

超重元素 Og($Z = 118$) 及其同主族元素的电离能和价电子轨道束缚能*

张天成¹⁾ 潘高远²⁾ 俞友军³⁾ 董晨钟^{1)†} 丁晓彬^{1)‡}

1) (西北师范大学物理与电子工程学院, 甘肃省原子分子物理与功能材料重点实验室, 兰州 730070)

2) (兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

3) (兰州城市学院培黎机械工程学院, 兰州 730070)

4) (激光等离子体光谱甘肃省国际科技合作基地, 兰州 730070)

(2022 年 4 月 25 日收到; 2022 年 7 月 5 日收到修改稿)

通过系统地考虑相对论效应、价壳层电子之间的电子关联效应、量子电动力学效应和 Breit 相互作用, 使用基于多组态 Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) 方法的 GRASP2K 程序, 系统地计算了超重元素 Og($Z = 118$) 及其同主族元素 Ar, Kr, Xe 和 Rn 的原子及其一价至五价离子的电离能. 为了降低电离能中来源于未完全考虑电子关联效应引起的不确定度, 使用外推方法对超重元素 Og 及其同主族元素 Rn 的原子及一价至五价离子的电离能进行了外推. 外推得到的 Rn^{0-5+} 和 Og^+ 的电离能与实验值和其他理论值吻合得很好. 这些结果可用于预言超重元素 Og 的原子和化合物未知的物理和化学性质. 除此之外, 相对论和非相对论情况下超重元素 Og 及其同主族元素 Ar, Kr, Xe 和 Rn 的原子价壳层电子轨道束缚能的计算结果表明, 受相对论效应影响, 超重元素 Og 中的 $7s$ 和 $7p_{1/2}$ 轨道出现了很强的轨道收缩现象, $7p_{1/2}$ 和 $7p_{3/2}$ 轨道出现了很强的分裂现象, 这些现象可能会导致超重元素 Og 的物理和化学性质异于同主族其他元素.

关键词: 多组态 Dirac-Hartree-Fock 方法, 超重元素, 电离能, 轨道束缚能

PACS: 32.10.Hq, 31.15.A-, 31.15.ve, 31.30.jc

DOI: 10.7498/aps.71.20220813

1 引言

超重元素是指原子序数大于 103 的元素, 超重元素的合成与性质一直都是原子物理、核物理等领域研究的热点课题^[1-6]. 2016 年 10 月, 国际纯粹与应用化学联合会命名了 $Z = 113, 115, 117$ 和 118 的超重元素, 并将这些超重元素加入了元素周期表^[7]. 至此, 元素周期表的七个周期全部被填满, 其中包含了 15 个超重元素 ($Z = 104-118$). 这些超重元素

全部都是通过重离子聚变反应人工合成的^[2]. 由于超重元素的产额低、半衰期短, 因此, 通过实验研究超重元素的原子结构及其物理化学性质非常困难.

超重元素 Og($Z = 118$) 是目前人工合成的原子序数最大的元素, 标志着目前超重元素合成的极限. 2006 年, 俄罗斯科学家 Oganessian 等^[8] 在杜布纳 (Dubna) 联合核子研究所的装置上首次利用 ^{48}Ca 粒子束碰撞 ^{249}Cf 靶原子合成了 ^{294}Og , 聚变反应合成截面约为 0.5 pb , 半衰期为 $0.89^{+1.37}_{-0.31} \text{ ms}$. 与其他稀有气体元素相似, Og 具有闭合的电子壳

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0402300)、国家自然科学基金 (批准号: U1832126, 11874051)、甘肃省基础研究创新群体项目 (批准号: 20JR5RA541) 和兰州城市学院博士科研基金 (批准号: LZCU-BS2019-50) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: dingxb@nwnu.edu.cn

层结构, 其基态电子组态为 $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$ ^[9,10].

超重元素合成之后, 人们就可以研究超重元素的原子结构、物理和化学性质, 尤其是超重元素与同主族元素的物理和化学性质的对比. 超重元素 O_g 极强的库仑场、极低的产额和极短的半衰期决定了其原子结构与性质只能通过基于全相对论的量子理论来进行研究, 早期常使用的方法包括相对论 Hartree-Fock-Slater 方法^[11]、Dirac-Fock 方法^[9,10]、相对论耦合簇方法^[12]、相对论能量一致赝势方法^[13]等. 近年来, 组态相互作用微扰理论 (CIPT)^[14]、中间哈密顿 Fock 空间耦合簇方法^[15]、多参考组态相互作用方法^[16] 和多组态 Dirac-Hartree-Fock 方法^[17,18] 等也被发展起来, 用于研究复杂超重原子、离子的结构和性质. 由于相对论效应的重要性, 所有研究超重元素原子性质的方法都明显考虑了这一效应. 目前, 已对超重元素 O_g 的电子亲和能^[13,19–22]、电离能^[13,20,22,23]、极化率^[22,24] 和原子结构^[20,25] 开展了一些研究. 但是, 对超重元素 O_g 的电离能的理论计算仅仅局限于较低的几个离化态的电离能^[12,13,20,22,23]. 电离能是元素最基本的性质之一, 通过电离能可以预测超重元素的化学性质、形成化合物的类型^[17]. 相对论效应对超重元素的价轨道性质也有非常显著的影响. 受相对论效应的影响, 超重元素中的 7s 和 7p_{1/2} 轨道会出现很强的收缩现象而向核塌缩, 在自旋-轨道耦合作用下, 7p_{1/2} 和 7p_{3/2} 轨道会出现明显的能级劈裂^[26]. 因此, 相对论效应可能会导致超重元素 O_g 的原子结构和性质不同于同主族其他元素.

对超重元素开展研究, 一方面可以验证多电子体系量子理论的正确性, 另一方面, 也可以为验证元素周期律提供依据. 本文通过使用多组态 Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) 理论结合活动空间方法, 系统地计算了超重元素 O_g 及其同主族元素 Ar, Kr, Xe, Rn 的原子及一价至五价离子的电离能. 计算过程中考虑了相对论效应、价壳层电子 (VV) 之间的电子关联效应、量子电动力学 (QED) 效应和 Breit 相互作用. 对于其他未完全包含的电子关联效应, 通过外推的方法来处理, 该方法已成功地应用于对超重元素 ¹⁰⁴Rf^[27], ¹⁰⁵Db^[28], ¹⁰⁶Sg^[29], ¹⁰⁷Bh^[30], ¹⁰⁸Hs^[30], ¹¹²Cn^[31], ¹¹⁴Fl^[32], ¹¹⁶Lv^[33], ¹¹⁷Ts^[34] 的电离能的外推. 除此之外, 为了研究相对论效应对第 VIII 主族元素价壳层电子轨道的影响, 分别在相对论和非相对论理论下计算了超重元素 O_g 及其同

主族元素 Ar, Kr, Xe 和 Rn 的原子价壳层电子轨道束缚能.

2 理论方法和计算过程

2.1 理论方法

MCDHF 方法是基于相对论理论框架的原子结构计算方法, 已被广泛成功应用于对高离化态复杂原子和超重元素的原子结构和性质的研究^[18,27–37]. Grant^[38] 在其专著中对 MCDHF 方法进行了详细的阐述. 基于 MCDHF 理论, 人们也发展了一系列计算程序^[38–44]. 本文计算使用的是 Jönsson 等^[43] 开发的 GRASP2K 程序, 这里仅对 MCDHF 方法进行简要的介绍.

在 MCDHF 方法中, 具有特定宇称 P 、总角动量 J 和总角动量 Z 分量 M_J 的原子态波函数 $\psi(PJM_J)$ 可由具有相同 P , J 和 M_J 的组态波函数 $\phi(\gamma_i PJM_J)$ 线性组合而成:

$$\psi(PJM_J) = \sum_{i=1}^{N_c} c_i \phi(\gamma_i PJM_J), \quad (1)$$

其中 N_c 表示组态波函数的数目; c_i 为混合系数; γ_i 表示除 P , J 和 M_J 之外的用于表示组态波函数的其他量子数. 组态波函数是由单电子轨道波函数组成的 Slater 行列式线性组合而成. 对角化由原子态波函数构造的哈密顿矩阵就可以得到相应的径向波函数和混合系数. 复杂多电子体系中的电子关联效应, 可以通过限制性活动空间方法, 系统的扩展组态波函数进行有效的考虑.

在超重元素的研究中, QED 效应和 Breit 相互作用对其结构和性质的影响不能忽略^[45–47]. 在得到原子态波函数之后, 单独进行一次相对论组态相互作用 (RCI) 计算, 从而以微扰的方式包括 Breit 相互作用和 QED 效应. Breit 相互作用是电子与电子相互作用除了库仑相互作用之外的最重要的修正, 是通过交换一个横向虚光子而引起的, 可以表示为

$$H_{\text{trans}} = \sum_{i,j}^N \left[\frac{\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j \cos(\omega_{ij})}{r_{ij}} + (\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \nabla_i) (\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \nabla_j) \frac{\cos(\omega_{ij}) - 1}{\omega_{ij}^2 r_{ij}} \right], \quad (2)$$

其中 ω_{ij} 为两个电子之间交换的虚光子能量, r_{ij} 是

电子间距离, α_i 是第 i 个电子的 Dirac 矩阵矢量, α_j 是第 j 个电子的 Dirac 矩阵矢量. 交换横向光子相互作用在低频极限下 ($\omega_{ij} \rightarrow 0$) 就是 Breit 相互作用. QED 效应则包括了真空极化和自能修正.

2.2 计算过程

在复杂多电子原子的计算中, 可以把原子或离子看作原子实 (Core) 加上价壳层 (Valence) 的结构. 分别把 Ar, Kr, Xe, Rn 和超重元素 Og 的原子或离子的 Core 定义为 [Ne], [Ar]3d¹⁰, [Kr]4d¹⁰, [Xe]4f¹⁴5d¹⁰ 和 [Rn]5f¹⁴6d¹⁰, 余下的 { ns, np } 电子壳层为价壳层, 其中 $n = 3, 4, 5, 6, 7$ 分别对应元素 Ar, Kr, Xe, Rn 和 Og. 由于本文主要讨论电离能, 外层电子的变动对内壳层电子的性质影响较小, 所以原子实中的电子可以看作是固定不动的. 通过使用活动空间方法, 分别将价壳层中的电子通过单、双激发到 { $nl (l = 0, 1, 2); (n + 1)l (l = 0, 1, 2, 3); (n + 2)l (l = 0, 1, 2, 3, 4); (n + 3)l (l = 0, 1, 2, 3, 4); (n + 4)l (l = 0, 1, 2, 3, 4); (n + 5)l (l = 0, 1, 2, 3, 4)$ } 的活动空间构造电子关联模型. 对不同关联模型逐层进行计算以确保波函数收敛, 可以很好地考虑价壳层电子间的关联效应 (VV 关联). 采用扩展优化能级 (EOL) 方法, 对原子或离子的基态和低激发态进行自洽场 (SCF) 计算. 计算得到的超重元素 Og⁰⁻⁶⁺ 的基态电子组态为 [Rn]5f¹⁴6d¹⁰7s²7p^{6-a} (其中, $a = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), 与同主族其他元素 Ar⁰⁻⁶⁺, Kr⁰⁻⁶⁺, Xe⁰⁻⁶⁺ 和 Rn⁰⁻⁶⁺ 的基态电子组态类型相似. 计算得到的超重元素 Og⁰⁻⁶⁺ 的基态分别为 [Rn]5f¹⁴6d¹⁰7s²7p⁶ ¹S₀, [Rn]5f¹⁴6d¹⁰7s²7p⁵ ²P_{3/2}, [Rn]5f¹⁴6d¹⁰7s²7p⁴ ³P₂, [Rn]5f¹⁴6d¹⁰7s²7p³ ²P_{3/2}, [Rn]5f¹⁴6d¹⁰7s²7p² ³P₀, [Rn]5f¹⁴6d¹⁰7s²7p¹ ²P_{1/2} 和 [Rn]5f¹⁴6d¹⁰7s² ¹S₀. 超重元素 Og⁰⁻⁶⁺ 的基态电子组态、总角动量 (J)、宇称 (P), 在不同的关联模型和活动空间下产生的组态波函数数目由表 1 给出. 同一主族的元素由于电子组态的相似性, 不同元素在相同电子关联模型下对应的组态波函数数目是相等的.

3 结果与讨论

3.1 Og⁰⁻⁶⁺ 离子的电离能

电离能是把一个离子的最外层电子电离, 从而产生高一次电荷态离子所需要的能量, 也是两个相

邻离化态离子基态总能量之差. 电离能是元素最基本的性质之一, 通过电离能可以预测超重元素的物理和化学性质, 以及可能形成化合物的类型. 使用第 2 节中描述的电子关联模型, 计算了这些元素的基态能量和电离能. 在 11SD 和 12SD 电子关联模型下计算得到的离子的电离能差别最大为 0.03%, 计算结果随着活动空间的扩展是收敛的. 表 2 列出了使用 MCDHF 方法计算得到的超重元素 Og 及其同主族元素 Ar, Kr, Xe 和 Rn 的原子及其一价至五价离子的电离能, 其他的实验和计算结果作为参考一并列出.

通过表 2 可以看出, MCDHF 的计算值与其他理论计算 (包括相对论耦合簇 [12,22,23]、相对论能量一致赝势 [13]、组态相互作用微扰理论 [20]) 结果吻合得很好, 但仍存在一定的差别, 最大误差在 2.51% 以内. 这一差别主要来源于未考虑除 VV 关联效应之外的 CC (原子实-原子实) 和 CV (原子实-价壳层) 关联效应. 然而, 在复杂多电子原子结构计算中, 使用包含全电子计算发放会导致组态波函数剧增, 无法有效开展研究. 为了降低来源于未考虑 CC 和 CV 关联效应引起的 1—6 次电离能的不确定度, 我们使用了外推法计算了超重元素 Og 及其同主族元素 Rn 的电离能 (IP1—IP6). 该方法已被应用于超重元素的电离能 (IP)、原子半径 (AR) 以及电子亲和能 (EA) 的外推 [27–34]. Fricke 等 [28] 首次使用该方法对超重元素 ¹⁰⁴Rf [27] 和 ¹⁰⁵Db [18] 的电离能和原子半径进行了外推, 与实验的差别大约为 4%. 本文将举例的方式对该方法进行简单的介绍.

表 2 中第 4 列的 α 值, 定义为实验观测值与 MCDHF 计算值的差. 它反映了在当前的理论计算中, MCDHF 计算值与实验值之间差别的期望值. 例如, 对于 Xe 的 IP1, $\alpha(\text{Xe IP1}) = \text{NIST} - \text{MCDHF} = 12.13 - 11.85 = 0.28 \text{ eV}$. 第 5 列的 β 值, 定义为同一主族上下相邻元素的 α 值的差值, 反映了 MCDHF 计算的精度. 例如 $\beta(\text{Xe IP1}) = \alpha(\text{Xe IP1}) - \alpha(\text{Kr IP1}) = 0.28 - 0.26 = 0.02 \text{ eV}$. 假设相同理论方法和模型对同一主族上下相邻元素电离能的计算精度差值相同, 在此基础之上, 就可以进行外推. 例如, $\beta(\text{Rn IP1})$ 就可以根据 $\beta(\text{Rn IP1}) - \beta(\text{Xe IP1}) = \beta(\text{Xe IP1}) - \beta(\text{Kr IP1})$ 来计算, 得到 $\beta(\text{Rn IP1}) = 0.04 \text{ eV}$, $\alpha(\text{Rn IP1}) = \alpha(\text{Xe IP1}) + \beta(\text{Rn IP1}) = 0.28 + 0.04 = 0.32 \text{ eV}$. 因此, Rn 的第一电离能 IP1 就可以表示成为: $(10.80 \pm 0.04) \text{ eV}$, 非常接近实验值.

表 1 超重元素 Og^{0-6+} 基态电子组态、总角动量 (J)、宇称 (P), 在不同关联模型和活动空间下产生的组态波函数数目. 其中, DHF 表示单组态 Dirac-Hartree-Fock 计算. $n\text{SD}$ 表示电子单、双激发到主量子数为 n 的活动空间形成的电子关联模型, $\{nalb\}$ 表示 $n = a, l = 0, 1, 2, \dots, b$ 的活动空间轨道, 其中 n 为量子数, l 为轨道量子数

Table 1. Electron configuration, total angular momentum, parity, and number of configuration wave functions of the superheavy element Og^{0-6+} in different correlation models and active Spaces. DHF represents the single-configuration Dirac-Hartree-Fock calculation. $n\text{SD}$ represents an electron association model formed by the single and double excitation of electrons to the active space where the principal quantum number is n . $\{nalb\}$ represents the active space orbital of $n = a, l = 0, 1, 2, \dots, b$, where n is the principal quantum number and l is the orbital quantum number.

电子组态	关联模型	活动空间	组态波函数数目
$\text{Og} (J = 0^+)$			
[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁶	DHF	{ $n7l1$ }	1
	7SD	{ $n7l2$ }	14
	8SD	7SD + { $n8l3$ }	143
	9SD	8SD + { $n9l4$ }	468
	10SD	9SD + { $n10l4$ }	987
	11SD	10SD + { $n11l4$ }	1700
	12SD	11SD + { $n12l4$ }	2607
$\text{Og}^{1+} (J = 3/2^-)$			
[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁵	DHF	{ $n7l1$ }	1
	7SD	{ $n7l2$ }	51
	8SD	7SD + { $n8l3$ }	758
	9SD	8SD + { $n9l4$ }	2738
	10SD	9SD + { $n10l4$ }	5982
	11SD	10SD + { $n11l4$ }	10490
	12SD	11SD + { $n12l4$ }	16262
$\text{Og}^{2+} (J = 2^+)$			
[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁴	DHF	{ $n7l1$ }	2
	7SD	{ $n7l2$ }	76
	8SD	7SD + { $n8l3$ }	1054
	9SD	8SD + { $n9l4$ }	3841
	10SD	9SD + { $n10l4$ }	8404
	11SD	10SD + { $n11l4$ }	14743
	12SD	11SD + { $n12l4$ }	22858
$\text{Og}^{3+} (J = 3/2^-)$			
[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ³	DHF	{ $n7l1$ }	3
	7SD	{ $n7l2$ }	66
	8SD	7SD + { $n8l3$ }	802
	9SD	8SD + { $n9l4$ }	2816
	10SD	9SD + { $n10l4$ }	6094
	11SD	10SD + { $n11l4$ }	10636
	12SD	11SD + { $n12l4$ }	16442
$\text{Og}^{4+} (J = 0^+)$			
[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ²	DHF	{ $n7l1$ }	2
	7SD	{ $n7l2$ }	22
	8SD	7SD + { $n8l3$ }	163
	9SD	8SD + { $n9l4$ }	500
	10SD	9SD + { $n10l4$ }	1031
	11SD	10SD + { $n11l4$ }	1756
	12SD	11SD + { $n12l4$ }	2675
$\text{Og}^{5+} (J = 1/2^-)$			
[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ¹	DHF	{ $n7l1$ }	1
	7SD	{ $n7l2$ }	13
	8SD	7SD + { $n8l3$ }	96
	9SD	8SD + { $n9l4$ }	293
	10SD	9SD + { $n10l4$ }	606
	11SD	10SD + { $n11l4$ }	1035
	12SD	11SD + { $n12l4$ }	1580
$\text{Og}^{6+} (J = 0^+)$			
[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ²	DHF	{ $n7l1$ }	1
	7SD	{ $n7l2$ }	5
	8SD	7SD + { $n8l3$ }	17
	9SD	8SD + { $n9l4$ }	38
	10SD	9SD + { $n10l4$ }	68
	11SD	10SD + { $n11l4$ }	107
	12SD	11SD + { $n12l4$ }	155

表 2 超重元素 Og 及其同主族元素 Ar, Kr, Xe, Rn 的电离能 (IP1—IP6) 的计算值、外推值、误差以及其他理论值. 单位: eV. *表示实验测量值. 所有数据均保留到小数点后两位

Table 2. Calculated ionization energy (IP1—IP6, in eV) of the superheavy element Og and its homolog elements Ar, Kr, Xe and Rn by MCDHF method. Extrapolated, error, and other theoretical result are also given. *: Represents experimental measurements. All data is retained to two decimal digits.

元素	MCDHF	NIST ^[48]	α	β	外推值	误差	Others
IP1							
Ar	15.50	15.76*	0.26				
Kr	13.74	14.00*	0.26	0.00			
Xe	11.85	12.13*	0.28	0.02			
Rn	10.48	10.75*	(0.32)	(0.04)	10.80	0.04	10.76 ^[12] 8.86 ^[13] 8.87 ^[20]
Og	8.53		(0.38)	(0.06)	8.91	0.06	8.91 ^[22] 8.84 ^[23] 8.88 ^[12]
IP2							
Ar	27.36	27.63*	0.27				
Kr	24.06	24.36*	0.30	0.03			
Xe	20.63	20.98*	0.35	0.05			
Rn	18.65	21.40±1.90	(0.42)	(0.07)	19.07	0.07	18.99 ^[12]
Og	15.80		(0.51)	(0.09)	16.31	0.09	16.19 ^[12]
IP3							
Ar	40.45	40.74*±0.01	0.29				
Kr	35.49	35.84*±0.02	0.35	0.06			
Xe	30.60	31.05*±0.04	0.45	0.10			
Rn	28.21	29.40±1.00	(0.59)	(0.14)	28.80	0.14	
Og	24.28		(0.77)	(0.18)	25.05	0.18	
IP4							
Ar	58.96	59.58±0.18	0.62				
Kr	50.48	50.85*±0.11	0.37				
Xe	42.11	42.20*±0.20	0.09				
Rn	37.88	36.90±1.70	(0.44)		38.32	1.53	
Og	32.70		(0.55)		33.25	0.99	
IP5							
Ar	74.60	74.84±0.17	0.24				
Kr	64.08	64.69*±0.20	0.61				
Xe	54.38	54.10*±0.50	-0.28				
Rn	52.83	52.90±1.90	(0.44)		53.27	2.13	
Og	55.37		(0.55)		55.92	2.24	
IP6							
Ar	91.13	91.29*	0.16				
Kr	78.07	78.49*±0.20	0.42				
Xe	66.16	66.70*	0.54				
Rn	64.42	64.00±2.00	(0.44)		64.86	2.59	
Og	67.04		(0.55)		67.59	2.70	

表 2 中也列出了用这种外推方法得到的 Rn^{0-2+} 和 Og^{0-2+} 的电离能 (IP1—IP3). 外推得到的 Rn 的第一电离能 (IP1) 与其他理论值之间相对误差仅为 0.47%, 外推得到的其他离子的电离能也与 NIST 提供的数据吻合得很好. 然而, 这种外推方法明显依赖于同主族元素电离能的测量值, 因此实验不确定度对外推结果有显著的影响. IP1—IP3 的外推中, 实验不确定度小, 可以直接使用外推的方法来计算, 这些计算的不确定度可用相应的 β 来表示. 但是, 对于 IP4—IP6, 已有电离能的实验数据的不确定度比低离化态离子的不确定度高了一个数量级. 而且, IP1—IP3 的计算结果表明, 来源于 CC 关联和 CV 关联效应对不同离子的电离能的贡献大致相同 (0.5 eV 左右). 因此, 假设 Rn 和 Og 的 IP4—IP6 的 α 值分别为 Rn 和 Og 的 IP1—IP3 的 α 值的平均值, 在表 2 中也列出了 IP4—IP6 的外推值, 其相应的不确定度可取为实验不确定度的平均值 4%.

3.2 价电子轨道束缚能

价壳层电子性质可以反映该元素的物理和化学性质. 相对论效应对低轨道角动量的价壳层电子轨道有重要的影响. 为了研究相对论效应对元素周期表中的第 VIII 主族元素的价壳层电子轨道的影响, 分别在相对论和非相对论理论下计算了超重元素 Og 及其同主族元素 Ar, Kr, Xe 和 Rn 的价壳层电子轨道束缚能, 计算结果在表 3 中给出.

从表 3 可以看出, 在非相对论情况下, 随着原子序数的增大, 价壳层电子轨道 ns 和 np 的轨道束

表 3 超重元素 Og 及其同主族元素 Ar, Kr, Xe 和 Rn 的价壳层轨道在相对论和非相对论下的轨道束缚能 (单位: a.u.). R 表示相对论, NR 表示非相对论结果 ($n = 3, 4, 5, 6, 7$ 分别对应元素 Ar, Kr, Xe 和 Rn)

Table 3. Relativistic and non-relativistic orbital binding energies (in a.u.) of the valence shell orbitals of superheavy element Og and its homolog elements Ar, Kr, Xe and Rn. R for relativistic, NR for non-relativistic ($n = 3, 4, 5, 6, 7$ correspond to elements Ar, Kr, Xe, Rn and Og, respectively).

轨道	Ar		Kr		Xe		Rn		Og	
	R	NR	R	NR	R	NR	R	NR	R	NR
$ns_{1/2}$	1.29	1.28	1.19	1.15	1.01	0.94	1.07	0.87	1.30	0.77
$np_{1/2}$	0.60	0.59	0.54	0.52	0.49	0.46	0.54	0.43	0.74	0.39
$np_{3/2}$	0.59	0.59	0.51	0.52	0.44	0.46	0.38	0.43	0.31	0.39

缚能随着原子序数的增加而减小. 但在相对论情形下, 随着原子序数增大, 原子的价壳层轨道束缚能变化复杂, 这是相对论效应、库仑相互作用以及电子关联效应相互竞争的结果. 对于同主族较轻的元素, 相对论与非相对论的轨道束缚能差别不大, 说明轻元素中的相对论效应对价电子轨道影响较小, 而在重元素中二者差别明显, 说明相对论效应对重元素有重要的影响, 甚至达到了近 40%. 其中, 超重元素 Og 的价层电子轨道束缚能在相对论和非相对论理论下差别明显, 远大于同主族其他元素. 相对论理论下超重元素 Og 及其同主族元素 Ar, Kr, Xe 和 Rn 的价壳层电子轨道束缚能如图 1 所示.

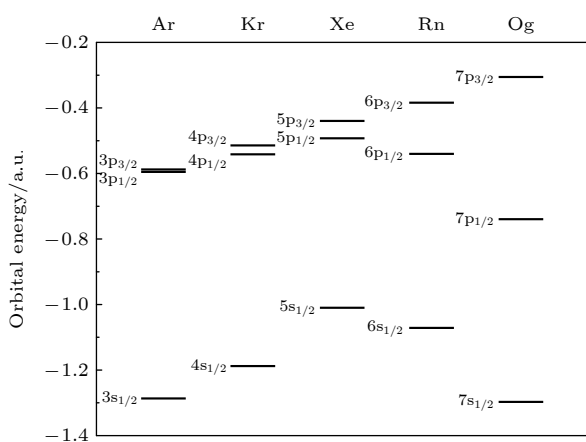


图 1 超重元素 Og 和其同主族元素 Ar, Kr, Xe 和 Rn 的价壳层电子轨道束缚能

Fig. 1. Valence shell orbital energies diagram for the ground state of Ar, Kr, Xe, Rn and Og.

结合图 1 和表 3 可以看出, 在相对论效应的影响下, Ar, Kr, Xe, Rn 以及超重元素 Og 的 $np_{1/2}$ 和 $np_{3/2}$ 轨道的分裂随着原子序数增加明显增大. 相对论效应使得 $np_{1/2}$ 轨道都有着不同程度的塌缩, 而 $np_{3/2}$ 轨道都略有外扩. 相比于同主族其他元素, Og 的 $7p_{1/2}$ 轨道明显向内收缩, 塌缩程度更加明显, $7p_{3/2}$ 轨道明显外扩. 这些现象可能会导致 Og 的物理和化学性质不同于同主族其他元素.

4 结 论

本文使用 MCDHF 理论结合活动空间方法, 系统地计算了超重元素 Og 及其同主族元素的 Ar, Kr, Xe, Rn 的原子及一价至五价离子的电离能 (IP1—IP6), 计算过程中考虑了相对论效应、价壳层电子之间 (VV) 的关联效应, QED 效应和 Breit

相互作用. 使用外推方法考虑了由于 CC 和 CV 关联效应引起的超重元素 Og 及其同主族元素 Rn 的电离能计算值与实验观测值间的差别, 外推得到的电离能与目前可获得的实验和理论数据吻合的很好. 这些数据可为今后实验研究超重元素 Og 及其同主族元素 Rn 物理和化学性质研究提供帮助.

参考文献

- [1] Düllmann C E 2017 *Nucl. Phys. News* **27** 14
- [2] Oganessian Y T, Sobiczewski A, Ter-Akopian G M 2017 *Phys. Scr.* **92** 023003
- [3] Kailas S 2014 *Pramana* **82** 619
- [4] Safronova M, Budker D, DeMille D, Kimball D F J, Derevianko A, Clark C W 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 025008
- [5] Schädel M 2015 *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **373** 20140191
- [6] Heßberger F P 2013 *ChemPhysChem* **14** 483
- [7] Öhrström L, Reedijk J 2016 *Pure Appl. Chem.* **88** 1225
- [8] 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, Stoyer N J, Wilk P A, Kenneally J M, Landrum J H, Wild J F, Loughheed R W 2006 *Phys. Rev. C* **74** 044602
- [9] Pyykko P 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 161
- [10] Desclaux J P 1973 *At. Data Nucl. Data Tables* **12** 311
- [11] Fricke B, Greiner W, Waber J T 1971 *Theor. Chim. Acta* **21** 235
- [12] Guo Y, Pašteka L F, Eliav E, Borschevsky A 2021 *Advances in Quantum Chemistry* (Musial M, Hoggan P E Ed.) (New York: Academic Press) pp107–123
- [13] Hangele T, Dolg M, Hanrath M, Cao X, Schwerdtfeger P 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 214105
- [14] Dzuba V A, Berengut J C, Harabati C, Flambaum V V 2017 *Phys. Rev. A* **95** 012503
- [15] Sato T K, Asai M, Borschevsky A, Beerwerth R, Kaneya Y, Makii H, Mitsukai A, Nagame Y, Osa A, Toyoshima A, Tsukada K, Sakama M, Takeda S, Ooe K, Sato D, Shigekawa Y, Ichikawa S I, Düllmann C E, Grund J, Renisch D, Kratz J V, Schädel M, Eliav E, Kaldor U, Fritzsche S, Stora T 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 14609
- [16] Ramanantoanina H, Borschevsky A, Block M, Laatiaoui M 2022 *Atoms* **10** 48
- [17] Sewtz M, Backe H, Dretzke A, Kube G, Lauth W, Schwamb P, Eberhardt K, Gruning C, Thorle P, Trautmann N, Kunz P, Lassen J, Passler G, Dong C Z, Fritzsche S, Haire R G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 163002
- [18] Ding X L, Dong C Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3326 (in Chinese) [丁晓彬, 董晨钟 2004 物理学报 **53** 3326]
- [19] Goidenko I, Labzowsky L, Eliav E, Kaldor U, Pyykkö P 2003 *Phys. Rev. A* **67** 020102
- [20] Lackenby B G C, Dzuba V A, Flambaum V V 2018 *Phys. Rev. A* **98** 042512
- [21] Eliav E, Kaldor U, Ishikawa Y, Pyykkö P 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 5350
- [22] Pershina V, Borschevsky A, Eliav E, Kaldor U 2008 *J. Chem.*

- Phys.* **129** 144106
- [23] Jerabek P, Schuetrumpf B, Schwerdtfeger P, Nazarewicz W 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 053001
- [24] Razavi A K, Hosseini R K, Keating D A, Deshmukh P C, Manson S T 2020 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **53** 205203
- [25] Indelicato P, Santos J P, Boucard S, Desclaux J P 2007 *Eur. Phys. J. D* **45** 155
- [26] Pershina V 2019 *Radiochim. Acta* **107** 833
- [27] Johnson E, Fricke B, Keller O L, Nestor C W, Tucker T C 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 8041
- [28] Fricke B, Johnson E, Rivera G M 1993 *Radiochim. Acta* **62** 17
- [29] Johnson E, Pershina V, Fricke B 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 8458
- [30] Johnson E F B, Jacob T, Dong C Z, Fritzsche S, Pershina V 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 1862
- [31] Yu Y J, Li J G, Dong C Z, Ding X B, Fritzsche S, Fricke B 2007 *Eur. Phys. J. D* **44** 51
- [32] Yu Y J, Dong C Z, Li J G, Fricke B 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 124316
- [33] Liu J S, Wang X, Sang K C 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 204303
- [34] Chang Z, Li J, Dong C 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 13388
- [35] Zhang D, Zhang F, Ding X, Dong C 2021 *Chin. Phys. B* **30** 043102
- [36] Ding X, Wu C, Zhang D, Zhang M, Dong C 2021 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **259** 107426
- [37] Ding X, Zhang F, Yang Y, Zhang L, Koike F, Murakami I, Kato D, Sakaue H A, Nakamura N, Dong C 2020 *Phys. Rev. A* **101** 042509
- [38] Grant I P 2007 *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules* (New York: Springer)
- [39] Grant I P, McKenzie B J, Norrington P H, Mayers D F, Pyper N C 1980 *Comput. Phys. Commun.* **21** 207
- [40] Mackenzie B, Grant I, Norrington P 1980 *Comput. Phys. Commun.* **21** 233
- [41] Dylla K, Grant I, Johnson C, Parpia F, Plummer E 1989 *Comput. Phys. Commun.* **55** 425
- [42] Parpia F A, Fischer C F, Grant I P 1996 *Comput. Phys. Commun.* **94** 249
- [43] Jönsson P, Gaigalas G, Bieroń J, Fischer C F, Grant I P 2013 *Comput. Phys. Commun.* **184** 2197
- [44] Fischer C F, Gaigalas G, Jönsson P, Bieroń J 2019 *Comput. Phys. Commun.* **237** 184
- [45] Borschevsky A, Pašteka L F, Pershina V, Eliav E, Kaldor U 2015 *Phys. Rev. A* **91** 020501
- [46] Gaston N, Schwerdtfeger P, Nazarewicz W 2002 *Phys. Rev. A* **66** 062505
- [47] Glushkov A V, Ambrosov S V, Loboda A, Chernyakova Y G, Khetselius O Y, Svinarenko A A 2004 *Nucl. Phys. A* **734** E21
- [48] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, NIST ASD Team 2021 *NIST Atomic Spectra Database* (version 5.9), [Online], Available: <https://physics.nist.gov/asd>

Ionization energy and valence electron orbital binding energy of superheavy element Og($Z = 118$) and its homologs*

Zhang Tian-Cheng¹⁾ Pan Gao-Yuan²⁾ Yu You-Jun³⁾
 Dong Chen-Zhong^{1)†} Ding Xiao-Bin^{1)4)‡}

1) (*Key Laboratory of Atomic and Molecular Physics and Functional Materials of Gansu Province, College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China*)

2) (*School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

3) (*School of Bailie Mechanical Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China*)

4) (*Gansu International Scientific and Technological Cooperation Base of Laser Plasma Spectroscopy, Lanzhou 730070, China*)

(Received 25 April 2022; revised manuscript received 5 July 2022)

Abstract

The ionization energy of the superheavy element Og ($Z = 118$) and its homolog elements Ar, Kr, Xe, Rn, and their ions are systematically calculated by using the GRASP2K program based on the multi-configuration Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) method, taking into account relativistic effects, electron correlation effects between valence shell electrons, quantum electrodynamics effects, and Breit interaction. To reduce the uncertainty of the ionization energy derived from electron correlation effects which are not fully considered, the ionization potential of the superheavy element Og^{0-2+} and its homolog element Rn^{0-2+} are extrapolated by the extrapolation method. The ionization energy of extrapolated Rn^{0-5+} and Og^{5+} coincide well with experimental and other theoretical values. These results can be used to predict the unknown physical and chemical properties of the atoms and compounds of the superheavy element Og. In addition, the calculation results of the electron orbital binding energy of the atomic valence shell of the superheavy element Og and its homolog elements Ar, Kr, Xe, and Rn under relativistic and non-relativistic conditions show that owing to the relativistic effect, there occur strong orbital contraction phenomena in the 7s orbital and $7p_{1/2}$ orbital and strong splitting phenomena in the $7p_{1/2}$ orbital and $7p_{3/2}$ orbital of Og, which may cause the physical and chemical properties of the superheavy element Og to differ from those of other homologs.

Keywords: multi-configuration Dirac-Hartree-Fock method, superheavy element, ionization potential, orbital binding energy

PACS: 32.10.Hq, 31.15.A-, 31.15.ve, 31.30.jc

DOI: 10.7498/aps.71.20220813

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0402300), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1832126, 11874051), the Funds for Innovative Fundamental Research Group Project of Gansu Province, China (Grant No. 20JR5RA541), and the Doctoral Research Funds of Lanzhou City University, China (Grant No. LZCU-BS2019-50).

† Corresponding author. E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: dingxb@nwnu.edu.cn

超重元素Og ($Z = 118$)及其同主族元素的电离能和价电子轨道束缚能

张天成 潘高远 俞友军 董晨钟 丁晓彬

Ionization energy and valence electron orbital binding energy of superheavy element Og ($Z = 118$) and its homologs

Zhang Tian-Cheng Pan Gao-Yuan Yu You-Jun Dong Chen-Zhong Ding Xiao-Bin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 213201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220813

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220813>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

利用静电场中光电离效率谱精确确定1,3-二乙氧基苯分子的电离能

Accurate determination of ionization energy of 1, 3-diethoxybenzene via photoionization efficiency spectrum in electrostatic field

物理学报. 2021, 70(5): 053301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201273>

基于多组态含时Hartree-Fock方法研究电子关联对于H₂分子强场电离的影响

Multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock treatment of electron correlation in strong-field ionization of H₂ molecules

物理学报. 2018, 67(10): 103301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172701>

电场下饱和甘油三酯分子特性

Characteristics of saturated triglycerides under electric field

物理学报. 2021, 70(23): 233101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211435>

采用薄靶方法测量低能电子致Al, Ti, Cu, Ag, Au元素K壳层电离截面与L壳层特征X射线产生截面

Measurements of K-shell ionization cross sections and L-shell X-ray production cross sections of Al, Ti, Cu, Ag, and Au thin films by low-energy electron impact

物理学报. 2022, 71(17): 173402 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220162>

相对论多组态相互作用方法计算Mg⁺离子同位素位移

Calculation of isotope shift of Mg⁺ ion by using the relativistic multi-configuration interaction method

物理学报. 2018, 67(1): 013101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171817>

质子在碳化硅中不同深度的非电离能量损失

Non-ionization energy loss of proton in different regions in SiC

物理学报. 2018, 67(18): 182401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181095>