

01

Орбитальный коллапс $5g$ -электронов в сверхтяжелых элементах 8-го периода

© И.И. Тупицын¹, И.М. Савельев¹, Ю.С. Кожедуб¹, М.Ю. Кайгородов¹, Д.А. Глазов¹,
Н.К. Дулаев^{1,2}, А.В. Малышев¹, В.М. Шабаетов^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

² Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

e-mail: i.tupitsyn@spbu.ru

Поступила в редакцию 26.03.2023 г.

В окончательной редакции 26.03.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Продemonстрировано наличие орбитального коллапса g -орбиталей в возбужденном состоянии атома с порядковым номером $Z = 124$ и в основном состоянии атома с $Z = 125$, которые относятся к 8-му периоду расширенной таблицы Менделеева. Орбитальный коллапс в обоих случаях происходит в пределах одной конфигурации в процессе возрастания полного углового момента J , характеризующего релятивистский терм атома в jj -связи. Все расчеты выполнены релятивистским методом Дирака-Фока.

Ключевые слова: сверхтяжелые элементы, g -электроны, орбитальный коллапс, многоэлектронные релятивистские термы, метод Дирака-Фока.

DOI: 10.21883/OS.2023.07.56122.4747-22

Введение

Под орбитальным коллапсом возбужденных состояний лантаноидов и других атомов и ионов с открытыми $4f$ - и $3d$ -оболочками понимают процесс резкого уменьшения радиуса $4f$ - или $3d$ -орбиталей при изменении различного рода параметров, определяющих состояние системы. Это явление было предсказано в работе [1], где было показано, что в силу большой величины центробежного члена эффективный радиальный f -потенциал может иметь две потенциальные ямы: глубокую узкую внутреннюю яму и мелкую, но широкую внешнюю яму. Образование двухъямного потенциала зависит от величины центробежного члена, возрастающего квадратично с ростом орбитального квантового числа l . В зависимости от внешних параметров f -орбиталь может быть локализована либо во внутренней яме, либо во внешней. При изменении этих параметров электрон, локализованный, например, во внешней яме, может перейти во внутреннюю яму. При этом радиус f -орбитали резко уменьшится в десятки раз, что может привести к скачкообразному изменению различных физических и химических характеристик атома. Как было показано в работах [2,3], для возбужденных состояний атомов может иметь место также орбитальный коллапс d -электронов. В работе [3] было предсказано возможное наличие коллапса у g -электронов сверхтяжелых элементов (СТЭ).

Первые расчеты методом Хартри-Фока, в которых был получен двухъямный радиальный потенциал и проде-

монстрировано наличие коллапса у f -электронов, выполнены в работах [4–7]. В работах [4,5] был использован нерелятивистский метод Хартри-Фока. Коллапс $4f$ -электронов в возбужденном состоянии атома La и в основном состоянии Eu был рассчитан методом Дирака-Фока в работах [6,7]. Орбитальный коллапс в изоэлектронных сериях нейтральных атомов и ионов был исследован в работах [8–12]. В частности, коллапс $4f$ -электронов в возбужденной конфигурации $4d^9 4f^1$ изоэлектронной серии Xe был рассчитан нерелятивистским методом Хартри-Фока в работе [9]. Изоэлектронная серия атома Cs с конфигурациями $[Xe]4f^1$ и $[Xe]5d^1$, где имеет место орбитальный коллапс $4f$ - и $5d$ -электронов, была рассчитана методом Дирака-Фока в работе [10]. В более поздней работе [12] методом Дирака-Фока совместно с релятивистским методом модельного потенциала был исследован коллапс $5f$ - и $5d$ -орбиталей в изоэлектронной серии иона Yb^{1+} . Орбитальный коллапс наблюдается также для „сжатых атомов“ с граничными условиями в ящике по мере уменьшения размеров последнего [13].

В настоящей работе мы исследовали проблему коллапса g -электронов атомов сверхтяжелых элементов 8-го периода с атомными номерами $Z = 124$ и $Z = 125$. Как было показано в нашей работе [14] и в более ранних работах [15,16], $5g$ -оболочка в основной конфигурации заполняется, начиная с $Z = 125$, и продолжает заполняться вплоть до $Z = 144$ (из многоконфигурационного расчета следует, что данная оболочка становится замкнутой при $Z = 145$). Однако стандартные

одноконфигурационные и многоконфигурационные методы Дирака-Фока не позволяют исследовать вопрос о локализации одного $g_{7/2}$ -электрона во внешней яме для конфигурации, содержащей несколько $g_{7/2}$ -электронов, поскольку радиальные волновые функции всех электронов одной оболочки в этих методах одинаковы. В связи с этим в данной работе мы ограничились исследованием орбитального коллапса для основной конфигурации $[\text{Og}]8s^28p_{1/2}^16f_{5/2}^35g_{7/2}^1$ атома с $Z = 125$ и для возбужденной конфигурации $[\text{Og}]8s^28p_{1/2}^16f_{5/2}^25g_{7/2}^1$ атома с $Z = 124$. Расчеты были выполнены одноконфигурационным методом Дирака-Фока [17,18] для отдельных термов, а также в приближении центра тяжести конфигурации. Нами были рассчитаны как полные энергии атомов, так и одноэлектронные энергии и средние радиусы валентных g -орбиталей для различных многоэлектронных термов с полным угловым моментом $J = 1/2, 3/2, \dots, 17/2$ для $Z = 125$ и с $J = 0, 1, \dots, 8$ для $Z = 124$. Результаты расчетов свидетельствуют о наличии орбитального коллапса g -электрона, который возникает по мере увеличения значения квантового числа J .

В работе используется атомная система единиц ($\hbar = e = m = 1$).

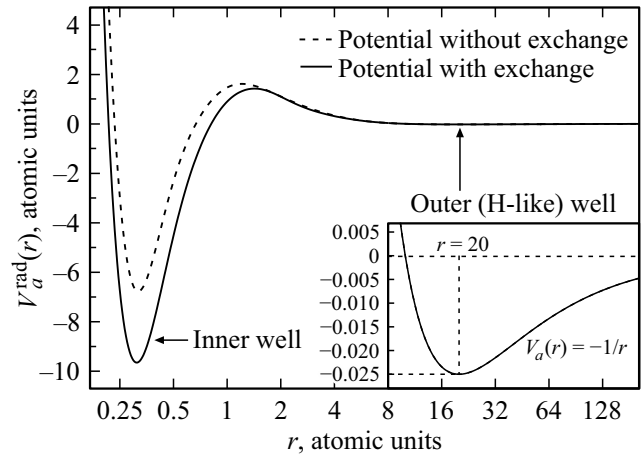
1. Эффективный радиальный потенциал

В настоящем разделе мы опишем процедуру построения приближенного эффективного радиального потенциала $V_a^{\text{rad}}(r)$ для наглядной интерпретации проблемы орбитального коллапса $5g$ -орбитали в сверхтяжелых элементах 8-го периода.

В методе Дирака-Фока потенциал V_a^{DF} , который действует на одноэлектронную волновую функцию оболочки a , является нелокальным оператором, поскольку нелокальным является обменный оператор. Для того чтобы исследовать свойства эффективного радиального потенциала, заменим нелокальный оператор V_a^{DF} на так называемый локальный потенциал Дирака-Фока $V_a(r)$. Этот потенциал был предложен в работе [19] (уравнение (56)). Эффективный радиальный потенциал $V_a^{\text{rad}}(r)$, который действует на электрон, находящийся на оболочке a с орбитальным квантовым числом l_a , определим, добавив к локальному потенциалу $V_a(r)$ нерелятивистское выражение для центробежного члена:

$$V_a^{\text{rad}}(r) = V_a(r) + \frac{l_a(l_a + 1)}{2r^2}. \quad (1)$$

На рисунке представлен график эффективного радиального потенциала $V_a^{\text{rad}}(r)$. Как видно из рисунка, потенциал $V_a^{\text{rad}}(r)$ имеет две ямы (для удобства внешняя яма показана в увеличенном масштабе по вертикальной оси на вставке в нижнем правом углу рисунка). Одна из ям глубокая и узкая и имеет минимум в области малых расстояний при $r = 0.32$ а.е., другая — мелкая, глубиной



Эффективный радиальный потенциал $V_a^{\text{rad}}(r)$ для оболочки $a = 5g_{7/2}$ в атоме сверхтяжелого элемента с $Z = 125$. Сплошная линия — потенциал с обменом, штриховая линия — без обмена.

порядка 0.025 а.е., но широкая, с минимумом в точке $r = 20$ а.е.

Асимптотика локального потенциала $V_a(r)$ на больших расстояниях чисто кулоновская, поэтому эффективный радиальный потенциал V_a^{rad} в асимптотической области для нейтрального атома имеет вид

$$V_a^{\text{rad}}(r) \rightarrow -\frac{1}{r} + \frac{l_a(l_a + 1)}{2r^2}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (2)$$

Радиальный потенциал (2) представляет собой широкую яму с минимумом в точке $r_{\text{min}} = l_a(l_a + 1)$ и глубиной $V_{\text{min}} = [2l_a(l_a + 1)]^{-1}$. Для $5g$ -потенциала ($l_a = 4$) получаем

$$r_{\text{min}} = 20 \text{ а.е.}, \quad V_{\text{min}} = 0.025 \text{ а.е.} \quad (3)$$

Положение минимума r_{min} и глубина в точке минимума V_{min} , полученные для внешней ямы в рамках метода Дирака-Фока, отличаются от данных аналитических значений на величины порядка 10^{-5} а.е. и 10^{-9} а.е. соответственно. Отсюда можно сделать вывод, что внешняя яма для g -электрона действительно находится в асимптотической области, где локальный потенциал Дирака-Фока почти кулоновский $V_a(r) = -1/r$.

В наших расчетах полных и одноэлектронных энергий и средних радиусов приближение локального оператора Дирака-Фока не использовалось. В зависимости от величины полного углового момента J волновая функция Дирака-Фока оказывается локализованной либо во внутренней, либо во внешней ямах.

2. Орбитальный коллапс. Результаты и обсуждение

В данной работе одноконфигурационным многодетерминантным методом Дирака-Фока мы выполнили расче-

ты различных релятивистских термов атомов 8-го периода с порядковыми номерами $Z = 124$ и $Z = 125$. В качестве гамильтониана атома был использован так называемый гамильтониан Дирака-Кулона (без учета брейтовского взаимодействия). В обоих случаях мы рассматривали конфигурации с одним валентным g-электроном, а именно, $[\text{Og}]8s^28p_{1/2}^16f_{5/2}^35g_{7/2}^1$ и $[\text{Og}]8s^28p_{1/2}^16f_{5/2}^25g_{7/2}^1$ для атомов с $Z = 125$ и $Z = 124$ соответственно.

Перечисленные выше конфигурации имеют несколько открытых оболочек, что приводит к возникновению большого числа атомных термов, часть из которых совпадает. В табл. 1 приведены все термы (J) обеих конфигураций и их кратности (K). Здесь под кратностью терма мы понимаем число повторяющихся термов. В данной работе мы выполнили расчеты наинизшего по энергии терма для всех значений полного углового момента J в базисе детерминантов Слэтера одной конфигурации.

В табл. 2 и 3 приведены рассчитанные нами значения одноэлектронных энергий и средних радиусов $5g_{7/2}$ -оболочки и полные энергии атомов для каждого значения J . Из табл. 2 видно, что при всех значениях, начиная с $J = 1/2$ вплоть до $J = 11/2$, орбиталь 5g-электрона имеет очень большой радиус и локализована во внешней яме. Электрон во внешней яме можно рассматривать как электрон с орбитой большого радиуса, находящийся в поле однократно заряженного иона, потенциал которого на больших расстояниях с хорошей точностью совпадает с кулоновским $V_{5g}(r) = -1/r$. Обменный потенциал с электронами иона практически равен нулю из-за ничтожно малого перекрытия 5g-орбитали большого радиуса с орбиталями иона. Это перекрытие еще мало и потому, что вблизи нуля радиальная часть $g_{7/2}$ -орбитали ведет себя как r^5 . Таким образом, энергия и средний радиус электрона во внешней яме должны быть близки к энергии ϵ_{5g}^H и среднему радиусу $\langle r \rangle_{5g}^H$ атома водорода в состоянии с главным квантовым числом $n = 5$:

$$\epsilon_{5g}^H = -\frac{1}{2n^2} = -0.02 \text{ а.у.},$$

$$\langle r \rangle_{5g}^H = \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)] = 27.5 \text{ а.у.} \quad (4)$$

Значение одноэлектронной энергии 5g-орбитали, локализованной во внешней яме, которое представлено в табл. 2, совпадает с водородным значением на пять знаков после десятичной точки, а средний радиус отличается на единицу четвертой значащей цифры. Следует обратить внимание на тот факт, что полные энергии термов с $3/2 \leq J \leq 11/2$ атома с $Z = 125$ практически одинаковы. Этот факт также объясняется отсутствием перекрытия волновых функций g-электрона во внешней яме и волновыми функциями иона.

Как видно из табл. 2, для термов с $J = 13/2, 15/2$ и $17/2$ наблюдается коллапс $5g_{7/2}$ -орбитали, в результате которого 5g-орбиталь оказывается локализована во внутренней яме. При этом происходит резкое (более чем

Таблица 1. Список значений полного углового момента J (релятивистских термов) и число K повторяющихся (одинаковых) термов конфигураций $[\text{Og}]8s^28p_{1/2}^16f_{5/2}^35g_{7/2}^1$ атома $Z = 125$ и $[\text{Og}]8s^28p_{1/2}^16f_{5/2}^25g_{7/2}^1$ атома $Z = 124$

$Z = 125$		$Z = 124$	
Терм J	K	Терм J	K
1/2	2	0	1
3/2	5	1	3
5/2	6	2	4
7/2	6	3	5
9/2	6	4	5
11/2	5	5	4
13/2	3	6	3
15/2	2	7	2
17/2	1	8	1

Таблица 2. Одноэлектронные энергии ϵ_{5g} и средние радиусы $\langle r \rangle_{5g}$ валентной $5g_{7/2}$ -орбитали, а также полные энергии нейтрального атома с $Z = 125$. Все величины приведены в атомных единицах

Терм (J)	ϵ_{5g}	$\langle r \rangle_{5g}$	Полная энергия
1/2	-0.0200016	27.494	-64846.13530
3/2	-0.0200015	27.494	-64846.14377
5/2	-0.0200017	27.493	-64846.14376
7/2	-0.0200017	27.493	-64846.14376
9/2	-0.0200017	27.493	-64846.14376
11/2	-0.0200019	27.493	-64846.14377
13/2	-0.5387971	0.732	-64846.37848
15/2	-0.5348849	0.732	-64846.36810
17/2	-0.5367741	0.733	-64846.37428

в 30 раз) уменьшение среднего радиуса и увеличение (более чем в 20 раз) энергии связи 5g-орбитали. Полная энергия термов $J \geq 13/2$ оказывается ниже термов $J \leq 11/2$ примерно на 0.23 а.у.

Аналогичный коллапс наблюдается для конфигурации $[\text{Og}]8s^28p_{1/2}^16f_{5/2}^25g_{7/2}^1$ атома с $Z = 124$, что продемонстрировано в табл. 3. В этом случае орбитальный коллапс 5g-орбитали имеет место при $J \geq 7$. Здесь, наоборот, энергии термов $J = 7$ и 8 , где наблюдается коллапс, лежат выше энергий термов $J \leq 6$ с делокализованной 5g-орбиталью.

3. Заключение

Было установлено, что в атомах 8-го периода с порядковыми номерами $Z = 125$ и $Z = 124$ для конфигураций, содержащих один $5g_{7/2}$ -электрон, эффективный радиальный потенциал является двухъямным и при изменении терма конфигурации волновая функция g-электрона, локализованная в широкой и мелкой внешней яме, резко сжимается и оказывается локализованной во внутренней

Таблица 3. Одноэлектронные энергии ε_{5g} и средние радиусы $\langle r \rangle_{5g}$ валентной $5g_{7/2}$ -орбитали, а также полные энергии нейтрального атома с $Z = 124$. Все величины приведены в атомных единицах

Терм (J)	ε_{5g}	$\langle r \rangle_{5g}$	Полная энергия
0	-0.01996061	27.567	-63308.54698
1	-0.01998763	27.520	-63308.55467
2	-0.01999968	27.497	-63308.55467
3	-0.01999626	27.504	-63308.55460
4	-0.01999806	27.499	-63308.55462
5	-0.02001107	27.475	-63308.55472
6	-0.02002020	27.457	-63308.55474
7	-0.24072513	0.799	-63308.52478
8	-0.23380541	0.799	-63308.50880

яме. При этом средний радиус g -орбитали уменьшается более чем в 30 раз, а энергия связи g -электрона увеличивается более чем в 20 раз. Состояние $5g$ -электрона во внешней яме с высокой точностью может быть описано водородоподобной волновой функцией.

Орбитальный коллапс $5g$ -орбиталей является аналогом широко исследованного ранее коллапса $4f$ -орбитали атомов и ионов с незаполненной $4f$ -оболочкой. Следует также отметить, что в работе [6] при исследовании орбитального коллапса $4f$ -орбиталей в конфигурациях $6s^2 4f_{5/2}$ атома La и $6s^2 4f_{5/2}^6 4f_{7/2}$ атома Eu было обнаружено по два решения уравнений Дирака-Фока, описывающих два разных состояния атома. Оба решения были получены с использованием разных начальных приближений в процессе самосогласования для одной и той же конфигурации и одного и того же терма. В одном из состояний $4f$ -электрон был локализован во внешней водородоподобной яме, а в другом — во внутренней глубокой яме.

В настоящей работе во всех расчетах начальное приближение в процедуре самосогласования было основано на использовании модифицированного потенциала Гашпара [20]. Модификация состояла в учете поправки на самодействие [21] (уравнение (3)):

$$V_G(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{N_e - 1}{r} \left(1 - \frac{e^{-\lambda r}}{1 + Ar} \right), \quad (5)$$

где $\lambda = 0.2075 Z^{1/3}$ и $A = 1.19 Z^{1/3}$, а N_e — число электронов. Вопрос о существовании других решений уравнений Дирака-Фока, полученных с использованием других начальных приближений, мы обсудим в последующей публикации.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке РФФИ и госкорпорации „Росатом“ в рамках проекта 20-21-00098.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.G. Mayer. Phys. Rev., **60**, 184 (1941).
- [2] R.D. Cowan. J. Opt. Soc. Am., **58**, 924 (1968).
- [3] D.C. Griffin, K.L. Andrew, R.D. Cowan. Phys. Rev., **177**, 62 (1969).
- [4] J.P. Connerade. Contemp. Phys., **19**, 415 (1978).
- [5] Р.И. Каразия. УФН, **135**, 79 (1981). [R.I. Karaziya. Sov. Phys. Usp., **24**, 775 (1981)].
- [6] I.M. Band, V.I. Fomichev. Phys. Lett., **75**, 178 (1980).
- [7] I.M. Band, V.I. Fomichev, M.B. Trzhaskovskaya. J. Phys. B: At. Mol. Phys., **14**, 1103 (1981).
- [8] J. Migdalek. J. Phys. B, **13**, L169 (1980).
- [9] K.T. Cheng, C. Froese Fischer. Phys. Rev. A, **28**, 2811 (1983).
- [10] J. Migdalek, W.E. Baylis. Phys. Rev. A, **30** 1603 (1984).
- [11] J. Migdalek, W.E. Baylis. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **37**, 521 (1987).
- [12] J. Migdalek, W. Siegel. Phys. Rev. A, **61**, 062502 (2000).
- [13] J.P. Connerade, P. Anantha Lakshmi, V.K. Dolmatov. Trends in Atomic and Molecular Physics, Chapter 14, 235 (2000).
- [14] I.M. Savelyev, M.Y. Kaygorodov, Y.S. Kozhedub, A.V. Malyshev, I.I. Tupitsyn, V.M. Shabaev. Phys. Rev. A, **107**, 042803 (2023). DOI: 10.1103/PhysRevA.107.042803
- [15] B. Fricke, G. Soff. At. Data Nucl. Data Tables, **19**, 83 (1977).
- [16] V.I. Nefedov, M.B. Trzhaskovskaya, V.G. Yarzhemskii. Dokl. Phys. Chem., **408**, 149 (2006).
- [17] P. Grant. Adv. Phys., **19**, 747 (1970).
- [18] В.Ф. Братцев, Г.Б. Дейнека, И.И. Тупицын. Изв. АН СССР: сер. Физ., **41**, 2655 (1977). [V.F. Bratsev, G.B. Deyneka, I.I. Tupitsyn. Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. **41**, 173 (1977)].
- [19] V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, K. Pachucki, G. Plunien, V.A. Yerokhin. Phys. Rev. A, **72**, 062105 (2005).
- [20] R. Gaspar. J. Chem. Phys., **20**, 1863 (1952).
- [21] A.E.S. Green. Advances in Quantum Chemistry, **7**, 221 (1973).