竞争区, 对应第一过渡周期元素. 电子占据数  $31 \leq N_e \leq 36$  的原子无轨道竞争. 当电子占据数增加到  $37 \leq N_e \leq 47$  时, 便进入  $(5s\text{-}4p\text{-}4d)$  竞争区, 对应第二过渡周期元素

Fig. 2. The orbital competition diagram for the 1st and 2nd transition elements, where  $Z$  is the atomic number and  $N_e$  is the electron occupation number. The colored lines represent the same occupation number of the orbitals along the isoelectronic sequence, referred as isoelectronic-occupation line. Neutral atoms on the left along the diagonal line of the graph are filled with Mendeleev order while the highly-ionized atoms on the right are filled with H-like order. Eg., the neutral  $_{19}\text{K}$  atom has the configuration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$  (or abbreviated as  $[\text{Ar-like}] 4s^1$ ), going right along the isoelectronic sequence through the competition zone, the highly ionized atoms on the right side of the graph have the H-like order configuration  $1s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$  (abbreviated as  $[\text{1-2,3s,3p}]^* 3d^1$ ). The configurations of the second transition element atoms are expressed in the same way. To make the graph more concise, the isoelectronic-occupation lines for the atoms outside the competition zone are not shown in the graph. Fig.2. mainly shows the competition zones I and II. Atoms with electronic occupation number  $19 \leq N_e \leq 30$  lies in the  $(4s\text{-}3p\text{-}3d)$  competition zone, which corresponds to the first transition elements. Atoms with electronic occupation number  $31 \leq N_e \leq 36$  are not in the competition zone. When the electronic occupation number of atoms increase to  $37 \leq N_e \leq 47$ , the atoms are in the  $(5s\text{-}4p\text{-}4d)$  competition zone, which corresponds to the second transition elements.

竞争区基本上都是先电离完 s 电子再电离 d 电子. 以  $_{21}\text{Sc}$  为例, 其中性原子组态为  $[\text{Ar-like}] 3d^1 4s^2$ ; 由于原子核对 3d 电子的吸引比较强, 故先电离 4s 电子, 其一度离化原子组态为  $[\text{Ar-like}] 3d^1 4s^1$ ; 一度离化原子  $_{21}\text{Sc}^+$  ( $N_e = 20$ ) 的 3d 电子轨道能仍较 4s 深, 故先电离 4s 电子, 形成二度离化原子组态  $\text{Sc}^{2+} [\text{Ar-like}] 3d^1$ ; 4s 电离完之后才电离 3d 电子. 注意在第 I 竞争区  $Z = 23, 28$  时电离次序反常:  $_{23}\text{V}$  中性原子组态为  $[\text{Ar-like}] 3d^3 4s^2$ , 一度电离形成  $[\text{Ar-like}] 3d^4$ , 而不是  $[\text{Ar-like}] 3d^3 4s^1$ ;  $_{28}\text{Ni}$  中性原子组态  $[\text{Ar-like}] 3d^8 4s^2$ , 一度电离形

成  $[\text{Ar-like}] 3d^9$ , 而不是  $[\text{Ar-like}] 3d^8 4s^1$ . 第 II 竞争区也存在电离次序反常点. 如  $_{39}\text{Y}$ : 其中性原子  $[\text{Kr-like}] 5s^2 4d^1$  的 4d 电子轨道能比 5s 电子轨道能浅, 故先电离 4d 电子形成组态  $[\text{Kr-like}] 5s^2$ ; 有趣的是, 一度离化态原子  $[\text{Kr-like}] 5s^2$  ( $_{39}\text{Y}^+$ ,  $N_e = 38$ ) 电离一个电子形成组态  $[\text{Kr-like}] 4d^1$ , 而非  $[\text{Kr-like}] 5s^1$ . 紧接着的  $Z = 26, 27$  及  $28$  中性原子的 d 电子占据数比相应的第二过渡周期元素中性原子的 d 电子占据数少. 即第一过渡周期  $_{21}\text{Sc} [3d^1 4s^2]$ ,  $_{22}\text{Ti} [3d^2 4s^2]$ ,  $_{23}\text{V} [3d^3 4s^2]$ ,  $_{24}\text{Cr} [3d^5 4s^1]$ ,  $_{25}\text{Mn} [3d^5 4s^2]$ ,  $_{26}\text{Fe} [3d^6 4s^2]$ ,  $_{27}\text{Co} [3d^7 4s^2]$ ,  $_{28}\text{Ni}$

[3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>], <sup>29</sup>Cu [3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>], <sup>30</sup>Zn [3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>]; 然而, 第二过渡周期元素电子组态则为 <sup>39</sup>Y[5s<sup>2</sup>4d<sup>1</sup>], <sup>40</sup>Zr [4d<sup>2</sup>5s<sup>2</sup>], <sup>41</sup>Nb [4d<sup>4</sup>5s<sup>1</sup>]; (DF 光谱项平均), <sup>42</sup>Mo [4d<sup>5</sup>5s<sup>1</sup>], <sup>43</sup>Tc [4d<sup>5</sup>5s<sup>2</sup>], <sup>44</sup>Ru [4d<sup>7</sup>5s<sup>1</sup>], <sup>45</sup>Rh [4d<sup>8</sup>5s<sup>1</sup>], <sup>46</sup>Pd[4d<sup>10</sup>], <sup>47</sup>Ag[4d<sup>10</sup>5s<sup>1</sup>], <sup>48</sup>Cd [4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>]. 我们将在本文的讨论部分阐明这两周期元素的低离化态组态差别可能引起相应第一, 二过渡周期元素的大块物质性质的差别. 一般RSCF 计算组态与DF 平均项计算组态一致, 除了个别例外, 下面将进一步讨论. DF 平均光谱项计算与实验观测组态<sup>[17]</sup>符合(注意: 实验观测基态组态是由能量最低的光谱项决定). 图2、图3以及图4所表示的基态组态皆为实验观测组态. 现回过来仔细讨论个别不一致的元素, 表1展示了RSCF 计算与DF 光谱项平均、

实验组态不一致的元素情况. RSCF 计算对交换势进行局域化近似, 而DF 光谱项平均计算未对交换势进行局域化近似, 故表1充分展示交换作用局域近似的不足, 图2给出实验观测组态. 对于高离化态原子的RSCF 计算、DF 平均项计算以及实验组态趋于一致(类氢次序). 表2展示第一、第二、第三以及第四过渡周期元素组态的比较, 充分显示轨道竞争(轨道塌缩) 在不同周期下的微妙之处. 例如, <sup>27</sup>Co [3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>], <sup>45</sup>Rh[4d<sup>8</sup>5s], <sup>77</sup>Ir [5d<sup>7</sup>6s<sup>2</sup>] 以及 <sup>109</sup>Mt [7s<sup>2</sup>6d<sup>7</sup>], 表示3d轨道与4d轨道塌陷不同. 由于更局域的4f, 5f轨道塌陷已经占满, 而5d与6d轨道塌陷也有所不同, 以致<sup>109</sup>Mt [7s<sup>2</sup>6d<sup>7</sup>]其6d为最外壳层.

表1 第I, II 竞争区 RSCF 计算组态与 DF 光谱项平均计算组态、实验观测组态不一致的元素  
Table 1. The ground configurations of ions where the RSCF calculation results are not in agreement with the DF and experimental results in competition zones I and II.

离化态原子	RSCF 组态	DF 组态	参考文献组态 <sup>[16]</sup>	实验观察组态 <sup>[17]</sup>
(41,41) <sup>41</sup> Nb	[4d <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup> ]	[4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup> ]	[4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup> ]	[4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup> ]
(41,40) <sup>41</sup> Nb <sup>+</sup>	[4d <sup>3</sup> 5s <sup>1</sup> ]	[4d <sup>4</sup> ]	[4d <sup>4</sup> ]	[4d <sup>4</sup> ]
(43,43) <sup>43</sup> Tc	[4d <sup>6</sup> 5s <sup>1</sup> ]	[4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> ]	[4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> ]	[4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> ]
(43,42) <sup>43</sup> Tc <sup>+</sup>	[4d <sup>6</sup> ]	[4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> ]	[4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> ]	[4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> ]

表2 第一、第二、第三以及第四过渡周期元素中性原子组态对比

Table 2. The comparison of the ground configurations of the neutral atoms in the first, second, third and fourth transition elements.

第一	第二	第三	第四
<sup>22</sup> Ti[3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> ]	<sup>40</sup> Zr[4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> ]	<sup>72</sup> Hf[5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sup>104</sup> Rf [7s <sup>2</sup> 6d <sup>2</sup> ]
<sup>23</sup> V[3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> ]	<sup>41</sup> Nb[4d <sup>4</sup> 5s]	<sup>73</sup> Ta[5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sup>105</sup> Db[7s <sup>2</sup> 6d <sup>3</sup> ]
<sup>24</sup> Cr[3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup> ]	<sup>42</sup> Mo[4d <sup>5</sup> 5s]	<sup>74</sup> W[5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sup>106</sup> Sg[7s <sup>2</sup> 6d <sup>4</sup> ]
<sup>25</sup> Mn[3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> ]	<sup>43</sup> Tc[4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> ]	<sup>75</sup> Re[5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sup>107</sup> Bh [7s <sup>2</sup> 6d <sup>5</sup> ]
<sup>26</sup> Fe[3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> ]	<sup>44</sup> Ru[4d <sup>7</sup> 5s]	<sup>76</sup> Os[5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sup>108</sup> Hs[7s <sup>2</sup> 6d <sup>6</sup> ]
<sup>27</sup> Co[3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> ]	<sup>45</sup> Rh[4d <sup>8</sup> 5s]	<sup>77</sup> Ir[5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sup>109</sup> Mt[7s <sup>2</sup> 6d <sup>7</sup> ]
<sup>28</sup> Ni[3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> ]	<sup>46</sup> Pd[4d <sup>10</sup> ]	<sup>78</sup> Pt[5d <sup>9</sup> 6s]	<sup>110</sup> Ds[7s <sup>2</sup> 6d <sup>8</sup> ]
<sup>29</sup> Cu[3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> ]	<sup>47</sup> Ag[4d <sup>10</sup> 5s]	<sup>79</sup> Au[5d <sup>10</sup> 6s]	<sup>111</sup> Rg[7s <sup>2</sup> 6d <sup>9</sup> ]
<sup>30</sup> Zn[3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> ]	<sup>48</sup> Cd[4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> ]	<sup>80</sup> Hg[5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sup>112</sup> Cp[7s <sup>2</sup> 6d <sup>10</sup> ]

注: <sup>22</sup>Ti[3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>] 代表 <sup>21</sup>Ti[Ar-like]3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>, <sup>40</sup>Zr[4d<sup>2</sup>5s<sup>2</sup>] 代表 <sup>40</sup>Zr[Kr-like]4d<sup>2</sup>5s<sup>2</sup>, <sup>72</sup>Hf[5d<sup>2</sup>6s<sup>2</sup>] 代表 <sup>72</sup>Hf[Xe-like]5d<sup>2</sup>6s<sup>2</sup>, <sup>104</sup>Rf[7s<sup>2</sup>6d<sup>2</sup>] 代表 <sup>104</sup>Rf[Rn-like] 7s<sup>2</sup>6d<sup>2</sup>.

### 第III 竞争区

图3展示第III 竞争区的情况. 图3最下方参考点选取  $N_e=46$  等电子系列原子. 该等电子系列无轨道竞争, 组态为 [Kr-like] 4d<sup>10</sup>. 随着电子占据数增加, 从  $N_e \geq 47$  开始, 进入4f电子为主的第III 竞争区. 由于涉及4f电子, 竞争更加丰富, 它包含三个亚区, (5p-5s-4f), (6s-5p-4f) 和 (6s-5p-5d), 分别对应稀土元素离化态原子, 稀土元素中性原子以及第三过渡周期元素原子. 图3左侧中性和低离化态区域原子按照门捷列夫次序填充轨道. 图3右侧高离化态区原子按类氢次序填充组态. 例如, 中性<sup>47</sup>Ag 原子组态为 [Kr-like] 4d<sup>10</sup>5s<sup>1</sup>, 原子序数增加到  $Z \geq 62$  时, 5s<sup>1</sup> 等电子占据线(黑色圆圈线) 转变为4f<sup>1</sup> 等电子占据线(深绿色右三角), 一直延伸到  $Z = 119$ . 高离化态区域(在高  $Z$  区域) 原子随着电子占据数 ( $N_e$ ) 增加依次填充4f电子, 至  $N_e = 60$  时, 4f轨道填满, 继而依次填充5s, 5p, 5d, 6s轨道. 对于图3中  $47 \leq N_e \leq 54$  区域, 左边的  $47 \leq Z \leq 59$  的元素都属于低离化度区域, 按门捷



列夫次序填充 5s, 5p 电子, 其等电子占据线水平分布, 即可表达为

$$[\text{Kr-like}] 4d^{10}5s^i 5p^j, \quad i + j = N_e - 46$$

$$(47 \leq N_e \leq 54, \quad 47 \leq Z \leq 59).$$

该区域右边的  $Z \geq 60$ , 5s, 5p 等电子占据线斜向上伸展(同时, 4f 等电子占据线有竖直下折) 进入 (4f-5s-5p) 竞争亚区. (4f-5s-5p) 亚区包括右上方向延伸的  $5s^1, 5s^2, 5p^1, \dots, 5p^6$  等电子占据线之间的所有离化态原子. 如前文所述, 对于某原子序  $Z$ , 增加电子占据数, 如果 5s, 5p 电子占据数不变, 则对应的等电子占据线不在图中给出. 例如: 按上述规则  $(Z, N_e) = (60, 49)$   ${}_{60}\text{Nd}^{11+}$  点不必画出  $5s^2$  等电子占据线. 当原子序  $Z \geq 58$ , 增加电子占据数到  $55 \leq N_e \leq 68$  左侧低离化度区域时, 6s 等电子占据数线与 4f 等电子占据数线相交区域即是 (4f-5p-6s) 竞争亚区, 即为稀土元素系列  ${}_{57}\text{La}$  [ $5d^1 6s^2$ ],  ${}_{58}\text{Ce}$  [ $4f^1 5d^1 6s^2$ ],  ${}_{59}\text{Pr}$  [ $4f^3 6s^2$ ],  ${}_{60}\text{Nd}$  [ $4f^4 6s^2$ ],  ${}_{61}\text{Pm}$  [ $4f^5 6s^2$ ],  ${}_{62}\text{Sm}$  [ $4f^6 6s^2$ ],  ${}_{63}\text{Eu}$  [ $4f^7 6s^2$ ],  ${}_{64}\text{Gd}$  [ $4f^7 6s^2 5d^1$ ],  ${}_{65}\text{Tb}$  [ $4f^9 6s^2$ ],  ${}_{66}\text{Dy}$  [ $4f^{10} 6s^2$ ],  ${}_{67}\text{Ho}$  [ $4f^{11} 6s^2$ ],  ${}_{68}\text{Er}$  [ $4f^{12} 6s^2$ ],  ${}_{69}\text{Tm}$  [ $4f^{13} 6s^2$ ],  ${}_{70}\text{Yb}$  [ $4f^{14} 6s^2$ ],  ${}_{71}\text{Lu}$  [ $4f^{14} 6s^2 5d^1$ ]. 需要注意的是该区存在“孤岛”由 (57, 57)  ${}_{57}\text{La}$  [ $5d^1 6s^2$ ], (57, 56)  ${}_{57}\text{La}^+$  [ $5d^2$ ], (57, 55)  ${}_{57}\text{La}^{2+}$  [ $5d^1$ ] 以及 (58, 58)  ${}_{58}\text{Ce}$  [ $4f^1 5d^1 6s^2$ ], (58, 57)  ${}_{58}\text{Ce}^+$  [ $4f^1 5d^2$ ] 形成, 然后跳连另一个“孤岛”, 由 (64, 64)  ${}_{64}\text{Gd}$  [ $4f^7 5d^1 6s^2$ ], (64, 63)  ${}_{64}\text{Gd}^+$  [ $4f^7 5d^1 6s^1$ ] 以及 (64, 62)  ${}_{64}\text{Gd}^{2+}$  [ $4f^7 5d^1$ ] 形成, 最后再跳连第三周期过渡元素, 如同图 2 中关于 RSCF 计算基组态. DF 光谱项平均计算以及实验观测组态的讨论, 也存在个别例外. 如 (57, 56)  ${}_{57}\text{La}^+$ , 其 RSCF 计算组态为  $5d^1 6s^1$ , 然而实验与 DF 组态均为  $5d^2$ ; 包含 5d, 4f 轨道竞争的 (58, 58)  ${}_{58}\text{Ce}$  原子 RSCF 计算组态为 [ $4f^1 5d^1 6s^2$ ], 与 DF 光谱项平均计算及 NIST [17] 给出的基组态相同(但是有些元素周期表 [21] 标出的组态为 [ $6s^2 4f^2$ ], 我们采用 NIST 组态); (58, 57)  ${}_{58}\text{Ce}^+$  离子, RSCF 计算组态为 [ $4f^1 6s^2$ ], 而 DF 平均光谱项计算为 [ $4f^1 5d^2$ ], 与实验相符; (64, 64)  ${}_{64}\text{Gd}$  离子的 RSCF 计算组态为 [ $4f^7 6s^2 5d^1$ ], DF 光谱平均计算组态为 [ $4f^7 5d^1 6s^2$ ], 与实验相同; (64, 63)  ${}_{64}\text{Gd}^+$  离子的 RSCF 计算组态为 [ $4f^8 6s^1$ ], 光谱平均 DF 计算组态为 [ $4f^7 5d^1 6s^1$ ], 与实验相同; (64, 62)  ${}_{64}\text{Gd}^{2+}$  离子的 RSCF 计算组

态为 [ $4f^8$ ], 光谱平均 DF 计算组态为 [ $4f^7 5d^1$ ], 与实验相同; (72, 70)  ${}_{72}\text{Hf}^{2+}$  离子的 RSCF 计算组态为 [ $4f^{14} 5d^1 6s^1$ ], 光谱平均 DF 计算组态为 [ $4f^{14} 5d^2$ ], 与实验相同. 表 3 列出了上述 RSCF 计算与 DF 光谱项平均计算组态以及实验组态不同的情况. 当原子序  $Z \geq 70$ , 继续增加电子占据数至  $69 \leq N_e \leq 80$ , 进入 (5d-5p-6s) 竞争亚区(第三过渡周期元素), 其填充情况与第一, 第二过渡周期元素类似. 当  $N_e = 80$  时, 该竞争亚区结束, 其等电子系列原子组态为 [Xe-like]  $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$  (注意图 4 中  $Z \geq 108$  时,  $N_e = 80$  等电子系列以  $5f^2$  水平向右延伸至  $Z = 119$ ).

图 3 竞争区中有许多丰富的“折痕”, 分为三种: 第一种是直下然后向右水平然后再直下的折痕; 例如 (62, 62)  ${}_{62}\text{Sm}$  [ $4f^6 6s^2$ ]  $\rightarrow$  (62, 61)  ${}_{62}\text{Sm}^+$  [ $4f^6 6s^1$ ]  $\rightarrow$  (62, 60)  ${}_{62}\text{Sm}^{2+}$  [ $4f^6$ ], 由于离化度增加内阱维持较深的程度, 因此 4f 电子占据数维持不变, 直至 (62, 59) 开始电离 4f 电子; 这时  $4f^6$  等电子占据线延着水平方向 (62, 60)  ${}_{62}\text{Sm}^{2+}$  [ $4f^6$ ]  $\rightarrow$  (63, 60)  ${}_{63}\text{Eu}^{3+}$  [ $4f^6$ ]  $\rightarrow$  (64, 60)  ${}_{64}\text{Gd}^{4+}$  [ $4f^6$ ]  $\rightarrow$  (65, 60)  ${}_{65}\text{Tb}^{5+}$  [ $4f^6$ ]  $\rightarrow$  (66, 60)  ${}_{66}\text{Dy}^{6+}$  [ $4f^6$ ]; 至  $Z = 67$  (67, 60)  ${}_{67}\text{Ho}^{7+}$  时内阱加深, 4f 电子占据数增加 1, 组态从 (66, 60)  ${}_{66}\text{Dy}^{6+}$  [ $5p^6 4f^6$ ] 变成 (67, 60)  ${}_{67}\text{Ho}^{7+}$  [ $5p^5 4f^7$ ], 即进入 4f, 5p 电子竞争区. 随着  $4f^6$  等电子占据线直下折痕, 即 (66, 60)  ${}_{66}\text{Dy}^{6+}$  [ $5p^6 4f^6$ ]  $\rightarrow$  (66, 59)  ${}_{66}\text{Dy}^{7+}$  [ $5p^5 4f^6$ ]  $\rightarrow$  (66, 58)  ${}_{66}\text{Dy}^{8+}$  [ $5p^4 4f^6$ ]  $\rightarrow$  (66, 57)  ${}_{66}\text{Dy}^{9+}$  [ $5p^3 4f^6$ ], 电离度增加, 内阱维持较深的程度, 因此 4f 电子占据数维持不变而进入 4f, 5p 电子竞争区, 直至 (66, 57)  ${}_{66}\text{Dy}^{9+}$  开始形成另外一种折痕. 第二种折痕为斜向左下折痕, 如 (66, 57)  ${}_{66}\text{Dy}^{9+}$  [ $5p^3 4f^6$ ]  $\rightarrow$  (65, 56)  ${}_{65}\text{Tb}^{9+}$  [ $5p^2 4f^6$ ],  $4f^1$  等电子占据线从  ${}_{66}\text{Dy}^{9+}$  (66, 57) 向左下折痕至  ${}_{65}\text{Tb}^{9+}$  (65, 56). 其原因是: 由于 4f, 5p 电子竞争, 沿  $N_e = 57$  等电子系列, 原子序  $Z$  由 65 增加至 66, 内阱加深, 4f 电子占据数增加 1, 组态从 (65, 57)  ${}_{65}\text{Tb}^{8+}$  [ $5p^4 4f^5$ ] 变成 (66, 57)  ${}_{66}\text{Dy}^{9+}$  [ $5p^3 4f^6$ ]; 另一方面,  $Z = 65$ ,  $N_e = 57 \rightarrow N_e = 56$  时, 电离度增加 1, 由于电子屏蔽作用减少内阱变深则组态变为 (65, 56)  ${}_{65}\text{Tb}^{9+}$  [ $5p^2 4f^6$ ]. 随着电离度继续增加, 则 (65, 56)  ${}_{65}\text{Tb}^{9+}$  [ $5p^2 4f^6$ ]  $\rightarrow$  (65, 55)  ${}_{65}\text{Tb}^{10+}$  [ $5p^1 4f^6$ ]  $\rightarrow$  (65, 54)  ${}_{65}\text{Tb}^{11+}$  [ $5p^1 4f^6$ ] 为止, f 电子占据数不变; 再进一步电离即开始电离 4f 电子. 有趣的是存在跳两



格的斜向左下折痕, 如 (62, 56)  $62\text{Sm}^{6+} [5p^6 4f^2] \rightarrow (61, 54) 61\text{Pm}^{7+} [5p^4 4f^2]$ , 由于 4f, 5p 电子竞争的原因,  $\text{Pm}^{5+}$  离子的 4f 电子占据数随着离化度增加按  $4f^2 \rightarrow 4f^1 \rightarrow 4f^2$  次序填充之故. 最后, 第三种折痕, 如 (67, 59)  $67\text{Ho}^{8+} [5p^4 4f^7] \rightarrow (67, 58) 67\text{Ho}^{9+} [5p^2 4f^8] \rightarrow (67, 57) 67\text{Ho}^{10+} [5p^1 4f^7]$ , 由于 4f, 5p

电子竞争的原因, 4f 电子占据数随着离化度增加按  $4f^7 \rightarrow 4f^8 \rightarrow 4f^7$  次序填充, 体现出自洽势变化的丰富性. 更有趣的是这类折痕再重复一次, 即 (67, 57)  $67\text{Ho}^{10+} [5s^2 5p^1 4f^7] \rightarrow (67, 56) 67\text{Ho}^{11+} [5s^2 4f^8] \rightarrow (67, 55) 67\text{Ho}^{12+} [5s^2 4f^7]$ , 4f 电子占据数随着离化度增加按  $4f^7 \rightarrow 4f^8 \rightarrow 4f^7$  次序填充.

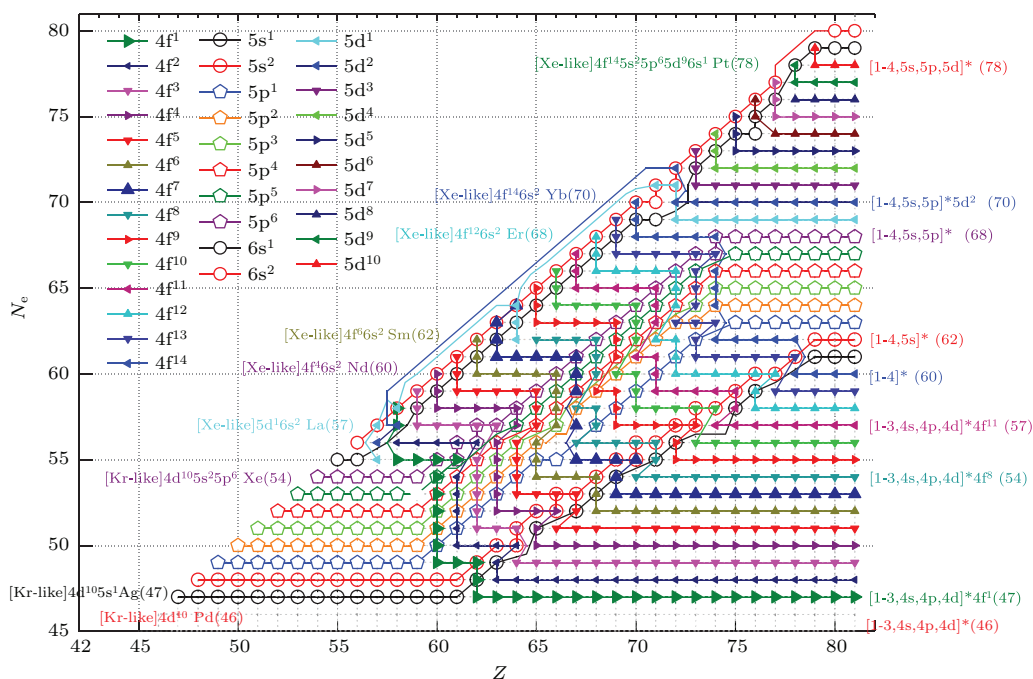


图3 第III竞争区原子组态竞争图 涉及图1中的蓝色凹六边形, 包含稀土元素的离化态与中性原子以及第三过渡周期元素, 彩线的意义与图2一致; 在(5p-5s-4f)亚区, 增加5s, 5p等电子占据线以方便读出任意原子组态, 例如  $60\text{Nd}^{5+}$  的组态为  $[\text{Kr-like}] 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^1$

Fig. 3. The orbital competition diagram of the competition zone III, which corresponds to the blue concave hexagon zone in the Fig. 1. The neutral and ionized rare-earth atoms and the third transition elements are included in the graph. The colored isoelectronic-occupation lines are defined in the same way for the same occupation number of the orbitals along the isoelectronic sequence as in the Fig.2. In order to help one read out the related atomic configurations more conveniently, the colored occupation lines for 5s, 5p are shown in the (5p-5s-4f) sub-zone. Eg.,  $60\text{Nd}^{5+}$  has the configuration  $[\text{Kr-like}] 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^1$ .

图3中(6s-5p-5d)竞争亚区(第三过渡周期元素)的竞争行为, 与图2中第一、第二过渡周期元素有所不同, 体现出其原子自洽势对d电子由强变弱, 以及5d电子间相互作用变弱. 如元素  $71\text{Lu}$   $[4f^{14} 6s^2 5d^1]$  中性原子组态为  $[\text{Xe-like}] 4f^{14} 6s^2 5d^1$ , 其自洽势不够强, 5d 电子轨道能较浅, 故先电离 5d 电子形成一度离化  $71\text{Lu}^+ [4f^{14} 6s^2]$ . 继续电离则为  $71\text{Lu}^{2+} [4f^{14} 6s^1]$ ,  $71\text{Lu}^{3+} [4f^{14}]$ , 然后再电离为  $71\text{Lu}^{4+} [4f^{13}]$ . 其后的第三过渡周期中性原子, 其 5d 电子感受到原子核吸引力逐渐变强, 所以从  $73\text{Ta}$  开始变为先电离 6s 电子. 第三过渡周期为  $71\text{Lu} [6s^2 5d^1]$ ,  $72\text{Hf} [6s^2 5d^2]$ ,  $73\text{Ta} [5d^3 6s^2]$ ,

$74\text{W} [5d^4 6s^2]$ ,  $75\text{Re} [5d^5 6s^2]$ ,  $76\text{Os} [5d^6 6s^2]$ ,  $77\text{Ir} [5d^7 6s^2]$ ,  $78\text{Pt} [5d^9 6s^1]$ ,  $79\text{Au} [5d^{10} 6s^1]$ . 注意该区域个别离化态原子的 RSCF 计算与 DF 光谱项平均组态有所不同, 展示出交换作用局域近似的不足. 注意 DF 光谱项平均组态与实验组态相同, 如 (73, 72)  $73\text{Ta}^+$ , (73, 71)  $73\text{Ta}^{2+}$ , ... (76, 74)  $76\text{Os}^{2+}$ , (78, 78)  $78\text{Pt}$  等, 具体情况如表3所列. 图3标出实验观测的电子组态. 上述第三周期过渡元素原子和离子的 RSCF 计算与 DF 光谱平均计算的不符, 展示出交换作用局域近似的不足. 同时也体现出 4f, 5d 电子轨道能对于自洽势相当敏感, 以致这些原子的轨道竞争较微妙.

表3 第III竞争区RSCF计算组态与DF光谱项平均计算组态、实验观测组态不一致的元素  
Table 3. The ground configurations of ions where the RSCF calculation results are not in agreement with the DF and experimental results in competition zone III.

离化态原子	RSCF 组态	DF 组态	参考文献组态 <sup>[16]</sup>	实验观察组态 <sup>[17]</sup>
(57,56) <sub>57</sub> La <sup>+</sup>	[5d <sup>1</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>2</sup> ]	[5d <sup>2</sup> ]	[5d <sup>2</sup> ]
(58,57) <sub>58</sub> Ce <sup>+</sup>	[4f <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> ]	[4f <sup>1</sup> 5d <sup>2</sup> ]	[4f <sup>1</sup> 5d <sup>2</sup> ]	[4f <sup>1</sup> 5d <sup>2</sup> ]
(64,64) <sub>64</sub> Gd	[4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup> ]	[4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> ]	[4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> ]	[4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> ]
(64,63) <sub>64</sub> Gd <sup>+</sup>	[4f <sup>8</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>1</sup> ]
(64,62) <sub>64</sub> Gd <sup>2+</sup>	[4f <sup>8</sup> ]	[4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> ]	[4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> ]	[4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> ]
(72,71) <sub>72</sub> Hf <sup>+</sup>	[4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> ]	[4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> ]	[4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> ]
(72,70) <sub>72</sub> Hf <sup>2+</sup>	[4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> ]	[4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> ]	[4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> ]
(73,72) <sub>73</sub> Ta <sup>+</sup>	[5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> ]	[5d <sup>3</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>3</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>3</sup> 6s <sup>1</sup> ]
(73,71) <sub>73</sub> Ta <sup>2+</sup>	[5d <sup>2</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>3</sup> ]	[5d <sup>3</sup> ]	[5d <sup>3</sup> ]
(74,73) <sub>74</sub> W <sup>+</sup>	[5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> ]	[5d <sup>4</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>4</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>4</sup> 6s <sup>1</sup> ]
(74,72) <sub>74</sub> W <sup>2+</sup>	[5d <sup>3</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>4</sup> ]	[5d <sup>4</sup> ]	[5d <sup>4</sup> ]
(75,74) <sub>75</sub> Re <sup>+</sup>	[5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> ]	[5d <sup>5</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>5</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>5</sup> 6s <sup>1</sup> ]
(75,73) <sub>75</sub> Re <sup>2+</sup>	[5d <sup>4</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>5</sup> ]	[5d <sup>5</sup> ]	[5d <sup>5</sup> ]
(76,74) <sub>76</sub> Os <sup>2+</sup>	[5d <sup>6</sup> ]	[5d <sup>5</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>5</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>5</sup> 6s <sup>1</sup> ]
(78,78) <sub>778</sub> Pt	[5d <sup>8</sup> 6s <sup>2</sup> ]	[5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup> ]	[5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup> ]

注: <sub>72</sub>Hf<sup>+</sup> 参考文献<sup>[16]</sup> 组态与实验<sup>[17]</sup> 不符合, 而本文DF计算与实验<sup>[14]</sup> 相同.

#### 第IV竞争区

现在我们讨论关于第IV竞争区的图4. 该竞争区包含5f电子, 竞争非常丰富. 它包括(6p-6s-5f), (7s-6p-5f)和(7s-6p-6d)三个竞争亚区. 分别对应超铀元素离化态原子, 超铀元素中性原子, 以及第四过渡周期元素原子. 竞争区中的原子的组态丰富, 为了方便读出原子组态, 我们增加6s, 6p等电子占据线, 其读图规则与5s, 5p相同. 本图最下方参考点选取  $N_e = 78$  等电子系列. 其中性原子 <sub>78</sub>Pt 组态 [Xe-like] 4f<sup>14</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>5d<sup>9</sup>6s<sup>1</sup> ≡ [1-4, 5s, 5p]\*5d<sup>9</sup>6s<sup>1</sup>, 一度离化态之后 ( $Z \geq 79$ ) 原子组态转变为类氢 [1-4]\*5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>5d<sup>10</sup> ≡ [1-4, 5s, 5p, 5d]\*. 与图3类似, 对图4下方低电子占据数区域 ( $79 \leq N_e \leq 86$ ), 其左侧低离化度区域 ( $79 \leq Z \leq 94$ ) 原子自洽势还不够深, 按照门捷列夫次序填充6s, 6p电子. 即可表达为:

$$[\text{Xe-like}]4f^{14}5d^{10}6s^i 6p^j \begin{cases} i = N_e - 78, j = 0, & 79 \leq N_e \leq 80, \\ & 79 \leq Z \leq 94, \\ i = 2, j = N_e - 80, & 81 \leq N_e \leq 86, \\ & 79 \leq Z \leq 94, \end{cases}$$

对于图中区域 ( $79 \leq N_e \leq 86, Z \geq 95$ ), 6s, 6p等电子占据线斜向上延伸, 6s<sup>1</sup>, 6s<sup>2</sup>, 6p<sup>1</sup>, ...,

6p<sup>6</sup>等电子占据线之间所有离化态原子处在(6p-6s-5f)竞争亚区. 与第III竞争区不同, 第IV竞争区只有极高离化态原子才能在  $Z = 119$  达到类氢次序填充. 即电子占据数与原子序满足  $79 \leq N_e \leq 82, Z \geq 106 + 2(N_e - 79)$  以及  $N_e = 83, Z \geq 115$  的原子组态才为类氢组态, 即 [1-4, 5s, 5p, 5d]\*5f<sup>k</sup>, ( $k = N_e - 78$ ). 当电子占据数增加, 在  $89 \leq N_e \leq 102$  范围, 图4左侧中性原子处于(5f-6p-7s)竞争亚区. 有趣的是(7s-6p-5f)竞争区也与(6s-5p-4f)类似, 出现d电子孤岛, 且范围更大. 原子 <sub>89</sub>Ac 的电子组态表达为 [Rn-like, 7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>] ≡ [1-4, 5s, 5p, 5d, 6s, 6p]\*7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup> ≡ [7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>]. 首先由 <sub>89</sub>Ac [7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>], <sub>90</sub>Th [6d<sup>2</sup>7s<sup>2</sup>], <sub>90</sub>Th<sup>+</sup> [6d<sup>2</sup>7s<sup>1</sup>], <sub>90</sub>Th<sup>2+</sup> [5f<sup>1</sup>6d<sup>1</sup>], <sub>91</sub>Pa [5f<sup>2</sup>7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>], <sub>91</sub>Pa<sup>2+</sup> [5f<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>], <sub>92</sub>U [5f<sup>3</sup>7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>], <sub>93</sub>Np [5f<sup>4</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup>] 以及 <sub>93</sub>Np<sup>+</sup> [5f<sup>4</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>1</sup>] 形成大“孤岛”, 跳连小“孤岛”<sub>96</sub>Cm [5f<sup>7</sup>7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>], 最后再跳连到第四过渡周期元素. 超铀元素系列按照门捷列夫次序填充电子, 即 <sub>89</sub>Ac [7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>], <sub>90</sub>Th [6d<sup>2</sup>7s<sup>2</sup>], <sub>91</sub>Pa [5f<sup>2</sup>7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>], <sub>92</sub>U [5f<sup>3</sup>7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>], <sub>93</sub>Np [5f<sup>4</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup>], <sub>94</sub>Pu [5f<sup>6</sup>7s<sup>2</sup>], <sub>95</sub>Am [5f<sup>7</sup>7s<sup>2</sup>], <sub>96</sub>Cm [5f<sup>7</sup>7s<sup>2</sup>6d<sup>12</sup>], <sub>97</sub>Bk [5f<sup>9</sup>7s<sup>2</sup>], <sub>98</sub>Cf [5f<sup>10</sup>7s<sup>2</sup>], <sub>99</sub>Es [5f<sup>11</sup>7s<sup>2</sup>], <sub>100</sub>Fm [5f<sup>12</sup>7s<sup>2</sup>], <sub>101</sub>Md [5f<sup>13</sup>7s<sup>2</sup>], <sub>102</sub>No [5f<sup>14</sup>7s<sup>2</sup>], <sub>104</sub>Lr [5f<sup>14</sup>7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>]. 由于d孤岛的引入, 5f电子占据出

现一些不规则行为, 如 ${}_{90}\text{Th}$  [ $6d^27s^2$ ]与稀土元素 ${}_{58}\text{Ce}$  [ $4f^15d^16s^2$ ]不同, 其离子 ${}_{90}\text{Th}^+$  [ $6d^27s^1$ ]与 ${}_{58}\text{Ce}^+$  [ $4f^15d^2$ ]也不同. 大“孤岛”中的元素 ${}_{91}\text{Pa}$  [ $4f^27s^26d^1$ ],  ${}_{92}\text{U}$  [ $5f^37s^26d^1$ ],  ${}_{93}\text{Np}$  [ $5f^46d^17s^2$ ]与对应稀土元素不同. 小“孤岛”中的元素 ${}_{96}\text{Cm}$  [ $5f^77s^26d^1$ ],  ${}_{96}\text{Cm}^+$  [ $4f^77s^2$ ],  ${}_{96}\text{Cm}^{2+}$  [ $4f^8$ ]与对应稀土元素也不同. 还应该注意的, 本竞争区出现了独特的7p孤岛 ${}_{103}\text{Lr}$  [ $7s^27p^1$ ]. 注意(90, 89) ${}_{90}\text{Th}^+$ , (90, 88) ${}_{90}\text{Th}^{2+}$ ,  $\dots$ , (96, 95) ${}_{96}\text{Cm}^+$  ( $N_e = 95$ )等的RSCF计算与DF光谱项平均计算以及实验值有所不同, 如表4所示, 而图4给出实验观测电子组态. 离化度继续增加( $N_e \leq 94$ ), RSCF计算、DF计算结果都与实验一致, 因为这时原子自洽势增加, 组态趋向类氢次序. 在 $89 \leq N_e \leq 102$ 右侧区域离化度不够高, 直到 $Z = 119$ 时仍未走出(5f-6s-6p)竞争亚区. (5f-6s-6p)竞争亚区中 $6s^2$ 与 $6p^1$ 等电子占据线之间有很大一块区域存在平行 $5f^n$ 等电子占据线. 这表明: 由于内壳层电子的屏蔽作用, 随着原子序 $Z$ 的增加原子自洽势并未明显变深. 同理,  $6p^2$ 与 $6p^3$ 等电子占据线之间也存在该现象. 在(5f-6s-6p)竞争亚区和稀土元素一样也存在丰富的三类折痕. 继续增加电子占据数至 $N_e \geq 102$ , 进入包含第四过渡周期元素的(6d-6p-7s)竞争亚区. 该竞争亚区比图3中的(5d-5p-6s)竞

争亚区更加缓慢进入类氢次序. 例如 $N_e = 103$ 等电子系列,  ${}_{104}\text{Rf}^+$  [ $7s^26d^1$ ],  ${}_{105}\text{Db}^{2+}$  [ $6d^17s^2$ ]原子都填充1个6d电子, 然后经过 ${}_{106}\text{Sg}^{3+}$  [ $6d^27s^1$ ]到 ${}_{107}\text{Bh}^{4+}$  [ $6d^3$ ]填充3个6d电子直至 $Z = 119$ . 而与之对应的(5d-5p-6s)竞争亚区中 $N_e = 71$ 等电子序列,  ${}_{71}\text{Lu}$  [ $6s^25d^1$ ]和 ${}_{72}\text{Hf}^+$  [ $5d^16s^2$ ]原子填充一个5d电子,  $Z = 73$ 时 ${}_{73}\text{Ta}^{2+}$  [ $5d^3$ ]填充3个5d电子直至 $Z = 119$ . 这表明6d电子感受到的内壳层电子屏蔽效应比5d电子更大, 其原子自洽势随着 $Z$ 增加更加缓慢. (6d-6p-7s)竞争亚区形成第四周期过渡元素 ${}_{103}\text{Lr}$  [ $7s^27p^1$ ],  ${}_{104}\text{Rf}$  [ $7s^26d^2$ ],  ${}_{105}\text{Db}$  [ $7s^26d^3$ ],  ${}_{106}\text{Sg}$  [ $7s^26d^4$ ],  ${}_{107}\text{Bh}$  [ $7s^26d^5$ ],  ${}_{108}\text{Hs}$  [ $7s^26d^6$ ],  ${}_{109}\text{Mt}$  [ $7s^26d^7$ ],  ${}_{110}\text{Ds}$  [ $7s^26d^8$ ],  ${}_{111}\text{Rg}$  [ $7s^26d^9$ ]. 这里 ${}_{103}\text{Lr}$ ,  ${}_{104}\text{Rf}$ ,  ${}_{104}\text{Rf}^+$ ,  ${}_{105}\text{Db}$ ,  ${}_{105}\text{Db}^+$ 原子均占据2个7s电子, 根据前文简化规则, 7s<sup>2</sup>等电子占据线不需画出. 注意本区RSCF计算与DF光谱项平均计算也存在不一致之处, 如(105, 102) ${}_{105}\text{Db}^{3+}$ , (106, 104) ${}_{106}\text{Sg}^{2+}$ , (107, 105) ${}_{107}\text{Bh}^{2+}$ , (108, 106) ${}_{108}\text{Hs}^{2+}$ , (112, 109) ${}_{112}\text{Cp}^{3+}$ , (113, 111) ${}_{113}\text{Uut}^{2+}$ 等, 如表4所列. 同样地, 图4画出实验观测电子组态. 上述第四周期过渡元素原子和离子的RSCF计算与DF光谱平均计算不符, 体现出5f, 6d电子轨道能对于自洽势非常敏感, 以致这些原子的轨道竞争更为微妙.

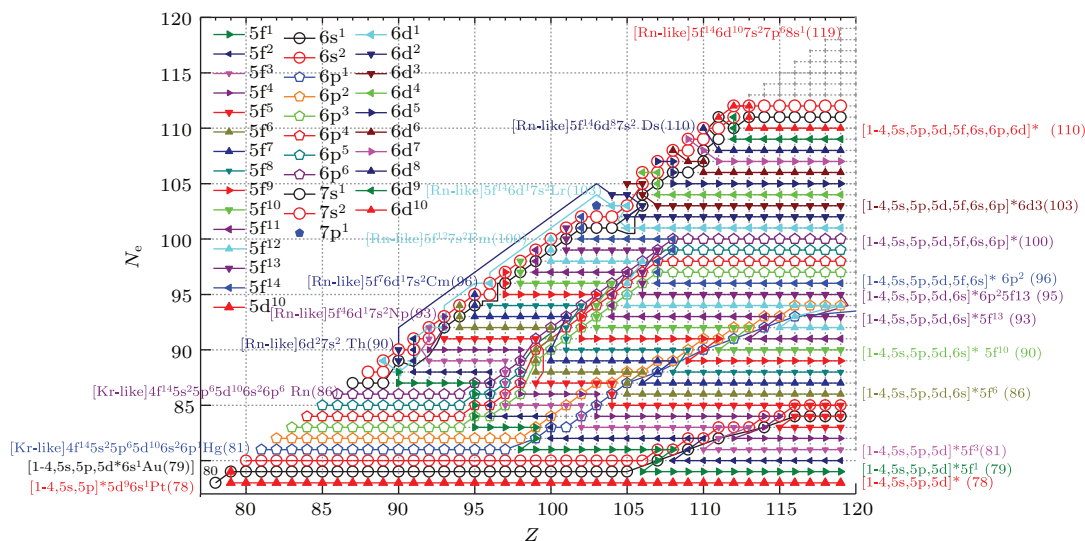


图4 第IV竞争区原子组态竞争图 涉及图1中粉色凹六边形, 包含超铀元素, 第四过渡周期元素; 与图3类似, 为了方便读出任意点组态画出6s, 6p等电子占据线

Fig. 4. The orbital competition diagram for competition zone IV, which corresponds to the pink concave hexagon zone in Fig.1. The transuranium elements and the fourth transition elements are included. In order to help one read out the related atomic configurations more conveniently, the colored isoelectronic-occupation lines for 6s, 6p are shown.

表4 第IV竞争区RSCF计算组态与DF平均项计算组态、实验观测组态不一致的元素  
Table 4. The ground configurations of ions where the RSCF calculation results are not in agreement with the DF and experimental results in competition zone IV.

离化态原子	RSCF 组态	DF 组态	参考文献组态 <sup>[16]</sup>	实验观察组态 <sup>[17]</sup>
(90,89) <sub>90</sub> Th <sup>+</sup>	[6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[6d <sup>2</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[6d <sup>2</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[6d <sup>2</sup> 7s <sup>1</sup> ]
(90,88) <sub>90</sub> Th <sup>2+</sup>	[5f <sup>1</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>1</sup> 6d <sup>1</sup> ]	[6d <sup>2</sup> ]	[5f <sup>1</sup> 6d <sup>1</sup> ]
(91,90) <sub>91</sub> Pa <sup>+</sup>	[5f <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[5f <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> ]
(91,89) <sub>91</sub> Pa <sup>2+</sup>	[5f <sup>2</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> ]	[5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> ]	[5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> ]
(92,90) <sub>92</sub> U <sup>2+</sup>	[5f <sup>3</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>4</sup> ]	[5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> ]	[5f <sup>4</sup> ]
(93,92) <sub>93</sub> Np <sup>+</sup>	[5f <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>1</sup> ]
(93,91) <sub>93</sub> Np <sup>2+</sup>	[5f <sup>5</sup> ]	[5f <sup>5</sup> ]	[5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> ]	[5f <sup>5</sup> ]
(94,93) <sub>94</sub> Pu <sup>+</sup>	[5f <sup>6</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>6</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>5</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>6</sup> 7s <sup>1</sup> ]
(96,96) <sub>96</sub> Cm	[5f <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> ]	[5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> ]	[5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> ]
(96,95) <sub>96</sub> Cm <sup>+</sup>	[5f <sup>8</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> ]
(97,96) <sub>97</sub> Bk <sup>+</sup>	[5f <sup>9</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>9</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>8</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>9</sup> 7s <sup>1</sup> ]
(97,95) <sub>97</sub> Bk <sup>2+</sup>	[5f <sup>9</sup> ]	[5f <sup>9</sup> ]	[5f <sup>8</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>9</sup> ]
(105,102) <sub>105</sub> Db <sup>3+</sup>	[5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup> ]	[5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup> ]	[5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup> ]
(106,104) <sub>106</sub> Sg <sup>2+</sup>	[6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[6d <sup>3</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[6d <sup>3</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[6d <sup>3</sup> 7s <sup>1</sup> ]
(107,105) <sub>107</sub> Bh <sup>2+</sup>	[6d <sup>5</sup> ]	[6d <sup>4</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[6d <sup>4</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[6d <sup>4</sup> 7s <sup>1</sup> ]
(108,106) <sub>108</sub> Hs <sup>2+</sup>	[6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[6d <sup>5</sup> 7s <sup>1</sup> ]	—	[6d <sup>5</sup> 7s <sup>1</sup> ]
(109,107) <sub>109</sub> Mt <sup>2+</sup>	[6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[6d <sup>6</sup> 7s <sup>1</sup> ]	—	—
(110,108) <sub>110</sub> Ds <sup>2+</sup>	[7s <sup>2</sup> 6d <sup>6</sup> ]	[7s <sup>1</sup> 6d <sup>7</sup> ]	—	—
(110,107) <sub>110</sub> Ds <sup>3+</sup>	[6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[6d <sup>6</sup> 7s <sup>1</sup> ]	—	—
(111,111) <sub>111</sub> Rg	[7s <sup>2</sup> 6d <sup>9</sup> ]	[7s <sup>1</sup> 6d <sup>10</sup> ]	—	—
(111,110) <sub>111</sub> Rg <sup>+</sup>	[7s <sup>2</sup> 6d <sup>8</sup> ]	[6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup> ]	—	—
(111,109) <sub>111</sub> Rg <sup>2+</sup>	[7s <sup>2</sup> 6d <sup>7</sup> ]	[6d <sup>8</sup> 7s <sup>1</sup> ]	—	—
(111,108) <sub>111</sub> Rg <sup>3+</sup>	[6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[6d <sup>8</sup> ]	—	—
(112,110) <sub>112</sub> Cp <sup>2+</sup>	[6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[6d <sup>9</sup> 7s <sup>1</sup> ]	—	—
(112,109) <sub>112</sub> Cp <sup>3+</sup>	[6d <sup>8</sup> 7s <sup>1</sup> ]	[6d <sup>9</sup> ]	—	—
(113,111) <sub>113</sub> Uut <sup>2+</sup>	[6d <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup> ]	[6d <sup>10</sup> 7s <sup>1</sup> ]	—	—

注: <sub>90</sub>Th<sup>2+</sup>, <sub>91</sub>Pa<sup>+</sup>, <sub>92</sub>U<sup>2+</sup>, <sub>93</sub>Np<sup>2+</sup>, <sub>94</sub>Pu<sup>+</sup>, <sub>97</sub>Bk<sup>+</sup>, <sub>97</sub>Bk<sup>2+</sup> 参考文献<sup>[16]</sup> 组态与实验<sup>[17]</sup> 不符合, 而本文DF 计算与实验<sup>[17]</sup> 相同.

表5 稀土和超铀元素组态对比

Table 5. The comparison of the ground configurations of the neutral atoms in the rare-earth and transuranium elements.

稀土元素	超铀元素
<sub>58</sub> Ce [4f <sup>5</sup> d <sup>6</sup> s <sup>2</sup> ]	<sub>90</sub> Th [6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> ]
<sub>59</sub> Pr [4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sub>91</sub> Pa [5f <sup>2</sup> 6d <sup>7</sup> s <sup>2</sup> ]
<sub>60</sub> Nd [4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sub>92</sub> U [5f <sup>3</sup> 6d <sup>7</sup> s <sup>2</sup> ]
<sub>61</sub> Pm [4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sub>93</sub> Np [5f <sup>4</sup> 6d <sup>7</sup> s <sup>2</sup> ]
<sub>62</sub> Sm [4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sub>94</sub> Pu [5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup> ]
<sub>63</sub> Eu [4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sub>95</sub> Am [5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> ]
<sub>64</sub> Gd [4f <sup>7</sup> 5d <sup>6</sup> s <sup>2</sup> ]	<sub>96</sub> Cm [5f <sup>7</sup> 6d <sup>7</sup> s <sup>2</sup> ]
<sub>65</sub> Tb [4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sub>97</sub> Bk [5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup> ]
<sub>66</sub> Dy [4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sub>98</sub> Cf [5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> ]
<sub>67</sub> Ho [4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sub>99</sub> Es [5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup> ]
<sub>68</sub> Er [4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sub>100</sub> Fm [5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup> ]
<sub>69</sub> Tm [4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sub>101</sub> Md [5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup> ]
<sub>70</sub> Yb [4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> ]	<sub>102</sub> No [5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup> ]
<sub>71</sub> Lu [4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> s <sup>2</sup> ]	<sub>103</sub> Lr [5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup> 7p]

注: <sub>58</sub>Ce [4f<sup>5</sup>d<sup>6</sup>s<sup>2</sup>] 代表 <sub>58</sub>Ce[Xe-like] 4f<sup>5</sup>d<sup>6</sup>s<sup>2</sup> 以及 <sub>90</sub>Th [6d<sup>2</sup>7s<sup>2</sup>] 代表 <sub>90</sub>Th[Rn-like] 6d<sup>2</sup>7s<sup>2</sup>.

表5 展示了中性稀土和超铀元素组态的比较.

对于较轻的稀土元素, 其4f, 5d轨道及超铀元素的5f, 6d轨道都存在竞争, 但这两周期的竞争还有微妙的不同. 如稀土元素 <sub>58</sub>Ce [4f<sup>5</sup>d<sup>6</sup>s<sup>2</sup>], 与之对应超铀元素 <sub>90</sub>Th [6d<sup>2</sup>7s<sup>2</sup>] 而非 [5f<sup>6</sup>d<sup>7</sup>s<sup>2</sup>]; 稀土元素 <sub>59</sub>Pr [4f<sup>3</sup>6s<sup>2</sup>], 而与之对应超铀元素 <sub>91</sub>Pa [5f<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup>] 而非 [5f<sup>3</sup>7s<sup>2</sup>].

### 3 讨论

通过一套(3张) 轨道竞争图(即图2—图4), 我们能方便得到原子序  $2 \leq Z \leq 119$  中性及其任意离化度离子的基态电子组态. 注意原子序为119的元素目前尚未被发现. 在各轨道竞争图中高离化态原子符合类氢次序; 大多数中性或低离化态原子电离次序符合门捷列夫次序, 个别原子的电离次序出现一些有趣的反常点, 如图2中第一过渡元素 <sub>23</sub>V,



$_{28}\text{Ni}$ , 第二过渡元素  $_{39}\text{Y}$  等, 可能与这些元素奇特的物质性质有关. 我们在表 2 中对比第一到第四过渡元素基态组态异同, 展示出自洽势随不同周期的变化规律, 如对于原子序较高周期元素, d 电子自洽势增加更加缓慢. 在图 3 和图 4 中我们展示了稀土和超铀元素丰富的轨道竞争信息. 这两幅图中在以 f 轨道竞争为主的区域出现了 d 电子“孤岛”, 体现出微妙的自洽势变化导致 d 电子从激发轨道向价轨道塌陷. 另外在稀土与超铀元素 f 等电子占据线出现三种“折痕”, 体现出原子自洽势与原子序以及离化度的微妙关系. 同样在表 5 中稀土元素与超铀元素中性原子的基态组态对比显示出不同周期元素的自洽势差异, 如对于超铀元素的 5f 电子感受到自洽势较稀土元素 4f 电子感受到自洽势增加更加缓慢, 以致图 4 中在  $Z = 119$  时仅  $N_e \leq 88$  才按照类氢次序排布.

对于进一步精密计算原子(含离化态原子)能级结构、波函数、以及相应跃迁几率, 本文所提供的原子基态电子组态将是进行多组态自洽场计算(MCSCF)构建“准完备基”的起点<sup>[8,20]</sup>. 依据轨道竞争关系图, 启发我们挑出相互作用强烈的轨道, 进行 MCSCF 而扩大其完备基. 具体地说, 在图 2 的 (4s-3p-3d) 竞争 I 区与 (5s-4p-4d) 竞争 II 区、图 3 的 (5s-4f-D1-5d-6s-5p-5s) 竞争 III 区(含 (5p-5s-4f), (6s-5p-4f), (6s-5p-5d) 三个亚区)、以及图 4 的 (6s-5f-D2-6d-7s-6p-6s) 竞争 IV 区(含 (6p-6s-5f), (7s-6p-5f), (7s-6p-6d) 三个亚区) 的范围内, 建立完备基必须对涉及轨道的组态进行有限组态自洽(即 MCSCF). 对于等离子体模拟的超组态模型<sup>[22]</sup>也需要特别考虑相关竞争轨道.

由于高功率自由电子激光装置(含 X-射线波段, X-ray free electron laser, XFEL)的建立<sup>[23]</sup>, 以及各种电子束离子阱装置(electron beam ion trap, EBIT)的建立<sup>[24-29]</sup>, 为研究离化态原子结构及其动力过程提供非常好的实验平台<sup>[26-31]</sup>. 本文提供的各种离化态原子基态电子组态, 将可以帮助理解其相关光谱以及动力过程截面随其离化度的变化<sup>[31]</sup>. 例如, XFEL 入射某特定的元素, 随着 XFEL 能量的增高, 该元素的电离度随之增加. 通过轨道竞争图, 沿着特定原子序的垂直线, 将经过各种电子组态的变化区而决定其“活跃电子轨道”; 相应光谱的特征以及动力学过程也将随着“活跃电子轨道”的变化而变化. 这可为研究有关离化态原

子的光谱提供参考, 进而为等离子物理诊断以及模拟提供必要的基础.

图 2、图 3 以及图 4 中轨道竞争强烈的点, 由于相应原子的自洽势与其周期表上相邻元素有所不同, 十分有趣地会体现出大块物质的物性差异. 因为大块物质的基本单元可以视为低离化态的原子实周围环绕着巡游电子(金属物质)或非巡游的键价的电子(非金属物质), 所以低离化态原子的电子结构与大块物质的物性存在有趣的关系. 例如第一过渡周期元素 (4s-3p-3d) 竞争亚区的低离化态区域的 3d-4s 轨道竞争情况与第二过渡周期元素 (5s-4p-4d) 竞争亚区的低离化态区域的 4d-5s 轨道竞争状况有不同. 例如中性原子  $_{21}\text{Sc}$  组态为 [Ar-like]  $3d^1 4s^2$  (注意轨道顺序从左到右按电离能减小排布), 一度电离原子减少一个 4s 电子, 形成组态 [Ar-like]  $3d^1 4s^1$ ; 而其第二过渡周期对应的中性原子  $_{39}\text{Y}$  组态为 [Kr-like]  $5s^2 4d$ , 一度电离原子减少一个 4d 电子, 形成组态 [Kr-like]  $5s^2$ , 而不是相应的 [Kr-like]  $4d^1 5s^1$ . 因此  $_{21}\text{Sc}$  和  $_{39}\text{Y}$  表现出不同的物性,  $_{39}\text{Y}$  是高温超导中的‘神秘元素’<sup>[32,33]</sup>, 也是 YAG 激光器中宝石的成分<sup>[34]</sup>; 而  $_{21}\text{Sc}$  没有  $_{39}\text{Y}$  独特的高温超导性质. 另一个有趣的例子, 中性原子  $_{23}\text{V}$  的组态为 [Ar-like]  $3d^3 4s^2$ , 一度电离减少 2 个 4s 电子, 但增加一个 3d 电子, 形成组态 [Ar-like]  $3d^4$ ; 其对应的第二过渡周期元素  $_{41}\text{Nb}$  [Kr-like]  $4d^4 5s$ , 一度电离给出一个 5s 电子, 形成组态 [Kr-like]  $4d^4$ . 虽然这两种元素都有超导性, 并被应用于超导磁体系统中<sup>[35]</sup>, 但是  $_{23}\text{V}$  材料没有铁电性而  $\text{LiNbO}_3$  具有铁电性<sup>[36]</sup>. 另外这两种元素还具有有趣而不同的光学性质,  $_{23}\text{V}$  氧化物涂覆的玻璃在特定温度下能够吸收红外线<sup>[37]</sup>, 而  $_{41}\text{Nb}$  掺杂玻璃具有高折射率<sup>[38,39]</sup>. 此外还有, 第一周期过渡元素  $_{26}\text{Fe}$  [ $3d^6 4s^2$ ] (其 1 度电离离子  $_{26}\text{Fe}^+$  [ $3d^6 4s^1$ ]) 具有磁性, 又由于其具有不同氧化度因而是红血球必须的元素. 第二周期过渡元素  $_{44}\text{Ru}$  [ $4d^7 5s^1$ ] (其 1 度电离离子  $_{44}\text{Ru}^+$  [ $4d^7$ ]) 具有抗腐蚀性和抗癌性. 第三周期过渡元素  $_{76}\text{Os}$  [ $5d^6 6s^2$ ] (其 1 度电离离子  $_{76}\text{Os}^+$  [ $6s^1 5d^6$ ]) 的氧化物有毒, 并抗磨损. 在图 3 的 (6s-5p-4f) 竞争亚区里(即稀土元素), 其中性原子以及低离化态具有未充满的 4f 电子为外层价电子, 有很强的顺磁性<sup>[40,41]</sup>. 注意  $_{57}\text{La}$ ,  $_{57}\text{La}^+$ ,  $_{57}\text{La}^{2+}$ ,  $_{58}\text{Ce}$  和  $_{58}\text{Ce}^+$  原子含 1 个 5d 电子, 这奇特的 5d 等电子占据线‘孤岛’展现出他们特殊的自洽

势. 反映到 $_{57}\text{La}$ ,  $_{58}\text{Ce}$ 的大块物质性质:  $_{58}\text{Ce}$ 掺杂YAG晶体能够发射较宽频段的光, 作为白光源的荧光粉<sup>[42]</sup>;  $_{58}\text{Ce}$ 的氧化物是良好的催化剂, 用于自清洁涂料以及氮氧污染物催化<sup>[43]</sup>. 由于它们独特的电子结构,  $_{57}\text{La}$ 掺杂玻璃具有高折射率, 广泛用于高档镜头;  $\text{LaB}_6$ 也能够有效地放射电子<sup>[44]</sup>, 作为高亮度的电子源;  $_{57}\text{La}$ 还能作为储氢材料;  $_{58}\text{Ce}$ 的合金容易放射电子<sup>[45]</sup>, 作为焊接电极以及弧光灯电极添加剂. 另外十分有趣的是, 镧系元素 $_{57}\text{La}$ ,  $_{58}\text{Ce}$ ,  $_{64}\text{Gd}$ ,  $_{71}\text{Lu}$ (都含5d电子)在常压强下能成为超导体<sup>[46-49]</sup>, 然而镧系其他元素(不含5d电子只有4f电子)在常压下不能成为超导体. 因此, 从此角度分析物质性质将是十分有趣的<sup>[49]</sup>.

最后, 重离子对撞实验发展迅速, 现在测量重离子总质量的精度已经达到keV水平<sup>[50]</sup>. 实验中测得产物重离子总质量必须扣除核外电子总束缚能才得到核子质量<sup>[50]</sup>. 我们根据组态竞争图确定 $2 \leq Z \leq 119$ ,  $1 \leq N_e \leq 119$ 所有原子基态电子组态, 进而能够确定核外电子总束缚能. 在核外电子总束缚能变化规律的基础上, 可制成离化态原子束缚能数据库, 将另文报导. 该数据库可为核物理精确测量核质量提供基础原子数据<sup>[51]</sup>.

感谢北京计算科学研究中心提供的Tianhe2-JK计算机时支持.

## 参考文献

- [1] Seaton M J, Opacity Project Team 1995 *The Opacity Project* (1st Ed.) (Vols. 1 and 2) (Bristol: Institute of Physics Publishing) pp1-592
- [2] Dalgarno A 1979 *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **15** 37
- [3] Kallman T R, Palmeri P 2007 *Rev. Mod. Phys.* **79** 79
- [4] Beiersdorfer P 2003 *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **41** 343
- [5] Lindl J D, Amendt P, Berger R L, Glendinning S G, Glenzer S H, Haan S W, Kauffman R L, Landen O L, Suter L J 2004 *Phys. Plasmas* **11** 339
- [6] Clark R E H, Reiter D 2005 *Nuclear Fusion Research: Understanding Plasma-Surface Interactions*, Springer Series in Chemical Physics (Vol. 78) (Berlin, Heidelberg: Springer) pp135-161
- [7] Horton L D 1996 *Phys. Scripta* **T65** 175
- [8] Qing B, Cheng C, Gao X, Zhang X L, Li J M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4547 (in Chinese) [青波, 程诚, 高翔, 张小乐, 李家明 2010 物理学报 **59** 4547]
- [9] Zhao Z X, Li L M 1985 *Chin. Phys. Lett.* **2** 449
- [10] Dong Q, Li J M 1986 *Acta Phys. Sin.* **35** 1634 (in Chinese) [董骥, 李家明 1986 物理学报 **35** 1634]
- [11] Tong X M, Chu S I 1998 *Phys. Rev. A* **57** 855
- [12] Gu C, Jin R, Gao X, Zeng D L, Yue X F, Li J M 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 043201
- [13] Li J M, Zhao Z X 1982 *Acta Phys. Sin.* **31** 97 (in Chinese) [李家明, 赵中新 1982 物理学报 **31** 97]
- [14] Liberman D A, Cromer D T, Waber J T 1971 *Comput. Phys. Commun.* **2** 107
- [15] Oganessian Y T, Utyonkov V K, Lobanov Y V, Abdullin F S, Polyakov A N, Sagaidak R N, Shirokovsky I V, Tsyganov Y S, Voinov A A, Gulbekian G G, Bogomolov S L, Gikal B N, Mezentsev A N, Iliev S, Subbotin V G, Sukhov A M, Subotic K, Zagrebaev V I, Vostokin G K, Itkis M G, Moody K J, Patin J B, Shaughnessy D A, Stoyer, M A and Stoyer N J, Wilk P A, Kenneally J M, Landrum J H, Wild J F, Loughheed R W 2006 *Phys. Rev. C* **74** 044602
- [16] Rodrigues G C, Indelicato P, Santos J P, Patte P, Parente F 2004 *At. Data Nucl. Data Tables* **86** 117
- [17] Ralchenko Y, Kramida A E, Reader J, NIST ASD Team 2008 *NIST Atomic Spectra Database* (version 3.1.5) [online] [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html) [2015-12-5]
- [18] Parpia F A, Fischer C F, Grant I P 1996 *Comput. Phys. Commun.* **94** 249
- [19] Jonsson P, He X, Fischer C F, Grant I P 2007 *Comput. Phys. Commun.* **177** 597
- [20] Han X Y, Gao X, Zeng D L, Jin R, Yan J, Li J M 2014 *Phys. Rev. A* **89** 042514
- [21] Mazurs E G 1974 *Graphic Representations of the Periodic System During One Hundred Years* (2nd Ed.) (Chicago: University of Alabama Press) pp2-251
- [22] Yi Y G, Zheng Z J, Yan J, Li P, Fang Q Y, Qiu Y B 2003 *High Power Laser and Particle Beams* **15** 145 (in Chinese) [易有根, 郑志坚, 颜君, 李萍, 方泉玉, 邱玉波 2003 强激光与粒子束 **15** 145]
- [23] Emma P, Akre R, Arthur J, Bionta R, Bostedt C, Bozek J, Brachmann A, Bucksbaum P, Coffee R, Decker F J, Ding Y, Dowell D, Edstrom S, Fisher A, Frisch J, Gilevich S, Hastings J, Hays G, Hering Ph, Huang Z, Iverson R, Loos H, Messerschmidt M, Miahnahri A, Moeller S, Nuhn H D, Pile G, Ratner D, Rzepiela J, Schultz D, Smith T, Stefan P, Tompkins H, Turner J, Welch J, White W, Wu J, Yocky G, Galayda J 2010 *Nat. Photon.* **4** 641
- [24] Marrs R E, Levine M A, Knapp D A, Henderson J R 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 1715
- [25] Marrs R E, Elliott S R, Knapp D A 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 4082
- [26] Nakamura N 2013 *Plasma Fusion Res.* **8** 1101152
- [27] Epp S W, López-Urrutia C J R, Brenner G, Mäckel V, Mkler P H, Treusch R, Kuhlmann M, Yurkov M V, Feldhaus J, Schneider J R, Wellhöfer M, Martins M, Wurth W, Ullrich J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 183001
- [28] Epp S W, López-Urrutia C J R, Simon M C, Baumann T, Brenner G, Ginzler R, Guerassimova N, Mäckel V, Mkler P H, Schmitt B L, Tawara H, Ullrich J 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 194008
- [29] Elliott S R 1995 *Nucl. Instrum. Meth. B* **98** 114

- [30] Bernitt S, Brown G V, Rudolph J K, Steinbrügge R, Graf A, Leutenegger M, Epp S W, Eberle S, Kubiček K, Mäckel V, Simon M C, Träbert E, Magee E W, Beilmann C, Hell N, Schippers S, Müller A, Kahn S M, Surzhykov A, Harman Z, Keitel C H, Clementson J, Porter F S, Schlotter W, Turner J J, Ullrich J, Beiersdorfer P, López-Urrutia J R C 2012 *Nature* **492** 225
- [31] Sokel E, Currell F J, Shimizu H, Ohtani S 1999 *Phys. Scripta*. **T80** 289
- [32] Wu M K, Ashburn J R, Torng C K, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z L, Wang Y Q, Chu C W 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 9
- [33] Zhao Z X, Chen L Q, Yang Q S, Huang Y Z, Chen G H, Tang R M, Liu G R, Cui C G, Chen L, Wang L Z, Guo S Q, Li S L, Bi J Q 1987 *Chin. Sci. Bull.* **6** 412 (in Chinese) [赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 黄玉珍, 陈庚华, 唐汝明, 刘贵荣, 崔长庚, 陈烈, 王连忠, 郭树权, 李山林, 毕建清 1987 科学通报 **6** 412]
- [34] Geusic J E, Marcos H M, Uitert L G V 1964 *Appl. Phys. Lett.* **4** 10
- [35] Glowacki B A, Yan X Y, Fray D, Chen G, Majoros M, Shi Y 2002 *Physica C* **372** 1315
- [36] Nassau K, Levinstein H J 1965 *Appl. Phys. Lett.* **7** 69
- [37] Barker A S, Verleur J H W, Guggenheim H J 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1286
- [38] Sanz O, Gonzalo J, Perea A, Fernández-Navarro J M, Afonso C N, López J G 2004 *Appl. Phys. A* **79** 1907
- [39] Hardy G F, Hulm J K 1953 *Phys. Rev.* **89** 884
- [40] Gschneidner K A, Eyring J L 1979 *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Vol. 1) (Amsterdam: North Holland Publ.) pp1–172
- [41] Jensen J, Mackintosh A R 1971 *Rare Earth Magnetism Structure and Excitations* (Oxford: Clarendon Press) pp50–67
- [42] Nishiura S, Tanabe S, Fujioka K, Fujimoto Y 2011 *Opt. Mater.* **33** 688
- [43] Wang C H, Lin S S 2004 *Appl. Catal. A* **268** 227
- [44] Siegrist K, Brown M R, Bellan P M 1989 *Rev. Sci. Instrum.* **60** 5
- [45] Patra R, Ghosh S, Sheremet E, Jha E, Rodriguez R D, Lehmann D, Ganguli A K, Gordan O D, Schmidt H, Schulze S, Zahn D R T, Schmidt O G 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 094302
- [46] Assmus W, Herrman M, Rauchschwalbe U, Riegel S, Lieke W, Spille H, Horn S, Weber G, Steglich F, Cordier G 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 469
- [47] Steglich F, Aarts J, Bredl C D, Lieke W, Meschede D, Franz W, Schäfer H 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1892
- [48] Finnemore D K, Johnson D L, Ostenson J E, Spedding F H, Beaudry B J 1965 *Phys. Rev.* **137** A550
- [49] Freshney P A periodic table [online] <http://http://www.freshney.org> [2015-12-1]
- [50] Franzke B, Geissel H, Münzenberg G 2008 *Mass Spectrom. Rev.* **27** 428
- [51] Zeng D L, Gao X, Jin R, Li J M 2014 *J. Phys.: Conference Series* **488** 152006

# Characteristics of ground state electronic structures of ionized atoms and rules of their orbital competitions\*

Jin Rui<sup>1)2)</sup> Gao Xiang<sup>2)†</sup> Zeng De-Ling<sup>2)3)</sup> Gu Chun<sup>3)</sup>  
 Yue Xian-Fang<sup>2)5)</sup> Li Jia-Ming<sup>1)3)4)</sup>

1) (Center for Atomic and Molecular Nanosciences, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (Beijing Computational Science Research Center, Beijing 100084, China)

3) (Key Laboratory for Laser Plasmas (Ministry of Education), Department of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

4) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100084, China)

5) (Department of Physics and Information Engineering, Jining University, Jining 273155, China)

( Received 9 December 2015; revised manuscript received 29 April 2016 )

## Abstract

Ionized atoms widely exist in plasmas, and studies of properties of ionized atoms are the foundations of frontier science researches such as astrophysics and controlled nuclear fusions. For example, the information about the ground configurations of atoms is required for accurately calculating the physical quantities such as energy levels and dynamical processes. The configurations for different ionized atoms can be obtained with the photo-electron energy spectrum experiment, however it is very time-consuming to obtain so many data of all ions. Therefore the more economical theoretical study will be of great importance. As is well known, the configurations of neutral atoms can be determined according to Mendeleev order while those of highly ionized atoms are hydrogen-like due to the strong Coulombic potential of their nuclei. Then with the variations of ionization degree and atomic number along the periodic table, there would appear the interesting competitions between electronic orbitals. Although some theoretical results exist for ions  $3 \leq Z \leq 118$ ,  $3 \leq N_e \leq 105$  (where  $Z$  is the atomic number and  $N_e$  is the electron number), there are many errors in the results for highly ionized atoms. Therefore, the ground configurations of ionized atoms and their orbital competitions still deserve to be systematically studied.

Based on the independent electron approximation, we calculate the energy levels of all possible competition configurations of all the neutral and ionized atoms in the extended periodic tables ( $2 \leq Z \leq 119$ ) by Dirac-Slater method. Then the ground configurations are determined by calculating the chosen lowest total energy. The advantages of Dirac-Slater method are as follows. 1) It has been shown that the Dirac-Slater calculation is accurate enough for studying the ground properties of atoms, such as the 1<sup>st</sup> threshold, and that higher accuracy will be obtained for highly ionized atoms, because the electron correlation becomes less important. 2) Furthermore, with Dirac-Slater method we can obtain the localized self-consistent potential, thereby we can study the orbital competition rules for different atoms. Using the three of our designed atomic orbital competition graphs, all of our calculated ground configurations for over 7000 ionized atoms are conveniently expressed. We systematically summarize the rules of orbital competitions for different elements in different periods. We elucidate the mechanism of orbital competition (i.e., orbital collapsing) with the help of self-consistent atomic potential of ionized atoms. Also we compare the orbital competition rules for different periods of transition elements, the rare-earth and transuranium elements with the variation of the self-consistent filed for different periods. On this basis, we summarize the relationship between the orbital competitions and some bulk properties for

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274035, 11328401) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB921501).

† Corresponding author. E-mail: [xgao@csrc.ac.cn](mailto:xgao@csrc.ac.cn)



some elements, such as the superconductivity, the optical properties, the mechanical strength, and the chemistry activities. We find that there exist some “abnormal” orbital competitions for some lowly ionized and neutral atoms which may lead to the unique bulk properties for the element. With the ground state electronic structures of ionized atoms, we can construct the basis of accurate quasi-complete configuration interaction (CI) calculations, and further accurately calculate the physical quantities like the energy levels, transition rates, collision cross section, etc. Therefore we can meet the requirements of scientific researches such as the analysis of high-power free-electron laser experiments and the accurate measurement of the mass of nuclei.

**Keywords:** electronic structure, orbital competition, relativistic self-consistent-field

**PACS:** 07.77.Gx, 31.15.ae, 31.90.+s, 31.15.xr

**DOI:** [10.7498/aps.65.140702](https://doi.org/10.7498/aps.65.140702)