arXiv:2301.02553v1 [physics.atom-ph] 6 Jan 2023

突破元素周期表的极限——超重元素原子相对论电子结构理论与计算综述*

O. R. Smits[a, 1], **P. Indelicato**[b, 2], **W. Nazarewicz**[c, 3], **M. Piibeleht**[1], **P.Schwerdtfeger**[d, 1]

[1] 理论化学与物理中心，新西兰高等研究院，梅西大学，奥克兰，0632 奥克兰，新西兰[2]卡斯特勒-布罗塞尔实验室，索邦大学，法国国家科学研究中心，巴黎高等师范学院-巴黎文理研究大学，法兰西公学院，Case74; 4, place Jussieu, F-75005 巴黎，法国[3]稀有同位素束流设施与物理与天文学系，密歇根州立大学，东兰辛，密歇根州 48824，美国

谨以此文缅怀该领域的两位先驱：*Jean-Paul Desclaux*（格勒诺布尔）和 *Sigurd Hofmann*（达姆施塔特）收稿日期：日期 / 接受日期：日期

目录

1 引言.2 2 强库仑场中的狄拉克方程.4 2.1 量子电动力学拉格朗日量.4 2.2 多电子狄拉克-库仑-布雷特哈密顿量.5 2.3 单粒子狄拉克方程.6 2.3.1 点核与自伴性.6 2.3.2 核反冲与厄林项.8 2.3.3 有限核电荷分布.9 2.3.4 1s 能级达到负能连续谱.13 2.4 超临界区中的电子态.14 2.4.1 能量投影狄拉克方程.14 2.4.2 Hartree-Fock-Bogoliubov 方程类比.16 2.4.3 微扰方法.19 2.4.4 解析延拓.19 2.4.5 伽莫夫态.20 2.5 超临界区间中的正电子产生.23 2.6 实验视角：重离子碰撞.25 3 多组态狄拉克-哈特里-福克.27 4 量子电动力学效应.29 4.1 S 矩阵形式.31 4.2 双时格林函数方法.35 4.3 协变演化算符方法.36 4.4 量子电动力学修正的计算.36 4.4.1 单电子辐射修正.36 4.4.2 双电子辐射与非辐射修正.40 4.4.3 有效量子电动力学哈密顿量.41

5 电子关联.43

[a]电子邮箱：smits.odile.rosette@gmail.com[b]电子邮箱：paul.indelicato@lkb.upmc.fr[c]电子邮箱：witek@frib.msu.edu[d]电子邮箱：peter.schwerdtfeger@gmail.com

6 超重元素的原子结构计算.46.
6 1 主导电子组态 .
466486 2 3 . 电离势.量子电动力学效应.49 6 4 . 原子静态偶极极化率.51 65 52. 电子局域函数.6553 7 6 54. 相对论效应对超重元素化学的影响示例.一般考虑.7554 7 1 2 . 新元素在元素周期表中的位置.电子结构计算预测的主导基态组态 . . . . 56 7 3 . 元素周期表——我们能走多远？.57 8 58结论.9 58 10 60附录A：狄拉克-库仑哈密顿量的自伴性.附录B：装备希尔伯特空间形式.

摘要 我们回顾原子结构理论的发展，重点关注超重元素，旨在预测其基态组态及元素在元素周期表中的位置。要理解原子序数较大时的电子结构和关联效应，正确求解强库仑场中的狄拉克方程至关重要，同时还需考虑量子电动力学效应。我们特别关注处理多粒子狄拉克方程时遇到的根本困难。我们还讨论了未来开展超越临界核电荷 $Z_{\mathrm{crit}} \approx 170$ 的多电子原子结构计算的可能性；在此情形下，$1s$ 壳层等能级会潜入负能连续谱（$E_{n\kappa} < -mc^2$）。文中着重阐述了装备希尔伯特空间形式中由此产生的伽莫夫态的性质。

1 引言

元素周期表（PT）由德米特里·门捷列夫和洛塔尔·迈耶提出，其基础是泡利原理和构造原理（逐步构建原理） [1]。可以说，元素周期表是关于原子和分子电子结构最重要、最有用的工具 [2–5]。根据可测量性质得出的同一族或周期内元素之间的化学和物理相似性，通常被誉为元素周期表的构建基石，但这些模式也源于原子的底层电子壳层结构。尽管围绕元素周期表存在许多争议，例如 f 区元素的起点和终点、最轻元素氢和氦的位置、化学行为中观察到的异常，甚至其形状和视觉表示方式 [4, 6–8], , 但经过150年，它依然发展强劲。此外，随着通过核合成制备出直至氪的 p 区元素，其核电荷为 $Z = 118$ [9, 10]，元素周期表的完整 7th 周期现已完成。因此，剩下需要解决的问题是，如何在理论和实验上成功地将元素周期表扩展到 $Z = 118$[11–15]以外的超重元素区。朝这一方向取得的进展，是将核电荷为 $Z = 172$ 的未知元素置于元素周期表中 [16, 17], , 例如见图 1。

氪之后新超重元素的存在及其性质，取决于核结构和电子结构的特性 [18]。然而，关于如何准确预测超重元素的物理和化学性质，电子与核结构理论仍存在许多未解问题和重大挑战。*

*在此，我们将超重元素区的起点定义为超锕系元素，原子序数 ≥ 103

例如，要将某种元素正确地列入元素周期表并预测其基本性质，就需要了解其原子壳层结构，例如基态和电子激发态，以及其背后的主导组态 [11, 12]。对于密集能谱——这类能谱在开壳层体系以及高主量子数和角动量态被占据的超重元素区尤为突出——需要详细了解数电子伏特范围内低能电子激发态的情况。这通常极具挑战性，因为相对论效应和电子关联效应都起着重要作用，需要在相对论狄拉克–库仑–布赖特理论层次上采用复杂的多参考方法。目前，能够比较理论与实验结果的最重元素是铹（原子序数 $= 103$）[19, 20]。

此外，在强库仑场中，狄拉克-库仑哈密顿量也有其局限：对于有限尺寸原子核，当核电荷超过临界值 $Z_{\mathrm{crit}} \approx 170$ 时，$1s$ 电子能级会下潜至低于 $E = -mc^2$ [21–32] 的负能连续谱。在单粒子层次的理论中，可以用伽莫夫态 [33–37], 来正确描述和解释由此产生的共振态；然而，如何在多电子框架内正确、准确地描述这些下潜态，以及如何将元素周期表扩展至临界核电荷以上，仍是有待解决的问题。

在高核电荷下，元素周期表最终受限于原子核稳定性，而非其电子壳层结构 [18, 38]。关于核结构理论及对同位素原子核稳定性的相应预测，例如参见参考文献 [18, 38, 39] 及参考文献

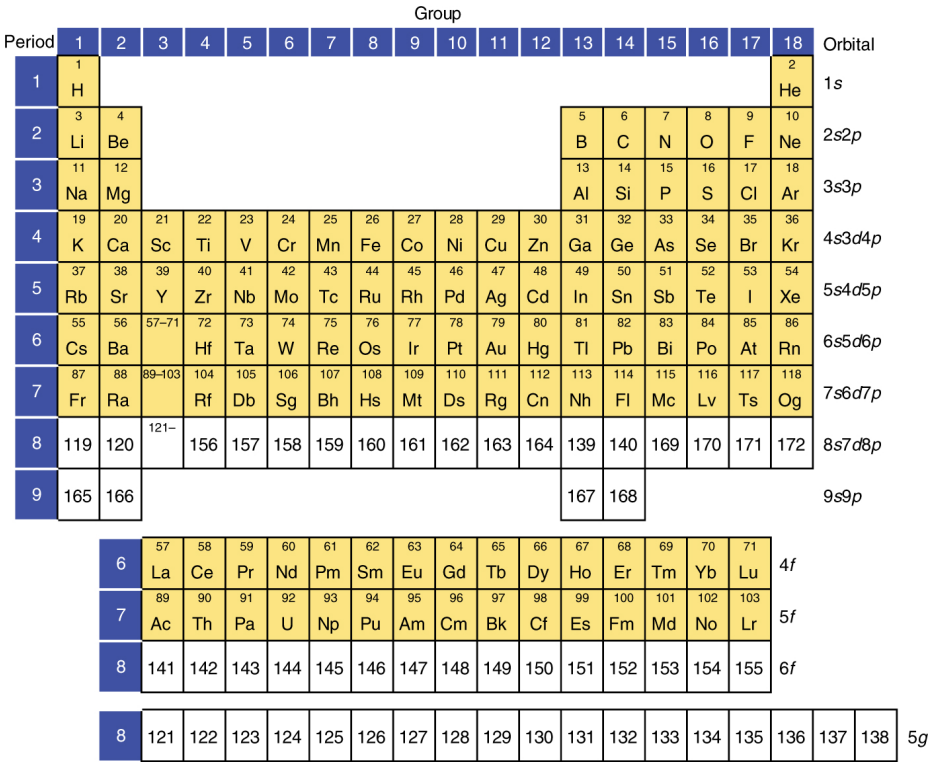

图 1 Pyykkö元素周期表扩展至原子序数 $= 172$ （经 PCCP [17]许可转载）。

其中。本文仅讨论超重元素区域的相对论电子结构理论 [14, 40–42]。

本综述的内容安排如下。首先，我们讨论狄拉克方程及其相较于非相对论薛定谔方程的独特之处，特别是强库仑场中的电子。我们将详细讨论临界核电荷，以阐明狄拉克-库仑哈密顿量的适用范围，并讨论如何解释嵌入负能连续谱中的态。我们分析超临界场中的自发对产生过程，并纳入最新的参考文献。我们概述量子电动力学（QED）效应的重要性，以及如何在强库仑场中处理这些效应。我们还探讨如何正确描述电子关联这一重大难题，以准确预测超重元素区的电子光谱。我们回顾超锕系元素电子结构计算的现状，并讨论基于量子理论预测，氪之后的元素应如何列入元素周期表。有关这一主题的文献浩如烟海 [28, 43–45], , 其中包括对狄拉克方程及其推广形式的严格数学处理 [29, 46–50]。

2 强库仑场中的狄拉克方程

2.1 量子电动力学拉格朗日量

电子结构理论以粒子物理学标准模型中的量子电动力学部分为基础。在标准模型中，电子是自旋为 1/2 的狄拉克费米子，其动力学由量子电动力学拉格朗日量密度描述

$$\begin{aligned}\mathscr{L}_{\mathrm{QED}} = \quad & i\hbar c\bar{\psi}(x)\gamma^{\mu}\partial_{\mu}\psi(x) - m_e c^2\bar{\psi}(x)\psi(x) \\ & -\frac{1}{4}F_{\mu\nu}F^{\mu\nu} - e\bar{\psi}(x)\gamma^{\mu}A_{\mu}(x)\psi(x),\end{aligned} \tag{1}$$

其中 $\psi(x)$是场算符， γ^{μ} 是狄拉克矩阵。（1）中的前两项是动能项和质量项，用于描述质量为 m_e 的自由电子；第三项描述光子场 $A^{\mu} = (\phi, AAA)$，对应电磁标势和矢势（其中 $F_{\mu\nu} = \partial_{\mu}A_{\nu} - \partial_{\nu}A_{\mu}$）。最后一项对应电子与光子之间的相互作用，元电荷 e 作为耦合常数。式（1）所表示的相互作用绘景已在量子场论中得到广泛应用，并被证明具有惊人的高精度。

为了避免微扰处理 [51]中出现的发散，理想情况下应直接处理外部库仑场中的多电子系统的量子电动力学拉格朗日量。原则上，这种直接处理可以通过数学上定义良好的格点规范理论实现 [52, 53]。然而，与光子静止质量为零有关的库仑势长程特性，目前使得无法利用格点规范理论在有限盒子中进行精确的计算处理 [54]。目前，处理所需的大型盒子在计算上仍过于繁重。不过，近年来这一领域在核尺度上取得了进展。例如，结合格点量子色动力学+与量子电动力学的方法已成功用于计算强子和介子的质量差异，例如质子与中子质量差，并研究其对强耦合常数和电磁耦合常数的依赖关系 [55, 56]。

2.2 多电子狄拉克-库仑-布雷特哈密顿量

原子物理计算采用由拉格朗日量（1）通过勒让德变换导出的哈密顿量形式体系 [57–60]。由此得到的第一量子化N粒子哈密顿量可以用原子单位（即 $\hbar = 1$，$e = 1$，$m_e = 1$）表示为 [45, 61, 62]:

$$
\begin{aligned}
H_{\mathrm{D}} &= \sum_{k=1}^{N} h_k + \sum_{k<l}^{N} V^{\mathrm{ee}}(r_{kl}) + H_{\mathrm{QED}} + H_{\mathrm{other}}, \\
h_k &= -ic\boldsymbol{\alpha}_k \cdot \boldsymbol{\nabla}_k + \beta_k m_e c^2 + V(r_k),
\end{aligned}
\tag{2}
$$

其中 $\boldsymbol{\alpha} = \gamma^0\boldsymbol{\gamma}$, $\beta = \gamma^0$, $r_{kl} = |r_k - r_l|$ 是电子间距离，h_k 是含外势的单粒子狄拉克哈密顿量 $V(r)$，该势可以是物理核势（考虑原子核的有限尺寸），也可以是还包含电子屏蔽的有效势，从而为微扰计算提供更好的初始近似 [63]。完整的电子-电子相互作用 $V^{\mathrm{ee}}(r_{kl})$将于第 4.4.2节讨论，其推导基于量子电动力学。电子-电子相互作用通常近似为

$$
V^{\mathrm{ee}}(r_{kl}) = \frac{1}{r_{kl}} - \frac{1}{2r_{kl}}\left[\boldsymbol{\alpha}_k \cdot \boldsymbol{\alpha}_l + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_k \cdot \boldsymbol{r}_{kl})(\boldsymbol{\alpha}_l \cdot \boldsymbol{r}_{kl})}{r_{kl}^2}\right], \tag{3}
$$

其中第一项是经典库仑相互作用，也是主要贡献。与频率无关的布赖特相互作用（第二项）包含磁相互作用和迟滞效应，精度达到 $1/c^2$ 阶，是原子精细结构的重要修正。式（2）和（3）共同构成 Dirac-Coulomb-Breit 哈密顿量，这是相对论电子结构理论中大多数应用的起点。早在很久以前，人们就指出了布赖特项对超重元素 $1s$ 壳层能量的影响十分重要 [64]。第 H^{QED}所表示的量子电动力学效应是第 4节的重点，通常通过有效哈密顿量纳入计算 [65–69]。哈密顿量还可以包含其他项，以 H_{other}表示，例如超精细结构产生的项 [62, 70],、核-电子布雷特项 [71],或弱相互作用产生的项[72]。

值得一提的是，哈密顿量（2）并非洛伦兹不变，因为 Breit 算符仅在 $1/c^2$ [73] 阶上考虑磁相互作用和迟滞效应。然而，与其他误差来源相比，相应的偏差预计较小，例如电子关联的近似处理所带来的误差 [74, 75]。对于内壳层，全阶迟滞贡献可能不可忽略。在自洽过程中纳入 Breit 算符，以获得其全阶贡献，也可能产生显著影响 [76]。

为了描述高核电荷原子中的电子，首先需要深入了解强库仑场中狄拉克或狄拉克-库仑-Breit 哈密顿量的谱 [22, 24, 26, 28]。多粒子狄拉克算符与其非相对论对应算符之间的主要区别之一是，狄拉克算符没有下界，并且具有负能态连续谱，如图2所示。这导致了变分方法上的困难，长期以来一直困扰着原子物理和量子化学领域 [77–85]。如今，这被

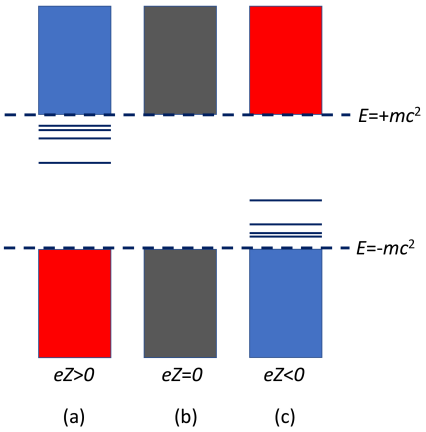

图 2 带有势（SI 单位）$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} Zr$ 的单粒子狄拉克算符示意谱，显示离散态 $\{\phi^d\}$ 以及正能量 $\{\phi^c_+\}$ 和负能量 $\{\phi^c_-\}$ 连续谱态。(a) 质量为 m、处于库仑势中的带负电粒子，$eZ > 0$；(b) 自由粒子（eZ=0）；(c) 电荷共轭情形：电荷为 $+e$、质量为 m 的反粒子处于库仑势中，$eZ < 0$。

视为一个技术问题，而非根本性问题†，详见第3节。

2.3 单粒子狄拉克方程

要解决多电子问题，必须首先理解单粒子情形。因此，下面我们考虑单粒子的定态狄拉克方程。

2.3.1 点核与自伴性

在强库仑场中，采用点核电荷（PNC）建模的狄拉克方程会遇到一个难题。为说明这一点，只需考虑单粒子狄拉克-库仑方程的径向形式：

$$\begin{pmatrix} m_e c^2 + V(r) - E_{n\kappa} & c\left(-\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right) \\ c\left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right) & -m_e c^2 + V(r) - E_{n\kappa} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{n\kappa}(r) \\ Q_{n\kappa}(r) \end{pmatrix} = 0, \tag{4}$$

与相应的四分量轨道旋量

$$\psi_{n\kappa\mu}(r) = \frac{1}{r} \begin{bmatrix} P_{n\kappa}(r)\chi_{\kappa\mu}(\theta,\phi) \\ iQ_{n\kappa}(r)\chi_{-\kappa\mu}(\theta,\phi) \end{bmatrix}, \tag{5}$$

†我们将根本性问题区分为以下几类：一类是目前尚无解决特定问题所需知识的问题（例如涉及标准模型之外物理、量子场论基础和 Haag 定理 [86], 等的问题）；另一类是原则上已有相关知识，但问题可能极难求解（例如所有阶的电子关联和量子电动力学），或可依据现有理论求解的问题（例如嵌入散射连续谱中的共振态）。

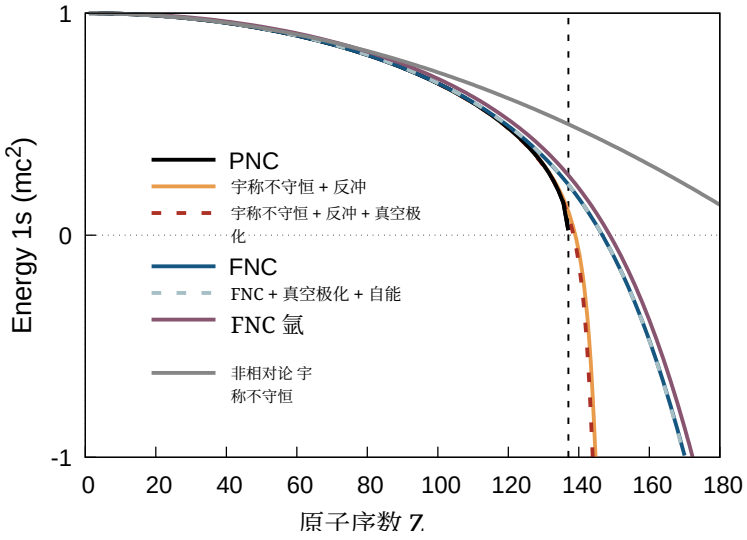

图3 在不同理论层次下，狄拉克方程给出的类氢原子 1s 能级对核电荷的依赖关系。除非另有说明，结果均引自文献 [31]。所考虑的模型包括：PNC——点核电荷；FNC——有限核电荷分布；recoil——根据公式（8）计算的核反冲效应 [94]；recoil+VP——包含厄林真空极化项 [94]；VP+SE——包含真空极化和自能产生的主要量子电动力学修正；NR——非相对论结果。图中还给出了采用 FNC 的类氩体系结果。

其中 $\kappa = \pm(j+\frac{1}{2})$ 对于 $j = \ell \mp \frac{1}{2}$。点核电荷对应的束缚态本征值为 $V(r) = -$原子序数$/r$ 为 [87–89]

$$E_{n\kappa}(Z) = m_e c^2 \left(1 + \frac{(Z\alpha)^2}{\left[n - |\kappa| + \sqrt{\kappa^2 - (Z\alpha)^2}\right]^2}\right)^{-1/2}, \tag{6}$$

其中 α 是精细结构常数（$\alpha^{-1} = 137.035999206(11)$ [90]）。解（6）称为索末菲精细结构公式 [91]。Weinberg 的《量子场论》一书对这段历史作了综述 [92]。

显然，当 $Z > Z_{c_p} = |\kappa|/\alpha$ 时会出现问题，因为 $E_{n\kappa}(Z)$ 会变为虚数 [93]。如此大的 Z 值范围通常称为临界核电荷区域。在出现虚数解的起始点，公式（6）简化为

$$E_{n,\kappa}(Z_{c_p}) = m_e c^2 (n - |\kappa|)\left(n^2 - 2|\kappa|n + 2\kappa^2\right)^{-1/2} \geq 0, \tag{7}$$

并得到 $Z_{c_p} = 1/\alpha \simeq 137.036$ 时 1s 的 $E1,_{-1} = 0$、2s 和 $\bar{2}p^{1/2}$ 的 $E2,_{-1} = E2,_{1} = m_e c^2/\sqrt{2}$，以及 $Z_{c_p} = 2/\alpha \simeq 274.072$ 时 $2p^{3/2}$ 的 $E2,_{-2} = 0$。随着核电荷增加，非相对论与相对论 1s 能量的变化差异如图 3 所示。

临界电荷的存在使狄拉克方程有别于标准薛定谔方程：对于点核电荷的库仑势，所有 $Z \geq 1$ 取值均允许；不过，对于具有 $V(r) = -Z/r^n$ 形式、且 $n \geq 2$ [95]的势，薛定谔方程也会遇到类似问题。

要处理核电荷超过某一临界值 $Z > Z_{nsa}$ 的原子（此时狄拉克算符变为非自伴（nsa）），必须谨慎地为基本狄拉克-库仑算符选择适当的自伴扩张，并选取正确的算符定义域 [29, 30, 46, 96–100]。例如，可以加入核反冲项和厄林项等附加算子（第 2.3.2 节讨论了这些项），也可以采用真实的有限尺寸核电荷分布来使库仑相互作用正则化，从而消除库仑项在零点处的问题奇点。数学问题源于库仑算符 $-Z/r$ 在原点处的奇点。因此，在临界核电荷区域内，狄拉克算符不再是（本质）自伴的。事实上，对于 j态，当 $Z \geq Z_{nsa} = \sqrt{j(j+1)}/\alpha$ 时，H_D 会变为非自伴。对于 1s 能级，这对应于 $Z \geq \sqrt{3}/(2\alpha) \simeq 118.677$ [96, 97, 101]，略高于氪的核电荷（$Z = 118$）。早在 1928年，Gordon [89] 就指出了这一点。关于点电荷狄拉克-库仑算符自伴性的更严格数学分析，请参阅第 9 节及其中引用的文献。

从历史角度来看，裸库仑算符下狄拉克方程出现虚数解，促使 Feynman 得出结论：原子序数超过 $Z = 137$ 的元素不应存在。因此，核电荷为 137 的元素有时（戏称）被称为 Feynmanium [102]。

2.3.2 核反冲与厄林项

对于点状原子核，核反冲算符可近似表示为 [94]

$$H_{\mathrm{NRB}} = -\frac{1}{2M}\Delta + i\frac{(Z\alpha)}{2Mr}\left[\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla} + \frac{1}{r^2}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{\nabla})\right], \tag{8}$$

其中 M 是原子核的质量（关于更简洁的量子电动力学处理，请参见 [103]）。该反冲算符可加入单粒子狄拉克-库仑算符中。关于核反冲效应的更详细讨论，请参见参考文献 [104, 105]。

在参考文献 [94], 中，将点状原子核的反冲修正和 Uehling 势 V_U 纳入狄拉克方程，以考察这会如何改变原子序数 c_P。由此得到 原子序数 $c_P(1s) = 144$ 的值。这些附加算子未必能确保临界电荷区域内 $H_D + H_{\mathrm{NRB}}$ 的自伴性，因此仍需仔细分析原点处的 $1s$ 本征函数。关于真空极化（VP）和 Uehling 势的更多详情，请参见第 4节。

然而，数值计算表明，在达到负能连续谱的起始点之前，1s 态的临界电荷为 $Z_c(1s) \approx 144.75$（考虑核反冲时），而考虑核反冲加厄林项时为 $Z_{c_P}(1s) \approx 143.95$，如图 3[94]所示。此外，$2p_{1/2}$、2s 和 3s 能级分别在核电荷为 $Z_{c_P} \approx$146、165 和 193 时发生下沉。因此，在高原子序数下，核反冲导致的 $2s/2p_{1/2}$ 能级简并解除相当显著。对于 $Z\alpha < 1$，包含核反冲和厄林项的结果与点核电荷（PNC）情形接近，能级向临界核电荷急剧下降的情况也是如此。另一方面，图4表明，在 $Z = 120$ 附近，有限核尺寸修正变得比核反冲和厄林项所导致的修正更为重要。下一节将对此进行讨论。

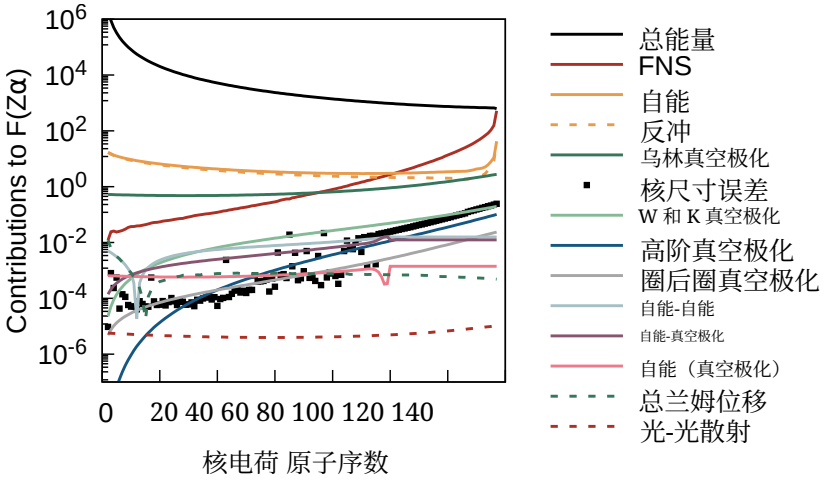

图 4 使用 MCDFGME 代码计算得到的类氢原子 $1s$ 能级的不同贡献 [106]。高阶真空极化包括 Wichmann 和 Kroll（WK）修正（阶数为 $\alpha(Z\alpha)^3$），以及对 $\alpha(Z\alpha)^5$ 和 $\alpha(Z\alpha)^7$ 势贡献的近似。双圈自能修正 SE-SE、SE-VP 和 S(VP)E 见参考文献 [107–113]。圈后圈真空极化通过求解包含 Uelhing 势的狄拉克方程进行近似。有限核尺寸修正及核尺寸不确定度引自参考文献 [114]。另见 [115, 116] 及其中的参考文献。

2.3.3 有限核电荷分布

考虑有限核电荷分布 $\rho_N(rrr)$ 后，原点处的问题奇点便消失了。因此，对于 $Z > Z_{cP}$，H_D 成为自伴算符，其离散谱具有实本征值和实径向函数，因而构成 PNC 狄拉克哈密顿量最自然的自伴扩张。早在 1939 [93]，Schiff、Snyder 和 Weinberg 就已认识到这一点：在所有这些无法将能量化为对角形式的情形中，必须考虑与所假定势的偏离（例如库仑定律在短距离处失效），或电子-正电子场本身对外场的反作用。

电子与核电荷分布相互作用时的势为

$$V(\boldsymbol{r}) = -\int d\boldsymbol{R} \frac{\rho_N(\boldsymbol{R})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}|}. \tag{9}$$

原则上，应使用基于现实能量密度泛函的核密度泛函理论（DFT）来获得核电荷密度，见第 2.4.2 节。要从计算得到的质子和中子密度分布中获得核电荷密度，必须考虑若干修正 [117–119]。核子结构通过与自由核子的内禀形状因子进行卷积来计入，该形状因子以 Sachs 形状因子表示 [120]。可以利用质心振动的宽度进行反卷积，以修正虚假的质心运动。最后，还应计入自旋轨道流的贡献 [121]。请注意，对于形变原子核，随着形变和核子配对（核子超导性）使单粒子自旋轨道强度高度碎片化，自旋轨道贡献会逐渐发生变化 [119]。精确的核电荷密度对于诠释寻找新物理的原子实验 [122, 123] 或研究与基本对称性破缺相关的效应 [124]至关重要。

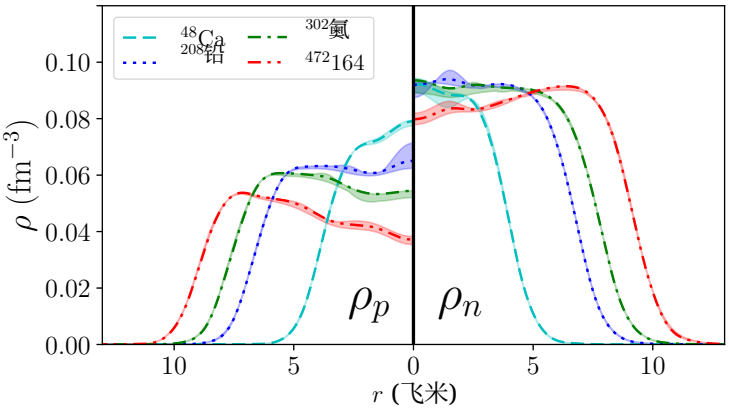

图 5 双幻核的径向质子（左）和中子（右）密度 ^{48}钙，^{208}铅，^{302}氮，以及^{472}164，采用三种不同的能量密度泛函通过核密度泛函理论计算得到。阴影区域表示密度泛函理论预测结果的离散范围。（改编自 [125]。）

对超重原子核而言，现实的核模型对于电荷密度尤为重要，因为这类原子核能否存在，取决于短程吸引核力与长程静电斥力之间的相互作用，而后者会随原子序数迅速增强。库仑斥力通过增大质子间的平均距离，使原子核的总结合能降至最低；将质子推向核表面则会显著降低总能量。超重原子核中相互作用程程的这种不匹配会导致库仑挫折效应 [18, 38], , 预计会产生核子密度的奇异拓扑结构，例如空洞（泡状结构）或环面。图5展示了核密度泛函理论预测的若干原子核的质子和中子密度分布 [125]。诸如 ^{302}氮和 472164 这样的超重原子核，其质子密度分布呈现明显的中心凹陷，从而形成半泡结构。库仑挫折超重原子核的性质，包括其特征性密度分布和壳层结构，已在大量研究中得到探讨，见参考文献 [125–127] 及其中所引文献。

在缺乏基于现实核模型的预测时，通常会对 ρ_N 采用示意性近似。这些近似足以满足重元素研究中的大多数应用需求。目前有多种核电荷模型在使用，其中若干模型的积分解析表达式（9）可用标准函数表示，见参考文献 [128]。数值原子结构程序中的大多数实现采用（球形）费米双参数模型 [129, 130]

$$\rho_N(R) = \frac{\rho_0}{1 + e^{(R-R_0)/a}}, \tag{10}$$

其中，R_0 是半密度半径，a 是弥散参数，而 ρ_0 是归一化常数，使得 $\int \rho_N(RRR) dRRR = Z$。对于许多原子核，该模型与核密度泛函理论计算的结果较为吻合。然而，值得注意的是，像（10）这样的简单模型必然无法适用于表现出显著库仑挫折效应的超重原子核，参见图5。尽管如此，对于价壳层而言，即使在超重元素中，这种核电荷模型也应能取得较好的效果。例如，文献 [14] 曾在超重元素区使用费米电荷分布进行电子结构计算，范围一直延伸至原子序数 $= 173$。

对于均匀核电荷分布，径向狄拉克分量的波函数存在解析表达式。在这类核模型中，最简单的是均匀带电球壳模型，也称顶切片（TS）模型；在该模型中，核电荷分散在半径为R_0 [128, 131, 132]的球形核表面上

$$\rho(r) = \frac{Z}{4\pi r^2}\delta(r - R_0). \tag{11}$$

这会产生如下形式的势：当 $0 \leq \mathrm{r} \leq \mathrm{R}_0$ 时，$\mathrm{V(r)} = -\mathrm{Z}/\mathrm{R}_0$；而在 $\mathrm{r} > \mathrm{R}_0$ 时，则为通常的库仑项 $\mathrm{V(r)} = -\mathrm{Z}/\mathrm{r}$。该近似在核半径 R_0 处截断了库仑势的问题性奇点，因此确保离散谱 [21] 的 $|\mathrm{E}| < \mathrm{m_e c^2}$ 区域具有自伴性。为解析地表示狄拉克方程的径向分量，可将解划分为两个区域 $[0,\mathrm{R}_0]$ 和 $[\mathrm{R0},\infty)$，并在 R_0 处增加一个边界条件，使两个波函数相匹配（另见第 2.4.4 节） [28]。

然而，TS 模型的势 $V(r)$ 的一阶导数不连续，因此通常会将其推广为如下形式的均匀带电球（HCS）模型[133]

$$\rho(r) = \rho_0 \Theta(1 - r/R_0), \tag{12}$$

其中 $\rho_0 = 3\mathrm{Z}/4\pi\mathrm{R}_0^3$，而 $\Theta(\mathrm{x})$ 是赫维赛德阶跃函数 [128, 132]。由此得到的 HCS 势的形式为 $\mathrm{V\,(r)} = \mathrm{V}_0 + \mathrm{V}_2\mathrm{r}^2,$，其中 $\mathrm{V}_0 = -3\mathrm{Z}/2\mathrm{R}_0$，且 $\mathrm{V}_2 = \mathrm{V}_0/2\mathrm{R}_0^2$。该势的二阶导数不连续。[‡] 显然，取 $\mathrm{V}_0 = -\mathrm{Z}/\mathrm{R}_0$ 且 $\mathrm{V}_2 = 0$ 时，即可恢复 TS 模型。这对应于福克斯型微分方程的一个特殊情形，可仿照 TS 模型所用的步骤，为狄拉克方程构造解析解 [135]。最近，有研究采用修正的核参数 $\delta\langle \mathrm{r}^2\rangle \to \delta\langle \mathrm{r}^{2\gamma}\rangle$，利用 HCS 模型研究同位素位移，使电子˜结构因子 F_i 与同位素无关 [136–138]。请注意，这个能量位移的近似表达式仅在 $\alpha\mathrm{ZR}_0 \ll 1$ [139]时有效，其中 R_0 以原子单位表示。对于核电荷为 $\mathrm{Z} > 137$ 的情况，该表达式显然不成立，因为 γ 会变成虚数。

通过使用关于原点处核密度的泰勒展开，可以进一步推广 HCS 模型 [128]

$$\rho(x) = \Theta(1 - x)\sum_{i=0}^{n} a_i x^i, \tag{13}$$

其中 $x = r/R_0$，从而得到 $V(r)$ 的幂级数。Breit 提出了简单的势$V(r) = V_0 + V_2 r^n$，其中 $V_0 = -(n+1)$原子序数$/nR_0$，而 $V_2 =$原子序数$/nR_0^{(n+1)}$ [133]。对于这些核模型，可以通过多项式展开推导出径向狄拉克波函数。 [128,135]。在 $r < R_0$ 区域内，对于 $\kappa > 0$，径向波函数表示为 [140]

$$\begin{aligned} P_{n\kappa}(r) &= N_{n\kappa} r^{\kappa}\left\{ r - \left[\frac{(E_{n\kappa} - V_0)(E_{n\kappa} + 2c^2 - V_0)}{2c^2(3+2\kappa)} + \frac{V_2(1+2\kappa)}{(E_{n\kappa} + 2c^2 - V_0)(3+2\kappa)}\right] r^3 + \cdots \right\} \\ Q_{n\kappa}(r) &= N_{n\kappa} r^{\kappa}\left\{ \frac{c(1+2\kappa)}{(E_{n\kappa} + 2c^2 - V_0)} - \frac{E_{n\kappa} - V_0}{2c} r^2 + \cdots \right\}, \end{aligned} \tag{14}$$

‡由于在 $R0$ 处势不连续，因此必须将数值程序包中的一个网格点设置在核边界处，以避免数值不稳定性 [134]。

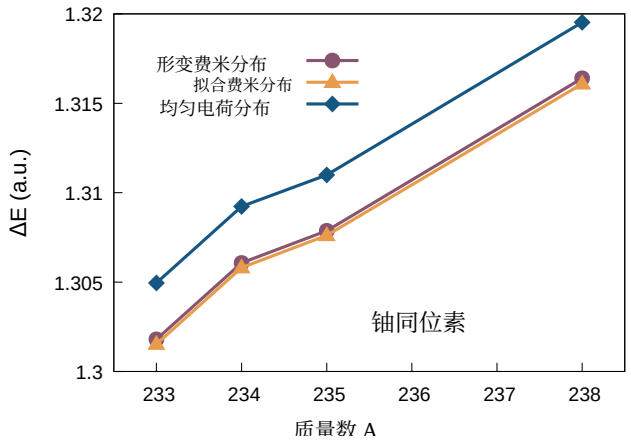

图 6 采用形变费米模型计算的类锂铀同位素基态能量中的核尺寸贡献 ρ_N、拟合费米模型和均匀电荷分布。（摘自 [145]。）

而对于 $\kappa < 0$

$$P_{n\kappa}(r) = N_{n\kappa} r^{|\kappa|} \left\{ 1 - \frac{(E_{n\kappa} - V_0)(E_{n\kappa} + 2c^2 + V_0)}{2c^2(1+2|\kappa|)} r^2 + \cdots \right\}$$
$$Q_{n\kappa}(r) = N_{n\kappa} r^{|\kappa|} \left\{ - \frac{E_{n\kappa} - V_0}{c(1+2|\kappa|)} r + \left[\frac{(E_{n\kappa} - V_0)^2 (E_{n\kappa} + 2c^2 + V_0)}{2c^3(1+2|\kappa|)(3+2|\kappa|)} + \frac{V_2}{c(3+2|\kappa|)} \right] r^3 + \cdots \right\} . \tag{15}$$

由于（14）和（15）中的$r^{|\kappa|+i}$项指数为整数，因此原点处不存在问题，导数范数也存在。此外，波函数在局部绝对连续，这与点核库仑情形不同。为了更严格地证明这一点，可应用 Weyl-Weidmann 极限点—极限圆定理 [141]，并证明在$E_{n\kappa} \in [-mc^2, mc^2]$, 范围内，狄拉克算符是自伴的，且索伯列夫空间 $\mathscr{W}_{1,2}(\mathbb{R}+)^2$ 是狄拉克算符的自然定义域。因此，对于具有有限尺寸核电荷分布的狄拉克方程，唯一的临界电荷出现在负能连续谱起始处，即$E = -mc^2$。对于$s^{1/2}$ 和$p^{1/2}$ 轨道，已经推导出 TS 和均匀带电原子核的狄拉克波函数的完整解析表达式，并将其用于计算自能的有限尺寸贡献 [142, 143]。

从点核转变为考虑有限核电荷分布的模型，会对总电子能量产生显著影响。采用不同核电荷模型所导致的能量差要小得多 [144]。例如，图6 展示了有限核电荷分布对类锂铀基态能量位移的计算结果，分别采用费米分布和均匀电荷分布 [145]。

在狄拉克方程中引入有限核电荷后，具有相同（nj）但不同 κ 量子数的态之间的简并被打破。这在 $2s^{1/2}$ 和 $2p^{1/2}$ 能级之间表现得尤为明显。这种简并破缺在非相对论层次上、相同n 但不同 ℓ量子数的能级之间也已出现，但与相对论情形相比程度小得多 [128]。

图 7 展示了氢样态与类铍态 ΔE 中 $2p^{1/2}$ 与 $2p^{3/2}$ 轨道和 $2s^{1/2}$ 轨道之间的能量差 [40]。简并的解除是由以下因素导致的：

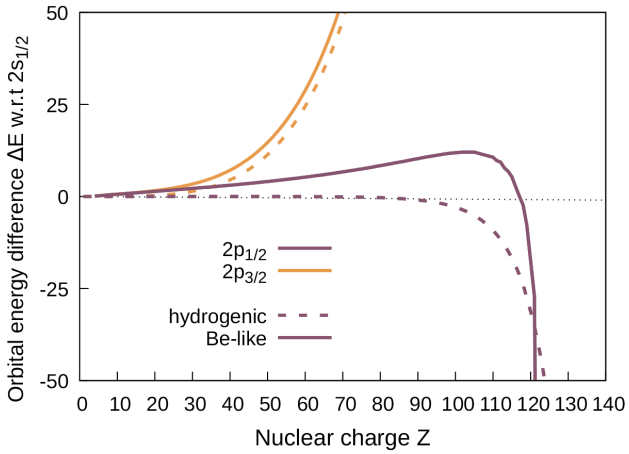

图 7 </style}轨道能量差 E（以原子单位计），即相对于 $2p^{1/2}$ 态的 $2p^{3/2}$ 态（紫色和橙色）。虚线表示类氢能量差。实线表示铍样系统中涉及主要组态 $1s^2\,2s^2$, $1s^2\,2p_{1/2}^2$、$1s^2\,2p_{3/2}^2$的 $J=0$ 态的多参考能量。

氢样系统中核电荷的有限尺寸效应可以用微扰理论进行定性解释。然而，在原子核内部的小区域中，微扰势非常大，因此对于高核电荷，一阶计算并不足够 [146]。与氢样系统的能量差相反，在多电子系统中，当核电荷不超过约 $Z=120$ 时，2s 壳层位于 2p 壳层之下。这是由于这两个壳层对原子核的有效屏蔽不同，在量子理论发展早期由此产生了斯莱特规则 [147]。当核电荷超过 $Z=120$ 时，$1s^2\,2p_{1/2}^2\,J=0$ 组态位于 $1s^2\,2s^2$ 组态之下，图 7 和文献 [40] 展示了类铍 $J=0$ 态的这一情况。这是因为在强库仑场中，库仑算符开始占据主导地位，超过电子间排斥，原子的行为变得更像氢原子。因此，$2p^{1/2}$ 能级在 $Z_c\left(2p_{1/2}\right)\approx 218$ 时就远早于 2s 能级在 $Z_c(2s)\approx 247$ [31] 时跃入负能量连续谱；更多详情见第 2.4.4 节的讨论。

2.3.4 1*s* 能级达到负能连续谱 *nuum*

图 3 展示了使用相对论原子程序包 GRASP[148]计算得到的 FNC 变体中氢样系统的 1*s* 能级随核电荷的变化。计算预测，临界电荷为 $Z_c(1s)=170.161$（计入量子电动力学效应后为 170.017），此时能级将进入负能连续谱 [31]。

采用不同的核电荷分布模型，对临界核电荷的预测值在 $Z_c=164$ 可从 174（对应 1*s* 能级） [149, 150], 到更现实的 168 至 172 之间变化，采用均匀核电荷分布，且中子数在 $N=Z$ 与 $N=3Z$之间变化。这一点在图 8中有所展示，图中给出了核电荷均方根半径 R_{ch} 与质子数 Z之间的关系。临界电荷随 R_{ch} 的变化关系，是利用参考文献 [151]中的解析表达式计算得到的。实心方块标示实验电荷半径 [114]。曲线表示三种不同中子质子比下 R_{ch} 与 Z 之间的关系 [152, 153]，并且

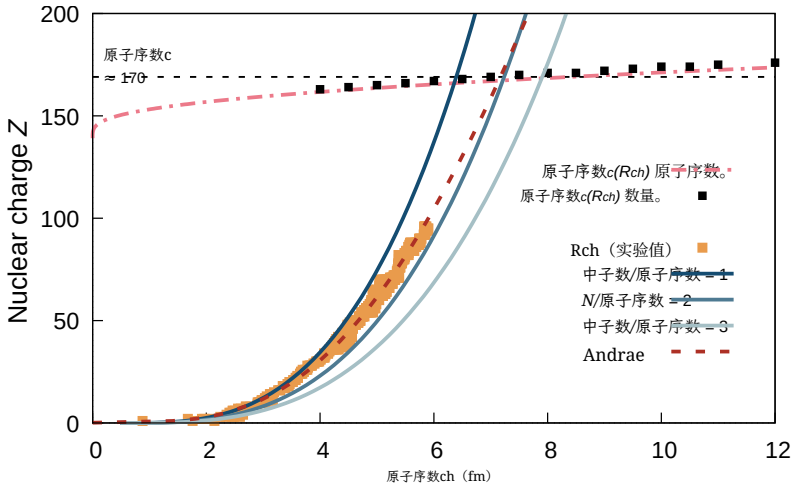

图 8 核电荷半径 R_{ch} 随 原子序数 变化的函数关系，采用具有不同中子/质子比的唯象表达式（实线）以及 Andrae 的表达式 [128] （虚线）。实验测得的电荷半径 [114] 以橙色方块标出。利用参考文献 [151] 中的解析表达式得到的临界电荷随核半径变化的关系以点划线表示。 原子序数c（R_{ch}）数值（黑色方块）由 MDFGME 程序 [14, 154] 采用费米核电荷模型计算得到。

半经验关系 [128]。根据虚线与点划线的交点，可估算临界电荷为 $Z_c(1s) = 170.26$，其核电荷半径为 $R_{ch} = 7.19$ fm。

结合上述讨论，值得注意的是，由于狄拉克方程（4）的质量缩放因子 $\sqrt{m}$，对于点核的 μ 子原子（m_μ/m_e =206.7682830(46) [155]），其临界电荷 $Z_{cp}^{\mu}(1s) \approx 1966$ 比电子情形高出一个数量级以上。考虑有限核半径后，临界值移至 $Z_c^{\mu}(1s) \approx 2200$ [156]。与自由粒子情形一样，当 $E \to -m_e c^2$ 时，小分量会变大并占据主导地位。

2.4 超临界区中的电子态

1969年，Pieper 和 Greiner [135] 详细分析了 FNC 模型在不同$E_{n\kappa} = -m_e c^2$ 极限下的解析解$(n\kappa)$ 态。(r- 展开式中 (14) 和 (15) 的系数没有表现出任何病态行为，但在临界区$E_{n\kappa} < -m_e c^2$ 内，径向函数和本征值变为复数，因此不属于自伴狄拉克算子的自然定义域。结果是，嵌入连续谱中的狄拉克哈密顿量本征态无法通过标准原子结构理论直接获得。下文将讨论处理这一问题的一些方法。

2.4.1 能量投影狄拉克方程

通过将希尔伯特空间限制在正能连续态所定义的子空间内，研究了自伴性缺失与狄拉克算符的谱中出现负能连续谱之间的关系

。这一点可以通过投影技术有效实现，该技术类似于在开放量子系统中使用的费施巴赫投影技术 [157, 158] 。在这种方法中，负能量连续空间实际上被移除 [71]。由此得到的单粒子狄拉克哈密顿量，即所谓的无对外场狄拉克哈密顿量，为：

$$\hat{h}^{+} = \Lambda^{+}(h_{\mathrm{D}} + V_{\mathrm{ext}})\Lambda^{+} \tag{16}$$

其中， Λ^{+} 是自由粒子狄拉克哈密顿量H_D^{FP}的自由粒子正能量子空间上的投影算符。只要H_D^{FP}没有零本征值，算符Λ^{+} 就可以写成

$$\Lambda^{+} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{H_{\mathrm{D}}^{\mathrm{FP}}}{|H_{\mathrm{D}}^{\mathrm{FP}}|}\right) = \frac{\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p} + \beta mc}{\sqrt{\boldsymbol{p}^2 + m^2c^2}} \tag{17}$$

其中，商式$H_{\mathrm{D}}^{\mathrm{FP}}/|H_{\mathrm{D}}^{\mathrm{FP}}|$被称为符号算符。[§] 自由粒子狄拉克哈密顿量$h_{\mathrm{D}}$ 的本征值为 $|E| \geq mc^2$ [29]。投影狄拉克哈密顿量（16）可追溯至 Bethe 和 Salpeter， [43, 160], 因此有时也称为 Bethe-Salpeter 算符 [161]。正如 [162], 中所讨论的，投影算符实际上从狄拉克哈密顿量中移除了电子对产生与湮灭项，即移除了与电子对产生/湮灭通道的耦合。

直观地看，人们可能会预期，如果将负能量连续态投影出去，狄拉克方程中的各种数学问题就会消失。然而，如果外场$V_{\mathrm{ext}}(r)$是对应于点核的简单 $1/r$ 势，$\hat{}h^{+}$ 仍然存在一个临界电荷，在该电荷处它会变得非自伴，就像标准狄拉克算符一样。事实上，$\hat{}h^{+}$的临界电荷，

$$Z_c = \left(\frac{2}{\pi} + \frac{\pi}{2}\right)\alpha^{-1} \approx 124.16, \tag{18}$$

低于 $\alpha^{-1} \approx 137$ [71, 161]。[¶] 因此，参考文献 [82], 对基于自由狄拉克哈密顿量的无对方法提出了批评，指出该方法无法防止连续谱溶解，必须改用束缚态狄拉克哈密顿量的投影算符。参考文献 [76]则表明，关联轨道也必须使用投影算符。

与狄拉克方程不同，无对算符在亚临界区域内有下界。参考文献 [163, 164], 进一步完善了这一结果，证明该算符的本征值严格为正 [163, 164], ；相比之下，对于点核狄拉克方程，当核电荷不断增大至 原子序数$\alpha = 1$时，其本征值会趋于零。

人们最初认为，采用有限核势的投影方程能够消除负能连续谱带来的所有问题。表 2.4.1 将无对产生近似与狄拉克-库仑计算进行了比较，基准包括 $1s_{1/2}$ 电离势和 $^{238}U^{91+}$ 的跃迁能。这类高电荷态原子对于精密检验

[§]哈密顿量 H_D^{FP}虽然与相对论量子化学中常用来避免连续谱溶解的无对哈密顿量相似，却并不相同。在后一种情况下，投影算符通常由完整外场狄拉克哈密顿量的正能本征态构造，其张成的空间与自由粒子态张成的空间并不完全相同。此外，相应的投影算符取决于核电荷分布 [59, 76, 82, 159]。

[¶]如第9节所述，为了保证自伴性而施加条件 $||H\mathrm{D}\phi||_2 < \infty$ 时，含有 $1/r$ 势的狄拉克方程在$Zc = (\sqrt{3}/2)\alpha^{-1} \approx 118.68$处还有另一个临界核电荷。投影方程在$Zc = (3/4)\alpha^{-1} \approx 102.78$ [71, 处也表现出类似的临界电荷，见式（2.9）]。

	电离势		$1s_{1/2} \to 2p^{1/2}$		$1s_{1/2} \to 2p^{3/2}$	
	E	ΔE_{exp}	E	ΔE_{exp}	E	ΔE_{exp}
直流 / 宇称不守恒	132,279.93	454.83	98,064.45	458.84	102,630.10	451.98
直流 / FNC	132,083.55	258.45	97,872.42	266.81	102,433.71	255.59
PDC/ FNC	140,474.30	8,649.20	105,686.10	8,080.49	110,767.33	8,589.21
Exp.	131，825.10 ± 4.20		97，605.61 ± 16.00		102，178.12 ± 4.33	

表 1 狄拉克-库仑计算与实验值的比较：$1s^{1/2}$ 态电离能及 $^{238}U^{91+}$ 的跃迁能。所有能量单位均为电子伏特。各行分别对应标准的氢样狄拉克-库仑（DC）方程（采用点核（PNC）和有限核（FNC）），以及采用 FNC 近似的自由粒子投影狄拉克-库仑（PDC）方程。实验值取自参考文献 [116, 165]，所选数值的不确定度最低。采用了均匀带电球模型。FNC 值的计算结果与实验值之间的差异源于此处未计入的量子电动力学修正。

量子电动力学 [165], 结果与实验结果相符，误差仅为数个电子伏特 [116]。与狄拉克-库仑变体不同，表 2.4.1所示的自由粒子投影方法所得结果与实验符合较差。这表明，投影狄拉克哈密顿量似乎远不如标准狄拉克方程适合作为后续量子电动力学修正的起点。要为整个核电荷范围 原子序数 选择合适的投影算符仍是一项艰巨的挑战。在现阶段，保留具有物理意义的负能连续谱并直接处理它，似乎是更好的解决方案。然而，这就需要正确描述能量为 $E \leq -mc^2$ 的共振态，详见第 2.4.2-2.4.5节。

2.4.2 Hartree-Fock-Bogoliubov 方程类比

将单粒子狄拉克-库仑方程（4）与超导体和原子核密度泛函理论（DFT）中使用的单准粒子 Hartree-Fock-Bogoliubov（HFB；或 Bogoliubov-de Gennes）方程进行类比，是很有启发性的。

坐标表示下的 HFB方程 [166, 167] 可写为：

$$\begin{bmatrix} h-\lambda & \Delta \\ -\Delta^* & -h^*+\lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_i \\ v_i \end{bmatrix} = E_i \begin{bmatrix} u_i \\ v_i \end{bmatrix}, \tag{19}$$

其中，h 是单粒子哈密顿量； Δ 是配对平均场； λ 是化学势（或费米能级）； E_i是准粒子能量； $u_i(rrr\ \sigma)$ 和 $v_i(rrr\ \sigma)$ 分别是准粒子波函数的上、下分量，它们依赖于空间坐标 rrr 和自旋 σ。DFT 的主要组成部分是能量密度泛函（EDF），它取决于粒子密度、配对密度和流。平均场h和 Δ 由单体密度和假定的 EDF 自洽确定。

准粒子矢量是双分量波函数 $u_i(rrr\ \sigma)$ 和 $v_i(rrr\ \sigma)$，它们具有特定的渐近性质 [166–169] 决定了局域密度的渐近行为。如图 9所示，HFB 的准粒子能量谱 E_i 由离散的束缚态、共振态和非共振连续态组成。HFB 束缚解仅存在于能量区域 $|E| < -\lambda$。当 $|E| > -\lambda$时，准粒子连续谱由非共振（散射）连续谱和准粒子共振组成。

HFB方程（19）具有准粒子-准空穴对称性。也就是说，对于每个准粒子态(u_i,v_i) 和能量E_i，都存在一个相反能量的共轭准空穴态(v_i^*,u_i^*)，其能量为 $-E_i$。也就是说，谱由能量相反的态对组成

，见图9。共轭态可通过离散对称性（如时间反演）联系起来 [170]。在对应偶数个费米子的HFB真空中，所有负能量本征态均被准粒子占据。这组准空穴态称为玻戈留波夫海 [171, 172]。根据广义HFB密度矩阵的投影性质，如果一个正能量单准粒子态被占据，那么它对应的共轭负能量伙伴态就是空的 [173]，，反之亦然。

玻戈留波夫海无限深，这完全类似于狄拉克方程的负能态海。实际上，由于计算局域 HFB 密度时无法对玻戈留波夫海进行无穷求和，因此必须截断 HFB 活跃态的数量。实现这一目标最常用的有两种方法，即在有限的哈特里-福克空间中求解 HFB 方程 [174]，以及截断准粒子空间。第二种方法是直接截断准粒子空间，并采用重整化或正则化技术来计入被截断的态 [167, 169, 175–179]。

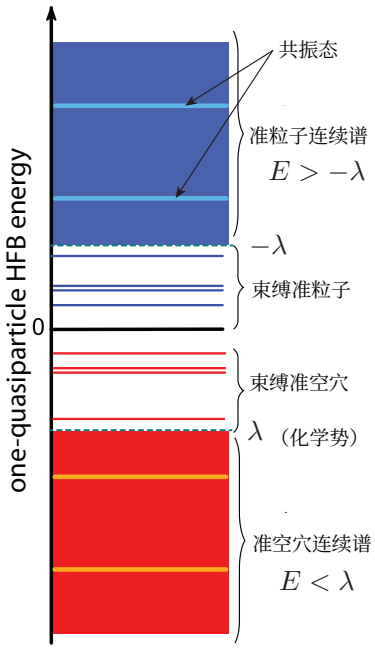

图 9 单准粒子 HFB 能谱。束缚态存在于能量区域 $|E| < -\lambda$，其中 λ 为化学势（对于粒子束缚系统，该值为负）。

恰当处理核准粒子HFB连续谱，对于准确描述基态性质和激发态至关重要 [169, 171, 177, 180, 181]。在实能量HFB框架内，必须对准粒子矢量施加散射边界条件来求解HFB方程。若施加出射边界条件，则非束缚HFB本征态具有复能量；在这种 Gamow HFB（GHFB）方法中 [182]，虚能量与粒子衰变宽度相关。

HFB准粒子连续谱也可以通过离散化方法近似处理。常用的方法是施加盒边界条件 [169, 177, 183, 184], , 其中HFB本征矢量 $(u_i,\ v_i)$ 由定义在坐标空间晶格上、在 $\mathscr{L}^2$-可积的正交归一函数基组展开，并在盒边界处消失。在这种称为 $\mathscr{L}^2$ 离散化的方法中，HFB准粒子连续谱由有限个盒态表示。离散化连续谱的结构取决于盒子的大小和几何形状 [185]。对于狄拉克方程，需要探索强库仑场下的标量禁闭，例如采用有限元方法 [186, 187]。[‖]

准粒子 HFB 共振态有两种。粒子共振态 代表亚稳态，其粒子（上）分量较大，即u_i的归一化远大于v_i的归一化。深空穴共振态 与单粒子哈密顿量h的低能空穴态激发有关。对于这些态，下分量v_i 占主导。深空穴共振态通过与配对道的耦合获得衰变宽度 [168, 169]。

利用坐标空间格林函数技术 [189, 190] 和 GHFB [182]，可以直接计算准粒子共振。对于基于 $\mathscr{L}^2$离散化的方法，人们已开发出处理 HFB 共振的近似方法。由于 HFB 准粒子共振态是高度局域化的态，其能量受盒尺寸的影响较小，因此可以采用基于不同盒尺寸的盒中解的稳定化方法[177, 191] ，获得共振能量和宽度。除了稳定化方法之外，利用密集盒态谱得到的平滑占据数进行平滑拟合的直接方法也已成功应用 [177]。

总结本节，单粒子狄拉克问题与单准粒子 HFB 问题有许多相似之处：

– 相应的方程具有相似的二分量形式。– 两种情况下，能谱都关于零能量对称。在狄拉克情形中，这与电荷共轭有关；在 HFB 情形中，这是由准粒子-准空穴对称性导致的。关于多费子系统（如能带绝缘体或超导体）的粒子-空穴对称性，以及相对论性狄拉克费米子的电荷共轭对称性的最新讨论，参见文献 [192]。– 两种情况下，共振态都可分为粒子共振态和空穴共振态：前者的上分量占主导，后者的下分量占主导。在 $Z \approx Z_c$ 时，下潜态类似于 HFB 的空穴共振态。– 两种情况下，光谱都部分离散、部分连续。连续谱空间中包含嵌入非共振背景的亚稳态（共振态）。– 狄拉克和 HFB 的光谱既无上界也无下界。这会导致变分塌缩（狄拉克问题），并使虚时间方法的使用变得困难（狄拉克和 HFB 问题均如此）；关于解决方法，参见例如文献 [193] 。– 两种情况下，都必须处理连续谱空间截断。

这些类比有助于利用狄拉克方程处理类似问题或解释类似现象。相关示例另见参考文献 [192, 194] 。

[‖]禁闭势需要以标量形式引入，即添加到质量项中。将禁闭势添加到势项会导致谱变为完全连续的 [28, 29, 188]。

2.4.3 微扰方法

对于能量接近 $E = -m_e c^2$，的窄共振，可以微扰地求得能量本征态。为此，可以采用双势方法 [195] 来描述亚稳态的衰变 [196, 197]。在此方法中，描述衰变系统的势可分解为 $V = V_0 + V'$，其中 V_0 表示封闭量子系统的束缚态势，而 V' 是闭合势。应用于下潜态时，可以假设 V_0 取有限核电荷分布的库仑势形式，其中 $Z_0 < Z_c$，且 $V' = (Z'/Z_0)V_0$,，其中 $Z > Z_c$ 且 $Z' = Z - Z_0$[24, 28]。这样便将超临界狄拉克哈密顿量分解为 $H_D = H_{D_0} + V'$。为求得作为超临界哈密顿量解的离散 1s 态表达式，近似本征矢量选为

$$\psi_E(\boldsymbol{x}) = a(E)\psi^0_{1s}(\boldsymbol{x}) + \int_{-\infty}^{-m_e c^2} dE'\, b(E', E)\psi^0_{E'}(\boldsymbol{x}), \tag{20}$$

其中，$\psi^0_{1s}(xxx)$ 是 $1s$ 束缚态，而 $\psi^0_{E'}(xxx)$ 是能量为 E' 的连续态；它们都是总狄拉克方程在发生下潜之前的解。$a(E)$ 和 $b(E',\ E)$ 是待确定的系数 [198]。由此得到嵌入连续谱中的 $1s$ 态能量的微扰表达式

$$E^{\mathrm{cr}}_{1s} = E^0_{1s} + \Delta E_{1s} + F_{1s}(E), \tag{21}$$

其中

$$\Delta E_{1s} = \langle \psi^0_{1s}(\boldsymbol{x}) | V'(\boldsymbol{x}) | \psi^0_{1s}(\boldsymbol{x}) \rangle \propto Z' \tag{22}$$

and

$$F_{1s}(E) = \fint dE'\, \frac{|\langle \psi^0_{E'}(\boldsymbol{x}) | V'(\boldsymbol{x}) | \psi^0_{1s}(\boldsymbol{x}) \rangle|^2}{E - E'} \propto -Z'^2 . \tag{23}$$

积分中的短横线（23）表示柯西主值。函数 $F_{1s}(E)$在（21）中为 $E^0_{1s} + \Delta E_{1s}$引入了宽度为

$$\Gamma_E = 2\pi |V_E|^2 \propto \gamma Z'^2 . \tag{24}$$

该宽度可以用正电子逃逸宽度 [24, 28] 来解释。

2.4.4 解析延拓

嵌入负能连续谱中的单粒子共振态，可以通过将狄拉克本征值问题延拓到复数域来求得。一种方法是求解满足入射边界条件的狄拉克方程本征值问题。由此得到的离散共振（伽莫夫）态具有复能量$E = E_0 + i\Gamma/2$，其虚部为正 Γ；在本综述余下部分中，这类态称为超临界态。这种诠释不同于衰变伽莫夫态通常采用的复能量描述，后者满足$E = E_0 - i\Gamma/2$。事实上，根据费曼–施蒂克尔伯格诠释 [199, 200]，超临界负能电子共振态可以解释为正能正电子在时间中逆向传播时的散射共振。

通过采用适当的边界条件，可以得到该微分方程的复能量解，这与离散区域中的态类似。例如，已有研究探讨了狄拉克方程在球形势阱 [201–203] 和库仑截断势 [28, 151, 194, 203, 204], 作用下的谱，这些情况下的解

可以用解析形式表示。另一种方法是，通过复数缩放或引入复吸收势，将狄拉克方程的解解析延拓至复平面 [205–209]。下文将讨论依照文献 [204], 中解析延拓方法得到的复能量解，其中假设核势在半径为R_0的球内为常数。

在截止半径R_0, 以内，径向狄拉克方程的解由贝塞尔函数给出：

$$\begin{pmatrix} P(r) \\ Q(r) \end{pmatrix} = C\sqrt{\beta r}\begin{pmatrix} \mp J_{\mp(1/2+\kappa)}(\beta r) \\ J_{\pm(1/2-\kappa)}(\beta r)\frac{\beta}{E+m_e c^2+\frac{Z\alpha}{R_0}} \end{pmatrix}, \tag{25}$$

其中，$\beta = \sqrt{(E+Z\alpha/R_0)^2 - m^2c^4}$，上（下）号分别对应 $\kappa < 0\,(\kappa > 0)$。对于 $r > R_0$, , 解由带库仑势的狄拉克方程给出。指数函数与合流超几何函数的组合满足边界条件 [210]:

$$\begin{pmatrix} P(E,r) \\ Q(E,r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{m_e c^2+E} \\ -\sqrt{m_e c^2-E} \end{pmatrix} e^{ikr}\rho^{i\tau}\begin{pmatrix} f_1(E,r) \\ f_2(E,r) \end{pmatrix} \tag{26}$$

这里，$\tau = \sqrt{(Z\alpha)^2-\kappa^2}$、$\rho = -2ikr$ $-ik = \sqrt{(m_e c^2-E)(m_e c^2+E)}$，函数 f_i包含库默尔合流超几何函数。完整的解析形式见参考文献 [204]。** S矩阵的极点对应于共振态；通过在 R_0 处匹配式 (25) 和 (26) 的 P/Q 比值即可求得这些共振态。这会使区域 $E_0 \in [m_e c^2, -m_e c^2]$ 内的解具有实本征能量。$E_0 \le -m_e c^2$ 的解嵌入负能连续谱中，其形式为 $E = E_0 + i\frac{}{2}\Gamma$，其中实能量 $E_0 < -m_e c^2$，宽度为 $\Gamma > 0$。连续谱中的态随 $r \to \infty$ 发散，被称为伽莫夫波函数；详细说明见下文第 2.4.5 节。请注意，在临界能量 $E = -m_e c^2$ 处，式 (26) 中的上狄拉克分量 P 在远距离处趋于零。这意味着，在接近 Z_c 时，下沉共振类似于第 2.4.2 节讨论的深空穴HFB态。

采用上文详述的精确方法得到的若干单粒子态的能量如图 10所示。这些能量与第 2.4.3节的微扰结果相近（在 原子序数$_c$ 附近），但在较大的 原子序数 值处则如预期般出现偏离。

图 11 和 12 分别展示了电荷为 原子序数 $= 185$和 原子序数 $= 300$的（假想）原子核中，嵌入负能连续谱的 $1s$ 共振态的（出射伽莫夫）波函数。在短程范围内，波函数局域于原子核附近。在远离原子核处（图 (b) 和 (d)），波函数由 e^{ikr} 项主导，并呈现指数增长的振荡行为。

2.4.5 伽莫夫态

嵌入连续谱中的窄共振本质上是 Gamow共振态。伽莫夫态是具有复本征值的线性算子的广义本征函数，它们不属于标准希尔伯特空间形式下自伴算子的自然定义域

**二参数特里科米函数与指数项 e^{ikr} 和 e^{-ikr}的线性组合见参考文献 [151]。

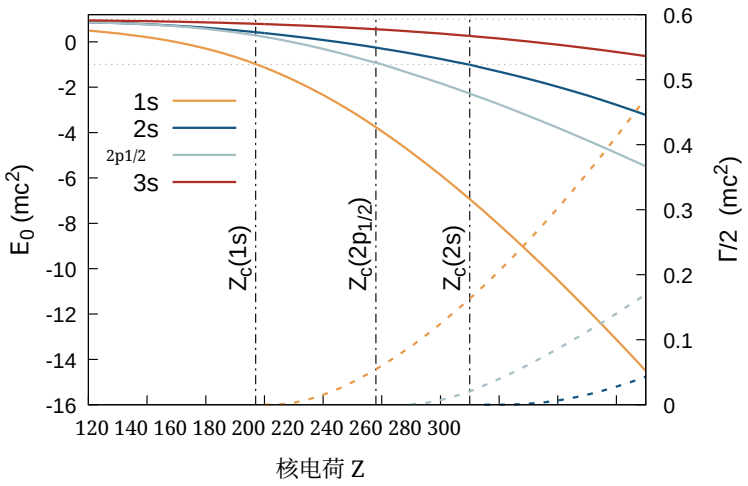

图 10 单粒子能级随核电荷Z的变化。实线对应能量E_0, 的实部，虚线对应复数贡献$i\ {}_2\Gamma$。对于核截断半径$R_{\rm cut} = 0.031$（以 $\bar{}h/(mc)$ 为单位），能量通过解析延拓获得。临界电荷以垂直点划线标出（$Z_c(1s^1/2) \approx 177$、$Z_c(2p^1/2) \approx 218$、$Z_c(2s^1/2) \approx 247$）。

空间形式。其数学基础是装备希尔伯特空间（RHS）形式 [36], ，详见第10节。在散射理论中，伽莫夫态描述散射矩阵在复动量空间中极点所对应的俘获态或衰变态。

伽莫夫态已广泛应用于核物理和原子物理中，用于描述共振态及其他准定态 [37, 182, 211–219]。它们最初于1928年由 Gamow 引入，作为共振态来描述原子核的衰变 α [33, 34]；Siegert 则用其描述散射截面 [35][††]。关于伽莫夫态在核物理中的详细讨论，见参考文献 [220, 221]。

渐近地，共振态 $u_n(E_n,r)$ 满足出射（或入射）边界条件

$$u_n(E_n,r) \xrightarrow[r\to\infty]{} O_l(k_n r) \sim e^{ik_n r} \tag{27}$$

其中 $\mathrm{k}_n = \gamma_n - \mathrm{i}\kappa_n$（详情见参考文献[212]）。如图 13 所示，满足 $\mathrm{k}_n = \mathrm{i}\kappa_n\,(\kappa_n > 0)$ 的束缚态位于正虚 k 轴上，而满足 $\kappa_n < 0$ 的反束缚态（或虚态）位于负虚 k 轴上。满足 $(\kappa_n, \gamma_n > 0)$ 的衰变共振态位于复 k 平面的第四象限，而满足 $(\kappa_n > 0, \gamma_n < 0)$ 的俘获共振态位于第三象限。参考文献 [203] 分析了连续谱阈值 $\mathrm{E} = \pm \mathrm{m}_e\mathrm{c}^2$ 附近复 k 平面上的共振态轨迹。

单粒子共振态，加上位于轮廓 $\mathscr{L}$ 上的复能量散射连续态 $u(k,r)$，满足 Berggren完备关系 [212]:

$$\sum_n |u_n\rangle\langle u_n| + \int_{\mathscr{L}} |u(k)\rangle\langle u(k)| dk = 1. \tag{28}$$

由于复能连续态属于右希尔伯特空间（RHS），因此必须通过为径向波函数引入双正交基来推广度量。特别是，与

††伽莫夫态有时也称为西格特态。

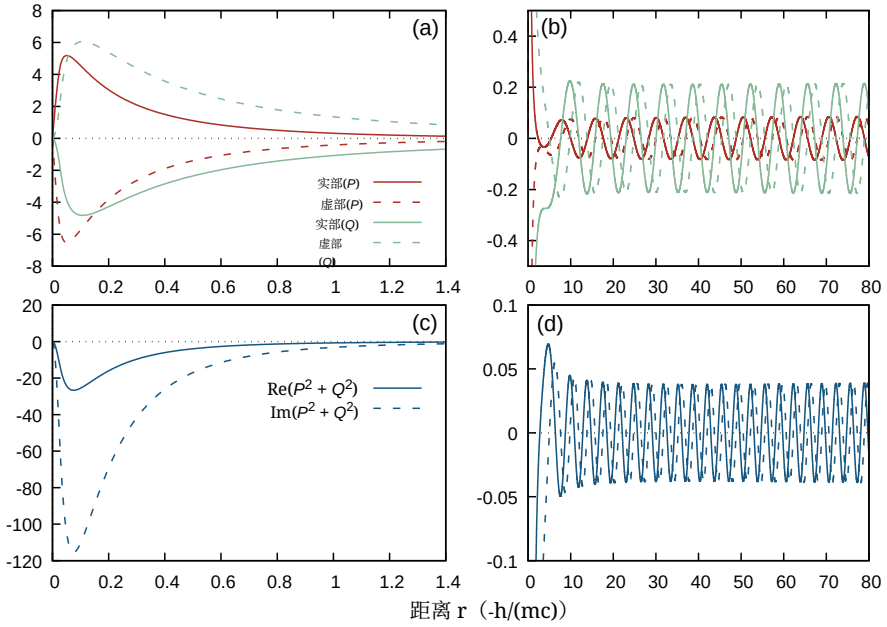

图 11 原子序数为 $Z = 185$ 且 $R_{\text{cut}} = 0.031$ 以 $\bar{}h/(mc)$ 为单位时，未归一化的 P 和 Q 分量 (a)、(b)，以及 $1s$ 波函数未归一化的密度 (c)、(d)。

希尔伯特空间中的情形相反，左矢量的径向波函数中不出现复共轭 [212, 221]。因此，图*11*和12所示的1s 态的径向密度 [182]是通过狄拉克上、下分量的平方来定义的。此外，由于 $\mathrm{Im}(k) < 0$ 为负的伽莫夫态会随$r \to \infty$增大而指数发散，径向积分必须经过正则化，见图11 和12。这可以通过多种技术实现 [224, 226],包括外部复缩放方法 [227]。伽莫夫态波函数在大r 处渐近增长的根本原因在于，这种态代表了对衰变这一内禀含时问题的定态处理。事实上，波函数振幅随时间指数衰减，必须由其随空间指数增长来补偿，从而确保粒子数守恒 [228]。

需要注意的是，由于狄拉克方程的电荷共轭性质，电子伽莫夫态出现在负能连续谱中时，正能连续谱中也会出现正电子共振态 [203, 204]。这表明，下潜电子态可以解释为正电子散射共振，见第2.5节。

如第2.4.2节所述，也可以在标准量子力学的实能量框架内描述共振态。常用方法基于稠密连续谱离散化、消除平滑非共振背景，并拟合共振峰 [177]。另一种方法是稳定化方法，通过假设不同的盒尺寸，从盒中解得到相移，再据此提取共振态 [177, 191, 229, 230]。对于极窄共振态，也可以使用微扰方法，例如第 2.4.3节的双势方法。

尽管已有一些关于嵌入连续谱的共振态的研究 [28, 151, 203, 204],，但在原子多体计算中直接使用狄拉克-伽莫夫态实际上

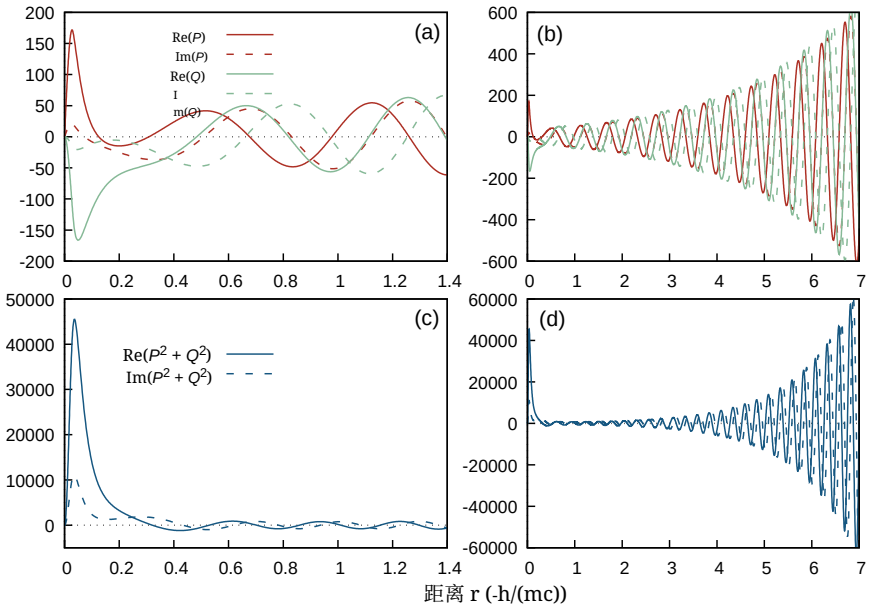

图12 与图 11 类似，但对应于一个 原子序数 $= 300$。

并不可行。其基本数学表述建立在装备希尔伯特空间结构之上，而这一结构本身也带来了挑战。若要将狄拉克-伽莫夫态用于超重元素的原子结构计算，就需要在多电子框架内对其进行研究。计算式（28）中定义的狄拉克-伯格伦系综，并将其用于数值原子结构程序包，将为研究开辟许多令人振奋的方向。

2.5 超临界区间中的正电子产生

在强度超过施温格场极限的电磁场中，量子电动力学真空是不稳定的，$E_S = m_e^2 c^3 / e^- h$ $= 1.32 \times 10^{-18}\,\mathrm{Vm}^{-1}$（或等效强度$I_S = 2.3 \times 10^{29}\,\mathrm{Wm}^{-2}$） [231], 会通过发射电子-正电子对而衰变 [232–234]。在势垒的情况下，这便导致了广受讨论和争议的克莱因悖论。

正如参考文献 [235],所指出的，对产生无法在单体狄拉克理论框架内描述：它需要采用量子场论处理，并使用含时装备福克空间形式，在狄拉克连续谱中动态耦合粒子（电子）与空穴（正电子）。与这一问题密切相关的非相对论类比，是伽莫夫共振的双核子核衰变 [236]。Rumpf 给出了以入射和出射电子/正电子态表述的简明数学处理，其中出射基可通过酉博戈留波夫变换与入射基相联系 [237–239]。更多详情请参阅参考文献 [240]。

如第2.4.5节所述，超临界狄拉克方程的共振态就是伽莫夫态。法兰克福小组深入研究了嵌入连续谱中的电子态的物理解释 [28]。根据这些研究，如果一个空能级嵌入负能连续谱中，最初的中性真空便可能自发衰变为一个正电子和一个具有超临界能量的束缚电子。在这种

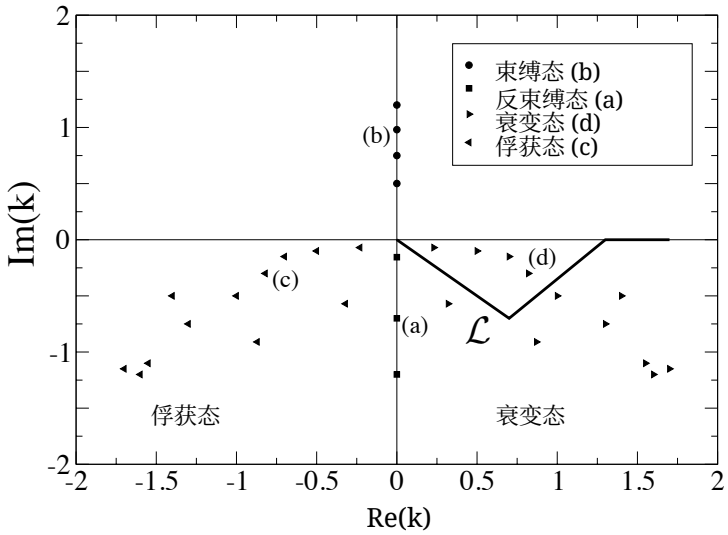

图 13 复动量平面中共振态的位置。在衰变问题中使用的 Berggren 完备关系，式（28），涉及位于虚 k 轴上的束缚态（b）、位于 $\mathscr{L}$ 轮廓（粗实线）上的散射态，以及位于复 k 平面第四象限、介于实轴与 $\mathscr{L}$ 之间的共振衰变态（d）。对于涉及俘获的问题，需要考虑俘获共振态（c），并将散射轮廓移至第三象限。反束缚态（a）可以纳入广义完备关系，见预解式的一般展开，参见参考文献 [214, 215]。反束缚（虚）态（a）可以纳入广义完备关系；在这种情况下，散射轮廓必须稍作变形 [222, 223]。

情况下，狄拉克海中的一个空能级被解释为正电子态，正电子会逃离超临界场。两个正电子发射后，超临界K壳层依次被两个电子填满，泡利原理会阻止进一步衰变 [23, 28, 135, 241–245]。[‡‡] 共振的宽度被解释为正电子逃逸宽度，其特征时间为 $\tau_E = \hbar/\Gamma$，对应于对产生过程。

关于对产生的这一图景， [151, 203, 246] 人们曾基于S矩阵的幺正性展开讨论。事实上，部分散射矩阵的幺正性等价于不存在非弹性道，尤其是不存在自发电子-正电子产生。该研究证明，对于静态外场，对产生的概率恰好为零 [29, 第 298] 页。然而，随着外场的时间导数趋近于零，对产生的概率并不会恰好降为零。相反，在绝热极限下，对于临界场，可以观察到绝热对产生概率的突然跃变，这种现象可定义为自发对产生 [29]。也就是说，只需外场具有微弱的时间依赖性，便可触发对产生。因此，人们建议使用“绝热对产生” [247, 248]，而非“自发对产生”。近期，研究者在量子电动力学中考察了库仑超临界性条件下的真空极化能下降和自发正电子发射，所采用的是狄拉克-库仑问题，其中外场为静态或绝热缓慢变化的球对称库仑势，由

‡‡原则上，我们可以将一个电子从连续谱中已填满的 Gamow $1s_{1/2}$ 态激发至 $-mc^2$ 之上的某个离散态。这会在嵌入负能连续谱中的态里产生另一个空穴，并使得再次产生对成为可能。

均匀带电球体 [249]产生。研究发现，在超临界区域，真空极化能是库仑电荷的递减函数，导致其衰变，并产生真空极化能 $\mathscr{E}_{\mathrm{VP}}{}^{\mathrm{ren}} \sim -$原子序数$^4/R$(原子序数)，为正电子发射提供所需能量（[249] 式（104））。这里的R(原子序数)表示核半径。真空极化及其对超临界原子序数取值的影响也在 [250]中得到了研究。不过，若参考 Thaller 关于散射算符的工作，这场争论本可避免[29]。

原则上，可以利用强度超过 Schwinge r 极限 I_S （近期综述见参考文献 [251] ）。一种方案是使用来自 X 射线自由电子激光器的多束[§§] 聚焦光束 [252]。粒子的产生与湮灭可以按照激光频率同步反复发生，每个激光周期内可产生数百对粒子。作为一种类似的方法，参考文献 [253] 提出了一种模型：在光学晶格中以超冷费米原子实现量子狄拉克场。数值模拟展示了光学类比系统中的自发对产生效应。另一种可能性是使用强激光束，照射具有强库仑场的原子或分子系统，例如石墨烯[246, 254–256]。直到最近，才有研究声称首次观测到半金属石墨烯中类似 Schwinger 机制的热电子-空穴等离子体产生 [257]。

2.6 实验视角：重离子碰撞

有人提出，在总电荷数超过临界值的两个裸核碰撞时应会发生对产生，例如两个铀$^{92+}$离子核电荷之和为 原子序数 $= 184$ [28, 244] 的情形。该碰撞系统处于超临界区间的时间为 $\sim 2.3 \times 10^{-21}$ s，适用于铀$^{92+}$+铀$^{92+}$碰撞，质心能量为 E_{cm} =740兆电子伏特 [245] ，如图 14所示。超临界共振态的预期寿命为 $\sim 392 \times 10^{-21}$ s，比真空衰变所需时间短两个数量级。因此，估计 1s 能级发生对产生的概率约为 1% [209]。早期尝试 [258] 使用没有 $1s_{1/2}$ 空穴的离子观测这一效应，但未能成功。在 GSI/FAIR 的 ESR 储存环中使用冷却后的铀$^{92+}$ 离子，或可首次观测到这一效应。目前正在开展一项测试实验，利用氙$^{54+}$ 束流轰击氙气喷流靶 [260]。

自发发射并非碰撞过程中唯一可能发生的过程。[¶¶]它通常会被动力学正电子发射所掩盖；这种发射由碰撞原子核在库仑势垒以上产生的时变势所诱发 [209, 263–266]。在这一机制中，两个碰撞的原子核会产生强电磁场，其强度足以生成电子-正电子对。图 15 [202]中的费曼图展示了重原子碰撞中的对产生。

尽管自发对产生只会在超临界区间发生，但只要碰撞能量足够高，动力学对产生在亚临界 [264] 和超临界模式下都会发生 [268, 269]。然而，要对自发对产生进行实验验证，并将其与动力学过程区分开来，颇具挑战，因为能量微分

§§满足 $E^2 = B^2$ 且 $EEE \cdot BBB = 0$ 的电磁平面波无法产生电子-正电子对。

¶¶人们不应忽略可能发生的弱衰变过程，例如电子俘获——这是富质子原子核的一种常见衰变模式，尽管弱衰变所需的时间远长于原子核跃迁或电子跃迁 [261]。例如，关于在30MeV下 Xe-Xe^{54+} 碰撞中K空穴产生概率的相对论量子动力学计算研究 [262]。

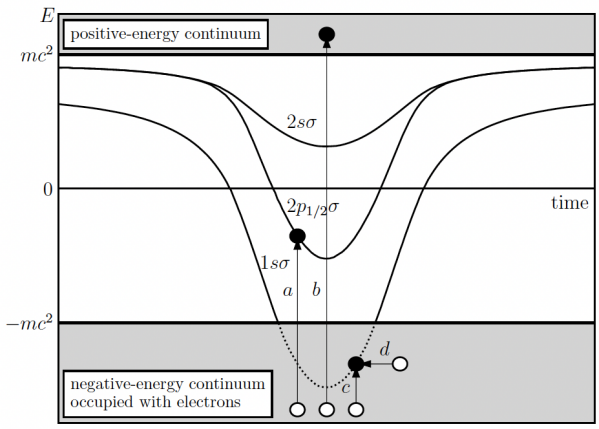

图 14 两个铀原子核碰撞形成的低能级随时间的变化。箭头 a、b和c 表示不同的动力学对产生机制，箭头 d 表示自发对产生。$1s$ 态潜入负能连续谱约 1×10^{-21} s。图取自 [209]；另见 [202]。

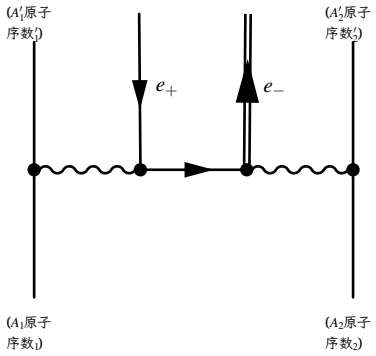

图 15 两个质量数和核电荷分别为 (A_1,Z_1) 和 (A_2,Z_2) 的重原子核发生（非弹性）碰撞时动力学对产生的费曼图示意图，其中出射原子核束缚了一个电子 $(Z_2' + e^-)$。两个碰撞的原子核产生强电磁场，其强度足以产生一个电子-正电子对 [267]。碰撞的原子核用实线表示，波浪线表示虚光子，带箭头的线表示轻子（电子和正电子）。双线表示束缚电子。

真空自发衰变所发射正电子的光谱，与动力学过程所发射正电子的光谱无法区分。不过，有多种不同的方法有望使真空衰变变得可观测。其中一种方法是通过原子核粘连进行碰撞，此时原子核在核力作用下彼此结合一段时间，足以发生几次核旋转。在这极短的时间内，通常约为 1×10^{-21} 秒至 1×10^{-20} 秒 [270, 271],，对产生的概率会增加，而这一现象只能用自发对产生机制来解释 [27, 244, 266]。此外，研究表明，超临界区和亚临界区内的对产生概率会随原子核碰撞速度而变化，因此可以通过实验探测真空衰变 [209, 272]。真空极化的影响

在原子序数c 重离子碰撞情况下的数值已在参考文献 [250]中讨论。此外，有研究指出 [209] ，对于83 ≤原子序数 ≤ 96 的重离子对称碰撞，正电子能谱随碰撞能量变化时，应会呈现向超临界区间跃迁的特征。

3 多组态狄拉克-哈特里-福克

除极少数例外情况外 [273, 274], ，多电子狄拉克方程通常在平均场理论框架内处理，即采用狄拉克-哈特里-福克（D-HF）层次，或使用狄拉克密度泛函理论（D-DFT） [275, 276], ；后一种方法在分子计算中更为常用。可以说，当前密度泛函近似的精度无法与基于波函数的方法相媲美（关于密度泛函理论的近期批判性分析，见参考文献 [277]），尤其是在需要纳入量子电动力学效应时。然而，在原子结构计算的早期阶段，密度泛函理论以狄拉克-哈特里-福克-斯莱特理论的形式确实发挥了重要作用，因为该方案近似纳入了电子关联 [278]。这里，我们着重讨论现代多参考狄拉克-哈特里-福克电子结构理论，以描述静态关联，并正确刻画给定J^π 对称性的各态，其中J 为总角动量，而 π 为宇称。动态电子关联及其对原子结构的影响将在下文第5 节中介绍。

与非相对论 HF 情形一样，为了在开壳层情形下获得正确的基态对称性和低能电子跃迁，需要正确描述静态关联效应。在有限基组计算中，这需要在非相对论或相对论耦合方案下采用多参考处理，并使用一组斯莱特行列式。在 GRASP [60, 148, 279–281] 或 MD- FGME [14, 154],等相对论原子数值程序包中，这是通过在jj耦合方案下对多壳层组态态函数（CSF）作线性组合来实现的 [45]:

$$\Psi_i(J^\pi, M_J) = \sum_r c_{ri} \Phi_r(\gamma_v J^\pi, M_J), \tag{29}$$

其中， Φ_r 波函数具有相同的总角动量J和相应的M_J，且宇称相同 π。 γ_v 表示其他所有量，例如角动量重耦合和资历数 [45]。每个 CSF Φ_r 都是斯莱特行列式的线性组合

$$\Phi_r(\gamma_v J^\pi, M_J) = \sum_i d_i \begin{vmatrix} \phi_1^i(r_1) & \dots & \phi_N^i(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1^i(r_N) & \dots & \phi_N^i(r_N) \end{vmatrix}, \tag{30}$$

其中， ϕ 是式（5）中定义的狄拉克四分量轨道旋量，系数d_i 的确定方式使 CSF 同时成为J^2 和J_z的本征态。随后，通过对哈密顿矩阵$H_{ij} = \langle \Psi_i(J^\pi, M_J) | H_D | \Psi_j(J^\pi, M_J) \rangle$进行对角化，得到本征值和本征向量（组态混合系数$c_{ri}$）。

量子化学界所使用的多参考方法（包括完备活性空间自洽场）已得到广泛综述 [282–284]。关于相对论原子结构计算中的多组态自洽场理论（通常称为多组态狄拉克-哈特里-福克），已有教科书 [45]和多篇论文 [285, 286]进行了全面介绍。若涉及许多高角动量开壳层j态，构造这些多参考函数可能是一项艰巨的任务 [45]。因此，当电子能谱变得极为

密集，进而导致多参考空间变得庞大时，*** 多参考处理也给超重元素计算带来了挑战。此外，对于近简并态，可能会出现自洽场收敛问题。尽管如此，对于少电子体系，如果同时考虑量子电动力学和动态关联效应，仍可获得高精度的激发能，参见第4.4节和第5节。例如，在寻找超越标准模型物理（BSM） [116, 122, 287–296]时，也需要高精度原子结构计算。

数值程序包（例如用于非相对论 [297]情形的 MCHF，或用于相对论情形的 GRASP 和 MDFGME）采用有限差分法（FDM） [298]。另一种方法是采用有限元方法（FEM），例如使用 B样条（分段多项式） [186, 299–301]；这一方法已应用于 AM-BiT 等程序 [302]。使用 B样条在相对论原子结构计算中具有一定优势 [300]。由于径向波函数被限制在区间 $[0,R_c]$内，原子被球形限制在一个足够大的半径R_c之内（通常约为 40 a u），以获得准确的数值结果。这使正负实能连续谱离散化，从而便于实现投影算符 [76]。因此，这种方法可能非常适合近似描述电荷$Z > Z_c$时能量$E < -mc^2$ 的下沉占据能级。由此形成的虚空间可用于后续的电子关联处理过程，例如组态相互作用、耦合簇或多组态 Dirac–Fock。在所有这些数值过程中，通常选择指数间隔的网格点（在 FEM 中称为节点），使$r = r_0 e^t, t > 0$，以便准确描述近核区域中的径向波函数 $\phi(r)$。需要指出的是，要准确处理相对论效应 [303, 304]，必须正确描述内核区域中的波函数。B样条也用于构造基组，以实施多体微扰理论 [300, 305, 305, 306]或进行多组态狄拉克-福克计算；它们可用于实现采用原子核与电子平均势的投影算符，并获得关联轨道 [76]。近来，人们提出了一种改进方法——双动能平衡 [186], , 以获得不含伪态的基组。

多组态方法得到的耦合积分微分方程组本质上具有很强的非线性。特别是，关联轨道的交换势与组态权重的平方成反比，因此可能变得极大。SCF 计算所需的初始组态态函数通常取自托马斯–费米模型，或由采用屏蔽核电荷的单粒子狄拉克–库仑解得到 [45]。然而，在涉及弥散轨道（例如高角动量函数或负离子原子）时，或是在使用高度激发组态进行关联计算时，可能会遇到严重的收敛问题。在这类情况下，选择合适的初始猜测至关重要。参考文献 [40, 45, 307,308]讨论了多组态狄拉克-福克程序中的收敛问题。在某些情况下，问题源于所研究原子或离子的相对论性质。对于非常高的原子序数，角动量耦合会从*LSJ* 耦合转变为近乎纯粹的*JJ* 耦合。在这种情况下，对给定*LSJ* 能级有贡献的某些组态权重会变得很小，从而导致严重的收敛问题 [40]。

在相对论方法中，若允许旋量的四个分量各自独立变化，狄拉克算符的矩阵表示将无法给出正确的形式非相对论极限，导致能量低于真实数值，

***这类似于固体物理中的强关联问题，例如描述金属体系。

†††事实证明，这种离散化过程在描述窄共振态 [177] 时精度较差。在这种情况下，处理这些共振态的首选方法是 Gamow态框架。

这称为变分塌缩或有限基组病 [79]。当人们希望用给定基组展开波函数，并以算子的矩阵表示取代算子时，就会出现这一问题。为避免这种不良效应，必须施加某些边界条件，例如动能平衡（数值计算中会自动考虑），以确保大分量和小分量之间的正确关系 [45, 79, 85]。在有限基组处理 D-HF 方程时，例如使用斯莱特型或高斯型基组，仍可能因变分问题（能级下陷）而出现小误差。由于动能平衡条件隐式地投影到正能态上，基组不完备可能导致总能量低于数值 DHF 计算所得的结果 [159]。可通过冻结内核函数，确保内层轨道得到充分描述来避免这一问题；也可以限制s和p基组的大小，或采用专门构建的无能级下陷高斯基组 [309–312]。

在方程（2）中加入 Breit 算符后，由于电子-电子相互作用，正、负连续态发生耦合，导致离散谱不复存在。这称为连续谱溶解或布朗–雷文霍尔病 [77],，可通过投影算符移除所有含负能轨道的斯莱特行列式来避免，从而有效消除正负电子对贡献 [59]。投影算符通常由完整外场狄拉克哈密顿量的正能本征态构造而成，由此得到第2.4.1节中的无对产生哈密顿量。（关于这一主题的最新讨论，参见 [313]。）对于移除光子-物质场相互作用的情形，单个斯莱特行列式（D-HF解）会自动包含作用于正能态的 HF投影算符 [314],，即研究表明，在 D-HF方程的迭代解中纳入低频布赖特相互作用不会导致变分失效 [315, 316]。因此，布赖特相互作用已成功应用于微扰处理 [74] 以及变分处理 [45, 76, 316–321], 其中，狄拉克-布赖特-HF方程的解可作为进一步研究电子关联和量子电动力学处理的起点。

狄拉克-福克程序的另一个问题是，对于源自同一LS能级的能级，它们可能会给出错误的数值。 [322] 中指出，类硼离子中的 $2p_{1/2} - 2p^{3/2}$ 精细结构能量，以及类氟离子中的 $2p^5\,J = 3/2 - 2p^5\,J = 1/2$ 精细结构能量，对于轻元素而言都不正确。将光速设为一个很大的值所得到的非相对论极限并非应有的零。此前提出的解决方案是，从相对论值中减去由$c \to \infty$得到的能级分裂。近期研究表明，可以通过进行大规模关联计算来处理这一效应，从而获得这些能级，其中包括所有单激发，甚至是满足布里渊定理的单激发 [323]。在计算禁戒跃迁概率时也发现了同样的问题 [324]。

4 量子电动力学效应

除了第 3节所述源于相对论电子关联的修正外，还必须加入源于束缚态量子电动力学的修正，才能获得准确的预测。两项著名的实验发现证明了这类修正的必要性。Lamb 和 Retherford 的第一项发现是，$2p^{1/2}$ 和 $2s^{1/2}$ 态并不简并，这与狄拉克方程相矛盾；狄拉克方程给出的能级是简并的 [325]。Kusch 和 Foley 的第二项发现是，电子的朗德 g因子在钠和镓中并不恰好等于 2 [326], ，后来人们认识到这是由电子的

反常磁矩所致。实验发现之后，Bethe [327], 、Feynman [200, 328], 、Schwinger [234, 329–331]和 Tomonaga [332], 开展了理论研究，奠定了量子电动力学的基础；时至今日，其原理仍未受到质疑 [116]。

不同量子电动力学贡献的推导始于量子电动力学拉格朗日量 (1)。人们提出了多种方法来计算全阶量子电动力学修正，这些修正对于应用于高 Z 元素是必不可少的。然而，在规范不变量子场论框架内，存在外部规范场时定义物理粒子态并非易事 [240]。关于全阶真空极化的开创性研究 [333–335]推动了现代计算的发展。首次对 1s 自能 [336, 337] 进行的精确全阶计算表明，此前使用的 $Z\alpha$ 展开在中 Z 和高 Z 范围内并不收敛。文献 [338]首次尝试评估超重元素中 $1s^{1/2}$ 态的自能。随后，研究者计算了有限原子核中 $1s^{1/2}$ 能级的自能贡献，范围涵盖至 $Z = 170$ [339]。最近，这项评估已扩展到所有满足 $n = 5$ 和 $J = 5/2$ [340]的态。文献 [336] 所述方法基于 S 矩阵形式，只要存在一个良好隔离的参考系统，该方法便可全面处理单电子系统中的量子电动力学修正，并计算少电子体系中超越无对产生近似 [341, 342], 的电子-电子相互作用修正。关于低 Z 单电子系统中量子电动力学修正的综述可见文献 [343]。

Bethe-Salpeter 方程 [43] 是一种真正的二体方程，曾用于推导例如氢中的高阶反冲修正 [344] ，其结果超出了 Breit 方程所能得到的范围（参见例如 参考文献 [343] 及其中的参考文献）。然而，Bethe-Salpeter 方程存在一些根本性问题 [345, 346] ，而且很快就会变得难以用于多电子体系。要有效处理多电子体系，需要采用哈密顿量方法（例如 以 Dirac-Coulomb-Breit 哈密顿量为起点），并加入额外的有效 QED 微扰项，以达到所需精度来描述多电子体系。原则上，Bethe-Salpeter 方程可以转换为两个独立方程，与哈密顿量相对论量子力学的方程相对应 [347]；此外还有准势方法 [348]）。

目前已发展出三种处理束缚态量子电动力学（BSQED）计算的方法，尤其适用于重元素。最初的方法基于 S矩阵形式。关于 S矩阵形式的详细说明以及基于该形式的 QED 计算综述，见参考文献 [143, 349, 350]。本方法概述见小节4.1。为处理准简并参考态，有人提出了以下方法：(i) 基于双时格林函数的方法 [351–353]（小节4.2）；以及 (ii) 基于时间演化算符的协变版本 RMBPT，该方法能够更轻松地处理简并态和准简并态 [354–357] （小节 4.3 ）。在实际应用中，相关计算的复杂性是使用这些方法的主要限制，因此必须设计近似方法。

束缚态量子电动力学通常基于 Furry束缚态图像 [358]。未微扰的狄拉克哈密顿量 H_D 包含原子核的库仑场，因此库仑势被纳入所有阶。电子-电子相互作用则作为由下列势给出的微扰处理

$$V_{\varepsilon,g} = g H_I e^{-\varepsilon|t|}, \tag{31}$$

其中 g是一个形式展开参数，相互作用哈密顿量为

$$H_I = j^\mu A_\mu - \delta M(x), \tag{32}$$

其中包含一个质量重整化项。由于电磁相互作用可以作用于无限远处，因此加入项 $e^{-\varepsilon|t|}$，以便在$t = \pm\infty$处绝热地关闭相互作用，从而恢复相互作用前后的未受扰态。

定义在适当福克空间上的电子-正电子场算符，可用电子和正电子湮灭与产生算符展开，

$$\psi(x) = \sum_{E_n > -m_e c^2} a_n \phi_n(x) + \sum_{E_m < -m_e c^2} b_m^{\dagger} \phi_m(x), \tag{33}$$

而束缚态量子电动力学哈密顿量则表示为 [240],

$$H_0 = \sum_{E_n > -m_e c^2} E_n a_n^{\dagger} a_n \phi_n(x) - \sum_{E_m < -m_e c^2} E_m b_m^{\dagger} b_m \phi_m(x), \tag{34}$$

其中 a_n 是态 n中的电子湮灭算符，其能量为 $E_n > -mec^2$；而 $b^{\dagger}$ 是态 m 中的正电子产生算符，其能量为 $E_m < -mec^2$。对于陷入负能连续谱且具有复能量的伽莫夫态，还必须进一步扩展该形式体系。应当指出，式（33）和（34）中的形式是式（16）中带投影算符的哈密顿量的恰当量子场论替代形式；后者基于狄拉克海对正电子的定义。然而，对于多电子体系中的实际应用，束缚态量子电动力学形式体系过于复杂，至今尚未用于二阶修正以上的计算。

表达式（33）和（34）通常用狄拉克算符的正（$E_n > 0$）和负（$E_n < 0$）谱来表述，通常称为电子态和正电子态 [143]。这种术语源自自由粒子量子电动力学形式 [359, 360], ，后来被用于描述点核电荷库仑场的情形，此时离散谱的低端在 $E_n = 0$ 处（$Z\alpha = 1$）。正如前文所述，对于一般的有限核情形，能量可能变为负值，最终当 $Z = -mec^2$ 时，态会下陷至 $Z \approx 170$以下。因此，正能态和负能态这一术语只有在将谱整体上移 mec^2后才有意义，此时低能连续谱从 $E < 0$处开始。

4.1 S矩阵形式

对于不含真实光子的孤立q电子态 $|Nq;\, 0\rangle = |n1,\ldots,nq;\, 0\rangle$，其量子电动力学中的能量位移通过盖尔曼-洛定理计算，并由 Sucher 对其进行对称化 [361, 362], [363]

$$\Delta E_{N_q} = \lim_{\substack{\varepsilon \to 0 \\ g \to 1}} \frac{i\varepsilon g}{2} \frac{\partial}{\partial g} \log \left\langle N_q;0 \right| S_{\varepsilon,g} \left| N_q;0 \right\rangle , \tag{35}$$

其中，绝热S矩阵定义为

$$S_{\varepsilon,g} = \lim_{t \to \infty} U_{\varepsilon,g}(-t,t), \tag{36}$$

而$U_{\varepsilon,g}$ 是定义如下的绝热演化算符

$$U_{\varepsilon,g}(t_1,t_2) = T e^{-i\int_{t_1}^{t_2} dt V_{\varepsilon,g}(t)} , \tag{37}$$

其中，T 是时间排序算符。

下一步是按照参考文献 [143, 349, 360, 364, 365] 中的方法，将连通绝热 S 矩阵按耦合常数 g 的幂次展开

$$\begin{aligned} g\frac{\partial}{\partial g}\log\left\langle S_{\varepsilon,g}\right\rangle_C\Big|_{g=1} &= \frac{\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(1)}\right\rangle_C + 2\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(2)}\right\rangle_C + 3\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(3)}\right\rangle_C + \cdots}{1+\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(1)}\right\rangle_C + \left\langle S_{\varepsilon,1}^{(2)}\right\rangle_C + \left\langle S_{\varepsilon,1}^{(3)}\right\rangle_C + \cdots} \\ &= \left\langle S_{\varepsilon,1}^{(1)}\right\rangle_C + 2\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(2)}\right\rangle_C - \left\langle S_{\varepsilon,1}^{(1)}\right\rangle_C^2 \\ &+ 3\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(3)}\right\rangle_C - 3\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(1)}\right\rangle_C\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(2)}\right\rangle_C + \left\langle S_{\varepsilon,1}^{(1)}\right\rangle_C^3 \\ &+ 4\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(4)}\right\rangle_C - 4\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(1)}\right\rangle_C\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(3)}\right\rangle_C - 2\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(2)}\right\rangle_C^2 \\ &+ 4\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(1)}\right\rangle_C^2\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(2)}\right\rangle_C - \left\langle S_{\varepsilon,1}^{(1)}\right\rangle_C^4, \end{aligned} \tag{38}$$

其中，连通的S矩阵定义为

$$\left\langle S_{\varepsilon,g}\right\rangle_C = \left\langle N_q;0\right| S_{\varepsilon,g}\left|N_q;0\right\rangle_C = \sum_j \left\langle S_{\varepsilon,1}^{(j)}\right\rangle_C, \tag{39}$$

with

$$\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(j)}\right\rangle_C = \left\langle N_q;0\right| S_{\varepsilon,1}^{(j)}\left|N_q;0\right\rangle_C. \tag{40}$$

连通图是带有外腿的图，外腿是束缚态波函数，如图16、18 和19所示。只有闭合回路的非连通图仅对真空能量有贡献。图17展示了单电子和双电子系统的非连通图示例。式（38）的每一阶在 ε^j 处都有极点，只有同时计算给定阶的所有项，这些极点才会相互抵消。例如，对于$j=2$，必须同时计算 $2\left\langle S_{\varepsilon}^{(2)},_1\right\rangle_C - \left\langle S_{\varepsilon}^{(1)},_1\right\rangle_C^2$ 中的两项，才能抵消 $1/\varepsilon^2$ 极点。

S矩阵形式主义并不局限于计算量子电动力学能级位移。例如，它还可用于计算单光子和双光子发射概率的辐射修正，以及线型 [369]。

根据S矩阵（36）和演化算符（37），可得阶数为j的矩阵元：

$$S_{\varepsilon,g}^{(j)} = \frac{(-ig)^j}{j!}\int d^4x_j \ldots \int d^4x_1 e^{-\varepsilon|t_j|}\ldots e^{-\varepsilon|t_1|}T\left[H_I(x_j)\ldots H_I(x_1)\right]. \tag{41}$$

这些矩阵元可以用电子传播子和光子传播子表示。电子传播子与狄拉克束缚电子格林函数之间的关系为

$$\begin{aligned} S_F(x,y) &= \langle 0|T\left[\psi(x)\bar{\psi}(y)\right]|0\rangle \\ &= \begin{cases} \sum_{E_n>0}\phi_n(x)\bar{\phi}_n(y) & t_x > t_y \\ -\sum_{E_n<0}\phi_n(x)\bar{\phi}_n(y) & t_x < t_y \end{cases} \\ &= \frac{-i}{2\pi}\int_{C_F} dz G(\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{x}_1,z(1+i\delta))\gamma^0 e^{-iz(t_2-t_1)}. \end{aligned} \tag{42}$$

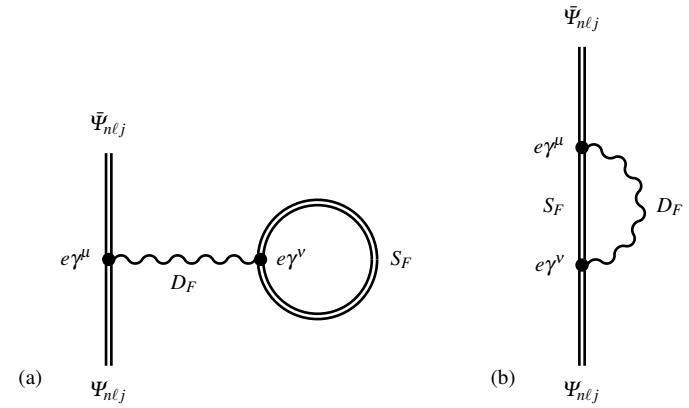

图16 最低阶束缚态量子电动力学修正，费曼图采用通常的标记方式。(a) 真空极化；(b) 单电子自能。为便于说明，图中标出了元电荷e。D_F 和S_F 分别表示 Dyson（光子）和 Feynman（电子/正电子）传播子。双线表示原子核场中的传播子。 $\Psi_{n\ell j}$ 表示束缚电子波函数。

（42）中的电子格林函数是以下方程的解： [143, 349]

$$\left(-i\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla}_2+V\left(|\boldsymbol{x}_2|\right)+\beta m-z\right)G\left(\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{x}_1,z(1+i\delta)\right)=\delta\left(\boldsymbol{x}_2-\boldsymbol{x}_1\right). \tag{43}$$

束缚态的能量由格林函数在实轴上的极点给出。

(41) 中两个光子场算符的缩并给出

$$\left\langle 0\left|A_\mu\left(x_2\right)A_\nu\left(x_1\right)\right|0\right\rangle=g_{\mu\nu}D_F\left(x_2-x_1\right) \tag{44}$$

其中

$$\begin{aligned} D_F\left(x_2-x_1\right) &= -\frac{i}{(2\pi)^4}\int d^4q\frac{e^{-iq\cdot\left(x_2-x_1\right)}}{q^2+i\delta} \\ &= \frac{1}{(2\pi i)}\int_{-\infty}^{+\infty}dq_0H\left(\boldsymbol{x}_2-\boldsymbol{x}_1,q_0\right)e^{-iq_0\left(t_2-t_1\right)} \end{aligned} \tag{45}$$

在方程 (45) 中，$H\left(xxx_2-xxx_1,q_0\right)$ 是光子格林函数，定义为

$$\begin{aligned} H\left(\boldsymbol{x}_2-\boldsymbol{x}_1,q_0\right) &= -\frac{e^{-bx_{21}}}{4\pi x_{21}} \\ x_{21}=\left|\boldsymbol{x}_2-\boldsymbol{x}_1\right|,\quad & b=-i\left(q_0^2+i\delta\right)^{\frac{1}{2}},\Re(b)>0. \end{aligned} \tag{46}$$

正如 Dyson 所指出的，方程 (35) 关于 α 的幂级数展开收敛半径为零 [52]。因此， α的级数仅为渐近级数，当 $n\geq 1/\alpha$ 时发散。由于 α的数值很小，这并不像强相互作用的情形那样构成问题。

式（38）中的一阶贡献，即质量重整化项，可以写为：

$$\Delta E_n^{(1)}=\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{2}i\varepsilon\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(1)}\right\rangle_c=-\delta m\int d\boldsymbol{x}\phi_n^\dagger\left(\boldsymbol{x}\right)\gamma^0\phi_n\left(\boldsymbol{x}\right). \tag{47}$$

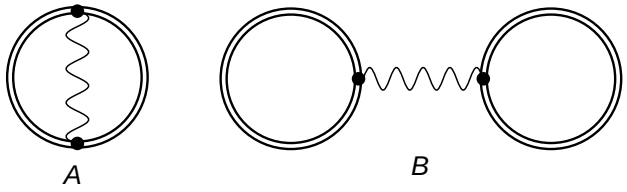

图 17 α 阶非连通图示例，这些图仅对真空能量有贡献。(a)：单电子情形；(b)：双电子情形。

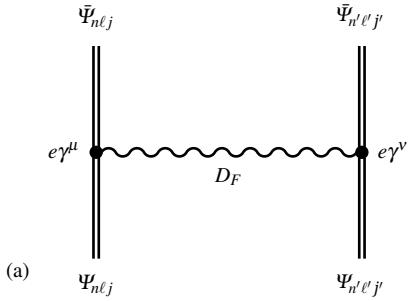

图 18 与图 16类似，但对应的是电子-电子相互作用费曼图。

三个可能的二阶连通图见图16 （一阶单电子量子电动力学修正）和18 （电子-电子相互作用）。它们源自式（38）中的二阶项，该项可明确写为（采用自然单位制）

$$\begin{aligned}
\left\langle S_{\varepsilon,1}^{(2a)}\right\rangle_c = & \frac{1}{(4\pi i)}\int_{-\infty}^{+\infty} dq_0 \int d^4x_2 \int d^4x_1 e^{-\varepsilon(|t_2|+|t_1|)} e^{-iq_0(t_2-t_1)} \frac{e^{-bx_{21}}}{4\pi x_{21}} \\
& \left\{ \sum_{m_2 n_2 m_1 n_1} e^{i\left(E_{n_2}-E_{m_2}\right)t_2} e^{i\left(E_{n_1}-E_{m_1}\right)t_1} \right. \\
& \times \phi_{n_2}^{\dagger}(\boldsymbol{x}_2)\gamma^0\gamma^{\mu}\phi_{m_2}(\boldsymbol{x}_2)\phi_{n_1}^{\dagger}(\boldsymbol{x}_1)\gamma^0\gamma^{\nu}\phi_{m_1}(\boldsymbol{x}_1) \\
& \times \left\langle N_q;0\right| : a_{n_2}^{\dagger}a_{m_2}a_{n_1}^{\dagger}a_{m_1} : \left|N_q;0\right\rangle \\
& -2Tr\left[\gamma^{\mu}\frac{-i}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dz G(\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{x}_2,z(1+i\delta))\gamma^0\right] \\
& \times \sum_{nm} e^{i(E_n-E_m)t_1}\phi_n^{\dagger}(\boldsymbol{x}_1)\gamma^0\gamma^{\nu}\phi_m(\boldsymbol{x}_1)\left\langle N_q;0\right| a_n^{\dagger}a_m \left|N_q;0\right\rangle \\
& + \frac{-i}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dz \sum_{nm} e^{i(E_n t_2 - E_m t_1 - iz(t_2-t_1))} \\
& \times \phi_n^{\dagger}(\boldsymbol{x}_2)\gamma^0\gamma^{\mu}G(\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{x}_1,z(1+i\delta))\gamma^0\gamma^{\nu}\phi_m(\boldsymbol{x}_1) \\
& \left. \times \left\langle N_q;0\right| a_n^{\dagger}a_m \left|N_q;0\right\rangle \right\}. \qquad (48)
\end{aligned}$$

这些图属于 α/π 阶，因为它们有两个顶点。

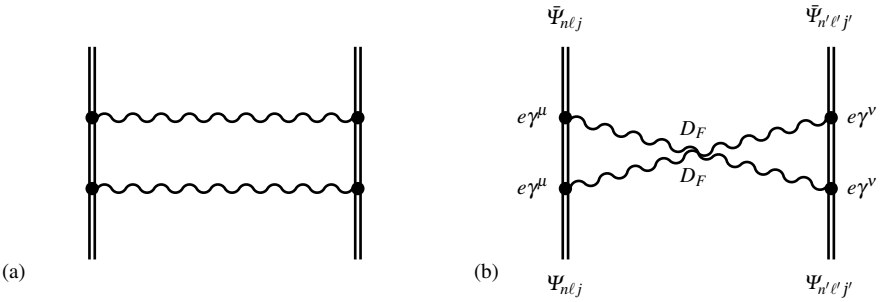

图19 与图 16 类似，但对应于二阶电子-电子相互作用费曼图：（a）梯形图；（b）交叉图。

4.2 双时格林函数方法

这种方法基于将格林函数（42）推广到一个含有 N个电子的系统 [351, 353]。$2N-$重格林函数定义如下:

$$G(x_1'\cdots x_N';x_1\cdots x_N)=\left\langle 0|T\left[\psi(x_1')\cdots\psi(x_N')\bar{\psi}(x_1)\cdots\bar{\psi}(x_N)\right]|0\right\rangle . \tag{49}$$

它可以表示为

$$\begin{aligned}
&G(x_1',\ldots x_N';x_1,\ldots x_N) \qquad (50)\\
&=\frac{\langle 0|T\left[\psi_{\rm in}(x_1')\cdots\psi_{\rm in}(x_N')\overline{\psi}_{\rm in}(x_N)\cdots\overline{\psi}_{\rm in}(x_1)\right]\exp\{-i\int d^4z\,H_I(z)\}|0\rangle}{\langle 0|T\left[\exp\{-i\int d^4z\,H_I(z)\}\right]|0\rangle}\\
&=\left\{\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-i)^m}{m!}\int d^4y_1\cdots d^4y_m\,\langle 0|\left[T\psi_{\rm in}(x_1')\cdots\psi_{\rm in}(x_N')\overline{\psi}_{\rm in}(x_N)\cdots\overline{\psi}_{\rm in}(x_1)\right.\right.\\
&\times\left.\left.H_I(y_1)\cdots H_I(y_m)\right]|0\rangle\right\}\left\{\sum_{l=0}^{\infty}\frac{(-i)^l}{l!}\int d^4z_1\cdots d^4z_l\,\langle 0|T\left[H_I(z_1)\cdots H_I(z_l)\right]|0\rangle\right\}^{-1}.
\end{aligned}$$

双时格林函数方法首先在方程（50）中仅保留两个时间，令$t_1\equiv t_2\cdots\equiv t_N\equiv t$且 $t_1'\equiv t_2'\cdots\equiv t_N'\equiv t'$。此操作不会导致任何信息损失。对于具有未扰动能量 a 的 N 电子原子的一个孤立能级，其能量位移为 $E_a^{(0)}$:

$$\Delta E_a=\frac{\frac{1}{2\pi i}\oint_\Gamma dE\left(E-E_a^{(0)}\right)\Delta\mathscr{G}_{aa}(E)}{1+\frac{1}{2\pi i}\oint_\Gamma dE\Delta\mathscr{G}_{aa}(E)}, \tag{51}$$

其中 $\mathscr{G}_{aa}(E)$是态 a 的双时格林函数（50）傅里叶变换的平均值。对 $\mathscr{G}_{aa}(E)$按精细结构常数α 的幂进行微扰展开，可得到与第4.1节所示结果类似的结果。

对于两个准简并能级，可以类似地使用四时格林函数。

$$G(x_1'x_2';x_1x_2)=\frac{\langle 0|T\left[\psi_{\rm in}(x_1')\psi_{\rm in}(x_2')\overline{\psi}_{\rm in}(x_2)\overline{\psi}_{\rm in}(x_1)\right]\exp\{-i\int d^4z\,H_I(z)\}|0\rangle}{\langle 0|T\left[\exp\{-i\int d^4z\,H_I(z)\}\right]|0\rangle}. \tag{52}$$

在这种情况下，微扰展开是在包含两个准简并能级的子空间上进行的。形式上，这一过程可以扩展到任意数量的准简并态。

4.3 协变演化算符方法

协变演化算符方法已在参考文献 [357, 370–373] 中发展起来。该方法同样从演化算符出发，并采用相对论多体微扰理论方法（RMBPT）。它与上一小节讨论的双时格林函数方法密切相关。与 S 矩阵形式主义不同，后者由于对所有时间积分所导致的能量守恒条件，无法处理准简并态；而协变演化算符方法已成功应用于准简并态。该方法基于这样一个事实：在 $t = 0$ 时，格林算符等价于相对论多体微扰理论波算符，后者是广义布洛赫方程的解。此外，在标准演化算符中，时间只沿正向演化，因此不具有相对论协变性。允许时间向前和向后演化后，便可恢复相对论协变性。该方法可以高阶评估非量子电动力学多体效应，并且也能计入一阶和二阶量子电动力学图，至少在简单系统中如此。

4.4 量子电动力学修正的计算

计算超重元素的跃迁能时，需要评估几类量子电动力学修正。第一类是单电子修正，例如图中所示的自能和真空极化。16。这些修正适用于所有原子。电子-电子相互作用的费曼图如图所示。18。它包含布赖特相互作用和全阶迟滞修正。对该图进行迭代，可以得到电子-电子相互作用的高阶修正，如图所示。19。后面的这些图以及包含更多光子的类似图，为关联能提供量子电动力学修正。图中的完整梯形图19(a) 包含多体理论（如相对论多体微扰理论、多组态 Dirac–Fock 或相对论组态相互作用）中已有的关联贡献，以及涉及正电子的纯量子电动力学修正。图中的交叉图19(b) 则提供多体计算中未包含的纯量子电动力学修正。最后一类费曼图包含对单电子修正的电子-电子相互作用修正，例如图中所示的自能屏蔽。20。最后这两类修正适用于至少含有两个电子的原子。

4.4.1 单电子辐射修正

由第i阶单电子辐射修正引起的能量位移，对应于一组含有 $2i$ 个顶点的图，形式上为 $(\alpha/\pi)^i m_e c^2$，阶，但经过重整化后可写为：

$$\Delta E^{(i)}_{(n,\kappa)} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^i \frac{(Z\alpha)^4}{n^3} F^{(i)}_{n,\kappa}(Z\alpha)\, m_e c^2, \tag{53}$$

其中，对于量子数为（n κ）的能级，$F^{(i)}_{n,\kappa}(Z\alpha)$ 是Z的缓慢变化函数。对于较低的Z，可以将$F^{(i)}_{n,\kappa}(Z\alpha)$ 展开为$Z\alpha$的幂次以及 $\log\left((Z\alpha)^{-2}\right)$的级数。该展开的低阶系数见参考文献 [374, 375]。如 [336], 所示，该展开在中高Z时并不收敛。因此，对于超重元素，我们将只考虑按$Z\alpha$所有阶计算的结果。

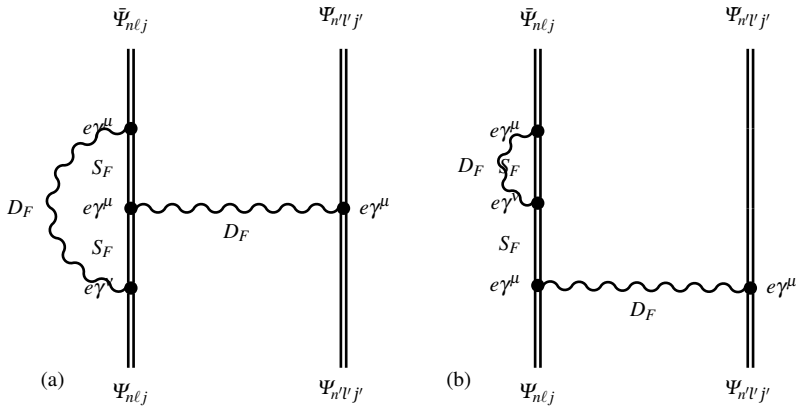

图 20 阶数为 $(\alpha/\pi)^2$的自能屏蔽图。其他符号的定义见图 16。

现在我们讨论自能图 16(b) 的计算。对于点核 [68, 337, 338, 376, 377]，$1s^{1/2}$ 自能已按 $5 \leq Z \leq 120$ 的所有阶进行了计算。对于高 Z、主量子数较小以及 s 态和 p态，有限核尺寸修正十分重要；而对于较大的 $|\kappa|$，其影响可以忽略。$1s^{1/2}$ 态的自能已在 [142, 143, 338, 378]中计算。在参考文献 [338], 中，计算进行至 $Z = 160$；在参考文献 [339] 中，则进行至 $Z = 170$。最近，针对点核，将 $F_1^{(1)}\,s\,(Z\alpha)$ 对 $i = 1$ 的计算扩展至 $Z = 137$ [379]；针对均匀带电核，计算则扩展至 $Z = 135$ [380]，核半径范围为 1.5f m 至 7.3fm。参考文献 [68] 中的工作最近已扩展至 $Z = 170$ [340]。在这两项工作中，均使用费米模型，针对特定核尺寸计算给定 Z 值对应的自能。图 21 展示了 $i = 1$ 和有限核尺寸条件下 $F_1^{(1)}\,s\,(Z\alpha)$ 的不同数值之间的比较。所有计算结果彼此吻合良好，差异仅源于所采用的核模型和核尺寸。

对于激发态，参考文献 [336, 376, 377, 381, 382] 中计算了 $5 \leq Z \leq 110$、$2 \leq n \leq 5$ 条件下 ns、$np^{1/2}$、$np^{3/2}$ 和 $nd^{3/2}$ 态的自能。$10 \leq Z \leq 120$ 时，$n = 5$ 以下 ns、np 和 nd 态的点核自能也可见参考文献 [68]。参考文献 [383] 给出了点核条件下 $n = 5$ 以下 $nd^{3/2}$ 至 $ng^{9/2}$ 态的 $F^{(1)}_{n\,\kappa}\,(Z\alpha)$ 数值。对于 2s 态和 $2p^{1/2}$ 态的有限尺寸修正，$26 \leq Z \leq 100$ 时见 [142, 143, 378]，$10 \leq Z \leq 120$ 时见 [68]，$100 \leq Z \leq 170$ 时见 [340]。图 21 展示了 2s、$2p^{1/2}$ 和 $2p^{3/2}$ 态在计入和未计入有限尺寸修正时不同理论值之间的比较。对于 $|\kappa| = 1$ 的态，$Z \to \alpha^{-1} \approx 137$ 时点核数值的发散在 2s 和 $2p^{1/2}$ 态中均可见。事实上，其程度甚至超过了 1s 态。

对于更大的 n 和 Z 值 > 120，尚无已发表的 $F^{(1)}_{n\,\kappa}\,(Z\alpha)$ 结果。近期已开展大规模研究，以提供 $F^{(1)}_{n\,\kappa}\,(Z\alpha)$ 的数值，覆盖超重元素所关注的范围。已计算出点核 [379]情况下 $n \leq 10$、原子序数 Z 最高达 137 时，所有可能的 κ 对应的 $F^{(1)}_{n\,\kappa}\,(Z\alpha)$ 数值。所有可能的 $|\kappa| > 1$ 在 $n = 5$ 时的点核值绘于图 22，并与参考文献 [68, 340]中 p 态和 d态的数值一同展示。对于 $3 \leq n \leq 6$ 以及 $|\kappa| = 1$（s 态和 $p^{1/2}$ 态），已计算出包含有限核尺寸修正的函数 $F^{(1)}_{n,\kappa}(Z\alpha,R)$，其中 R 为平均球半径，取值范围为 1.5 fm 至 7.3 fm [380]。

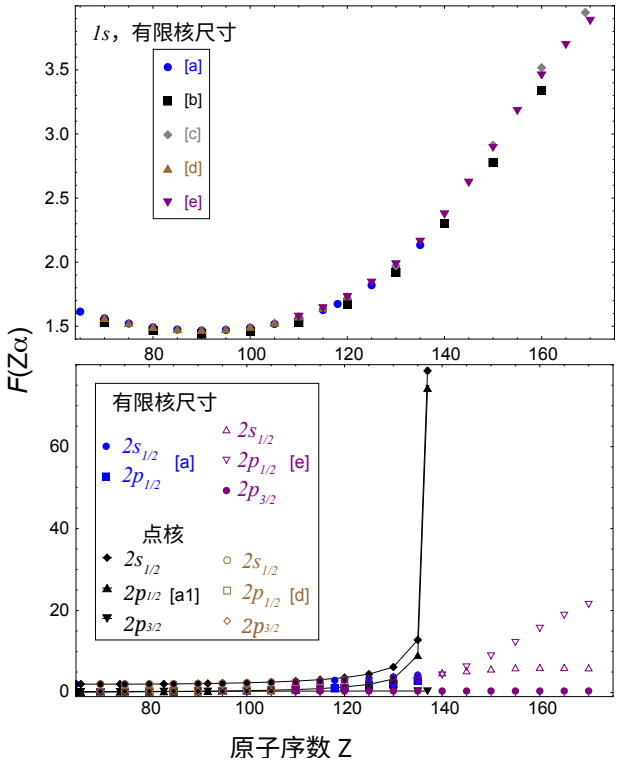

图 21 高原子序数区域和超临界区域中 $F^{(1)}$(原子序数α) 函数的值。上图：$1s^{1/2}$ 的有限尺寸值比较。下图：n = 2 壳层的有限尺寸值与点核值比较。参考文献： [a]=[380]、 [a1]=[379]、 [b]=[338]、 [c]=[339]、 [d]=[68]、 [e]=[340]。

图 16(α/π)所示的 16(a) 中的一阶真空极化修正，可通过按原子序数α的幂展开来获得足够准确的结果。仅与原子核发生一次相互作用的 α(原子序数α)阶势称为 Uehling 势V_{U}。展开中的下一项， α(原子序数α)^3 阶项称为 Wichmann-Kroll势V_{WK}。真空极化的全阶计算已在[384, 385]中完成。Uehling 势 [386] 的计算方式如下：

$$V_{\mathrm{U}}(r) = -\frac{2\alpha}{3\pi}\frac{Z}{r}\int_{[1,\infty)} \exp\left(-2\alpha^{-1}\xi r\right)\left(1+\frac{1}{2\xi^2}\right)\frac{\sqrt{\xi^2-1}}{\xi^2}\,d\xi \tag{54}$$

如果将原子核视为点电荷。参考文献中给出了用修正贝塞尔函数表示的 Uehling 势解析公式 [387]。式（54）可推广至有限核电荷分布 [388, 389]。将 Uehling 势加入狄拉克方程的势中，即可轻松地将逐阶真空极化修正纳入所有阶 [81]。

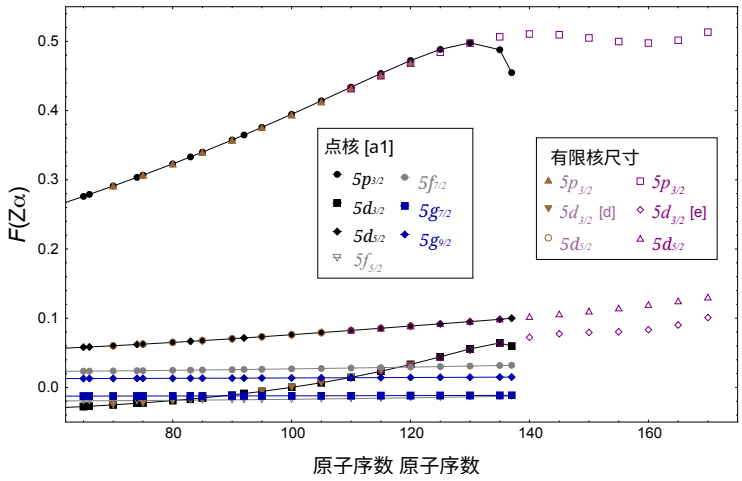

图 22 与图 21 类似，但展示的是高原子序数和超临界区域中的 $F_5^{(1)}\,p_{3/2}(Z\alpha)$、$F_5^{(1)}\,d_{3/2}(Z\alpha)$、$F_5^{(1)}\,d_{5/2}(Z\alpha)$、$F_5^{(1)}\,f_{5/2}(Z\alpha)$、$F_5^{(1)}\,f_{7/2}(Z\alpha)$、$F_5^{(1)}\,g_{7/2}(Z\alpha)$ 和 $F_5^{(1)}\,g_{9/2}(Z\alpha)$ 函数。

真空极化的 Wichmann-Kroll 贡献$V_{\rm WK}$ 的阶数为 α（原子序数α）^{3}；对于$r\to 0$，它可近似写为 [333]，

$$V_{\rm WK}(r)\approx\frac{\alpha(Z\alpha)^3}{\pi}\left[\left(-\frac{3}{2}\zeta(3)+\frac{\pi^2}{6}-\frac{7}{9}\right)\frac{1}{r}+2\pi\zeta(3)\right.$$
$$\left.-\frac{\pi^3}{4}+\left(-6\zeta(3)+\frac{\pi^4}{16}-\frac{\pi^2}{6}\right)r+O(r^2)\right] \qquad (55)$$

其中 $\zeta(n)$ 是黎曼 ζ 函数。更多详情请参见例如参考文献 [385, 390]。文献 [391] 给出了一种高效的数值方法，可在不进行低r 展开的情况下计算$V_{\rm WK}$。此外，已近似求得该展开中阶数为 $\alpha(Z\alpha)^5$ 和 $\alpha(Z\alpha)^7$,的项，它们分别对应真空极化圈中与原子核发生 5 次和 7 次相互作用。这些项多年来一直用于 μ 子原子 [333, 392–394]。计算这些项的数值方法见参考文献 [391]。

还应在 (53) 中加入 $i=2$ 的高阶项。与双顶点项相比（见图 4），这些项的量级为 $(\alpha/\pi)\approx 2\times 10^{-3}$，但其 $Z\alpha$ 展开中的主导系数可能很大。这些项例如包括双圈自能、双圈真空极化修正以及自能与真空极化混合项。相应的费曼图例如见参考文献 [110, 321, 349]。其中一些项很容易计算，例如真空极化的卡伦-萨布里贡献 [395]，其势已知 [388]。对于 $Z\le 100$ 的单电子 [107, 108, 111–113, 396, 397] 和三电子原子 [398] $30\le$，双圈自能项已得到计算，但仅针对 $n=1$ 和 $n=2$ 态。自能与真空极化混合图已在 [110, 399, 400] 中计算。虽然这些图对内壳层电子能量很重要，但与关联效应相比，预计它们对超重元素外壳层能量的贡献并不显著。计算 $(\alpha/\pi)^2$，阶的图——这些图较易计算，例如卡伦-萨布里项或圈后圈乌林贡献——可提供所需的数量级，以评估在具体情形下尚未计算的图的重要性。

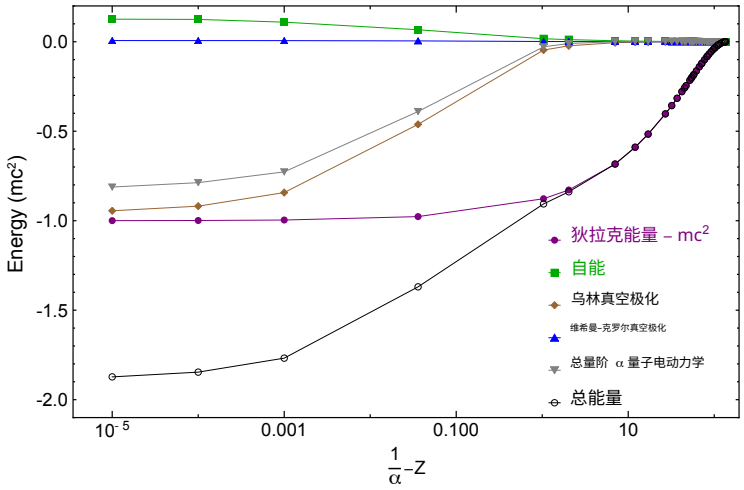

图 23 点核附近的狄拉克能量、自能和真空极化$_c = 1/\alpha$。乌赫林真空极化贡献和维希曼和克罗尔真空极化贡献由 MDFGME 程序计算，自能则取自 [379] 并按原子序数α进行全阶计算。

在图 23 中，我们展示了 α 阶量子电动力学贡献以及 $1s$ 态狄拉克能量随 $1/\alpha - Z$（Z 取非整数值）的变化，以展示点核情况下接近临界 $Z_c = 1/\alpha$ 时的情形。图中显示，自能几乎不随 Z 变化，而真空极化则成为主导贡献，其数值几乎比自能大一个数量级。该阶的总能量接近 $-mc^2$。尽管 Wichmann-Kroll 贡献很小，全阶真空极化以及高阶贡献之和的表现仍有待检验。对有限尺寸原子核进行相同的比较，则不会出现同样的效应：自能和真空极化的量级相当，且其数值都大幅减小。

4.4.2 双电子辐射和非辐射修正 项

关于重元素和超重元素原子光谱的计算，这类多电子系统在精度方面的瓶颈仍在于电子关联处理（见第 5节的讨论）。然而，辐射修正与电子-电子相互作用之间存在需要考虑的混合项。最主要的一项称为自能屏蔽（见图 20）。目前，只有针对 $n = 1$ 和 $n = 2$ 态 [401, 402]，才通过直接计算费曼图对这些项进行了评估。这些包含自能圈的项无法写成精确势的形式，因此难以推广到任意原子。因此，若能构建一种近似量子电动力学势，足够准确地描述屏蔽兰姆位移和其他原子性质，并能成功用于分子计算，将会很有帮助。随后便可引入一个（模型）微扰哈密顿量，以表示如下形式的量子电动力学修正中的辐射部分：

$$\Delta\tilde{H}^{\mathrm{QED}} = V_{\mathrm{U}} + V_{\mathrm{WK}} + h_{\mathrm{SE}} + h_{\mathrm{h.o.t.}}, \tag{56}$$

其中V_{U}为 Uehling 势，V_{WK}为 Wichmann 和 Kroll 势，h_{SE}为自能模型势，而$h_{\mathrm{h.o.t.}}$表示双圈贡献。该算符旨在将近似量子电动力学修正纳入电子-电子算符，其误差相较于电子关联处理可以忽略不计。此外，该量子电动力学哈密顿量的矩阵元可以加入组态相互作用矩阵或哈密顿矩阵，并纳入多组态狄拉克-福克程序的微分方程中。

式（2）中的非辐射部分主要由电子-电子相互作用决定，可通过计算图18中的费曼图得到。以下结果以原子单位表示，并采用库仑规范：

$$V(r_{ij},\omega_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\boldsymbol{\alpha}_i\cdot\boldsymbol{\alpha}_j}{r_{ij}} - \frac{\boldsymbol{\alpha}_i\cdot\boldsymbol{\alpha}_j}{r_{ij}}\left(\cos(\alpha\omega_{ij}r_{ij})-1\right) + (\boldsymbol{\alpha}_i\cdot\boldsymbol{\nabla}_i)(\boldsymbol{\alpha}_j\cdot\boldsymbol{\nabla}_j)\frac{\cos(\alpha\omega_{ij}r_{ij})-1}{(\alpha\omega_{ij})^2 r_{ij}}, \tag{57}$$

其中，$\omega_{ij} = E_i - E_j$是两个电子之间交换的光子的能量。$\boldsymbol{\nabla}$ 算符仅作用于 r_{ij}，不作用于后续波函数。式（3）中的 Breit 算符[403–405] 对应于将式（57）按 $\alpha = 1/c$ 的幂次展开至二阶的结果，因此与 ω_{ij}无关。频率依赖部分称为高阶延迟效应。在核电荷较高时，这种有限频率贡献会变得重要 [321]。许多研究都对频率依赖的布赖特相互作用进行了详细探讨 [66, 76, 314, 406–408]。主要难点在于如何在 CI 或多组态狄拉克-福克计算中定义 ω_{ij}；此时单个轨道的能量并非物理量，而且可能达到极大的负值，远低于 $-m_e c^2$ [66, 76, 408]。参考文献 [74, 409]详细讨论了由此产生的能量位移的规范依赖性。

图 19 的二阶图已在参考文献 [341, 342, 410, 411]中针对双电子原子的基态和 $n = 2$ 激发态进行了计算。它们包含了特定的量子电动力学修正，这些修正超出了通过对方程（57）中的相互作用进行多体处理并结合必要的投影算符所能得到的结果。这些修正包括梯形图 19 （a）中的正电子部分，以及交叉梯形图 19 （b）中的贡献。

4.4.3 有效量子电动力学哈密顿量

为了将自能项转换为有用的有效哈密顿量形式，h_{SE}是最具挑战性的部分，因为该算子本质上是非局域的。然而，人们通过近似方法进行了大量尝试，以估算原子光谱中的自能位移。早期的相关方法总结于 [412]中。基于有效Z 值以考虑电子屏蔽的近似方法，在 GRASP的早期版本中被引入 [413]。Welton近似 [414] 在 1987 [65] 中被引入 MDFGME程序，用于s态，并在 [66]中推广至 $\ell \geq 0$。最近，人们引入了直接基于束缚态量子电动力学的有效算子 [68, 340]。

在参考文献 [412], 中，以简单的高斯形式引入了一种局域自能势

$$h_{\mathrm{SE}}(r) = \left(b_0 + b_1 Z + b_2 Z^2\right)\exp\left\{-(\beta_0 + \beta_1 Z + \beta_2 Z^2)r^2\right\}, \tag{58}$$

它可作为粗略估计。这里，b_i 和 β_i 是可调参数，而高斯函数位于原子核附近。

文献 [67] 提出了一个更为精确的有效自能哈密顿量表达式：

$$h_{\mathrm{SE}}(r) = \Phi_{\mathrm{mag}}(r) + \Phi_{\mathrm{el}}(r) + \Phi_{\mathrm{low}}(r), \tag{59}$$

其中磁形状因子为

$$\Phi_{\mathrm{mag}}(r) = \frac{\alpha}{4\pi m} i\gamma\cdot\nabla\left[\phi(r)\left(\int_1^\infty dt\,\frac{e^{2trm}}{t^2\sqrt{t^2-1}} - 1\right)\right], \tag{60}$$

其中， $\phi(r)$ 是原子核的电势。最后两项是电形状因子的贡献，分解为高频部分和低频部分，

$$\begin{aligned}\Phi_{\mathrm{el}}(r) =& A(Z)\frac{\alpha}{\pi}\phi(r)\int_1^\infty dt\,\frac{e^{-2trm}}{\sqrt{t^2-1}}\left[\left(1-\frac{1}{2t^2}\right)\right.\\ &\left.\left(\log(t^2-1)+4\log\left(\frac{1}{Z\alpha}+\frac{1}{2}\right)\right)-\frac{3}{2}+\frac{1}{t^2}\right]\end{aligned} \tag{61}$$

（长程）低频贡献为

$$\Phi_{\mathrm{low}}(r) = -B(Z)Z^4\alpha^5 m e^{-Zr/a_{\mathrm{B}}}, \tag{62}$$

其中， B(Z) $= 0.074 + 0.35\mathrm{Z}\alpha$ 是一个系数，经过调整后可再现高库仑 p 能级 [67], 的辐射位移， a_B 是玻尔半径。该自能算符表达式通过将程序 GRASP [280] 中的库仑势 $-\mathrm{Z}/\mathrm{r}$ 简单替换为其适用于有限核情形的扩展形式 [321]，从而得以实现。此后，该表达式被正确地纳入自能势中，得到更复杂的表达式，并略微改善了自能位移 [415]。为改善多电子系统中 s 能级，尤其是 $1s^{1/2}$ 能级的自能修正，式（61）中的前因子 A(Z) 被设定为依赖主量子数 n [321]。最近，系数 A(Z) 和 B(Z) 均经过重新拟合，并设定为依赖角动量 ℓ [415]。

为了超越含有可调参数的模型，原则上可以回到第一性原理量子电动力学，并对自能算符进行谱分解

$$h_{\mathrm{SE}}^{\mathrm{nl}} = \sum_{i,j} |\psi_i\rangle\, D_{i,j}^{\mathrm{SE}}\, \langle\psi_j| \tag{63}$$

其中 $\{\psi_i\}$ 表示一组完备的类氢波函数（包括两个连续谱），而矩阵元 $D^{\mathrm{SE}}{}_{,j}$ 需要通过精确的自能计算获得。由于基组限制以及该求和本身收敛缓慢（这在直接进行精确量子电动力学计算时广为人知），这种方法虽已得到探索，但成效有限 [416] [143, 336, 337]。此外，与 $i \neq j$ 相关的非对角元 $D^{\mathrm{SE}}{}_{,j}$ 至关重要，不可忽略。为此，人们加入了一个额外的指数型半局域算符，以减小矩阵元 D^{ij} 的大小，便于随后进行谱分解 [68, 417],

$$h_{\mathrm{SE}} = h_{\mathrm{SE}}^{\mathrm{sl}} + h_{\mathrm{SE}}^{\mathrm{nl}}, \tag{64}$$

with

$$h_{\mathrm{SE}}^{\mathrm{sl}}(r) = \sum_{\kappa} V_\kappa(r) P_\kappa. \tag{65}$$

半局域算符

$$V_\kappa(r) = A_\kappa e^{-r/\lambda_c} \tag{66}$$

通过投影算符 P_κ 区分不同的 κ 态（定义见参考文献 [417]）。这里， λ_c 是康普顿波长。详情见参考文献[68, 417]。

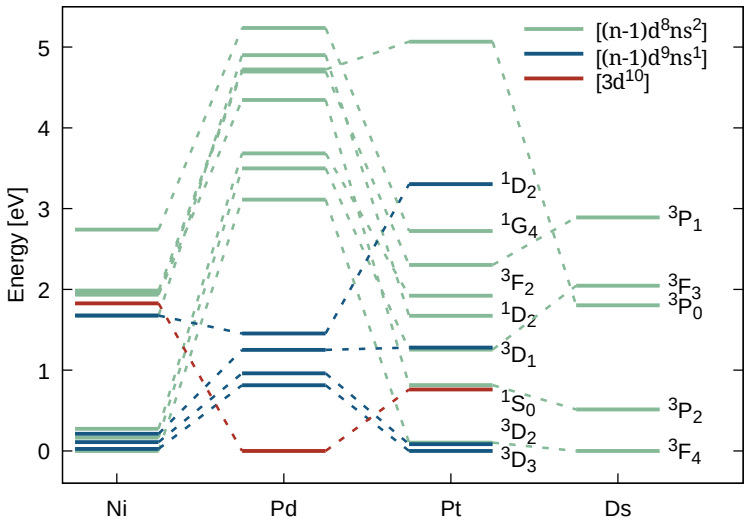

图 24 第10族元素镍、钯、铂和鐽的主导组态能级。镍、钯和铂的数据来自 NIST数据库 [420]。鐽的能级数据来自参考文献 [42]。采用不同颜色区分三种不同组态：绿色 [(n − 1)d^8 ns^2],，蓝色 [(n − 1)^9]d^{10}] [(n − 1)^9]d ns，黑色 d 。对于钯，存在由 (n)d np 组态产生的侵入态（此处未显示）；对于铂，侵入态则由 [(n − 1)d^9 np] 和 [(n − 1)d^8 ns np] 组态产生，并与图示的若干低能态发生混合。因此，某些组态归属（尤其是 $^3P_0$ 能级）至多只是近似的。对于鐽， [6d^7 7s^2 7p] 组态产生的密集谱侵入正常谱中，图中仅显示少数预测的偶宇称谱线 [42]。改编自参考文献 [1]。

参考文献 [340]近期将其扩展至核电荷Z = 170 的超重元素。该方案对自能给出了非常精确的结果。不禁令人思考，能否也高效地采用一种与赝势形式相同、在电子结构理论中常用的半局域拟设 [418, 419]，例如用于分子中的全电子量子电动力学处理。这无疑会改进原有的局域拟设[412]，而且在分子计算中可能具有足够的精度。

5 电子关联

在原子开壳层多电子体系中，准确计算静态和动态电子关联是一项艰巨任务。即使对于镍这样的最轻元素，目前也无法正确描述由 3d^8 4s^2,3d^9 4s 和 3d^{10} 组态产生的许多低能态。例如，文献 [421] 采用高斯型基组（高斯型轨道），进行了大规模完全活性空间二阶微扰理论计算，并纳入相对论修正，在 14 个轨道中关联了镍的 18 个电子。相对于 ^{3}D(d^{9}s)基态，这些计算得到的激发能如下（括号内为 j平均实验值）： ^{3}F −0.08 电子伏特（0.03 电子伏特）、 ^{1}D 0.32 电子伏特（0.33 电子伏特）、 ^{1}S 1.77 电子伏特（1.74 电子伏特）。图 24 显示了第10族元素的能级。从图中可以清楚看出，对于能谱密集的原子，准确预测基态对称性并不容易。当涉及简并高角动量态时，这一问题会更加突出，例如在镧系元素、锕系元素以及超重元素中。

相对论原子结构理论的主要工作方法之一，是采用预先确定的一组组态态函数的组态相互作用方法，其中单电子轨道旋量的径向形状保持不变。在典型的组态相互作用计算中，会系统地扩大活性虚轨道空间和芯空间，并加入更高角动量函数，以检验结果是否收敛至最终值。随后利用所得组态相互作用波函数计算量子电动力学效应；当然，也可以将量子电动力学矩阵元直接加入组态相互作用矩阵，从而进行关联量子电动力学计算（这一方法仍有待在超重元素中探索）。这些组态相互作用技术对于获得精确性质至关重要，例如可用于检验标准模型 [422]。然而，由于组态相互作用计算的规模会随激发级数呈指数增长（行列式的数量为 $N_{\rm det} \sim n^m N_{\rm v}^m/(m!)^2$，其中 n 为电子数，$N_{\rm v}$ 为虚轨道数，而m 为激发级数），组态相互作用方法通常与用于处理电子关联的多体微扰理论结合使用（CI+MBPT），以高效处理重要的芯激发 [423]。同样，由于计算耗时巨大，研究很少采用二阶以上的多体微扰理论；不过，针对具有一个价电子的原子（例如铯和钍），已有研究将计算推进至三阶 [424, 425]。多体微扰理论与耦合簇方法的组合也曾用于计算钙和锶的电子亲和能 [426]。

量子化学界非常流行的一种电子关联方法是耦合簇（CC）理论。该理论最初由 Coester 和 Kuemmel 为核相互作用提出 [427]，随后被引入电子结构理论 [428]。关于 CC 应用，已有多篇优秀论文、著作和综述 [429–436]。在 CC 理论中，基态波函数与 DHF 基态组态之间通过包含簇算符 T 的指数算符相关联，

$$\Psi_0 = e^T \Psi_0^{\rm DHF}, \tag{67}$$

其中 $T = T_1 + T_2 + \ldots$和 T_n是n粒子激发算符。例如，若仅考虑双激发（$T = T_2$, CCSD），簇算符为

$$T_2 = \sum_{i<j,r<s} t_{ij}^{rs} c_r^\dagger c_s^\dagger c_i c_j, \tag{68}$$

其中 t_{ij}^{rs} 为耦合簇振幅，通过变分方法确定；$c_r^\dagger$ 和 c_i 分别是单粒子态 r（虚）和i（占据）的电子产生与湮灭算符。

该方案可从希尔伯特空间推广至福克空间形式（FSCC），在此框架中还会移除电子（电离）或添加电子（附着） [437–441]。FSCC 理论已成功应用于重元素和超重元素的原子性质研究 [19, 442–446]。在耦合簇理论中，也可以选择多参考波函数而非 $\Psi_0^{\rm DHF}$作为起点，这种理论称为多参考耦合簇（MRCC）理论 [447–454], , 但它面临计算方面的挑战 [455]。由于计算成本随规模急剧增长，单参考耦合簇理论通常仅限于 CCSD(T)（量子化学的黄金标准）：耦合簇振幅中的单激发和双激发贡献通过变分方法确定，而三激发则通过微扰理论获得。大多数耦合簇计算以高斯型轨道（GTOs）为基组，但耦合簇方案也很容易适配采用 B样条的有限元方法（FEM）等数值方法 [453, 456, 457]。

在原子结构理论中，耦合簇理论的一种常用近似是所谓的全阶组态相互作用方法（AOCI），该方法在展开中仅保留线性项，即 $\Psi_0 = (1 + T_1 + T_2 + \ldots)\Psi \mathrm{DHF}_0$ [458–461]。对于芯激发，可以加入多体微扰理论（AOCI+MBPT）

[458]。该方法已成功用于预测含有大量电子的多电子体系的光谱 [461, 462]。关于一种将组态相互作用与微扰理论结合、适用于价电子数较多体系的替代方法，参见文献 [463]。然而，光谱不确定度低于 1×10^{-3} 电子伏特的高精度电子结构计算通常仅限于少电子体系 [66, 464–467]。这类计算对于检验量子电动力学，并进而检验标准模型，也十分重要 [116, 287, 468–471]。尽管在处理含有大量电子的相对论多电子体系时存在计算上的局限和挑战，近期仍已将金的电离势和电子亲和能计算至毫电子伏特精度，与实验结果相当 [75]。金是一个特殊的例子，其电离和电子附着主要涉及价层 6*s* 壳层，因此仍可对其进行精确处理。然而，计算成本来自极易极化的 5*d* 芯层，它会导致较大的芯层及芯价关联效应。对于这些计算，需要采用包含五重激发的相对论耦合簇理论，即单参考 DHF-CCSDTQ(P) 理论，并纳入 Breit 和最低阶量子电动力学相互作用，以达到接近（但尚未完全达到）实验精度的结果 [75]。

对于开壳层中有两个或更多电子的体系——大多数锕系元素和超锕系元素都属于这种情况——在可预见的未来，电子多体处理仍是一项重大挑战。例如，采用多参考组态相互作用并结合相对论修正计算中性铀 $\mathrm{U}[5\mathrm{f}^3 6\mathrm{d}^1 7\mathrm{s}^2]({}^5\mathrm{L}_6) \rightarrow \mathrm{U}^+[5\mathrm{f}\,37\mathrm{s}^2]({}^4\mathrm{I}_{9/2})$ 的电离势，得到 6.062 电子伏特（在 DHF+Breit 层级下得到 5.540 电子伏特），[472] 而实验值为 6.19405(6) 电子伏特，[473] 精度实际上达到了 0.1 电子伏特左右。这类计算的计算成本很高，而且往往不足以预测约 1 电子伏特能窗内各态的正确顺序。相比之下，用有效哈密顿量替代原子实的赝势，在原子光谱计算中可达到约 0.1 电子伏特的精度，[474, 475], 因此，当原子物理应用要求高精度时，它们并不总是适用。基于格林函数的全阶关联势方法已得到发展，[476, 477] 并已应用于超重元素区的多电子体系。未来的发展可能包括密度矩阵重整化群（DRMG）方法，[478], 甚至机器学习算法，以估算相对于实验值的电子关联误差。显然，对于密集能谱，仍需进一步开发高效的电子关联方法和算法，以便高效研究电子数目众多的原子（例如超重元素），并纳入量子电动力学效应。[479, 480]另一项困难在于，计算含有两个大角动量轨道（例如 $6\mathrm{d}^n\,5\mathrm{g}^m$ ）的组态时，计算规模会变得极大。$6\mathrm{d}^9 5\mathrm{g}^9\mathrm{J} = 2$ LSJ 组态包含 1895 个 JJ 组态和≈30.300 行列式，由此产生 $\approx 1.3 \times 10^7$ 库仑积分、$\approx 3.8 \times 10^7$ 磁积分和 $\approx 3.1 \times 10^7$ 延迟积分。$6\mathrm{d}^6 5\mathrm{g}^{12}\,\mathrm{J} = 0$ LSJ 组态包含 3360 个 JJ 组态和 ≈256.000 行列式，角积分的数量甚至无法用 32 位整数索引。这类非常规组态，例如 $5\mathrm{g}^{18}\,\mathrm{J} = 0$ 组态，在原子序数极大时，可能成为 Og 等电子序列基态的竞争候选组态。

最后，问题在于是否应在电子关联处理过程中纳入负能连续谱（NEC）。对于较轻元素，从最低束缚态到负能连续谱的能隙几乎比到正能连续谱的能隙大$E = 2m_e c^2$, 。微扰估算所得的关联项大小约为E_{cor}(NEC) $\sim (Z\alpha)^3$ [300]。对于$Z = 50$ 类氦离子，E_{cor} (NEC)= 0.004 71 电子伏特[300], ，这意味着在高核电荷的少电子系统中进行高精度检验时，需要纳入这一项。需要提醒的是，在$Z \rightarrow \infty$ 非相对论极限下，类氦原子的电子关联贡献为 −0.046 663 254 原子单位.u.

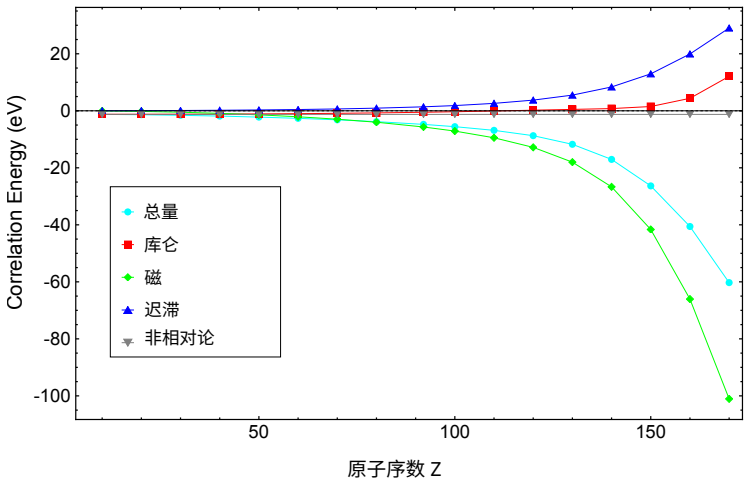

图 25 使用 B 样条基组和式（48）中的完整算符进行完全多组态狄拉克-福克计算，得到类氦离子对关联能的贡献。计算中包含了最高至 7*i*的轨道。

[481]。对于相对论情形，这一极限尚不清楚 [313]，详细讨论另见参考文献 [482]。然而，如果占据能级接近负能连续谱，甚至陷入其中，微扰理论最终就会失效。参考文献 [483]研究了移除无虚对近似对类氦等电子序列关联能的影响。他们指出，对于类氦鎝（原子序数 $=110$），由于纳入负能连续谱，关联能从 -2.019电子伏特变为 -1.391电子伏特。文献 [76] 研究了在由直接狄拉克–福克势构建的B样条基组中使用投影算符，以及这些算符对类氦离子基态关联能的影响。研究表明，对相对论关联能影响较大的因素是磁相互作用和迟滞相互作用。为说明原子序数Z_c 附近的效应，我们使用MDFGME 程序（2022年版本），采用包含44种组态的完全弛豫波函数，更精确地计算了$1s^2\ {}^1S_0$, 态的关联能，组态从$1s^2$ 到$7i^2$，并纳入投影算符。布赖特相互作用纳入了自洽过程中。相对论库仑贡献在原子序数 $=90$附近变号。磁贡献占主导地位，在原子序数 $=170$时为 -80电子伏特；迟滞贡献达到25电子伏特，库仑部分达到15电子伏特，如图25所示。需要指出的是，唯象地纳入负能连续谱并不完全自洽，因为图18中的交叉图未计入关联贡献，但预计会有所贡献。

6 超重元素的原子结构计算

6.1 主导电子组态

要将元素置于元素周期表中的正确位置并讨论其化学行为，需要了解电子组态 [1]。文献 [484] 报道了从 Li（*jj*耦合方案下，原子序数 $=3$）到 Db（原子序数 $=105$）的等电子序列直至 Og 的基态组态和对称性（采用*jj*耦合方案）的原子总能量系统性狄拉克-哈特里-福克计算，其中包括量子电动力学效应。预测的主导组态、电离势、

表2 原子序数 Z 及国际纯粹与应用化学联合会指定的元素符号E和预测的基态性质：电子基态的主要价电子层组态和项符号、电离势 I_P 和电子亲和能 E_A （单位为电子伏特），以及偶极极化率 α_D （单位为原子单位）。如有可能，采用文献中最准确的数值。误差估计及所用方法见所引参考文献。

Z	E	组态	I_p	E_A	α_D	参考文献
102	No	[氡]$5f^{14}7s^2$	6.626	-	111	[485–487]
103	Lr	[锘]$6d_{\frac{3}{2}}^1(^2D_{\frac{3}{2}})_{\frac{7}{2}}$	4.96	-	323	[19, 20, 488]
104	Rf	[锘]$6d_{\frac{3}{2}}^2(^3F_2)$	6.01	-	115	[488, 489]
105	Db	[锘]$6d^3(^3F_{3/2})$	6.814	1.189	42.5	[490–492]
106	Sg	[锘]$6d^4(^5D_0)$	7.7	-	40.7	[137, 490]
107	Bh	[锘]$6d^5(^6S_{5/2})$	8.6	-	38.4	[137, 490]
108	Hs	[锘]$6d^6(^5D_4)$	9.5	-	36.2	[137, 490]
109	Mt	[锘]$6d^7(^4F_{9/2})$	10.4	-	34.2	[137, 490]
110	Ds	[锘]$6d^8(^3F_4)$	9.562	0.830	32.3	[492]
111	Rg	[锘]$6d^4{}_{3/2}d_{5/2}^5(^2D_{\frac{5}{2}})_{\frac{7}{2}}$	11.03	1.97	30.6	[489, 490, 493]
112	Cn	[锘]$6d^{10}(^1S_0)$	12.02	0	27.64	[489, 493, 494]
113	Nh	[鐪]$7p_{\frac{1}{2}}^1(^2P_1)_{\frac{2}{2}}$	7.49	0.73	29.85	[493, 495–497]
114	Fl	[鐪]$7p_{\frac{1}{2}}^2(^1S_0)$	8.65	0	30.59	[489, 493, 494, 498]
115	Mc	[鐪]$7p_{\frac{1}{2}}^2p_{\frac{1}{2}}^1{}_3(^2P_3)_{\frac{5}{2}}$	5.574	0.313	70.5	[445, 499]
116	Lv	[鐪]$7p_{\frac{1}{2}}^2p_{\frac{3}{2}}^2{}_3(^3P_2)$	6.855	0.776	-	[445]
117	Ts	[鐪]$7p_{\frac{1}{2}}^2p_{\frac{3}{2}}^3{}_3(^2P_3)_{\frac{7}{2}}$	7.654	1.602	76.3	[445, 500]
118	Og	[鐪]$7p^6(^1S_0)$	8.888	0.076	57.98	[501–504]
119	Uue	[𨧀]$8s^1(^2S_{1/2})$	4.783	0.663	169.7	[444, 505, 506]
120	Ubn	[𨧀]$8s^2(^1S_0)$	5.851	0.021	162.6	[446]
121	Ubu	[Ubn]$8p_{\frac{1}{2}}^1(^2P_1)_{\frac{2}{2}}$	4.447	-	-	[489]
122	Ubb	[Ubn]$7d_{\frac{3}{2}}^1{}_3^8p_{\frac{1}{2}}^1(^1D_2)$	5.651	-	-	[489]

超锕系元素的电子亲和能和偶极极化率，原子序数 $= 102 - 122$，汇总于表2。对于核电荷 原子序数 $= 105 - 110$的元素，表中未区分 $6j = 3/2$ 与 5/2 的占据情况d 能级。此外，当自旋轨道耦合变得很强时，指定的（非相对论）LS 对称性需要谨慎看待。例如，铁的基态电子组态具有$J = 0$ 自旋和正宇称；由于自旋轨道耦合，预计 ^3P 态与 ^1S 态之间会发生强烈混合。此外，对于多种元素，电子基态和低能激发组态态会发生混合，因此难以明确指定基态组态。

表3 列出了采用 GRASP 进行多参考处理所得到的部分元素组态态函数（CSF）基态线性组合 [148]。对于 Rf，只有一个占主导地位的组态，即 $6d_{3/2}^2$；相比之下，预测 Db 的 $6d^{3/2}$ 与 $6d^{5/2}$ 能级之间存在显著混合（具有相同组态的两个 CSF 具有不同的资历数 v=0 和 2，对应于 $6d_{5/2}^2$ 占据 [45]）。对于 Ds（$6d$壳层中有 2 个空穴），预计两种组态之间也会有显著混合。而在 Fl、Mc 和 Lv 中，自旋—轨道分裂显著的 $7p^{1/2}$ 与 $7p^{3/2}$ 能级之间的混合预计较弱。因此，$7p$ 区元素的基态可以明确归属于单一的主导组态。

表3 使用 GRASP 通过多参考狄拉克-哈特里-福克处理得到的选定基态组态态函数。

Z	E	CSF
104	Rf	$\psi_{J=2} = 0.9300\phi(6d^2{}_{3/2}) + 0.0350\phi(6d^1{}_{3/2}d^2_{5/2}) - 0.1230\phi(6d^2{}_{5/2})$
105	Db	$\psi_{J=3/2} = 0.7869\phi(6d^3_{3/2}) - 0.5083\phi(6d^2_{3/2}d^1_{5/2}) - 0.2510\phi(6d^1_{3/2}d^2_{5/2,0}) + 0.2327\phi_2(6d^1_{3/2}d^2_{5/2,2}) - 0.0727\phi(6d^3_{5/2})$
110	Ds	$\psi_{J=4} = 0.9775\phi(6d^4{}_{5/2}) + 0.2110\phi(6d^3{}_{3/2}d^5_{5/2})$
114	Fl	$\psi_{J=0} = 0.9955\phi(7p^2{}_{1/2}) - 0.095\phi(7p^2{}_{3/2})$
115	Mc	$\psi_{J=3/2} = 0.9932\phi(7p^2_{1/2}p^1_{3/2}) + 0.099\phi(7p^1_{1/2}p^2_{3/2}) - 0.061\phi(7p^3{}_{3/2})$
116	Lv	$\psi_{J=0} = 0.9984\phi(7p^2{}_{1/2}p^2_{3/2}) + 0.057\phi(7p^1{}_{3/2}p^3_{3/2})$

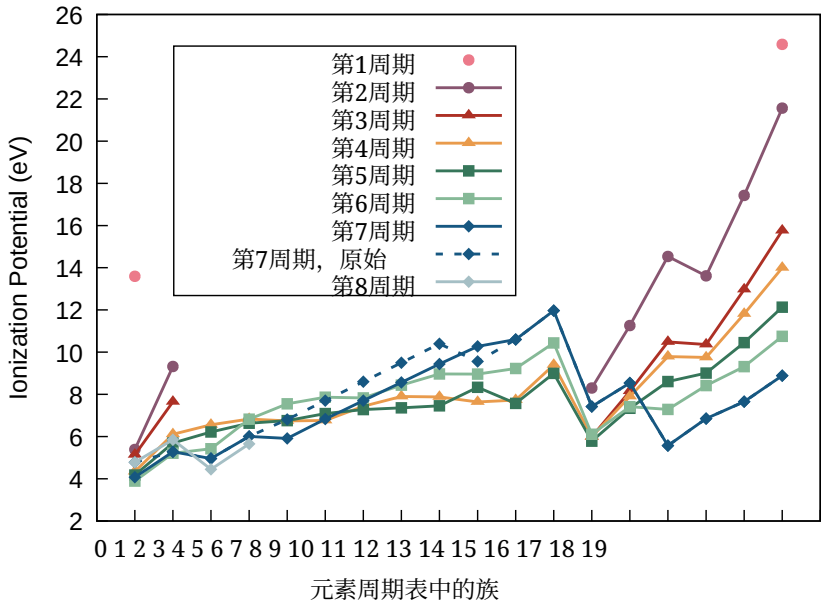

图26 第4至第7周期及第8周期前四个元素的 *s*区、*d*区和*p*区元素的电离势（单位：电子伏特）。实验值来自美国国家标准与技术研究院 [420] 及多位作者（见正文）。关于超锕系元素，见表2。第7周期的实线对应于通过线性拟合获得的电离势，具体说明见正文。

6.2 电离势

电离势（I_p）和电子亲和能（E_A）对于讨论元素的化学行为十分重要。例如，马利肯对元素电负性 χ [507]（无量纲）的（经验）定义，将这两种性质之和以电子伏特为单位表示，$\chi = (0.187/\text{电子伏特})(I_p + E_A) + 0.17$。

图中总结了超锕系元素的预测电离势。26目前，只有锕系元素及其之前的元素，其电离势经过了实验测定。洛伦锕（$4.96^{+0.05}_{-0.04}$eV）的实验值与相对论耦合簇计算得到的 4.963(15)eV 非常吻合；该计算采用 CCSD(T)，并考虑了 Breit 效应和量子电动力学贡献 [19, 20]。

关于表2所列数据的准确性，Ds 的电离势低于 Mt 和 Rg，这提醒我们，开壳层体系的电子关联处理精度有限；这种降低很可能是因为参考文献 [137, 490]中的 CIPT（组态相互作用微扰理论）方法高估了最后几个 6*d*族元素的电离势（其误差范围约为 1 eV）。CIPT数值显示，电离势从 Mt（10.3 eV）到 Ds（11.2 eV）、Rg（12.2 eV）再到 Cn（13.1 eV）持续增加。因此，我们采用了文献所列的最低数值（拟合参数 a=0，见参考文献 [490]的表III），以展示图中超锕系元素更可能的变化趋势：26，5.91 eV（Db）、6.83 eV（Sg）、7.70 eV（Bh）、8.57 eV（Hs）、9.43 eV（Mt）和 10.3 eV（Ds）。超锕系元素的电离势、电子亲和能和极化率（包括用于确认正确基态对称性的激发态）最准确的数值来自 Fock 空间耦合簇理论[437, 440, 441, 443, 444]。

图 26 显示，随着核电荷增加，6*d* （第7周期）元素的电离势平稳上升，这会使6*d*亚层变得更加紧凑。这与较轻的*d*区元素的情况一致。不过，与较轻的体系相比，这些元素的电离势起点较低。这可以用较为弥散且因相对论效应而膨胀的6*d* 轨道来解释。然而，从铹开始，随着相对论效应导致不稳定化的5$d_{5/2}$ 亚层开始占据，我们观察到其电离势高于元素周期表中较低周期的*d*区元素，这很可能是因为与5*d* 轨道相比，6*d* 轨道对原子核的屏蔽作用较弱。从第12族到第13族，电离势预计会下降，因为底层的*ns*亚层和已充满的$(n-1)d$亚层比*np*亚层更紧凑。此外，*s*亚层会受到强烈的相对论稳定化作用。

6.3 量子电动力学效应

图27展示了元素Ubn（原子序数 $=120$）的真空极化 $\Delta \mathrm{E}^{\mathrm{VP}}_{n\ell}\mathrm{j}$ 和自能 $\Delta \mathrm{E}^{\mathrm{SE}}_{n\ell j}$（绝对值）对总电子能量的计算贡献。由于真空极化和自能算符都在原子核附近作用，主要的量子电动力学贡献来自1$s_{1/2}$ 和p$_{1/2}$ 壳层。我们还观察到，对于固定的（ℓj），量子电动力学贡献随主量子数n增大而减小；对于固定的n，随角量子数 ℓ增大而减小；对于固定的nℓ，随总角动量量子数j增大而减小。这些变化都可以用（nℓj）不同组合下原子核周围密度的变化来解释。

由于我们关注的是价电子壳层性质，因此需要了解壳层占据中与量子电动力学相关的变化究竟源自价壳层，还是深层内壳层的弛豫效应。如式（53）所示，价壳层的量子电动力学效应随 $1/n^3$ 变化。图 21 和 22 显示，对于采用有限尺寸修正的计算，$F^{(1)}_{(n\,\kappa)}(Z\alpha)$ 随 $|\kappa|$ 值增大而显著减小。图27 以Ubn（原子序数 $=120$）为例对此作了说明。因此，表4 列出了若干选定原子（鐒、鈥和Ubn（原子序数 $=112$、113和120）电离势的量子电动力学逐壳层D-HF贡献，以及鈥和Uue（原子序数 $=119$）的电子亲和能的量子电动力学贡献。

关于价壳层电离势，鐒的大部分量子电动力学效应来自 7*s* 壳层的弛豫。6$p_{3/2}$ 带来的巨大贡献可能会令人惊讶；而对于 6$p_{1/2}$ 壳层，真空极化与自能贡献之间存在抵消效应。对于鈥离子的电离，我们看到的情况略有不同：由于 7$p_{1/2}$ 和 7s^2 壳层的贡献几乎完全抵消，量子电动力学贡献较小。对于 Ubn

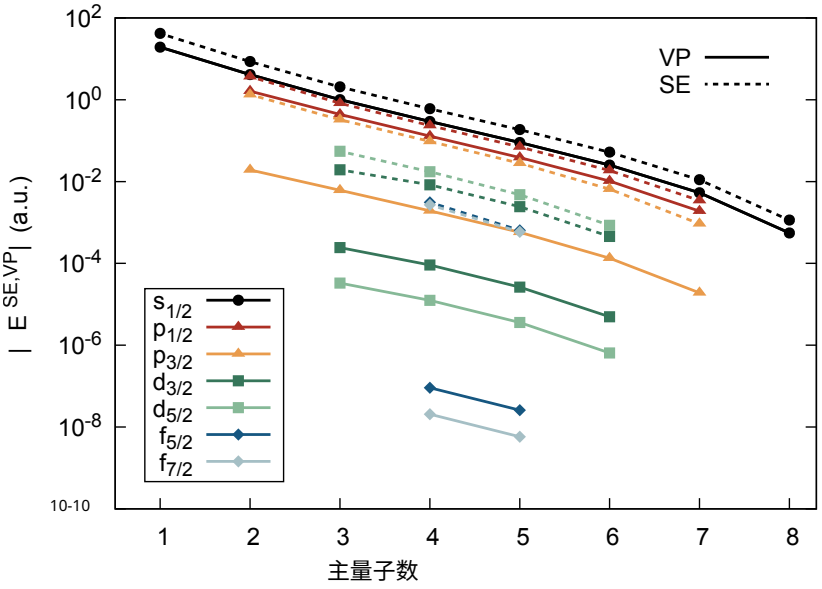

图27 真空极化的绝对值 $|\Delta E^{\mathrm{VP}}_{n\ell j}|$（实线）和自能 $|\Delta E^{\mathrm{SE}}_{n\ell j}|$（虚线），对应 Ubn（$(n\ell j)$ 各壳层（每个电子）的贡献，Z=120）。自能和有限核电荷分布下 Uehling 势采用了参考文献 [67] 中的形式体系 [321]。真空极化的所有壳层贡献均为负，自能的所有壳层贡献均为正，但 $4f_{5/2}$ 和 $5f_{5/2}$ 壳层除外。

电离势而言，我们发现最大贡献来自 $8s$ 壳层，但 $7p_{3/2}$ 和 $7s$ 壳层也有显著贡献（此处我们的结果与参考文献 [321] 给出的数值不同）。关于鉨和 Uuh 的各壳层对电子亲和能（此处定义为正值）的贡献，我们发现这两种元素的主要贡献均来自电子占据数发生变化的壳层，但占据数保持不变的壳层也有很大贡献。这些结果表明弛豫效应十分重要。对于鿫，主导贡献并非来自电子占据数发生变化的壳层，因为弛豫s 壳层所产生的量子电动力学效应，远大于从下层d壳层移除一个电子所产生的效应。

我们注意到，据预测，Og 是第一个具有非零电子亲和能的稀有气体元素，其电子亲和能为 0.080 电子伏特 [41, 504, 508],，其中布赖特相互作用的贡献为 -3×10^{-4} 电子伏特，量子电动力学的贡献为 -3×10^{-3} 电子伏特；后者的大小已与耦合簇处理中的四重贡献相当 [504]。

如图28所示，价电子壳层电离势的真空极化和自能贡献近似遵循简单的幂律 [321]

$$E(Z) = CZ^{\gamma}. \tag{69}$$

VP 的指数 γ 比 SE 的指数大约高 40% 至 50%，而且与s态相比，价p 壳层的标度较低。将对数标度外推至较高的Z 后可见，对于第 11 族和第 1 族元素，VP 曲线与 SE 曲线分别在$Z = 160$ 和$Z = 139$ 处相交。

表 4 利用 GRASP 进行狄拉克-哈特里-福克计算得到的鎝、鈽和 Ubn 的电离势，以及鈽和 Uue 的电子亲和能的量子电动力学贡献 [321]。对于鈽，量子电动力学贡献以电子伏特而非百分比表示，因为价壳层中的抵消效应使其对电离势的量子电动力学总贡献非常小。

元素	Cn	Nh	Ubn	Nh	Uue
	电离势			电子亲和能	
跃迁	$^1S_0$（$6d^{10}7s^2$）$\rightarrow {}^2D^{5/2}$（$6d^4_{3/2}d^5_{5/2}7s^2$）	$^2P^{1/2}(7s^27p^1_{1/2})$ $\rightarrow {}^1S_0(7s^2)$	$^1S_0$（$8s^2$）$\rightarrow {}^2S^{1/2}(8s^1)$	$^2P^{1/2}(7p^1_{1/2})$ $\rightarrow {}^1S_0(7p^2_{1/2})$	$^2S^{1/2}$（$8s^1$）$\rightarrow {}^1S_0$（$8s^2$）
量子电动力学总效应（电子伏特）	0.0227	-0.0003	0.0110	0.0021	-0.0020
量子电动力学真空极化（电子伏特）	-0.0150	0.0029	-0.0060	0.0005	0.0031
量子电动力学自能（电子伏特）	0.0377	-0.0032	0.0170	0.0026	-0.0051
贡献至总量量子电动力学效应	$7s$（79.9%） $6d^{5/2}$（-17.6%） 6段落$^{3/2}$ (22.2%) $6s$（14.5%） $6d^{5/2}$（7.9%） $6p^{1/2}$ (2.0%) 1秒 (-0.7%)	$7p^{1/2}$ (−0.0109电子伏特) $7秒^2$ (0.0104 电子伏特)	$8s$（78.1%） 7段落$^{3/2}$ (35.3%) 7s（-16.7%） $6p^{3/2}$（4.9%） $6s$（-3.8%）	7s（356%） 7段落$^{1/2}$ (-227%) $6d^{5/2}$（18.9%） $6d^{3/2}$ (11.9%) $6p^{3/2}$ (-20.6%) $6p^{1/2}$（-29.7%） 6s (-19.7%)	$8s$（123 %） 7段落$^{3/2}$ (-68.9%) $7s$（41.6 %） $6p^{3/2}$（-7.3%） $6s$（6.2%）

对于核电荷$Z = 120$以上的超重元素，准确处理电子关联方法仍是主要瓶颈。因此，在微扰层面纳入量子电动力学和布赖特相互作用或许就足够了，尤其是在涉及较高-ℓ态且壳层弛豫效应较小时。例如，文献 [14] 对一系列原子序数$Z \geq 140$ 的超锕系元素进行了计算。对于$Z = 171$、172 和 173 的元素，量子电动力学效应对电离势的贡献分别为 1.7%、0.1% 和 1.2%（当$Z = 172$ 时，该值极低，这是因为自能几乎被完全屏蔽，且在中性原子和单电离情况下真空极化完全抵消 [14]）。

在预测内壳层电离势时，准确处理量子电动力学效应更为重要 [509, 510], , 尤其是对于高原子序数的少电子体系[116], , 或是预测缺中子原子核的K俘获率时 [511]。对于后者，迄今为止这方面的理论研究还很少 [512]。

6.4 原子静态偶极极化率

原子静态偶极极化率 α_D 对于化学反应非常有用，例如，可用于模拟吸附在金或石英等表面上的超锕系元素逐原子实验的温度依赖性 [494, 494, 497, 513–518]。偶极极化率与电离势的倒数成正比，$\alpha_D \sim I_p^{-1}$ [519]，这一点可由态求和公式推导得出。经验上可近似得到 $\alpha_D = 6.67 I_p^{-2}$原子单位（均方根偏差为 0.93 原子单位）。

计算得到的偶极极化率列于表2中。近期已有综述总结了元素周期表中已知元素的相关数据 [520], , 其中也讨论了周期趋势。请注意，此处我们仅讨论表2所示的极化率张量标量分量。如果存在强自旋轨道耦合，则需要了解开壳层原子中斯塔克效应的 M_J 分辨分量 [521]。

新壳层占据的开始通常会提高极化率；Lr、Nh、Mc 和 119号元素都呈现了这一现象。Lr 的 DHF+CI+Breit+量子电动力学极化率相当大，同时其估计不确定度 [488, 520]也很大。尽管如此，我们仍看到

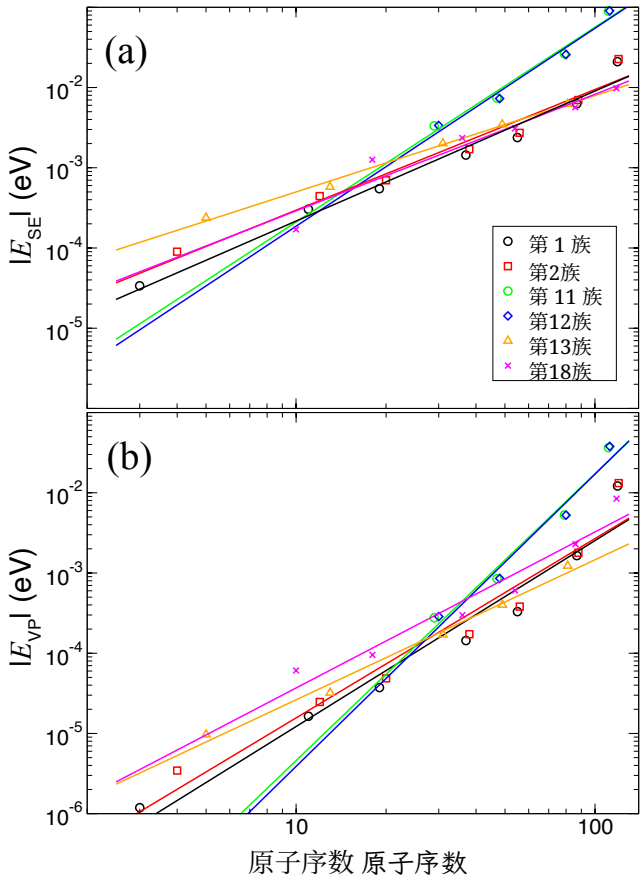

图 28 (a) 对于元素周期表同一族中的不同原子，自能（SE）和 (b) 真空极化（VP）对电离势的能量贡献随原子序数 Z 的变化。数据取自参考文献 [321]

超锕系的偶极极化率呈下降趋势；或许自旋轨道分裂还不足以解释从 Sg 到 Bh 在占据 $6d^{5/2}$壳层后 α_D 的增加。

6.5 电子局域函数

电子局域函数（ELF）的概念在文献 [522], 中提出，随后应用于原子、分子和固态 [523, 524]。近年来，这一概念又扩展为核结构理论中的核子局域函数（NLF） [525–527]。ELF可用于衡量在某一给定位置附近找到另一个自旋相同的电子的概率rrr:

$$D_\sigma(\boldsymbol{r}) = \left[1 + \left(\frac{\tau_\sigma(\boldsymbol{r})\rho_\sigma(\boldsymbol{r}) - \frac{1}{4}|\boldsymbol{\nabla}\rho_\sigma(\boldsymbol{r})|^2}{\rho_\sigma(\boldsymbol{r})\tau_\sigma^{\mathrm{TF}}(\boldsymbol{r})}\right)^2\right]^{-1}, \tag{70}$$

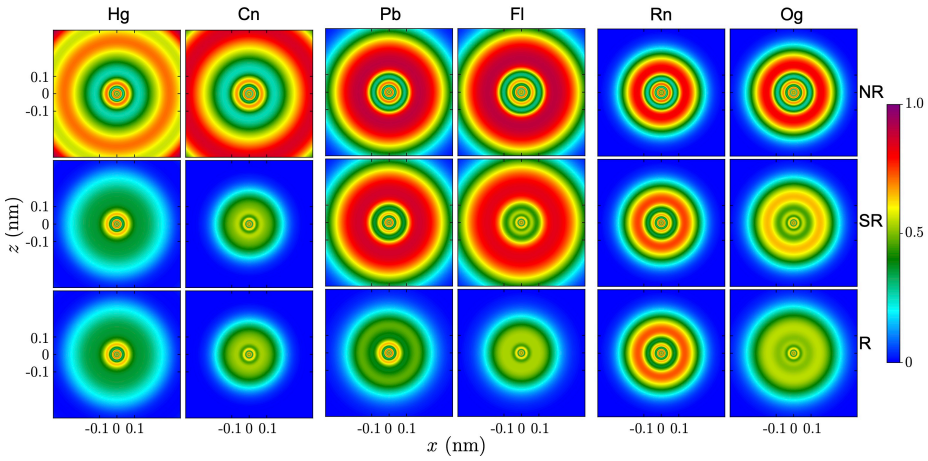

图 29 电子局域函数 $D\sigma(r)$ 由非相对论（NR，上）、标量相对论（SR，中）和完全相对论（R，下）密度泛函理论计算得到的汞和鿫（左）、铅和铁（中）以及氡和氮（右）的结果。改编自参考文献 [529]。

其中，自旋 σ 为 $\uparrow$ 或 $\downarrow$，ρ_σ 为电子自旋密度，τ_σ 为动能密度，$\nabla\rho_\sigma$ 为电子密度梯度，$\tau_\sigma^{\mathrm{TF}}$为托马斯-费米动能（均匀电子气的）。ELF可作为识别电子局域或离域区域的工具（综述可参见例如文献 [528]）。ELF的取值范围为0到1，接近1表示找到两个彼此靠近的同自旋电子的概率极低（电子局域化程度高）；ELF值为0.5则对应于具有相同密度的假想均匀费米气体（电子离域化程度高）。因此，电子局域函数非常适合展示其他原子或相对论效应影响下电子局域化的变化。关于超重原子核中的ELF和NFL的讨论见文献 [503]

为展示相对论效应对超重元素的重要性，图 29 给出了鿫、铁和氮的电子局域函数，并与它们较轻的同族元素进行了比较。鿫中明显的离域是由标量相对论效应导致的，而铁和氮中的离域则是由自旋轨道效应导致的。汞中已经可以观察到显著的相对论效应。有观点认为，氮的 $7p$ 壳层中 10.13电子伏特的较大自旋轨道分裂，是其价区呈现类均匀气体行为的原因 [503]；另见参考文献中的讨论 [501]。

6.6 相对论效应对超重元素化学的影响示例

相对论效应对超锕系元素的化学性质有着深远影响。例如，由于 $7s$ 轨道受到强烈的相对论稳定化作用，预计鿫的行为会类似于稀有气体

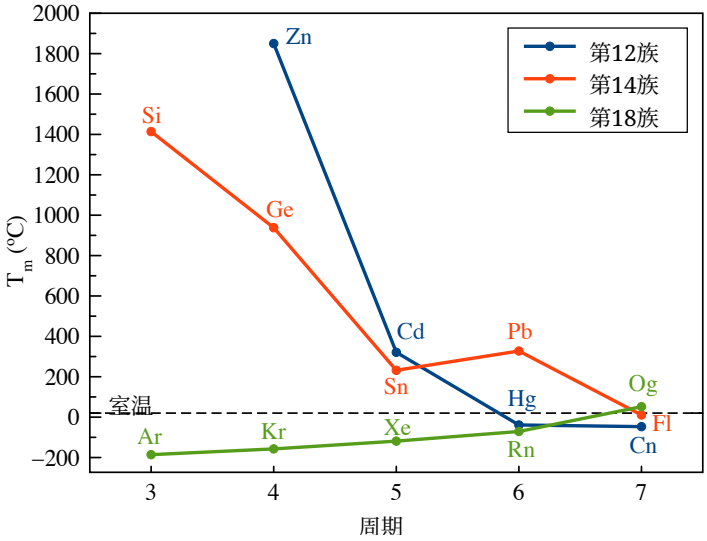

图30 元素周期表中第12、14和18族元素的熔点。实验值取自 [534]。对于鐿、铁和氪，熔点取自计算模拟 [529–531]。

其预测熔点和沸点较低，分别为 −18(30)°C 和 77(10)°C（在非相对论层次下，分别约为 370 °C 和 970 °C） [530, 531]。相比之下，相对论效应可能使第 18 族元素氪成为半导体，并在室温（RT）下呈固态，其电子局域函数与托马斯-费米气体相似 [503, 532, 533]。图30总结了元素周期表中第 12、14 和 18 族的熔点变化趋势。这三种超重元素各自预测的熔点都非常接近室温，并且受到相对论效应的显著影响。

作为另一个例子，我们来看 铁原子（第7周期、第14族）的闭合 $7p_{1/2}^2$ 壳层；据预测，相对论效应会导致显著的 $7p_{1/2} - 7p^{3/2}$ 自旋轨道分裂。这解释了图26 中电离势的极大值，以及预期的低熔点 [531]。此外，*d*区超锕系元素预计总是从 6*d* 壳层电离，因为完全占据的 7*s* 壳层会受到很强的相对论能量稳定化作用并发生收缩。早期研究就指出了这一点：镄采用的是 d^9s^2 组态，而非通常的 $d^{10}s$ 排列方式 [442, 535]。如需进一步阅读，请参阅参考文献 [515, 536–538]。

7 一般考虑

7.1 新元素在元素周期表中的位置

元素周期表（PT）中元素的正确排列（见图1）一直是激烈争论的话题 [2, 13, 15]。除了按照原子序数*Z*对元素进行显而易见的排序外，将原子排列到元素周期表中的另外两项原则是由自旋统计定理推导出的泡利原理，以及由平均场理论推导出的构造原理 [1, 5]。泡利原理规定，每个电子只能占据一个

Z	8s	5g	6f	7d	8p1/2	8p3/2	9s	9p1/2	
119	1	0	0	0	0	0	0	0	8s
120	2	0	0	0	0	0	0	0	
121	2	0	0	0	1	0	0	0	
122	2	0	0	1	1	0	0	0	
123	2	0	1	0	2	0	0	0	
124	2	0	2	0	2	0	0	0	
125	2	0	4	0	1	0	0	0	
126	2	1	4	0	1	0	0	0	
127	2	2	3	0	2	0	0	0	
128	2	3	3	0	2	0	0	0	
129	2	4	3	1	1	0	0	0	
130	2	5	3	1	1	0	0	0	
131	2	6	3	0	2	0	0	0	
132	2	7	3	0	2	0	0	0	
133	2	8	3	0	2	0	0	0	
134	2	8	4	0	2	0	0	0	
135	2	9	4	0	2	0	0	0	5g
136	2	10	4	0	2	0	0	0	
137	2	11	4	0	2	0	0	0	
138	2	12	4	0	2	0	0	0	
139	2	13	3	1	2	0	0	0	
140	2	14	3	1	2	0	0	0	
141	2	15	2	2	2	0	0	0	
142	2	16	2	2	2	0	0	0	
143	2	17	2	2	2	0	0	0	
144	2	18	2	2	2	0	0	0	
145	2	18	3	2	2	0	0	0	
146	2	18	4	2	2	0	0	0	
147	2	18	5	2	2	0	0	0	
148	2	18	6	2	2	0	0	0	
149	2	18	6	3	2	0	0	0	
150	2	18	6	4	2	0	0	0	
151	2	18	8	3	2	0	0	0	6f
152	2	18	9	3	2	0	0	0	
153	2	18	10	3	2	0	0	0	
154	2	18	11	3	2	0	0	0	
155	2	18	12	3	2	0	0	0	
156	2	18	13	3	2	0	0	0	
157	2	18	14	3	2	0	0	0	
158	2	18	14	4	2	0	0	0	
159	2	18	14	5	2	0	0	0	
160	2	18	14	6	2	0	0	0	
161	2	18	14	7	2	0	0	0	7d
162	2	18	14	8	2	0	0	0	
163	2	18	14	9	2	0	0	0	
164	2	18	14	10	2	0	0	0	
165	2	18	14	10	2	0	1	0	9s
166	2	18	14	10	2	0	2	0	
167	2	18	14	10	2	0	2	1	9p1/2
168	2	18	14	10	2	0	2	2	
169	2	18	14	10	2	1	2	2	
170	2	18	14	10	2	2	2	2	8p3/2
171	2	18	14	10	2	3	2	2	
172	2	18	14	10	2	4	2	2	

图31 原子序数为Z= 1的元素的预测基态组态。空轨道为绿色，已填充轨道为蓝色，部分填充轨道为黄色。19-172 [16]。该图展示了将超重元素放置于元素周期表中的困难。虽然有些元素的位置明确，但少数元素（例如原子序数 $= 121 - 125$）无法唯一定位。元素原子序数 $= 133$ 和原子序数 $= 134$ 占据相同的位置，原子序数 $= 148$、149和150也是如此。此外，$5g$ 和6 f 元素的6 f 和7d 态中还存在更高阶的占据态。

（自旋）轨道；在相对论情形下，则只能占据一个量子数为（n ℓ，j，m_j）的轨道。随后，电子按照轨道能量递增的顺序填充轨道，由此形成构造原理；每种元素的基态组态可通过 Kohn-Sham 理论或多组态自洽场理论得到 [1]。将元素周期表排成二维形式后，价电子的组态会在同一行中以递增的主量子数重复出现。由于在非相对论方法中，价电子决定波函数的角分布，因此化学性质具有周期性[1, 539, 540]。另一方面，相对论效应会显著改变元素的行为。这一点在主族元素和后过渡元素中尤为明显[1, 3, 515, 541–544]。这些相对论效应以及电子关联贡献

会导致构造原理出现例外，从而使元素的排列变得困难。在元素周期表的同一族中，电子排布也可能发生变化，第10族元素就是一个很好的例子。这里，镍的主导电子组态为$3d^8 4s^2$，钯为$4d^{10}$，铂为$5d^9 6s^1$，而鐽为$6d^8 7s^2$。然而，考察激发态会发现，除主量子数外，这三种组态——$(n-1)d^8 ns^2$、$(n-1)d^9 ns^1$和$(n-1)d^{10}$——能量都很接近 [1]。另一个难题是如何正确确定f区元素的排列位置（起点和终点） [545, 546], ，见图31。这使得超重区的元素周期表概念多少显得模糊。

7.2 电子结构计算预测的主导基态组态

许多作者尝试预测原子序数$Z = 118$ [11, 12, 16, 17, 535, 536, 547, 548]之后元素的主导电子组态。早期尝试采用狄拉克-哈特里-福克-Slater计算，研究原子序数$Z = 118-131$ [11, 549, 550]范围内的元素。然而，这些平均场研究并未明确考虑静态和动态电子关联。由于在许多情况下，不同组态的总能量彼此相差很小，纳入组态相互作用可能会改变基态对称性和组态。为改进早期结果，研究者开展了多组态狄拉克–福克计算 [16]，其中纳入了总角动量耦合方案（见第3节）和布赖特修正。这些结果还扩展到了化学上合理的离子 [17]，以区分自由离子与化合物中的离子。由此得到的元素周期表见图1。在这项工作中，5g元素的起点设在原子序数$Z = 121$处（不同于文献 [16]，该文献将起点设在原子序数$Z = 126$处）。由于原子序数$Z = 120$之后区域的态密度很高，确定主导组态和基态对称性变得相当困难。例如，文献 [14] 根据平均能级（AL）计算表明，对于原子序数$Z = 140$的元素，基态组态为$8s^2 8p^2 7d6\,f^3 5g^{14}$，这与文献 [16], 一致；但如果对特定对称性的态进行优化，并纳入更多组态，结果可能会改变。这表明，还需要开展更多研究，以确定基态组态和对称性，以及相关的化学行为 [17]。文献 [16], $= 172$中列出的原子序数不超过$Z = 172$的元素可能组态如图31所示。不言而喻，对于超重元素，相对论效应至关重要，必须予以正确处理，因为这些效应可能显著破坏简单的规律性。例如，第11族元素中，镄采用的是$6d_{5/2}$壳层存在空穴的组态，而非7s壳层 [442]。

构建元素周期表的第三个支柱（除原子序数和电子排布外）来自化学性质，这与参考文献 [17] 中考虑合理化学离子来确定原子位置的做法类似。过去几十年来我们了解到，相对论效应会显著改变化学性质 [541, 542]，尤其是在超重元素区 [1, 18, 515]。关于$Z = 120$之后超重元素的化学性质，除了计算研究之外，目前没有任何信息。例如，研究表明 [551]，原子序数为$Z = 125-129$的元素，其$5g$电子呈类芯层特征，只起旁观者的作用，类似于镧系元素中的$4f$电子。显然，我们还需要开展更多研究，以考察$Z > 120$区域的化学性质，这将有助于设计未来的逐原子化学实验 [552]。

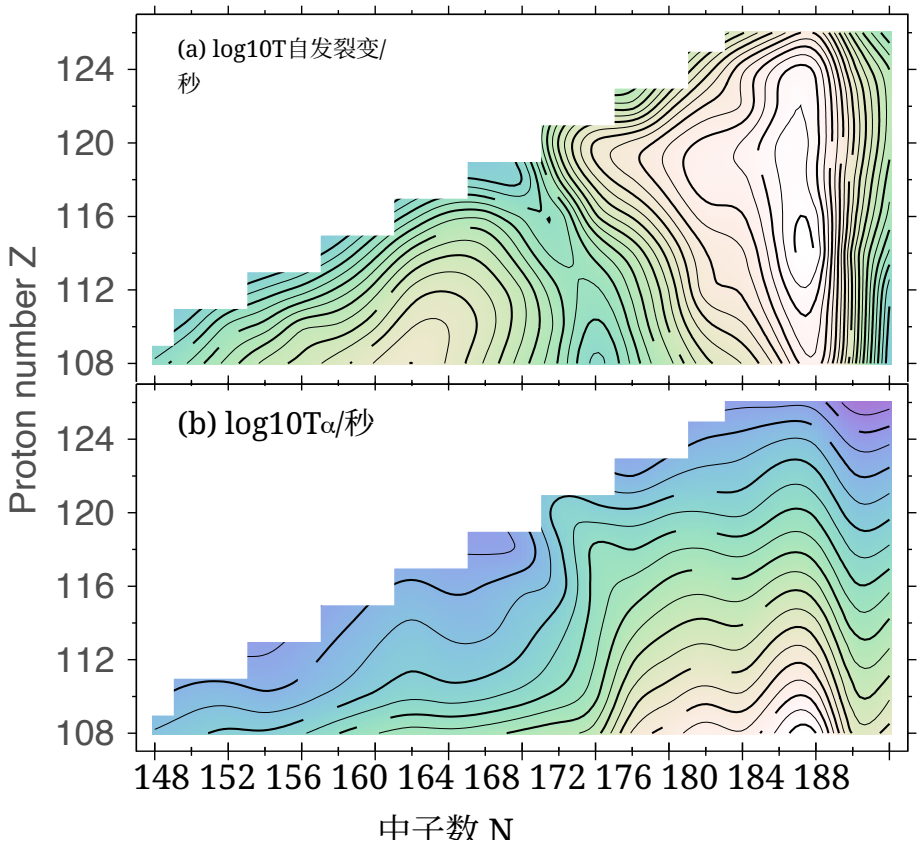

图32 理论预测汇总 [559] 利用核密度泛函理论得到的超重原子核衰变模式预测：（a）自发裂变半衰期；（b）α-衰变半衰期。

7.3 元素周期表——我们能走多远?

氮是最重的元素，而鉨是最后一个被正式加入元素周期表的元素 [553]。因此，元素的第七周期现已完整。问题是，原子序数还能否大幅增加。从电子结构的角度看，Z没有限制。尽管对$Z > Z_c \approx 170$ 的多电子系统作出正确描述仍是一项难题，而且还需解决多电子系统中伽莫夫态的纳入问题，但元素周期表真正的限制来自原子核稳定性 [18, 554]。在超锕系区域，$Z > 103$，早期称为不稳定性之海 [555],，元素的半衰期从数小时不等 ($^{266}_{103}$铹)到数秒 ($^{294}_{118}$氮)，甚至更短。虽然据预测，在Z=114-126 和$N = 184$ 之间存在一个稳定性略有增强的区域，其预测寿命可达数小时甚至数天 [18, 556–558], ，但从原子核的角度看，元素周期表究竟可以延伸多远，目前尚不清楚。事实上，国际纯粹与应用化学联合会规定，元素只有在寿命长于$T_{el} \approx 1 \times 10^{-14}$ 秒时才算存在；这段时间是电子云在原子核周围形成所需的时间。这意味着，对于寿命短于T_{el} 的原子核，谈论原子和化学毫无意义 [18, 554]。

大多数已知超重原子核的寿命由 α衰变与自发裂变（SF）之间的竞争决定。某一特定密度泛函理论模型 [559] 预测的相应寿命见图32。有关 α衰变和自发裂变寿命的各种预测综述，分别见参考文献 [261] 和 [560]。预测的最短自发裂变半衰期可低至 10^{-10}秒，对应的原子核位于一条狭窄的通道内，该通道由 ^{280}镥、^{284}钛和 ^{284}氪构成。这条裂变不稳定性通道将通过热熔合反应和冷熔合反应合成的超重原子核区域分隔开来。向更富中子的原子核移动，越过$N = 184$后，自发裂变半衰期预计会急剧缩短至 10^{-15} 秒以下，见图32（b）和参考文献 [561]。

需要指出的是，超重原子核区域内核模型的预测对输入（相互作用力、泛函）和所采用的理论框架都非常敏感。因此，理论寿命估算，尤其是自发裂变寿命，往往相差许多个数量级 [560]。迄今合成的最重原子核均富质子，因此原则上可以通过电子俘获或 β^+/EC过程衰变。迄今，在超重区上部尚未观测到这类衰变模式，这表明它们无法与占主导地位的 α 衰变和自发裂变模式相竞争。事实上，根据理论，β^+/EC寿命短于1秒的原子核预计远离当前的超重区 [261]。

合成 Og 之后的新超重原子核和元素的实验正在进行中 [562, 563]。如果这些体系被发现，它们将成为检验多体核结构理论的关键对象 [18]。然而，研究它们的化学性质将极具挑战性。

8 结论

过去几十年间，原子结构理论取得了长足发展，如今已能够对少电子体系中的量子电动力学进行高精度检验。然而，要准确描述多电子体系中的量子电动力学效应和电子关联效应，仍是一项重大挑战 [480]。不过，即使在这一领域，针对原子序数较大的元素也已取得进展 [14]。量子电动力学需要负能连续谱，但它带来了巨大的概念和计算挑战，尤其是在束缚态接近负能连续谱阈值时。在包含量子电动力学效应的多电子形式体系中，如何正确描述下陷（伽莫夫）态，仍有待探索。显然，与负能连续谱相关的效应，无论从数学层面还是物理层面，都使狄拉克方程有别于薛定谔方程 [29]。一旦这些问题得到解决，处理超过临界核电荷的原子便不再受限。因此，作为化学基础的元素周期表不受限于某个特定的核电荷范围，而是受原子核稳定性的限制 [18]。超重元素合成及相关化学实验的前景一片光明，而这些研究需要精确的电子与核结构理论作为支撑。

9 附录A：狄拉克-库仑哈密顿量的自伴性

在两个附录中，我们讨论狄拉克方程的一些数学特性、自伴性问题，以及（下一节将讨论的）伽莫夫态的装备希尔伯特空间形式主义。这两个方面常常会引起学界的一些误解，因此在此简要讨论。

表 5 不同核电荷范围Z及参数$\pm\gamma(Z) = \pm\sqrt{1-(Z\alpha)^2}$下范数和期望值的存在性，这些参数出现在势为$V(r) = -Z/r$的类氢原子的径向 1s 波函数中。符号 S 表示索博列夫范数（$S = 1$对狄拉克情形为 1，对薛定谔情形为 2）；对于狄拉克-库仑算符，需要梯度范数存在（薛定谔情形则需要一阶和二阶导数存在）。

系统	范围	$\|\phi\|_2$	$\langle\phi\|H\|\phi\rangle$	$\|\phi\|_2^{(S)}$	$\|H\phi\|_2$
薛定谔	原子序数 >0	yes	yes	yes	yes
狄拉克 $+\gamma$(原子序数)	$0<$ 原子序数$\alpha<\sqrt{3}/2$	yes	yes	yes	yes
狄拉克 $+\gamma$(原子序数)	$\sqrt{3}/2\leq$原子序数$\alpha<1$	yes	yes	no	no
狄拉克 $-\gamma$(原子序数)	$0<Z\alpha<\sqrt{3}/2$	no	no	no	no
狄拉克 $-\gamma(Z)$	$\sqrt{3}/2\leq Z\alpha<1$	yes	no	no	no

为从正确的数学角度解释临界电荷下的非自伴性，我们要求本征解的 L_2 导数范数 $||\frac{d}{dr}\phi||_2$ 存在（三维情形下则要求梯度范数存在），因为狄拉克方程是一阶微分方程（关于 Sobolev 空间的讨论见下文）。点电荷原子核 $\phi(r)$ 的径向解具有一般形式 $\phi(r) = a_{n\kappa}(2Zr)^{\gamma}e^{-Zr}f\,P\cdot Q\,n\kappa,Z(r)$，其中指数为 $\gamma = \pm\sqrt{\kappa^2-(Z\alpha)^2}$，而 $f\,P\cdot Q\,n\kappa,Z(r)$ 包含以合流超几何函数 [89] 表示的 $P_{n\kappa}(r)$ 和 $Q_{n\kappa}(r)$。与薛定谔方程不同，γ 是非整数，求导会产生负的 r 指数。因此，当 $\gamma\leq\frac{1}{2}$ 导致 $Z_{c_1}\alpha=\sqrt{3}/2$ 时，$||\frac{d}{dr}\phi||_2$ 和 $||H_D\phi||_2$ 都会变为无穷大，详见第 2.4.1 节。相比之下，对于非相对论径向薛定谔方程，所有导数范数都存在，即 $||\frac{d^n}{dr^n}\phi_{NR}||_2<\infty$，因为 r^{-}指数中只出现整数。这常常会引起误解：L_2 希尔伯特空间只要求范数 $||\phi||_2$ 存在；但一旦引入诸如 H_D 这样的无界微分算子，就必须处理该算子的定义域，以及某些期望值和导数范数的存在性。关于利用韦伊极限点—极限圆定理进行的更详细分析（该定理由 Weidmann 推广至狄拉克方程 [141],），请参阅 Gallone 的一篇近期论文 [99]。不同核电荷区域对应的各种范数存在性总结见表 5。

换一种方式表述自伴性条件：径向狄拉克算子的一个自伴扩张应具有以下定义域 [29, 141]：$\mathrm{dom}(H_D) = \{\phi\in L_2(R_+)^2|$ 的每个分量都局部绝对连续；$H_D\phi\in L_2(R_+)^2$；亏格指标 $d\{\phi(r=0)\} = (0,0)\}$（另见 Hogreve [98]），其中 $L_2(F)^n\equiv L_2(F)\otimes C^n$ 定义在域 F 上（$F\equiv R_+$，且 $n=2$ 适用于径向狄拉克方程）[29]。因此，我们可以选取索伯列夫空间 $\mathscr{W}_{1,2}(R_+)^2$ [29, 46]作为（非束缚）狄拉克算子的自然定义域（在三维情形下，四分量波函数也类似地取 $\mathscr{W}_{1,2}(R^3)^2$），该空间在 $L_2(R_+)^2$, 中稠密，并满足 $\mathrm{dom}(H_D)\subseteq\mathscr{W}_{1,2}(R^3)^2\subseteq L_2(R^3)^2$。Estaban[564]最近对狄拉克-库仑算子的定义域问题进行了讨论和批判性分析。在亚临界核电荷区域（$\sqrt{3}/2\leq Z\alpha\leq 1$）中，$\phi$ 是一个具有实本征值、范数为 $||\phi||_2<\infty$的非自伴狄拉克-库仑哈密顿量的本征函数，但不属于 $\mathrm{dom}(H_D)$（H_D 自伴）！更一般地，人们要寻找希尔伯特空间中最大的子域，使其在某些所需算子（可观测量）的幂作用下保持不变，其中包括系统的哈密顿量；这个子域称为由这些算子生成的代数的最大不变子空间 [565]。

这里需要加以提醒。如果消去小分量并聚焦于由此得到的二阶微分方程，那么相应的索伯列夫空间现在是$\mathscr{W}_{2,2}(\mathbb{R}^3)^2$,，这使得范数存在性的条件更加严格。无论如何，

我们寻求 H_D [48, 101, 566] 的适当自伴扩张，因为物理学并未将原子的临界电荷限制在某个上限（核不稳定性除外，这完全是另一回事 [39]）。关于确保狄拉克算符在原点处自伴性的必要边界条件，Kuleshov [151] 和 Gitman[48, 567]已进行了详细讨论 [21]。这种边界条件在物理上的实现方式是引入有限核电荷密度。

最后需要指出，从数学上讲，狄拉克算子可以有许多自伴扩张。例如，Kato证明，具有势$_{ik} = a/2r + b$形式且$a < 1$和$b > 0$的势能矩阵，使狄拉克算子在某些定义域上本质自伴 [568]。关于可能的自伴扩张，较新的讨论可参见 [566]。

10 附录 B：装备希尔伯特空间形式

若考察狄拉克-库仑算子的谱，$\sigma(H_D)$，就需要纳入离散态 (d) 以及正连续谱 (+) 和负连续谱 (–) 中的态 (c)（参见图2），即，$\sigma(H_D) = \{\phi_{\mathrm{d}}\} \cup \{\phi_{\mathrm{c}+}\} \cup \{\phi_{\mathrm{c}-}\}$。连续态在散射（共振）理论中十分重要，也是量子力学完备关系所必需的。然而，众所周知，与离散态不同，连续态会导致非有界算子的定义域问题；即，它们不可归一化，因此不属于量子力学所涉及的L_2 空间。因此，von Neumann最初提出的希尔伯特空间形式主义需要扩展，以纳入这类（广义）函数。连续态是在扩展的或装备希尔伯特空间（$\mathscr{G}$）形式主义中得到恰当定义的 [569–575]；该形式主义最初由 Roberts、Antoine 和 Bohm 为量子力学框架提出 [576–580].[‡‡‡] 事实上，装备希尔伯特空间是离散正交基与连续基共存所需的结构 [581]。Gelfand-Maurin核谱定理保证，可分希尔伯特空间上的自伴算子存在这样的结构。

严格来说，装备希尔伯特空间（RHS）$\mathscr{G}$ 定义为由三个拓扑向量空间组成的三元组 $\mathscr{G} = (\Phi,\ \mathscr{H},\ \Phi^{\times})$，称为由无限维可分希尔伯特空间 $\mathscr{H}$ 生成的 Gelfand 三元组 [582],，满足稠密关系$\Phi \subseteq \mathscr{H} \subseteq \Phi^{\times}$。这里，$\Phi$ 是一个（完备的）核Fréchet空间，也称为检验函数空间（不一定是希尔伯特空间，因此可以使用 Gelfand和Maurin的核谱定理 [569, 582]）；$\Phi^{\times}$ 是 Φ的拓扑对偶（或拓扑共轭空间），也就是 Φ 上连续反线性泛函构成的完备空间（也称为分布空间或 Schwartz空间）。RHS结构包括一列拓扑空间 $\Phi^{(n)}$ 的归纳极限，随着n[575, 583], 的增大，其拓扑迅速变得更粗例如，我们可以考虑一系列索伯列夫空间 $\mathscr{W}_{k+1,\ 2} \subseteq \mathscr{W}_{k,\ 2}$，其中 $\mathscr{W}_{1,\ 2} \subseteq L_2$。从这个例子可以清楚看出，这些子空间具有不同的范数（对于更一般的核空间 [575]，则具有不同的半范数）。

RHS形式为狄拉克最初提出、在量子理论中广泛使用的左矢和右矢记号 [575, 584]，提供了正确的数学基础。不言而喻，狄拉克δ“函数”是一种分布；连续态的性质要求这些态属于 $\Phi^{\times}$ 而非 Φ。引用 Bohm 的话 [570]：从 *[装备]*希尔伯特空间表述与通常的 *[von Neumann]*希尔伯特空间表述之间的差异似乎

‡‡‡“装备希尔伯特空间”一词容易引起误解，因为 $\mathscr{G}$ 本身并不是希尔伯特空间，而是由一个希尔伯特空间生成的 $\mathscr{H}$。

从物理学家的观点来看，这种差异微不足道；但从数学观点来看，它至关重要，并带来了极大的数学简化。事实上，它使物理学家在计算中习以为常、但在数学上未定义的运算有了依据。RHS形式可以轻松推广为量子场论所需的装备福克空间形式体系 [585–587]。§§§

更具体地说，狄拉克算符的谱所对应的 Gelfand 三元组选为 $\Phi \subseteq \mathrm{dom}(H_D) \subseteq L_2 \subseteq \Phi^\times$。$\Phi$ 中的向量是复线性的，而 $\Phi^\times$中的向量是与底层希尔伯特空间中的标量积相容的复反线性连续泛函，例如$F: \psi \in \Phi \to \mathbb{C}$。例如，我们将作用$F \in \Phi^\times$ 在$\psi \in \Phi$ 上的定义为希尔伯特空间内积的扩展$F(\psi) = \langle \psi | F \rangle = \langle F | \psi \rangle^*$。此作用右线性、左反线性。¶¶¶ 连续性定义如下：若对$n \to \infty$有 $\psi_n \to \psi$，且 $\psi_n \in \Phi, \psi \in L_2$，则$F(\psi_n) \to F(\psi)$，其中取值属于$\mathbb{C}$。

具有给定量子数 n κ 的态在跃入负能量连续谱时，其复本征能量为 [151, 204]，因此会离开自伴算子 H_D 的自然定义域。然而，我们需要从数学观点出发，先对这类广义本征函数（或本征泛函）作出解释，才能赋予属于空间 $\Phi^\times$ 中某个分布子集的此类态以物理解释。

设 $A : \Phi \to \Phi$ a 为一个（闭）线性算子，$A^\times : \Phi^\times \to \Phi^\times$ 是通常伴随算子 $A^\dagger$ 的自然延拓，使得对所有 $\psi \in \Phi$，$F \in \Phi^\times$，均有 $F(A\psi) = A^\times F(\psi) = \langle A\psi | F \rangle = \langle \psi | A^\times F \rangle$。根据里斯表示定理，对于每个 $F \in \Phi^\times$ 和线性算子 A，都存在唯一的复函数 ϕ，其复本征值为 λ，且 $A\phi = \lambda\phi$，使得对所有 $\psi \in \Phi$，均有 $F(A\psi) = \langle A\psi | F \rangle = \langle \psi | A^\times \phi \rangle = \lambda^* \langle \psi | \phi \rangle$ [570]。我们称 ϕ 为 A 关于 F 的广义本征函数。这些扩展本征态可以按通常方式用狄拉克符号表示，但须注意它们可能不可归一化，而且通常具有复本征值。当然，标量积 $\langle \psi | \phi \rangle$ 始终需要有限，这可能要求对积分采用特定的（半）范数定义或进行正则化。

致谢 我们感谢 Hubert Curien Dumont d'Urville 新西兰-法国科学与技术支持计划（项目编号 43245QC）以及新西兰皇家学会马斯登基金提供的经费支持。我们感谢 Trond Saue（图卢兹）、Ephraim Eliav（特拉维夫）、W. H. Eugen Schwarz（锡根）、James Avery（哥本哈根）和 Vladimir Shabaev（圣彼得堡）教授进行的多次富有启发性且具有批判性的讨论。本研究还得到了美国能源部科学办公室核物理办公室的资助，奖励编号为 DE-SC0013365。P.S. 感谢巴黎高等师范学院-巴黎文理研究大学在本研究期间为其提供为期一个月的客座教授职位。P.I. 是亥姆霍兹联合会安联计划的成员，合同编号为 EMMI HA-216，项目名称为“密度与温度极限：实验室中的宇宙物质”。

参考文献

1. P. Schwerdtfeger, O.R. Smits,P. Pyykkö, 《自然》Rev. Chem. **4**(7), 359(2020年). DOI 10. 1038/s41570-020-0195-y. 统一资源定位符https://doi.org/10.1038/s41570-020-0195-y

§§§正如量子算子（在第一量子化中）作用于希尔伯特空间，量子场算符则作用于福克空间。

¶¶¶总会存在另一个装备希尔伯特空间 $\Phi \subseteq \mathscr{H} \subseteq \Phi^*$，其中 Φ^* 是包含定义在 Φ [576, 588]上的连续线性泛函的 Φ 的对偶空间。狄拉克右矢与左矢分别属于 Φ^* 和 $\Phi^\times$，这两个空间彼此等距同构。

2. E.R. Scerri，载于《化学哲学》，《科学哲学手册》第6卷，A.I. Woody、R.F. Hendry、P. Needham 编（北荷兰出版社，阿姆斯特丹，2012年），第329–338页。DOI https://doi.org/10.1016/ B978-0-444-51675-6.50024-4。统一资源定位符 http://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/B9780444516756500244 3. P. Pyykkö，《化学评论》112(1), 371 (2012年)。DOI 10.1021/cr200042e。统一资源定位符 https://doi.org/10.1021/cr200042e 4. C. Cao, R.E. Vernon, W.H.E. Schwarz, J. Li，《化学前沿》8, 813 (2021年)。DOI 10.3389/fchem.2020.00813。统一资源定位符 https://www.frontiersin.org/article/ 10.3389/fchem.2020.00813 5. W.H.E. Schwarz, U. Müller, F. Kraus，《无机与普通化学杂志》648(13), e202200008 (2022年)。DOI https://doi.org/10.1002/zaac.202200008。统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.202200008 6. G. Restrepo，《化学：欧洲期刊》25(68), 15430 (2019年)。DOI 10.1002/ chem.201902802。统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ chem.201902802 7. S. Shaik, E. Cremades, S. Alvarez，《德国应用化学》国际版58(38), 13194 (2019年)。DOI 10.1002/anie.201904584。统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10. 1002/anie.201904584 8. G. Steinhauser，《化学新闻》67(9), 8 (2019年)。DOI 10.1002/nadc.20194086536。统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/nadc.20194086536 9. Y. Oganessian，《物理学杂志G：核与粒子物理》34(4), R165 (2007年)。DOI 10.1088/ 0954-3899/34/4/r01。统一资源定位符 https://doi.org/10.1088%2F0954-3899%2F34%2F4% 2Fr01 10. Y.T. Oganessian，《放射化学学报》99(7-8), 429 (2011年)。统一资源定位符 https://doi.org/10. 1524/ract.2011.1860 11. B. Fricke, W. Greiner, J.T. Waber，《理论化学学报》21, 235 (1971年)。DOI 10.1007/ BF01172015。统一资源定位符 10.1007/BF01172015 12. B. Fricke, J. McMinn，《自然科学》63(4), 162 (1976年) 13. E. Scerri，《科学美国人》308(6), 68 (2013年) 14. P. Indelicato, J. Biero´n, P. Jönsson，《理论化学与计算》129(3-5), 495 (2011年)。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/s00214-010-0887-3 15. P. Pyykkö，《纯粹与应用化学》91(12), 1959 (2019年)。DOI doi:10.1515/ pac-2019-0801。统一资源定位符 https://doi.org/10.1515/pac-2019-0801 16. V.I. Nefedov, M.B. Trzhaskovskaya, V.G. Yarzhemskii，《物理化学报告》408(2), 149 (2006年)。DOI 10.1134/S0012501606060029。统一资源定位符 https://doi.org/10. 1134/S0012501606060029 17. P. Pyykkö，《物理化学与化学物理》13(1), 161 (2011年)。统一资源定位符 https: //doi.org/10.1039/C0CP01575J 18. S.A. Giuliani, Z. Matheson, W. Nazarewicz, E. Olsen, P.G. Reinhard, J. Sadhukhan, B. Schuetrumpf, N. Schunck, P. Schwerdtfeger，《现代物理评论》91, 011001 (2019年)。DOI 10.1103/RevModPhys.91.011001。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/ 10.1103/RevModPhys.91.011001 19. T.K. Sato, M. Asai, A. Borschevsky, T. Stora, N. Sato, Y. Kaneya, K. Tsukada, C.E. Düllmann, K. Eberhardt, E. Eliav, S. Ichikawa, U. Kaldor, J.V. Kratz, S. Miyashita, Y. Nagame, K. Ooe, A. Osa, D. Renisch, J. Runke, M. Schädel, P. Thörle-Pospiech, A. Toyoshima, N. Trautmann，《自然》520(7546), 209 (2015年)。DOI 10.1038/ nature14342。统一资源定位符 https://doi.org/10.1038/nature14342

20. T.K. Sato, M. Asai, A. Borschevsky, R. Beerwerth, Y. Kaneya, H. Makii, A. Mitsukai, Y. Nagame, A. Osa, A. Toyoshima, K. Tsukada, M. Sakama, S. Takeda, K. Ooe, D. Sato, Y. Shigekawa, S.i. Ichikawa, C.E. Düllmann, J. Grund, D. Renisch, J.V. Kratz, M. Schädel, E. Eliav, U. Kaldor, S. Fritzsche, T. Stora,《美国化学会志》140(44), 14609（2018年）。DOI 10.1021/jacs.8b09068。统一资源定位符 https://doi.org/10.1021/jacs. 8b09068。PMID: 30358998 21. I.Y. Pomeranchuk, Y.A. Smorodinsky,《苏联物理学杂志》9, 97（1945年）22. P.G. Reinhard, W. Greiner, H. Arenhövel,《核物理A》166, 173（1971年）。DOI https: // doi.org/10.1016/0375-9474(71)90421-0。统一资源定位符 http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/0375947471904210 23. Y.B. Zeldovich, V.S. Popov,《苏联物理进展》14(6), 673（1972年）。DOI 10.1070/pu1972v014n06abeh004735。统一资源定位符 https://doi.org/10.1070/ pu1972v014n06abeh004735 24. B. Müller, H. Peitz, J. Rafelski, W. Greiner,《物理评论快报》28, 1235（1972年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.28.1235。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevLett.28.1235 25. V.S. Popov, V.D. Mur,《苏联核物理学杂志》18（1974年）26. J. Reinhardt, W. Greiner,《物理学进展报告》40(3), 219（1977年）。DOI 10.1088/ 0034-4885/40/3/001。统一资源定位符 https://doi.org/10.1088%2F0034-4885%2F40%2F3% 2F001 27. J. Reinhardt, B. Müller, W. Greiner,《物理评论A》24, 103（1981年）。DOI 10.1103/ PhysRevA.24.103。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.24.103 28. W. Greiner, B. Müller, J. Rafelski,《强场量子电动力学》（施普林格，柏林，1985年）29. B. Thaller,《狄拉克方程》（施普林格，柏林，1992年）。统一资源定位符 https://doi.org/10. 1007/978-3-662-02753-0 30. D.M. Gitman, A.D. Levin, I.V. Tyutin, B.L. Voronov,《物理学评论》87(3), 038104（2013年）。DOI 10.1088/0031-8949/87/03/038104。统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/ 0031-8949/87/03/038104 31. P. Schwerdtfeger, L.F. Pašteka, A. Punnett, P.O. Bowman,《核物理A》944, 551（2015年）。DOI 10.1016/j.nuclphysa.2015.02.005。统一资源定位符 10.1016/j.nuclphysa.2015. 02.005 32. V. Shabaev, A. Bondarev, D. Glazov, Y. Kozhedub, I. Maltsev, A. Malyshev, R. Popov, D. Tumakov, I. Tupitsyn, arXiv预印本 arXiv:1910.01373（2019年）33. G. Gamow,《物理学杂志》51(3), 204（1928年）。DOI 10.1007/BF01343196。统一资源定位符 https: // link.springer.com/article/10.1007/BF01343196 34. G. Gamow,《物理学杂志》52(7), 510（1929年）。DOI 10.1007/BF01339451。统一资源定位符 https: // doi.org/10.1007/BF01339451 35. A.J.F. Siegert,《物理评论》56, 750（1939年）。DOI 10.1103/PhysRev.56.750。统一资源定位符 https: // link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.750 36. A. Bohm, M. Gadella, J. Dollard,《狄拉克态矢、伽莫夫矢量与 Gel'fand 三元组：量子力学的装备希尔伯特空间表述》。德克萨斯大学奥斯汀分校数学物理讲座（施普林格，柏林，1989年）37. O. Civitarese, M. Gadella,《物理学报告》396(2), 41（2004年）。DOI https://doi.org/ 10.1016/j.physrep.2004.03.001。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0370157304001085 38. W. Nazarewicz,《自然·物理》14(6), 537（2018年）。DOI 10.1038/s41567-018-0163-3。统一资源定位符 https://doi.org/10.1038/s41567-018-0163-3

39. W. Nazarewicz, 《物理学杂志 G：核与粒子物理》43(4), 044002（2016年）。DOI 10.1088/0954-3899/43/4/044002。统一资源定位符 https://doi.org/10.1088%2F0954-3899%2F43%2F4%2F044002 40. P. Indelicato, J. Santos, S. Boucard, J.P. Desclaux, Eur. Phys. J. D 45(1), 155（2007年）。统一资源定位符 http://link.springer.com/article/10.1140%2Fepjd%2Fe2007-00229-y 41. B.G.C. Lackenby, V.A. Dzuba, V.V. Flambaum, 《物理评论A》98, 042512（2018年）。DOI 10.1103/PhysRevA.98.042512。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.98.042512 42. B.G.C. Lackenby, V.A. Dzuba, V.V. Flambaum, 《物理评论A》101, 012514（2020年）。DOI 10.1103/PhysRevA.101.012514。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevA.101.012514 43. E.E. Salpeter, H.A. Bethe, 《物理评论》84, 1232（1951年）。DOI 10.1103/PhysRev.84. 1232。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.84.1232 44. W. Greiner 等, 《相对论量子力学》第2卷（施普林格，2000年）45. I.P. Grant, 《原子和分子的相对论量子理论：理论与计算》第40卷（施普林格科学与商业媒体，2007年）46. R.D. Richtmyer, C. Burdorf, 《高等数学物理原理》第1卷（施普林格，1978年）47. V.G. Bagrov, D. Gitman, 《相对论波动方程的精确解》第39卷（施普林格科学与商业媒体，1990年）48. D.M. Gitman, I.V. Tyutin, B.L. Voronov, 《量子力学中的自伴扩张：含奇异势的薛定谔方程和狄拉克方程的一般理论及其应用》第62卷（施普林格科学与商业媒体，2012年）49. I. Sargsjan 等, 《斯图姆–刘维尔算子与狄拉克算子》第59卷（施普林格科学与商业媒体，2012年）50. V.G. Bagrov, D. Gitman, 《狄拉克方程及其解》第4卷（Walter de Gruyter GmbH & Co KG，2014年）51. G. Magnifico, T. Felser, P. Silvi, S. Montangero, 《自然·通讯》12(1), 3600（2021年）。DOI 10.1038/s41467-021-23646-3。统一资源定位符 https://doi.org/10.1038/ s41467-021-23646-3 52. F.J. Dyson, 《物理评论》85(4), 631（1952年）。统一资源定位符 http://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.85.631 53. T. Heinzl, A. Ilderton, B. King, 《物理评论快报》127, 061601（2021年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.127.061601。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevLett.127.061601 54. J.B. Kogut, E. Dagotto, 《物理评论快报》59, 617（1987年）。DOI 10.1103/PhysRevLett. 59.617。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.59.617 55. S. Borsanyi, S. Durr, Z. Fodor, C. Hoelbling, S.D. Katz, S. Krieg, L. Lellouch, T. Lippert, A. Portelli, K.K. Szabo, B.C. Toth, 《科学》347(6229), 1452（2015年）。DOI 10.1126/science.1257050。统一资源定位符 https://science.sciencemag.org/content/347/6229/1452 56. D.K. Sinclair, J.B. Kogut。《外部电磁场中的格点量子电动力学》（2021年）。DOI 10.48550/ARXIV.2111.01990。统一资源定位符 https://arxiv.org/abs/2111.01990 57. B. Fricke, J. Desclaux, J. Waber, 《物理评论快报》28(12), 714（1972年）。统一资源定位符 https: //doi.org/10.1103/PhysRevLett.28.714 58. J.P. Desclaux, 《原子数据与核数据表》12(4), 311（1973年）。统一资源定位符 https://doi.org/ 10.1016/0092-640X(73)90020-X 59. J. Sucher, 《物理评论A》22, 348（1980年）。DOI 10.1103/PhysRevA.22.348。统一资源定位符 https: //link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.22.348

60. C.F. Fischer, M. Godefroid, T. Brage, P. Jönsson, G. Gaigalas, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》49(18), 182004（2016年）。DOI 10.1088/ 0953-4075/49/18/182004。统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/0953-4075/49/18/ 182004 61. I.P. Grant, 载于《原子、分子和固体中的相对论效应》, G.L. Malli 编（Plenum出版社，纽约，1983），第73–88页 62. W.R. Johnson, 《原子结构理论》（施普林格，2007年） 63. K.T. C heng, M.H. Chen, W.R. Johnson, J. Sapirstein, 《加拿大物理学杂志》86(1), 33（2008年）。DOI 10.1139/p07-106。统一资源定位符 http://www.nrcresearchpress. com/doi/10.1139/p07-106 64. P. Indelicato, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》19, 1719（1986年）。统一资源定位符 https://doi. org/10.1088/0022-3700/19/12/012 65. P. Indelicato, O. Gorceix, J.P. Desclaux, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》20(4), 651（1987年）。统一资源定位符 http://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/20/4/007 66. P. Indelicato, J.P. Desclaux, 《物理评论A》42(9), 5139（1990年）。统一资源定位符 http:// journals.aps.org/pra/abstract/10.1103/PhysRevA.42.5139 67. V.V. Flambaum, J.S.M. Ginges, 《物理评论A》72, 052115（2005）。DOI 10.1103/ PhysRevA.72.052115。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.72. 052115 68. V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin, 《物理评论A》88, 012513（2013年）。DOI 10.1103/PhysRevA.88.012513。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevA.88.012513 69. P. Pyykkö, L.B. Zhao, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》36(8), 1469（2003年）。DOI 10.1088/0953-4075/36/8/302。统一资源定位符 http://stacks.iop.org/0953-4075/36/i=8/a =302?key=crossref. 9362092d92024faa2ceaa5016292b8ed 70. H.M. Pilkuhn, 《相对论量子力学：原子束缚态理论》（Kluwer学术出版社集团，2008年） 71. G. Hardekopf, J. Sucher, 《物理评论A》31, 2020（1985年）。DOI 10.1103/PhysRevA.31. 2020。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.31.2020 72. W. Greiner, B. Müller 等, 《弱相互作用规范理论》, 第5卷（施普林格，1996年） 73. J. Mourad, H. Sazdjian, 《物理学杂志 G：核与粒子物理》21(3), 267（1995年）。DOI 10.1088/0954-3899/21/3/004。统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/ 0954-3899/21/3/004 74. O. Gorceix, P. Indelicato, 《物理评论A》37, 1087（1988年）。DOI 10.1103/PhysRevA.37. 1087。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.37.1087 75. L.F. Pašteka, E. Eliav, A. Borschevsky, U. Kaldor, P. Schwerdtfeger, 《物理评论快报》118, 023002（2017年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.118.023002。统一资源定位符 https://link. aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.118.023002 76. P. Indelicato, 《物理评论A》51(2), 1132（1995年）。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/ 10.1103/P hysRevA.51.1132 77. G.E. Brown, D.G. Ravenhall, R.E. Peierls, 《伦敦皇家学会会刊：A辑，数学与物理科学》208(1095), 552（1951年）。DOI 10.1098/rspa.1951.0181。统一资源定位符 https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/ 10.1098/rspa.1951.0181 78. W.H.E. Schwarz, H. Wallmeier, 《分子物理学》46(5), 1045（1982年）。DOI 10.1080/ 00268978200101771。统一资源定位符 https://doi.org/10.1080/00268978200101771

79. W. Kutzelnigg, 《国际量子化学杂志》25(1), 107（1984年）。DOI https://doi.org/10.1002/qua.560250112。统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/ doi/abs/10.1002/qua.560250112 80. G.E. Brown, 《物理学评论》36(1), 71（1987年）。DOI 10.1088/0031-8949/36/1/011。统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/0031-8949/36/1/011 81. P. Indelicato, 《物理评论A》87(2), 022501（2013年）。统一资源定位符 http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.87.022501 82. J. Heully, I. Lindgren, E. lindroth, A. Mårtensson-Pendrill, 《物理评论A》33(6), 4426（1986年）。统一资源定位符 https://doi.org/10.1103/PhysRevA.33.4426 83. I. Grant, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》20, L735（1987年）。统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/0022-3700/20/22/002 84. E. Lindroth, J.L. Heully, I. Lindgren, A.M. Martensson-Pendrill, 《物理学杂志 B：原子与分子物理》20(8), 1679（1987年）。统一资源定位符 http://stacks.iop.org/ 0022-3700/20/i=8/a=00785. J. Dolbeault, M.J. Esteban, E. Séré, M. Vanbreugel, 《物理评论快报》85, 4020（2000年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.85.4020。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.4020 86. R. Haag, 《丹麦皇家科学院数学与物理学通讯》29（1955年） 87. C.G. Darwin, 《伦敦皇家学会会刊：A辑，含数学和物理性质论文》118(780), 654（1928年）。DOI 10.1098/rspa.1928.0076。统一资源定位符 https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/ 10.1098/rspa.1928.0076 88. C.G. Darwin, 《伦敦皇家学会会刊：A辑，含数学和物理性质论文》120(786), 621（1928年）。DOI 10.1098/rspa.1928.0169。统一资源定位符 https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1928.0169 89. W. Gordon, 《物理学杂志》48(1), 11（1928年）。DOI 10.1007/BF01351570。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF01351570 90. L. Morel, Z. Yao, P. Cladé, S. Guellati-Khélifa, 《自然》588(7836), 61（2020年）。DOI 10. 1038/s41586-020-2964-7。统一资源定位符 https://doi.org/10.1038/s41586-020-2964-7 91. A. Sommerfeld, 《物理学年鉴》356(17), 1（1916）92. S. Weinberg, 《量子场论》，第2卷（剑桥大学出版社，1995年） 93. L.I. Schiff, H. Snyder, J. Weinberg, 《物理评论》57, 315（1940年）。DOI 10.1103/PhysRev. 57.315。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.57.315 94. I.A. Aleksandrov, G. Plunien, V.M. Shabaev, 《欧洲物理学杂志 D》70(1), 18（2016年）。DOI 10.1140/epjd/e2015-60644-y。统一资源定位符 https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-60644-y 95. S. Alliluev, 《苏联物理学·实验与理论物理杂志》34, 8（1972年） 96. U.W. Schmincke, 《数学杂志》126(1), 71（1972年）。DOI 10.1007/ BF01580357。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF01580357 97. U.W. Schmincke, 《数学杂志》129(4), 335（1972年）。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF01181622https://link.springer.com/article/10.1007/BF01181622 98. H. Hogreve, 《物理学杂志 A：数学与理论》46(2), 025301（2012年）。DOI 10.1088/1751-8113/46/2/025301。统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/ 1751-8113/46/2/025301 99. M. Gallone，载于《量子力学进展：当代趋势与未决问题》，A. Michelangeli、G. Dell'Antonio 编（施普林格国际出版公司，沙姆，2017），第169–185页。DOI 10.1007/978-3-319-58904-6_10。统一资源定位符 https://

doi.org/10.1007/978-3-319-58904-6_10100. K.M. Case, 《物理评论》80, 797 (1950). DOI 10.1103/PhysRev.80.797. URL https: // link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.80.797 101. M.J. Esteban, M. Loss, 《数学物理学杂志》 48(11), 112107 (2007). DOI 10.1063/1.2811950. URL https://doi.org/10.1063/1.2811950 102. S.S. Schweber, 《量子电动力学与创立者：Dyson、Feynman、Schwinger 和 Tomonaga》（普林斯顿大学出版社，2020年）103. G.S. Adkins, S. Morrison, J. Sapirstein, 《物理评论A》76, 042508 (2007). DOI 10.1103/ PhysRevA.76.042508. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.76. 042508 104. G. Breit, G.E. Brown, 《物理评论》74, 1278 (1948年). DOI 10.1103/PhysRev.74.1278. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.74.1278 105. V.M. Shabaev, 载于《氢原子》（施普林格，2001年），第714–726页 106. P. Indelicato, J. Desclaux. Mcdfgme：多组态 Dirac–Fock 与通用矩阵元程序（2015年）。 http://www.lkb.upmc.fr/metrologysimplesystems/ mdfgme-a-general-purpose-multiconfiguration-dirac-foc-program 107. V.A. Yerokhin, P. Indelicato, V.M. Shabaev, 《物理评论A》71(4), 040101R (2005). URL http://link.aps.org/abstract/PRA/v71/e040101 108. V. Yerokhin, P. Indelicato, V. Shabaev, 《实验与理论物理学杂志》101(2), 280 (2005). URL https://doi.org/10.1134/1.2047793 109. V.A. Yerokhin, P. Indelicato, V.M. Shabaev, 《加拿大物理学杂志》85(5), 521 (2007年). URL http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2006-00064-8 110. V.A. Yerokhin, P. Indelicato, V.M. Shabaev, 《物理评论A》77, 062510 (2008年). DOI 10.1103/PhysRevA.77.062510. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevA.77.062510 111. V.A. Yerokhin, 《物理评论A》80(4), 040501 (R) (2009年). URL http://link.aps.org/ abstract/PRA/v80/e040501 112. V.A. Yerokhin, Eur. Phys. J. D 58(1), 57 (2010年). URL http://dx.doi.org/10.1140/ epjd/e2010-00089-4 113. V.A. Yerokhin, 《物理评论A》97(5), 052509 (2018年). URL https://link.aps.org/ doi/10.1103/PhysRevA.97.052509 114. I. Angeli, K. Marinova, 《原子数据与核数据表》99(1), 69 (2013年). DOI 10.1016/j. adt.2011.12.006. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0092640X12000265 115. V.A. Yerokhin, V.M. Shabaev, 《物理与化学参考数据杂志》44(3), 033103 (2015年). URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jpcrd/ 44/3/10.1063/1.4927487 116. P. Indelicato, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》52, 232001 (2019年). URL https://doi. org/10.1088/1361-6455/ab42c9 117. J.L. Friar, J.W. Negele, 《核物理进展》 8, 219 (1975年). DOI 10.1007/ 978-1-4757-4398-2_3. URL https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4398-2_3118. J. Friedrich, P.G. Reinhard, 《物理评论C》33, 335 (1986). DOI 10.1103/PhysRevC.33. 335. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.33.335 119. P.G. Reinhard, W. Nazarewicz, 《物理评论C》103, 054310 (2021年). DOI 10.1103/ PhysRevC.103.054310. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC. 103.054310 120. R.G. Sachs, 《物理评论》 126(6), 2256 (1962年). URL http://link.aps.org/abstract/ PR/v126/p2256

121. W. Bertozzi, J. Friar, J. Heisenberg, J. Negele, 《物理快报B》41(4), 408 (1972年). DOI 10.1016/0370-2693(72)90662-4. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370269372906624 122. M. Safronova, D. Budker, D. DeMille, D.F.J. Kimball, A. Derevianko, C.W. Clark, 《现代物理评论》90(2), 025008 (2018年). URL https://link.aps.org/doi/10.1103/ RevModPhys.90.025008 123. J. Hur, D.P.L. Aude Craik, I. Counts, E. Knyazev, L. Caldwell, C. Leung, S. Pandey, J.C. Berengut, A. Geddes, W. Nazarewicz, P.G. Reinhard, A. Kawasaki, H. Jeon, W. Jhe, V. Vuleti´c, 《物理评论快报》128, 163201 (2022年). DOI 10.1103/PhysRevLett.128.163201. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevLett.128.163201 124. P.G. Reinhard, X. Roca-Maza, W. Nazarewicz, 《物理评论快报》127, 232501 (2021年). DOI 10.1103/PhysRevLett.127.232501. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.127.232501 125. B. Schuetrumpf, W. Nazarewicz, P.G. Reinhard, 《物理评论C》96, 024306 (2017年). DOI 10.1103/PhysRevC.96.024306. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevC.96.024306 126. A.V. Afanasjev, S. Frauendorf, 《物理评论C》71, 024308 (2005). DOI 10.1103/ PhysRevC.71.024308. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.71. 024308 127. S.E. Agbemava, A.V. Afanasjev, 《物理评论C》103, 034323 (2021年). DOI 10.1103/ PhysRevC.103.034323. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC. 103.034323 128. D. Andrae, 《物理报告》336(6), 413 (2000年). DOI 10.1016/S0370-1573(00) 00007-7. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0370157300000077 129. R. Hofstadter, 《现代物理评论》28, 214 (1956). DOI 10.1103/RevModPhys.28.214. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.28.214 130. G.R. Burleson, R. Hofstadter, 《物理评论》112, 1282 (1958年). DOI 10.1103/PhysRev. 112.1282. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.112.1282 131. L. Wilets, D.L. Hill, K.W. Ford, 《物理评论》91, 1488 (1953). DOI 10.1103/PhysRev. 91.1488. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.91.1488 132. D.L. Hill, K.W. Ford, 《物理评论》94, 1617 (1954). DOI 10.1103/PhysRev.94.1617. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.94.1617 133. G. Breit, 《现代物理评论》30, 507 (1958年). DOI 10.1103/RevModPhys.30.507. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.30.507 134. L. Visscher, K. Dyall, 《原子数据与核数据表》67(2), 207 (1997年). DOI https://doi. org/10.1006/adnd.1997.0751. URL https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0092640X97907518 135. W. Pieper, W. Greiner, 《物理学杂志A》218, 327 (1969年). DOI 10.1007/BF01670014. URL https://link.springer.com/article/10.1007/BF01670014 136. V.V. Flambaum, A.J. Geddes, A.V. Viatkina, 《物理评论A》97, 032510 (2018年). DOI 10.1103/PhysRevA.97.032510. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.97.032510 137. B.G.C. Lackenby, V.A. Dzuba, V.V. Flambaum, 《物理评论A》99, 042509 (2019年). DOI 10.1103/PhysRevA.99.042509. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevA.99.042509 138. L.c.v.F. Pašteka, Y. Hao, A. Borschevsky, V.V. Flambaum, P. Schwerdtfeger, 《物理评论快报》122, 160801 (2019年). DOI 10.1103/PhysRevLett.122.160801. URL https:

//link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.160801 139. V. Shabaev, 《物理学杂志B》26(6), 1103（1993年）。统一资源定位符 https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-4075/26/6/011 140. A. Mårtensson-Pendrill, M. Gustavsson，载于《分子物理与量子化学手册》第1卷，S. Wilson 编（Wiley，奇切斯特，2003年），第30章，第477–484页 141. J. Weidmann, 《数学杂志》180(2), 423（1982年）。DOI 10.1007/BF01214182。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF01214182 142. P. Mohr, G. Soff, 《物理评论快报》70(2), 158（1993年）。统一资源定位符 https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.158 143. P. Mohr, G. Plunien, G. Soff, 《物理学报告》293(5 & 6), 227（1998年）。统一资源定位符 https: //doi.org/10.1016/S0370-1573(97)00046-X 144. W. Johnson, G. Soff, 《原子数据与核数据表》33(3), 405（1985年）。DOI https://doi.org/10.1016/0092-640X(85)90010-5。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0092640X85900105 145. A. Ynnerman, J. James, I. Lindgren, H. Persson, S. Salomonson, 《物理评论A》50, 4671（1994年）。DOI 10.1103/PhysRevA.50.4671。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.50.4671 146. A.L. Schawlow, C.H. Townes, 《物理评论》100, 1273（1955年）。DOI 10.1103/PhysRev. 100.1273。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.100.1273 147. J.C. Slater, 《物理评论》36, 57（1930年）。DOI 10.1103/PhysRev.36.57。统一资源定位符 https: //link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.36.57 148. K. Dyall, I. Grant, C. Johnson, F. Parpia, E. Plummer, 《计算物理通讯》55(3), 425（1989年）。DOI http://dx.doi.org/10.1016/0010-4655(89)90136-7。统一资源定位符 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010465589901367 149. S. Graf, B. Müller, E. Stein, J. Reinhardt, G. Soff, W. Greiner，载于《强场中的真空结构》，H.M. Fried, B. Müller 编（施普林格美国，马萨诸塞州波士顿，1991年），第119–151页 150. W. Greiner，载于《量子化学进展》第30卷，P.O. Löwdin 编（学术出版社，1998年），第195–208页。DOI https://doi.org/10.1016/ S0065-3276(08)60508-0。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0065327608605080 151. V.M. Kuleshov, V.D. Mur, N.B. Narozhny, A.M. Fedotov, Y.E. Lozovik, V.S. Popov, 《物理学进展》58(8), 785（2015年）。DOI 10.3367/ufne.0185.201508d.0845。统一资源定位符 https://doi.org/10.3367/ufne.0185.201508d.0845 152. H.A. Bethe, 《物理评论》57, 1125（1940年）。DOI 10.1103/PhysRev.57.1125。统一资源定位符 https: //link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.57.1125 153. R.D. Present, 《物理评论》60, 28（1941年）。DOI 10.1103/PhysRev.60.28。统一资源定位符 https: //link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.60.28 154. J. Desclaux, Computer Physics Communications 9(1), 31（1975年）155. P.J. Mohr, D.B. Newell, B.N. Taylor, 《物理与化学参考数据杂志》45(4), 043102（2016年）156. G. Soff, B. Müller, J. Rafelski, 《自然研究杂志A辑》29(9), 1267（1974年）。统一资源定位符 https://doi.org/10.1515/zna-1974-0905 157. H. Feshbach, 《物理年鉴（纽约）》5(4), 357（1958年）。DOI 10.1016/0003-4916(58) 90007-1。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ 0003491658900071 158. H. Feshbach, 《物理年鉴（纽约）》19(2), 287（1962年）。DOI 10.1016/0003-4916(62) 90221-X。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/

000349166290221X
159. K.G. Dyall, K. Fægri Jr, 《相对论量子化学导论》（牛津大学出版社，2007年）160. H.A. Bethe, E.E. Salpeter, 《单电子与双电子原子的量子力学》（施普林格科学与商业媒体，柏林，2012年）161. W.D. Evans, P. Perry, H. Siedentop, 《数学物理通讯》178(3), 733（1996年）。DOI 10.1007/BF02108822。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF02108822 162. G. Hardekopf, J. Sucher, 《物理评论A》30, 703（1984年）。DOI 10.1103/PhysRevA.30. 703。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.30.703 163. C. Tix, arXiv 预印本 hep-ph/9702259（1997年）164. C. Tix, 《伦敦数学学会通报》30(3), 283（1998年）。DOI https://doi.org/10.1112/S0024609397004256。统一资源定位符 https://londmathsoc. onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1112/S0024609397004256 165. A. Gumberidze, T. Stöhlker, D. Bana´s, K. Beckert, P. Beller, H.F. Beyer, F. Bosch, S. Hagmann, C. Kozhuharov, D. Liesen, F. Nolden, X. Ma, P.H. Mok- ler, M. Steck, D. Sierpowski, S. Tashenov, 《物理评论快报》94, 223001（2005年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.94.223001。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.223001 166. A. Bulgac, arXiv 预印本 nucl-th/9907088（1999年）167. J. Dobaczewski, H. Flocard, J. Treiner, 《核物理A》422(1), 103（1984年）。DOI 10.1016/0375-9474(84)90433-0。统一资源定位符 http://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/0375947484904330 168. S. Belyaev, A. Smirnov, S. Tolokonnikov, S. Fayans, 《苏联核物理学杂志》45, 1263（1987年）169. J. Dobaczewski, W. Nazarewicz, T.R. Werner, J.F. Berger, C.R. Chinn, J. Dechargé, 《物理评论C》53, 2809（1996年）。DOI 10.1103/PhysRevC.53.2809。统一资源定位符 https:// link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.53.2809 170. S. Frauendorf, 《现代物理评论》73, 463（2001年）。DOI 10.1103/RevModPhys.73.463。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.73.463 171. J. Dobaczewski, W. Nazarewicz, 载于《核BCS理论50年》, R.A. Broglia, V. Zelevinsky 编（世界科学出版社，2013年），第40页。DOI 10.1142/8526。统一资源定位符 https:// doi.org/10.1142/8526。Arxiv:1909.13041 172. G. Bertsch, J. Dobaczewski, W. Nazarewicz, J. Pei, 《物理评论A》79, 043602（2009年）。DOI 10.1103/PhysRevA.79.043602。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevA.79.043602 173. J.G. Valatin, 《物理评论》122, 1012（1961年）。DOI 10.1103/PhysRev.122.1012。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.122.1012 174. B. Gall, P. Bonche, J. Dobaczewski, H. Flocard, P.H. Heenen, 《物理学杂志A》348(3), 183（1994年）。DOI 10.1007/BF01291916。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF01291916 175. A. Bulgac, Y. Yu, 《物理评论快报》88, 042504（2002年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.88. 042504。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.042504 176. P.J. Borycki, J. Dobaczewski, W. Nazarewicz, M.V. Stoitsov, 《物理评论C》73, 044319（2006年）。DOI 10.1103/PhysRevC.73.044319。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.73.044319 177. J.C. Pei, A.T. Kruppa, W. Nazarewicz, 《物理评论C》84, 024311（2011年）。DOI 10.1103/ PhysRevC.84.024311。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.84. 024311 178. L. Li, J. Meng, P. Ring, E.G. Zhao, S.G. Zhou, 《物理评论C》85, 024312（2012年）。DOI 10.1103/PhysRevC.85.024312。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/

PhysRevC.85.024312
179. J.C. Pei, N. Fei, Y.N. Zhang, P. Schuck, 《物理评论C》92, 064316 (2015年). DOI 10.1103/ PhysRevC.92.064316. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.92. 064316 180. J. Terasaki, J. Engel, M. Bender, J. Dobaczewski, W. Nazarewicz, M. Stoitsov, 《物理评论C》71, 034310 (2005). DOI 10.1103/PhysRevC.71.034310. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.71.034310 181. K. Mizuyama, M. Matsuo, Y. Serizawa, 《物理评论C》79, 024313 (2009年). DOI 10.1103/ PhysRevC.79.024313. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.79. 024313 182. N. Michel, K. Matsuyanagi, M. Stoitsov, 《物理评论C》78, 044319 (2008年). DOI 10.1103/PhysRevC.78.044319. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.78.044319 183. M. Grasso, N. Sandulescu, N. Van Giai, R.J. Liotta, 《物理评论C》64, 064321 (2001年). DOI 10.1103/PhysRevC.64.064321. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevC.64.064321 184. Y.N. Zhang, J.C. Pei, F.R. Xu, 《物理评论C》88, 054305 (2013年). DOI 10.1103/ PhysRevC.88.054305. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.88. 054305 185. M. Chen, T. Li, B. Schuetrumpf, P.G. Reinhard, W. Nazarewicz, Comput. Phys. Commun. 276, 108344 (2022年). DOI 10.1016/j.cpc.2022.108344. 统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465522000625 186. V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin, G. Plunien, G. Soff, 《物理评论快报》93(13), 130405 (2004年). 统一资源定位符 http://link.aps.org/abstract/PRL/v93/e130405 187. I.P. Grant, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》42(5), 055002 (2009年). DOI 10.1088/0953-4075/42/5/055002. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/0953-4075/42/5/055002 188. M.S. Plesset, 《物理评论》41, 278 (1932年). DOI 10.1103/PhysRev.41.278. 统一资源定位符 https: //link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.41.278 189. H. Oba, M. Matsuo, 《物理评论C》80, 024301 (2009年). DOI 10.1103/PhysRevC.80. 024301. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.80.024301 190. Y. Zhang, M. Matsuo, J. Meng, 《物理评论C》83, 054301 (2011年). DOI 10.1103/ PhysRevC.83.054301. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.83. 054301 191. L. Zhang, S.G. Zhou, J. Meng, E.G. Zhao, 《物理评论C》77, 014312 (2008年). DOI 10.1103/PhysRevC.77.014312. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.77.014312 192. M.R. Zirnbauer, 《数学物理学杂志》62(2), 021101 (2021年). DOI 10.1063/ 5.0035358. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/5.0035358 193. Y. Tanimura, K. Hagino, P. Ring, 《物理评论C》88, 017301 (2013年). DOI 10.1103/PhysRevC.88.017301. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.88. 017301 194. V. Popov, V. Mur, 《核物理学》18(3), 684 (1973年) 195. M.L. Goldberger, K.M. Watson, 碰撞理论 (Wiley, 纽约, 1964) 196. S.A. Gurvitz, G. Kalbermann, 《物理评论快报》59, 262 (1987年). DOI 10.1103/ PhysRevLett.59.262. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett. 59.262 197. S.A. Gurvitz, P.B. Semmes, W. Nazarewicz, T. Vertse, 《物理评论A》69, 042705 (2004年). DOI 10.1103/PhysRevA.69.042705. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/

PhysRevA.69.042705
198. U. Fano, 《物理评论》**124**(6), 1866 (1961年) 199. E. Stückelberg, 《Helvetica physica acta》**15**, 23 (1942) 200. R. Feynman, 《物理评论》**76**, 749 (1949). DOI 10.1103/PhysRev.76.749. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.76.749201. J. Rafelski, L.P. Fulcher, A. Klein, 《物理学报告》**38**(5), 227 (1978年). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1016/0370-1573(78)90116-3202. N. Szpak, 《物理学杂志 A：数学与理论》**41**(16), 164059 (2008年). DOI 10.1088/1751-8113/41/16/164059. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/1751-8113/41/16/164059203. K.S. Krylov, V.D. Mur, A.M. Fedotov, 《欧洲物理学杂志C》**80**(3), 270 (2020年). DOI 10.1140/epjc/s10052-020-7833-x. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-020-7833-x204. S.I. Godunov, B. Machet, M.I. Vysotsky, 《欧洲物理学杂志C》**77**(11), 782 (2017年). DOI 10.1140/epjc/s10052-017-5325-4. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-017-5325-4205. P. Šeba, 《数学物理快报》**16**(1), 51 (1988). DOI 10.1007/BF00398170. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF00398170206. U. Riss, H.D. Meyer, 《物理学杂志B》**26**(23), 4503 (1993年). DOI 10.1088/0953-4075/26/23/ 021. 统一资源定位符 https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-4075/26/23/021207. E. Ackad, M. Horbatsch, 《物理评论A》**76**, 022503 (2007年). DOI 10.1103/PhysRevA. 76.022503. 统一资源定位符https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.76.022503208. E. Ackad, M. Horbatsch, 《物理评论A》**75**, 022508 (2007年). DOI 10.1103/PhysRevA. 75.022508. 统一资源定位符https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.75.022508209. R.V. Popov, V.M. Shabaev, D.A. Telnov, I.I. Tupitsyn, I.A. Maltsev, Y.S. Kozhedub, A.I. Bondarev, N.V. Kozin, X. Ma, G. Plunien, T. Stöhlker, D.A. Tumakov, V.A. Za- ytsev, 《物理评论D》**102**, 076005 (2020年). DOI 10.1103/PhysRevD.102.076005. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevD.102.076005210. J. Slater, 纽约-多伦多-伦敦 (1960年) 211. J. Humblet, L. Rosenfeld, 《核物理》**26**(4), 529 (1961年). DOI https://doi.org/10. 1016/0029-5582(61)90207-3. 统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029558261902073212. T. Berggren, 《核物理A》**109**, 265 (1968). DOI 10.1016/0375-9474(68)90593-9. 统一资源定位符 https://dx.doi.org/10.1016/0375-9474(68)90593-9213. T. Berggren, 《核物理A》**389**, 261 (1982年). DOI 10.1016/0375-9474(82)90519-X. 统一资源定位符 https://dx.doi.org/10.1016/0375-9474(82)90519-X214. T. Berggren, P. Lind, 《物理评论C》**47**, 768 (1993年). DOI 10.1103/PhysRevC.47.768. 统一资源定位符 https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevC.47.768215. P. Lind, 《物理评论C》**47**, 1903 (1993年). DOI 10.1103/PhysRevC.47.1903. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.47.1903216. C.G. Bollini, O. Civitarese, A.L. De Paoli, M.C. Rocca, 《数学物理学杂志》**37**(9), 4235 (1996年). DOI 10.1063/1.531633. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.531633217. O.I. Tolstikhin, V.N. Ostrovsky, H. Nakamura, 《物理评论快报》**79**, 2026 (1997年). DOI 10.1103/PhysRevLett.79.2026. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.2026218. K. Kat¯o, T. Myo, S. Aoyama, K. Ikeda, 载于少体系统中的共振 (施普林格, 2001年), 第96–104页

219. J. Hinze，《电子-原子与电子-分子碰撞》（施普林格科学与商业媒体，2013年） 220. N. Michel、W. Nazarewicz、M. Płoszajczak、T. Vertse，《物理学杂志 G》36(1)，013101（2008年）。DOI 10.1088/0954-3899/36/1/013101。统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/ 0954-3899/36/1/013101 221. N. Michel、M. Płoszajczak，《伽莫夫壳模型》（施普林格，2021年）。统一资源定位符 https://www.springer.com/gp/book/9783030693558 222. N. Michel、W. Nazarewicz、M. Płoszajczak、J. Rotureau，《物理评论C》74，054305（2006年）。DOI 10.1103/PhysRevC.74.054305。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.74.054305 223. X. Mao、K. Fossez、W. Nazarewicz，《物理评论A》98，062515（2018年）。DOI 10.1103/ PhysRevA.98.062515。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.98. 062515 224. Y.B. Zel'dovich，《实验与理论物理学杂志》39（1960年） 225. V.D. Mur、S.G. Pozdnyakov、S.V. Popruzhenko、V.S. Popov，《原子核物理学》66(11)，1964（2003年）。DOI 10.1134/1.1625740。统一资源定位符 https://doi.org/10.1134/1.1625740 226. W.J. Romo，《核物理A》116(3)，617（1968年）。DOI 10.1016/0375-9474(68) 90395-3。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ 0375947468903953 227. B. Gyarmati、T. Vertse，《核物理A》160(3)，523（1971年）。DOI 10.1016/0375-9474(71)90095-9。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/0375947471900959 228. A.I. Baz'、Y.B. Zel'dovich、A.M. Perelomov，《非相对论量子力学中的散射、反应与衰变》（以色列科学翻译计划，耶路撒冷，1969年） 229. Z. Bacic、J. Simons，《物理化学杂志》86(7)，1192（1982年）。DOI 10.1021/j100396a027。统一资源定位符 https://doi.org/10.1021/j100396a027 230. V.A. Mandelshtam、H.S. Taylor、V. Ryaboy、N. Moiseyev，《物理评论A》50，2764（1994年）。DOI 10.1103/PhysRevA.50.2764。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10. 1103/PhysRevA.50.2764 231. J.K. Koga、M. Murakami、A.V. Arefiev、Y. Nakamiya、S.S. Bulanov、S.V. Bulanov，《物理快报A》384(34)，126854（2020年）。DOI https://doi.org/10.1016/j.physleta. 2020.126854。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960120307210 232. O. Klein，《物理学杂志》53(3)，157（1929年）。DOI 10.1007/BF01339716。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF01339716 233. F. Sauter，《物理学杂志》69(11)，742（1931年）。DOI 10.1007/BF01339461。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF01339461 234. J. Schwinger，《物理评论》82，664（1951年）。DOI 10.1103/PhysRev.82.664。统一资源定位符 https: //link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.82.664 235. A. Hansen、F. Ravndal，《物理学评论》23(6)，1036（1981年）。DOI 10.1088/0031-8949/23/6/ 002。统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/0031-8949/23/6/002 236. S.M. Wang、W. Nazarewicz，《物理评论快报》126，142501（2021年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.126.142501。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevLett.126.142501 237. H. Rumpf，《广义相对论与引力》10(6)，509（1979年）。DOI 10.1007/ BF00759287。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF00759287 238. H. Rumpf，《广义相对论与引力》10(6)，525（1979年）。DOI 10.1007/ BF00759288。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF00759288

239. H. Rumpf, 《广义相对论与引力》10(8)，647（1979年）。DOI 10.1007/ BF00756901。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF00756901 240. M. Soffel、B. Müller、W. Greiner, 《物理学报告》85(2)，51（1982年）。DOI https:// doi.org/10.1016/0370-1573(82)90129-6。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/0370157382901296 241. S.S. Gershtein、Y.B. Zel'dovich, 《实验与理论物理杂志》654-659(57)（1969年）。统一资源定位符 https://www.osti.gov/biblio/4760767 242. V. Popov, 《苏联物理学·实验与理论物理杂志》32，526（1971年） 243. T. Tomoda, 《物理评论A》26，174（1982年）。DOI 10.1103/PhysRevA.26.174。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.26.174 244. U. Müller、T. de Reus、J. Reinhardt、B. Müller、W. Greiner、G. Soff, 《物理评论A》37，1449（1988年）。DOI 10.1103/PhysRevA.37.1449。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.37.1449 245. E. Ackad、M. Horbatsch, 《物理评论A》78，062711（2008年）。DOI 10.1103/PhysRevA. 78.062711。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.78.062711 246. V. Kuleshov、V. Mur、A. Fedotov、Y.E. Lozovik, 《实验与理论物理杂志》125(6)，1144（2017年） 247. P. Pickl、D. Dürr, 《欧洲物理快报》81(4)，40001（2008年）。DOI 10.1209/ 0295-5075/81/40001。统一资源定位符 https://doi.org/10.1209/0295-5075/81/40001 248. P. Pickl、D. Dürr, 《数学物理通讯》282(1)，161（2008年）。DOI 10.1007/s00220-008-0530-5。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/ s00220-008-0530-5 249. P. Grashin、K. Sveshnikov, 《物理评论D》106，013003（2022年）。DOI 10.1103/PhysRevD. 106.013003。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevD.106.013003 250. A. Krasnov、K. Sveshnikov, 《现代物理学快报A辑》37，2250136（2022年）。统一资源定位符 https: // www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S021773232250136X 251. A. Gonoskov、T. Blackburn、M. Marklund、S. Bulanov, 《现代物理评论》94(4)，045001（2022年）。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.94. 045001https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.94. 045001 252. R. Alkofer、M.B. Hecht、C.D. Roberts、S.M. Schmidt、D.V. Vinnik, 《物理评论快报》87，193902（2001年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.87.193902。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.193902 253. L. Klar、N. Szpak、R. Schützhold。《二维光学晶格中自发对产生的量子模拟》（2019年）。DOI 10.48550/ARXIV.1901.09880。统一资源定位符 https://arxiv. org/abs/1901.09880 254. A.K. Geim、K.S. Novoselov, 《自然·材料》6(3)，183（2007年）。DOI 10.1038/ nmat1849。统一资源定位符 https://doi.org/10.1038/nmat1849 255. A.H. Castro Neto、F. Guinea、N.M.R. Peres、K.S. Novoselov、A.K. Geim, 《现代物理评论》81，109（2009年）。DOI 10.1103/RevModPhys.81.109。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109 256. F. Fillion-Gourdeau、S. MacLean, 《物理评论B辑》92，035401（2015年）。DOI 10.1103/ PhysRevB.92.035401。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92. 035401 257. A.I. Berdyugin、N. Xin、H. Gao、S. Slizovskiy、Z. Dong、S. Bhattacharjee、P. Kumar- avadivel、S. Xu、L.A. Ponomarenko、M. Holwill、D.A. Bandurin、M. Kim、Y. Cao、M.T. Greenaway、K.S. Novoselov、I.V. Grigorieva、K. Watanabe、T. Taniguchi、V.I. Fal'ko、L.S. Levitov、R.K. Kumar、A.K. Geim, 《科学》375(6579)，430（2022年）。DOI 10.1126/ science.abi8627。统一资源定位符 https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.

abi8627
258. H. Tsertos, E. Berdermann, F. Bosch, M. Clemente, S. Huchler, P. Kienle, W. Koenig, C. Kozhuharov, 物理学杂志 A 342(1), 79 (1992年). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF01294492https://link.springer.com/article/10.1007/BF01294492 259. M. Durante, P. Indelicato, B. Jonson, V. Koch, K. Langanke, U.G. Meißner, E. Nappi, T. Nilsson, T. Stöhlker, E. Widmann, M. Wiescher, 《物理学评论》94(3), 033001 (2019年). 统一资源定位符 http://dx.doi.org/10.1088/1402-4896/aaf93f 260. A. Gumberidze, C. Kozhuharov, R.T. Zhang, S. Trotsenko, Y.S. Kozhedub, R.D. Du, H. Bois, F. Beyer, K.H. Blumenhagen, C. Brandau, A. Bräuning- Demian, W. Chen, O. Forstner, B. Gao, T. Gassner, R.E. Grisenti, S. Hag- mann, P.M. Hillenbrand, P. Indelicato, A. Kumar, M. Lestinsky, Y.A. Litvi- nov, N. Petridis, D. Schury, U. Spillmann, C. Trageser, M. Trassinelli, X. Tu, T. Stöhlker, 物理学杂志：会议系列 1412(14), 142015 (2020年). 统一资源定位符 http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1412/14/142015https: // iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1412/14/142015/pdf 261. P.H. Heenen, J. Skalski, A. Staszczak, D. Vretenar, 《核物理A》944, 415 (2015年). DOI 10.1016/j.nuclphysa.2015.07.016. 统一资源定位符 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375947415001748 262. Y.S. Kozhedub, I.I. Tupitsyn, V.M. Shabaev, G. Plunien, T. Stöhlker, 物理学杂志：会议系列 599, 012037 (2015年). DOI 10.1088/1742-6596/599/1/ 012037. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/1742-6596/599/1/012037 263. N. Szpak, R. Schützhold, 新物理学杂志 14(3), 035001 (2012年) 264. R. Lee, A. Milstein, 物理快报 B 761, 340 (2016年) 265. I. Maltsev, V. Shabaev, I. Tupitsyn, Y. Kozhedub, G. Plunien, T. Stöhlker, 《核仪器与方法在物理研究中的 B 部分：束流与物质和原子的相互作用》408, 97 (2017年) 266. I.A. Maltsev, V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, A.I. Bondarev, Y.S. Kozhedub, G. Plunien, T. Stöhlker, 《物理评论A》91, 032708 (2015年). DOI 10.1103/PhysRevA.91.032708. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.91.032708 267. A.N. Artemyev, U.D. Jentschura, V.G. Serbo, A. Surzhykov, 欧洲物理学杂志 C 72(3), 1935 (2012年). DOI 10.1140/epjc/s10052-012-1935-z. 统一资源定位符 https: // doi.org/10.1140/epjc/s10052-012-1935-z 268. I.B. Khriplovich, 国际现代物理学杂志 A 31(28n29), 1645035 (2016年). DOI 10.1142/S0217751X16450354. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1142/ S0217751X16450354 269. I. Khriplovich, 欧洲物理学杂志 Plus 132(2), 1 (2017年) 270. R. du Rietz, E. Williams, D.J. Hinde, M. Dasgupta, M. Evers, C.J. Lin, D.H. Luong, C. Simenel, A. Wakhle, 《物理评论C》88, 054618 (2013年). DOI 10.1103/PhysRevC.88. 054618. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.88.054618 271. C. Simenel, K. Godbey, A.S. Umar, 《物理评论快报》124, 212504 (2020年). DOI 10.1103/PhysRevLett.124.212504. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevLett.124.212504 272. I.A. Maltsev, V.M. Shabaev, R.V. Popov, Y.S. Kozhedub, G. Plunien, X. Ma, T. Stöhlker, D.A. Tumakov, 《物理评论快报》123, 113401 (2019年). DOI 10.1103/PhysRevLett.123.113401. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevLett.123.113401 273. H. Nakatsuji, H. Nakashima, 《物理评论快报》95, 050407 (2005年). DOI 10.1103/PhysRevLett.95.050407. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevLett.95.050407

274. H. Nakatsuji, 《化学研究述评》45 (2012年). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1021/ ar200340j 275. A. Savin, P. Schwerdtfeger, H. Preuss, H. Silberbach, H. Stoll, 《化学物理快报》98(3), 226 (1983). DOI https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)87155-3. 统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261483871553 276. E. Engel, 《国际量子化学杂志》56(4), 217 (1995年). DOI https: //doi.org/10.1002/qua.560560405. 统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/doi/ abs/10.1002/qua.560560405 277. A. Teale, T. Helgaker, A. Savin, C. Adamo, B. Aradi, A. Arbuznikov, P. Ayers, E.J. Baerends, V. Barone, P. Calaminici, et al., ChemRxiv (2022年). 统一资源定位符 10.26434/ chemrxiv-2022-13j2v 278. J. Mann, J. Waber, 《原子数据与核数据表》5(2), 201 (1973年). DOI https: //doi.org/10.1016/S0092-640X(73)80004-X. 统一资源定位符 https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S0092640X7380004X 279. P. Jönsson, G. Gaigalas, J. Biero´n, C.F. Fischer, I. Grant, 计算机物理通讯 184(9), 2197 (2013年). DOI https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.02.016. 统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465513000738 280. C. Froese Fischer, G. Gaigalas, P. Jönsson, J. Biero´n, 计算机物理通讯 237, 184 (2019年). DOI https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.10.032. 统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465518303928 281. I. Grant, H. Quiney, 原子 10(4) (2022年). DOI 10.3390/atoms10040108. 统一资源定位符 https: // www.mdpi.com/2218-2004/10/4/108 282. K. Hirao, 《多参考方法的最新进展》（世界科学出版社, 1999). DOI 10.1142/4030. 统一资源定位符 https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/ 4030 283. T. Fleig, 《化学物理》 395, 2 (2012年). DOI https://doi.org/10.1016/j.chemphys. 2011.06.032. 统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0301010411002710. 相对论量子化学的最新进展与应用 284. R.R. Li, M.R. Hoffmann, 《量子化学进展》81, 105 (2020年) 285. I.P. Grant, 《物理学进展》19(82), 747 (1970). 统一资源定位符 http://dx.doi.org/10.1080/00018737000101191 286. J. Desclaux, J. Dolbeault, M. Esteban, P. Indelicato, E. Séré, 收录于《计算化学》, 《数值分析手册》, 第 X 卷（爱思唯尔, 2003年）, 第 1032 页 287. S.G. Karshenboim, 《物理学报告》422(1), 1 (2005年). DOI https://doi.org/10.1016/j. physrep.2005.08.008. 统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0370157305003637 288. F.W. Knollmann, A.N. Patel, S.C. Doret, 《物理评论A》100(2), 022514 (2019年). 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.100.022514 289. I. Counts, J. Hur, D.P.L.A. Craik, H. Jeon, C. Leung, J.C. Berengut, A. Geddes, A. Kawasaki, W. Jhe, V. Vuleti´c, 《物理评论快报》125(12), 123002 (2020年). 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.125.123002 290. N. Figueroa, J. Berengut, V. Dzuba, V. Flambaum, D. Budker, D. Antypas, 《物理评论快报》128(7), 073001 (2022年). 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevLett.128.073001 291. J.C. Berengut, D. Budker, C. Delaunay, V.V. Flambaum, C. Frugiuele, E. Fuchs, C. Grojean, R. Harnik, R. Ozeri, G. Perez, Y. Soreq, 《物理评论快报》120(9), 091801 (2018年). 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.091801

292. J.C. Berengut, C. Delaunay, A. Geddes, Y. Soreq, Physical Review Research 2(4), 043444 (2020年). 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.043444 293. R.A. Müller, V.A. Yerokhin, A.N. Artemyev, A. Surzhykov, 《物理评论A》104(2), L020802 (2021年). 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.104. L020802 294. S.O. Allehabi, V.A. Dzuba, V.V. Flambaum, A.V. Afanasjev, 《物理评论A》103(3), L030801 (2021年). 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.103. L030801 295. P. Munro-Laylim, V. Dzuba, V. Flambaum, 《物理评论A》105(4), 042814 (2022年). 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.105.042814 296. J. Hur, D.P.A. Craik, I. Counts, E. Knyazev, L. Caldwell, C. Leung, S. Pandey, J.C. Berengut, A. Geddes, W. Nazarewicz, P.G. Reinhard, A. Kawasaki, H. Jeon, W. Jhe, V. Vuleti´c, 《物理评论快报》128(16), 163201 (2022年). 统一资源定位符 https://link.aps.org/ doi/10.1103/PhysRevLett.128.163201 297. C. Froese Fischer, 原子的Hartree–Fock方法：一种数值方法 (John Wiley and Sons, Inc., 纽约, 1977年) 298. D.R. Hartree, 原子结构的计算 (Wiley, 纽约, 1957) 299. W.R. Johnson, S.A. Blundell, J. Sapirstein, 《物理评论A》37, 307 (1988). DOI 10.1103/ PhysRevA.37.307. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.37.307 300. J. Sapirstein, W. Johnson, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》29(22), 5213 (1996年). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/0953-4075/29/22/005 301. C.F. Fischer, O. Zatsarinny, Computer Physics Communications 180(6), 879 (2009年). 统一资源定位符 http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJ5-4V47CHB-1/2/c1e0df07b77f34787c41131fc451a85c 302. E. Kahl, J. Berengut, Computer Physics Communications 238, 232 (2019年). DOI https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.12.014. 统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0010465518304302 303. W.H.E. Schwarz, P. Schwerdtfeger, J.G. Snijders, E.J. Baerends, 《物理学杂志B》23, 3225 (1990年). 统一资源定位符 http://stacks.iop.org/0953-4075/23/i=19/a=010304. W.H.E. Schwarz, E.M. van Wezenbeek, E.J. Baerends, J.G. Snijders, 《物理学杂志B》22, 1515 (1989年). 统一资源定位符 http://stacks.iop.org/0953-4075/22/i=10/a=008305. W. Johnson, S. Blundell, J. Sapirstein, 《物理评论A》37(2), 307 (1988年). 统一资源定位符 https: //doi.org/10.1103/PhysRevA.37.307 306. W. Johnson, S. Blundell, J. Sapirstein, 《物理评论A》37(8), 2764 (1988年). 统一资源定位符 https: //doi.org/10.1103/PhysRevA.37.2764 307. C.T. Chantler, 《物理与化学参考数据杂志》29(4), 597 (2000年). DOI 10.1063/1.1321055. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.1321055 308. C.T. Chantler, J.A. Lowe, I.P. Grant, 《物理评论A》82, 052505 (2010年). DOI 10.1103/ PhysRevA.82.052505. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.82. 052505 309. H. Tatewaki, T. Koga, Y. Mochizuki, 《化学物理快报》375(3), 399 (2003年). DOI https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00873-X. 统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000926140300873X 310. H. Tatewaki, Y. Watanabe, 《化学物理学杂志》121(10), 4528 (2004年). DOI 10.1063/1.1779213. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.1779213 311. L.G.M. de Macedo, A.C. Borin, A.B. da Silva, 《原子数据与核数据表》93(6), 931 (2007年). DOI https://doi.org/10.1016/j.adt.2007.06.007. 统一资源定位符 https:// www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0092640X07000435

312. T.Q. Teodoro, A.B.F. da Silva, R.L.A. Haiduke, Journal of Chemical Theory and Com- putation 10(9), 3800 (2014年). DOI 10.1021/ct500518n. 统一资源定位符 https://doi.org/10. 1021/ct500518n 313. A. Almoukhalalati, S. Knecht, H.J.A. Jensen, K.G. Dyall, T. Saue, 《化学物理学杂志》145(7), 074104 (2016年). DOI 10.1063/1.4959452. 统一资源定位符 https: //doi.org/10.1063/1.4959452 314. M.H. Mittleman, 《物理评论A》24, 1167 (1981年). DOI 10.1103/PhysRevA.24.1167. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.24.1167 315. H.M. Quiney, I.P. Grant, S. Wilson, 《物理学评论》36(3), 460 (1987年). DOI 10.1088/ 0031-8949/36/3/013. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/0031-8949/36/3/013 316. H.M. Quiney, I.P. Grant, S. Wilson, 《物理学杂志 B：原子与分子物理》20(7), 1413 (1987年). DOI 10.1088/0022-3700/20/7/010. 统一资源定位符 https: // doi.org/10.1088/0022-3700/20/7/010 317. R. Jáuregui, C.F. Bunge, E. Ley-Koo, 《物理评论A》55, 1781 (1997年). DOI 10. 1103/PhysRevA.55.1781. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA. 55.1781 318. E. Lindroth, 《物理学评论》36(3), 485 (1987年). DOI 10.1088/0031-8949/36/3/018. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/0031-8949/36/3/018 319. O. Gorceix, P. Indelicato, J.P. Desclaux, 《物理学杂志 B：原子与分子物理》20(4), 639 (1987年). DOI 10.1088/0022-3700/20/4/006. 统一资源定位符 https://doi. org/10.1088/0022-3700/20/4/006 320. F.E. Jorge, A.B.F. da Silva, 《化学物理学杂志》105(13), 5503 (1996年). DOI 10.1063/1.472390. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.472390 321. C. Thierfelder, P. Schwerdtfeger, 《物理评论A》82, 062503 (2010年). DOI 10.1103/ PhysRevA.82.062503. 统一资源定位符 http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.82. 062503 322. K. Huang, Y.K. Kim, K. Cheng, J. Desclaux, 《物理评论快报》48(18), 1245 (1982年). DOI 10.1103/PhysRevLett.48.1245. 统一资源定位符 https://journals.aps.org/ prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.48.1245 323. P. Indelicato, E. Lindroth, J. Desclaux, 《物理评论快报》94(1), 013002 (2005). DOI 10.1103/PhysRevLett.94.013002. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1103/PhysRevLett. 94.013002 324. Y. Kim, F. Parente, J. Marques, P. Indelicato, J. Desclaux, 《物理评论A》58(3), R1885 (1998年). DOI 10.1103/PhysRevA.58.1885. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1103/ PhysRevA.58.1885 325. W.E. Lamb, R.C. Retherford, 《物理评论》72(3), 241 (1947). 统一资源定位符 http://link.aps. org/doi/10.1103/PhysRev.72.241 326. P. Kusch, H. Foley, 《物理评论》74(3), 250 (1948年) 327. H. Bethe, 《物理评论》72(4), 339 (1947). 统一资源定位符 http://journals.aps.org/pr/ abstract/10.1103/PhysRev.72.339 328. R. Feynman, 《物理评论》76(6), 769 (1949). 统一资源定位符 http://journals.aps.org/pr/ abstract/10.1103/PhysRev.76.769 329. J. Schwinger, 《物理评论》74(10), 1439 (1948年). 统一资源定位符 http://journals.aps.org/pr/ abstract/10.1103/PhysRev.74.1439 330. J. Schwinger, 《物理评论》75(4), 651 (1949). 统一资源定位符 http://link.aps.org/doi/10. 1103/PhysRev.75.651 331. J. Schwinger, 《物理评论》76(6), 790 (1949). 统一资源定位符 http://journals.aps.org/pr/ abstract/10.1103/PhysRev.76.790

332. T. Tati, S. itirô Tomonaga, 《理论物理学进展》(京都) 3(4), 391 (1948年). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1143/ptp/3.4.391 333. E.H. Wichmann, N.M. Kroll, 《物理评论》 101, 843 (1956). DOI 10.1103/PhysRev.101. 843. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.101.843 334. G. Brown, J. Langer, G. Schaefer, 《伦敦皇家学会会刊 A辑》 251, 92 (1959). 统一资源定位符 https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/ rspa.1959.0092 335. G. Brown, D. Mayers, 《伦敦皇家学会会刊 A辑》 251, 105 (1959). 统一资源定位符 https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1959. 0093 336. P. Mohr, 《物理学年鉴》 88(1), 26 (1974年). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1016/ 0003-4916(74)90398-4 337. P.J. Mohr, 《物理学年鉴》 88(1), 52 (1974年). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1016/ 0003-4916(74)90399-6 338. K. Cheng, W. Johnson, 《加拿大物理学杂志》 14(6), 1943 (1976年). 统一资源定位符 https: //doi.org/10.1139/p07-106 339. G. Soff, P. Schlüter, B. Müller, W. Greiner, 《物理评论快报》 48(21), 1465 (1982年). 统一资源定位符 http://prl.aps.org/abstract/PRL/v48/i21/p1465_1http:// link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.48.1465 340. A.V. Malyshev, D.A. Glazov, V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin, V.A. Za- ytsev, 《物理评论A》 106(1), 012806 (2022年). 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10. 1103/PhysRevA.106.012806 341. S. Blundell, P. Mohr, W. Johnson, J. Sapirstein, 《物理评论A》 48(4), 2615 (1993). 统一资源定位符 http://journals.aps.org/pra/abstract/10.1103/PhysRevA.48.2615 342. P.J. Mohr, J. Sapirstein, 《物理评论A》 62(5), 052501 (2000年). 统一资源定位符 https://journals. aps.org/pra/abstract/10.1103/PhysRevA.62.052501 343. M.I. Eides, H. Grotch, V.A. Shelyuto, 《物理学报告》 342(2-3), 63 (2001年). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00077-6 344. E. Salpeter, 《物理评论》 87(2), 328 (1952年) 345. N. Nakanishi, 《物理评论》 138, B1182 (1965). DOI 10.1103/PhysRev.138.B1182. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.138.B1182 346. N. Nakanishi, 《物理评论》 139, B1401 (1965). DOI 10.1103/PhysRev.139.B1401. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.139.B1401 347. H. Sazdjian, 《数学物理学杂志》 28(11), 2618 (1987 年). DOI 10.1063/1. 527755. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.527755 348. G. Ramalho, A. Arriaga, M.T. Peña, 《物理评论C》 65, 034008 (2002 年). DOI 10.1103/ PhysRevC.65.034008. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.65. 034008 349. P. Indelicato, P.J. Mohr，载于《相对论量子化学手册》，W. Liu、C. van Wüllen、P. Indelicato、J. Autschbach、J. Li 编，Springer参考文献（施普林格出版社，柏林海德堡，2017年），第231页 350. U.D. Jentschura, G.S.A. Adkins, 量子电动力学：原子、激光器与引力。《量子电动力学：原子、激光器与引力》（世界科学出版社，2021年). 统一资源定位符 https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/12722 351. V.M. Shabaev, 《物理学报告》 356(3), 119 (2002年). 统一资源定位符 http: // www.sciencedirect.com/science/article/B6TVP-44CMSTR-1/2/ f487ad322a16e9b027362334c7823059 352. A.N. Artemyev，载于《相对论量子化学手册》（Springer Berlin Heidelberg，柏林，海德堡，2017年），第287页

353. A.N. Artemyev，载于《相对论量子化学手册》（Springer Berlin Heidelberg，柏林，海德堡，2017年），第243页 354. J. Sapirstein,《物理学评论》 T46, 52 (1993). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/ 0031-8949/1993/T46/006 355. I. Lindgren,《分子物理学》 98(16), 1159 (2000 年). 统一资源定位符 http: // www.informaworld.com/smpp/content~db=all~content=a713831352~frm=titlelink 356. I. Lindgren, B. Åsén, S. Salomonson, A.M. Mårtensson-Pendrill,《物理评论A》 64(6), 062505 (2001年). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1103/PhysRevA.64.062505 357. I. Lindgren, P. Indelicato，载于《相对论量子化学手册》（Springer Berlin Heidelberg，柏林，海德堡，2017年），第313页 358. W.H. Furry,《物理评论》 81(1), 115 (1951年). 统一资源定位符 http://journals.aps.org/pr/ abstract/10.1103/PhysRev.81.115 359. W.H. Furry, J.R. Oppenheimer,《物理评论》 45, 245 (1934年). DOI 10.1103/PhysRev.45. 245. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.45.245 360. F. Dyson,《物理评论》 75(11), 1736 (1949). 统一资源定位符 http://journals.aps.org/pr/ abstract/10.1103/PhysRev.75.1736 361. M. Gell-Mann, F. Low,《物理评论》 84(2), 350 (1951年). 统一资源定位符 https://journals.aps. org/pr/abstract/10.1103/P hysRev.84.350 362. A.L. Fetter, J.D. Walecka,《多粒子系统量子理论》。纯粹与应用物理国际丛书（Mc Graw-Hill，纽约，1971年） 363. J. Sucher,《物理评论》 107, 1448 (1957) 364. P. Mohr，载于《高度电离原子的物理学》，北约高级研究所系列，第201卷（普莱纳姆出版社，纽约，1989年），第111–141页 365. P. Mohr，载于原子物理学手册（美国物理联合会，纽约，1996年），第125页 366. P. Indelicato, V.M. Shabaev, A.V. Volotka,《物理评论A》 69(6), 062506 (2004年). 统一资源定位符 http://link.aps.org/abstract/PRA/v69/e062506 367. O.Y. Andreev, L.N. Labzowsky, G. Plunien, uuml, nter,《物理评论A》 79(3), 032515 (2009年). 统一资源定位符 http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.79.032515 368. L.N. Labzowsky, A.V. Shonin, D.A. Solovyev,《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》 38(3), 265 (2005年). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1088/0953-4075/38/3/010 369. O.Y. Andreev, L.N. Labzowsky, G. Plunien, D.A. Solovyev,《物理学报告》 455(4-6), 135 (2008年). 统一资源定位符 http://www.sciencedirect.com/science/article/ B6TVP-4R0KSY7-2/1/4a50b89b9f9f68754542deb9133eb105 370. I. Lindgren, S. Salomonson, B. Åsén,《物理学报告》 389(4), 161 (2004年). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1016/j.physrep.2003.09.004 371. I. Lindgren, S. Salomonson, D. Hedendahl,《物理评论A》 73(6), 062502 (2006年). 统一资源定位符 http://link.aps.org/abstract/PRA/v73/e062502 372. I. Lindgren, S. Salomonson, D. Hedendahl,《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》 2011年, 723574 (2011年). 统一资源定位符 http://dx.doi.org/10.1155/2011/723574 373. J. Holmberg, S. Salomonson, I. Lindgren,《物理评论A》 92(1), 012509 (2015年). 统一资源定位符 http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.92.012509 374. P.J. Mohr, B.N. Taylor, D.B. Newell,《现代物理评论》 84(4), 1527 (2012年). 统一资源定位符 http: // link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.84.1527 375. E. Tiesinga, P.J. Mohr, D.B. Newell, B.N. Taylor,《现代物理评论》 93(2), 025010 (2021年). 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.93.025010 376. P. Mohr,《物理评论A》 46(7), 4421 (1992年). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1103/ PhysRevA.46.4421

377. P. Indelicato, P.J. Mohr, Hyp. Int. 114, 147 (1998年). URL http://link.springer.com/10.1023/A:1012622505367 378. T. Beier, P.J. Mohr, H. Persson, G. Soff, 《物理评论A》58(2), 954 (1998年). URL https: //link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.58.954 379. P. Indelicato, U. Jentschura, P. Mohr. 高Z和高n下点核自能的计算， $1 \leq n \leq 10$ 能级，直至 $z = 137$ (2022年) 380. P. Indelicato, P. Mohr. 具有有限核尺寸修正的ns和$np_{1/2}$ 能级的自能计算， $1 \leq z \leq 6$ (2022年) 381. P. Mohr, 《物理评论A》26(5), 2338 (1982年). URL https://doi.org/10.1103/ PhysRevA.26.2338 382. P.J. Mohr, Y.K. Kim, 《物理评论A》45(5), 2727 (1992年). URL http://link.aps.org/ doi/10.1103/PhysRevA.45.2727 383. E.O. Le Bigot, P. Indelicato, P.J. Mohr, 《物理评论A》64(5), 052508 (2001年). URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.64.052508 384. G. Soff, P. Mohr, 《物理评论A》38(10), 5066 (1988年). DOI 10.1103/PhysRevA.38.5066. URL 10.1103/PhysRevA.38.5066 385. H. Persson, I. Lindgren, S. Salomonson, P. Sunnergren, 《物理评论A》48, 2772 (1993年). DOI 10.1103/PhysRevA.48.2772. URL https://link.aps.org/doi/10. 1103/PhysRevA.48.2772 386. E.A. Uehling, 《物理评论》48, 55 (1935). DOI 10.1103/PhysRev.48.55. URL https: // link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.48.55 387. A.M. Frolov, D.M. Wardlaw, 《欧洲物理学杂志B》85(10), 348 (2012年). DOI 10.1140/epjb/e2012-30408-4. URL https://doi.org/10.1140/epjb/ e2012-30408-4 388. L.W. Fullerton, G.A. Rinker, 《物理评论A》13, 1283 (1976年). DOI 10.1103/PhysRevA. 13.1283. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.13.1283 389. S. Klarsfeld, 《物理快报》66B(1), 86 (1977年). URL http://dx.doi.org/10.1016/ 0370-2693(77)90620-7 390. J. Sapirstein, K.T. Cheng, 《物理评论A》68, 042111 (2003年). DOI 10.1103/PhysRevA.68.042111. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.68.042111 391. K. Huang, 《物理评论A》14(4), 1311 (1976年). URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.14.1311 392. S.J. Brodsky, P.J. Mohr, 载于《离子和原子的结构与碰撞》，第5卷（Springer Berlin Heidelberg，柏林，海德堡，1978年），第3–67页。URL https://doi.org/10. 1007/978-3-642-81210-1_2393. E. Borie, G. Rinker, 《现代物理评论》54(1), 67 (1982年). URL http://link.aps.org/ doi/10.1103/RevModPhys.54.67 394. N. Paul, G. Bian, T. Azuma, S. Okada, P. Indelicato, 《物理评论快报》126(17), 173001 (2021年). DOI 10.1103/PhysRevLett.126.173001. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.173001https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03007179 395. G. Källen, A. Sabry, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. 29, 17 (1955年) 396. V. Yerokhin, P. Indelicato, V. Shabaev, 《物理评论快报》91(7), 073001 (2003年). URL http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.91.073001 397. V. Yerokhin, P. Indelicato, V. Shabaev, Eur. Phys. J. D 25(3), 203 (2003年). URL https: // doi.org/10.1140/epjd/e2003-00270-x 398. V.A. Yerokhin, P. Indelicato, V.M. Shabaev, 《物理评论快报》97(25), 253004 (2006年). URL http://link.aps.org/abstract/PRL/v97/e253004 399. I. Lindgren, H. Persson, S. Salomonson, V. Karasiev, L. Labzowsky, A. Mitrushenkov, M. Tokman, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》26, L503 (1993年). URL http://

iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-4075/26/16/003/meta 400. H. Persson, I. Lindgren, L. Labzowsky, G. Plunien, T. Beier, G. Soff, 《物理评论A》54(4), 2805 (1996年). URL https://journals.aps.org/pra/abstract/10.1103/ PhysRevA.54.2805 401. H. Persson, S. Salomonson, P. Sunnergren, I. Lindgren, 《物理评论快报》76(2), 204 (1996年). URL https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett. 76.204 402. P. Indelicato, P.J. Mohr, 《物理评论A》63(4), 052507 (2001年). URL https://journals.aps.org/pra/abstract/10.1103/PhysRevA.63.052507 403. G. Breit, 《物理评论》34, 553 (1929年). DOI 10.1103/PhysRev.34.553. URL https: //link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.34.553 404. G. Breit, 《物理评论》36, 383 (1930年). DOI 10.1103/PhysRev.36.383. URL https: //link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.36.383 405. G. Breit, 《物理评论》39, 616 (1932年). DOI 10.1103/PhysRev.39.616. URL https: //link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.39.616 406. J. Mann, W. Johnson, 《物理评论A》4(1), 41 (1971年). URL https://doi.org/10. 1103/PhysRevA.4.41 407. J. Hata, I. Grant, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》17, L107 (1984年). URL https: //doi.org/10.1088/0022-3700/17/5/001 408. O. Gorceix, P. Indelicato, J.P. Desclaux, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》20(4), 639 (1987年). URL http://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/20/4/006 409. I. Lindgren, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》23(7), 1085 (1990年). URL https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-4075/23/7/006 410. I. Lindgren, H. Persson, S. Salomonson, L. Labzowsky, 《物理评论A》51(2), 1167 (1995年). URL https://doi.org/10.1103/PhysRevA.51.1167 411. B. Åsén, S. Salomonson, I. Lindgren, 《物理评论A》65(3), 032516 (16) (2002年). URL http://doi.org/10.1103/PhysRevA.65.032516 412. P. Pyykkö", L.B. Zhao, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》36(8), 1469 (2003年). DOI 10.1088/0953-4075/36/8/302. URL https://doi.org/10. 1088/0953-4075/36/8/302 413. K. Dyall, I. Grant, C. Johnson, F. Parpia, E. Plummer, 《计算物理通讯》55, 425 (1989年). DOI 10.1016/0010-4655(89)90136-7. URL https://doi.org/10.1016/ 0010-4655(89)90136-7 414. T. Welton, 《物理评论》74(9), 1157 (1948年). DOI 10.1103/PhysRev.74.1157. URL https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.74.1157 415. J.S.M. Ginges, J.C. Berengut, 《物理评论A》93, 052509 (2016年). DOI 10.1103/ PhysRevA.93.052509. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.93. 052509 416. K.G. Dyall, 《化学物理学杂志》139(2), 021103 (2013年). DOI 10.1063/1. 4813483. URL https://doi.org/10.1063/1.4813483 417. V. Shabaev, I. Tupitsyn, V. Yerokhin, 《计算物理通讯》189, 175 (2015年). DOI https://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.12.002. URL http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0010465514004081 418. T. Hangele, M. Dolg, M. Hanrath, X. Cao, P. Schwerdtfeger, 《化学物理学杂志》136, 214105 (2012年). DOI 10.1063/1.4723805. URL https://doi.org/10.1063/1. 4723805 419. T. Hangele, M. Dolg, P. Schwerdtfeger, 《化学物理学杂志》138, 174113 (2013年). DOI 10.1063/1.4803148. URL https://doi.org/10.1063/1.4803148

420. A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, N.A. Team。《NIST 原子光谱数据库》（第5.10版）（2022年）。DOI 10.18434/T4W30F。统一资源定位符 https://physics.nist.gov/asd421. K. Andersson, B.O. Roos, 《化学物理快报》**191**(6), 507（1992年）。DOI https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85581-T。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149285581T422. J. Biero´n, G. Gaigalas, E. Gaidamauskas, S. Fritzsche, P. Indelicato, P. Jönsson, 《物理评论A》**80**, 012513（2009年）。DOI 10.1103/PhysRevA.80.012513。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.80.012513423. V.A. Dzuba, V.V. Flambaum, M.G. Kozlov, 《物理评论A》**54**, 3948（1996年）。DOI 10. 1103/PhysRevA.54.3948。统一资源定位符https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.54.3948424. S. Blundell, D. Guo, W. Johnson, J. Sapirstein, 《原子数据与核数据表》**37**(1), 103（1987年）。统一资源定位符 https://doi.org/10.1016/0092-640X(87)90006-4425. S. Blundell, W. Johnson, J. Sapirstein, 《物理评论A》**41**(3), 1698（1990年）。统一资源定位符 http://journals.aps.org/pra/abstract/10.1103/PhysRevA.41.1698426. S. Salomonson, H. Warston, I. Lindgren, 《物理评论快报》**76**, 3092（1996年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.76.3092。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.3092427. F. Coester, H. Kümmel, 《核物理》**17**, 477（1960年）。DOI https://doi.org/10. 1016/0029-5582(60)90140-1。统一资源定位符https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029558260901401˘428. J. Cížek, J. Paldus, 《物理学评论》**21**(3-4), 251（1980年）。DOI 10.1088/0031-8949/21/3-4/ 006。统一资源定位符https://doi.org/10.1088/0031-8949/21/3-4/006429. R.J. Bartlett, 《理论化学学报》**80**(2), 71（1991年）。DOI 10.1007/BF01119614。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF01119614430. H.G. Kümmel, 《国际现代物理学杂志B》**17**(28), 5311（2003年）431. R.J. Bartlett, M. Musiał, 《现代物理评论》**79**, 291（2007年）。DOI 10.1103/RevModPhys. 79.291。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.79.291432. I. Shavitt, R.J. Bartlett, 《化学与物理中的多体方法：多体微扰理论与耦合簇理论》*Many-body methods in chemistry and physics: MBPTandcoupled-cluster theory*（剑桥大学出版社，2009年）433. R.J. Bartlett, 《Wiley跨学科评论：计算分子科学》**2**(1), 126（2012年）434. S.N. Datta, 《计算与理论化学》**1166**, 112574（2019年）。DOI https://doi.org/10.1016/j.comptc.2019.112574。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X19302695435. J. Liu, L. Cheng, 《WIREs计算分子科学》**11**(6), e1536（2021年）。DOI https://doi.org/10.1002/wcms.1536。统一资源定位符 https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1536436. R.K. Chaudhuri, S.K. Chattopadhyay, 《原子与分子的多体方法》*Many-bodymethods for atoms andmolecules*（CRC出版社，2017年）437. U. Kaldor, 《理论化学学报》**80**(6), 427（1991年）。DOI 10.1007/BF01119664。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF01119664438. L. Visscher, E. Eliav, U. Kaldor, 《化学物理学杂志》**115**(21), 9720（2001年）。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.1415746439. E. Eliav, U. Kaldor, 载于《化学家的相对论方法》*Relativistic methods for chemists*（施普林格，2010年），第279–349页440. E. Eliav, S. Fritzsche, U. Kaldor, 《核物理A》**944**, 518（2015年）。DOI 10.1016/j. nuclphysa.2015.06.017

441. A.V. Oleynichenko,A.Zaitsevskii, L.V. Skripnikov, E.Eliav, Symmetry **12**(7)（2020年）。DOI 10.3390/sym12071101。统一资源定位符https://www.mdpi.com/2073-8994/12/7/1101442. E. Eliav, U. Kaldor, P. Schwerdtfeger, B.A. Hess, Y. Ishikawa，《物理评论快报》**73**，3203（1994年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.73.3203。统一资源定位符http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.73.3203443. U. Kaldor, E. Eliav，载于《重元素和超重元素的高精度计算》*High-Accuracy Calculations for Heavy and Super-Heavy Elements*，《量子化学进展》*Advances in Quantum Chemistry*，第31卷，J.R. Sabin, M.C. Zerner, E. Brändas, S. Wilson, J. Maruani, Y. Smeyers, P. Grout, R. McWeeny 编（学术出版社，1998年），第313–336页。DOI https://doi.org/10. 1016/S0065-3276(08)60194-X。统一资源定位符https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S006532760860194X444. E. Eliav, M.J. Vilkas, Y. Ishikawa, U. Kaldor，《化学物理学杂志》**122**(22), 224113（2005年）。DOI 10.1063/1.1929727。统一资源定位符https://doi.org/10.1063/1.1929727445. A. Borschevsky, L.F. Pašteka, V. Pershina, E. Eliav, U. Kaldor，《物理评论A》**91**，020501（2015年）。DOI 10.1103/PhysRevA.91.020501。统一资源定位符https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.91.020501446. A. Borschevsky, V. Pershina, E. Eliav, U. Kaldor，《物理评论A》**87**，022502（2013年）。DOI 10.1103/PhysRevA.87.022502。统一资源定位符https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.87.022502447. S. Pal，《物理评论A》**39**，39（1989年）。DOI 10.1103/PhysRevA.39.39。统一资源定位符https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.39.39448. N. Oliphant, L. Adamowicz，《国际物理化学评论》**12**(2), 339（1993年）。DOI 10.1080/01442359309353285。统一资源定位符https://doi.org/10.1080/01442359309353285449. P. Piecuch, K. Kowalski，《国际分子科学杂志》**3**(6), 676（2002年）。DOI 10.3390/i3060676。统一资源定位符https://www.mdpi.com/1422-0067/3/6/676450. B. Jeziorski，《分子物理学》**108**(21-23), 3043（2010年）。DOI 10.1080/00268976. 2010.524169。统一资源定位符https://doi.org/10.1080/00268976.2010.524169451. E. Eliav, U. Kaldor，载于《耦合簇方法的最新进展》*Recent Progress in CoupledCluster Methods*（施普林格，2010年），第113–144页452. A. Köhn, M. Hanauer, L.A. Mueck, T.C. Jagau, J. Gauss，《Wiley跨学科评 论：计算分子科学》**3**(2), 176（2013年）453. Y.B. Tang, B.Q. Lou, T.Y. Shi，《物理评论A》**96**，022513（2017年）。DOI 10.1103/ PhysRevA.96.022513。统一资源定位符https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.96.022513454. S.N. Datta，《计算与理论化学》**1180**，112794（2020年）。DOI https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112794。统一资源定位符https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X20300943455. F.A. Evangelista，《化学物理学杂志》**149**(3), 030901（2018年）。DOI 10. 1063/1.5039496。统一资源定位符https://doi.org/10.1063/1.5039496456. V.A. Dzuba, W.R. Johnson，《物理评论A》**76**，062510（2007年）。DOI 10.1103/PhysRevA. 76.062510。统一资源定位符https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.76.062510457. Y. Cheng, S. Liu, S.B. Zhang, Y.B. Tang，《物理评论A》**102**，012824（2020年）。DOI 10.1103/PhysRevA.102.012824。统一资源定位符https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.102.012824458. M. Safronova, W. Johnson，载于相对论原子结构计算的全阶方法，《原子、分子与光学物理进展》*Advances I n Atomic, Molecular,and Optical Physics*，第55卷，E. Arimondo, P.R. Berman, C.C. Lin 编（学术出版社，2008年），第191–233页。DOI https:

//doi.org/10.1016/S1049-250X(07)55004-4。统一资源定位符 https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S1049250X07550044 459. M.S. Safronova、M.G. Kozlov、W.R. Johnson、D. Jiang，《物理评论A》80，012516（2009年）。DOI 10.1103/PhysRevA.80.012516。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.80.012516 460. H. Gharibnejad、E. Eliav、M.S. Safronova、A. Derevianko，《物理评论A》83，052502（2011年）。DOI 10.1103/PhysRevA.83.052502。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.83.052502 461. M.S. Safronova、U.I. Safronova、C.W. Clark，《物理评论A》90，032512（2014年）。DOI 10.1103/PhysRevA.90.032512。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevA.90.032512 462. S.G. Porsev、M.G. Kozlov、M.S. Safronova、I.I. Tupitsyn，《物理评论A》93，012501（2016年）。DOI 10.1103/PhysRevA.93.012501。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.93.012501 463. V.A. Dzuba、J.C. Berengut、C. Harabati、V.V. Flambaum，《物理评论A》95，012503（2017年）。DOI 10.1103/PhysRevA.95.012503。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.95.012503 464. S.A. Blundell、W.R. Johnson、J. Sapirstein，《物理评论A》41，1698（1990年）。DOI 10. 1103/PhysRevA.41.1698。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA. 41.1698 465. J. Sapirstein、K.T. Cheng，《物理评论A》83(1)，012504（2011年）。统一资源定位符 http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.83.012504 466. A. Derevianko、S.G. Porsev、K. Beloy，《物理评论A》78，010503（2008年）。DOI 10.1103/ PhysRevA.78.010503。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.78. 010503 467. J. Sapirstein、K.T. Cheng，《物理评论A》91(6)，062508（2015年）。统一资源定位符 http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.91.062508 468. S.A. Blundell、W.R. Johnson、J. Sapirstein，《物理评论快报》65，1411（1990年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.65.1411。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.65.1411 469. P. Beiersdorfer，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》43(7)，074032（2010年）。DOI 10.1088/0953-4075/43/7/074032。统一资源定位符 https://doi.org/10. 1088/0953-4075/43/7/074032 470. A.V. Volotka、D.A. Glazov、G. Plunien、V.M. Shabaev，《物理学年鉴》525(8- 9)，636（2013年）。DOI https://doi.org/10.1002/andp.201300079。统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.201300079 471. V.M. Shabaev、A.I. Bondarev、D.A. Glazov、M.Y. Kaygorodov、Y.S. Kozhedub、I.A. Maltsev、A.V. Malyshev、R.V. Popov、I.I. Tupitsyn、N.A. Zubova，《超精细相互作用》239(1)，60（2018年）。DOI 10.1007/s10751-018-1537-8。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/s10751-018-1537-8 472. D.H. Bross、P. Parmar、K.A. Peterson，《化学物理学杂志》143(18)，184308（2015年）。DOI 10.1063/1.4935375。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1. 4935375 473. A. Coste、R. Avril、P. Blancard、J. Chatelet、D. Lambert、J. Legre、S. Liberman、J. Pinard，《美国光学学会杂志》72(1)，103（1982年）。DOI 10.1364/JOSA.72.000103。统一资源定位符 http://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=josa-72-1-103 474. M. Dolg、X. Cao，《化学评论》112(1)，403（2012年）。DOI 10.1021/cr2001383。统一资源定位符 https://doi.org/10.1021/cr2001383

475. P. Schwerdtfeger，ChemPhysChem 12(17)，3143（2011年）。DOI https://doi.org/10.1002/ cphc.201100387。统一资源定位符 https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/ doi/abs/10.1002/cphc.201100387 476. V. Dzuba、V. Flambaum、O. Sushkov，Physics Letters A 140(9)，493（1989年）。DOI https: //doi.org/10.1016/0375-9601(89)90129-1。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/0375960189901291 477. V.A. Dzuba，《物理评论A》78，042502（2008年）。DOI 10.1103/PhysRevA.78.042502。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.78.042502 478. J. Brandejs、J. Višˇnák、L. Veis、M. Maté、Ö. Legeza、J. Pittner，《化学物理学杂志》152(17)，174107（2020年）。DOI 10.1063/1.5144974。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.5144974 479. I. Lindgren，《国际量子化学杂志》114(18)，1176（2014年）。DOI https://doi.org/10.1002/qua.24629。统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/doi/ abs/10.1002/qua.24629 480. I. Lindgren，《相对论多体理论：一种新的场论方法》，第63卷（施普林格，2016年）481. P.F.m.c. Loos、P.M.W. Gill，《物理评论快报》105，113001（2010年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.105.113001。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.113001 482. J. Karwowski、J. Styszynski、W.H.E. Schwarz，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》24(23)，4877（1991年）。DOI 10.1088/0953-4075/24/23/016。统一资源定位符 https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/24/23/016 483. Y. Watanabe、H. Nakano、H. Tatewaki，《化学物理学杂志》126(17)，174105（2007年）。DOI 10.1063/1.2733647。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1. 2733647 484. G. Rodrigues、P. Indelicato、J. Santos、P. Patté、F. Parente，《原子数据与核数据表》86(2)，117（2004年）。DOI https://doi.org/10.1016/j.adt.2003.11.005。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0092640X03000846 485. A. Borschevsky、E. Eliav、M.J. Vilkas、Y. Ishikawa、U. Kaldor，《物理评论A》75，042514（2007年）。DOI 10.1103/PhysRevA.75.042514。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10. 1103/PhysRevA.75.042514 486. P. Chhetri、D. Acker mann、H. Backe、M. Block、B. Cheal、C. Droese、C.E. Düll- mann、J. Even、R. Ferrer、F. Giacoppo、S. Götz、F.P. Heßberger、M. Huyse、O. Kaleja、J. Khuyagbaatar、P. Kunz、M. Laatiaoui、F. Lautenschläger、W. Lauth、N. Lecesne、L. Lens、E. Minaya Ramirez、A.K. Mistry、S. Raeder、P. Van Duppen、T. Walther、A. Yakushev、Z. Zhang，《物理评论快报》120，263003（2018年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.120.263003。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.263003 487. C. Thierfelder、P. Schwerdtfeger，《物理评论A》79，032512（2009年）。DOI 10.1103/ PhysRevA.79.032512。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.79. 032512 488. V.A. Dzuba、M.S. Safronova、U.I. Safronova，《物理评论A》90，012504（2014年）。DOI 10.1103/PhysRevA.90.012504。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.90.012504 489. E. Eliav、U. Kaldor、A. Borschevsky，《无机与生物无机化学百科全书》，第1–16页（2011年）490. V.A. Dzuba，《物理评论A》93，032519（2016年）。DOI 10.1103/PhysRevA.93.032519。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.93.032519

491. B.G.C. Lackenby, V.A. Dzuba, V.V. Flambaum, 《物理评论A》98, 022518（2018年）。DOI 10.1103/PhysRevA.98.022518。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevA.98.022518 492. H. Arbely, A. Borschevsky, 《第五族和第十族元素原子性质的高精度计算》。博士论文，范·斯温德伦粒子物理与引力研究所（VSI），格罗宁根大学（2018年）493. M. Kaygorodov, D. Usov, E. Eliav, Y. Kozhedub, A. Malyshev, A. Oleynichenko, V. Shabaev, L. Skripnikov, A. Titov, I. Tupitsyn 等, 《物理评论A》105(6), 062805（2022年）494. V. Pershina, A. Borschevsky, E. Eliav, U. Kaldor, 《化学物理学杂志》128, 024707（2008年）。DOI 10.1063/1.2814242。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.2814242 495. Y. Guo, A. Borschevsky, E. Eliav, L.F. Pasteka, 《B辑：原子、分子与光学物理》（2022年）。统一资源定位符 http://iopscience.iop.org/article/10. 1088/1361-6455/ac761f 496. E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, M. Seth, P. Pyykkö, 《物理评论A》53, 3926（1996年）。DOI 10.1103/PhysRevA.53.3926。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.53.3926 497. V. Pershina, A. Borschevsky, E. Eliav, U. Kaldor, 《物理化学杂志A》112, 13712（2008年）。DOI 10.1021/jp8061306。统一资源定位符 https://doi.org/10.1021/jp8061306 498. A. Borschevsky, V. Pershina, E. Eliav, U. Kaldor, 《化学物理快报》480, 49（2009年）。DOI 10.1016/j.cplett.2009.08.059。统一资源定位符 http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0009261409010562 499. V.A. Dzuba, V.V. Flambaum, 《超精细相互作用》237(1), 160（2016年）。DOI 10.1007/ s10751-016-1365-7。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/s10751-016-1365-7 500. R.F. de Farias, 《化学物理快报》667, 1（2017年）。DOI https://doi.org/10.1016/ j.cplett.2016.11.023。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0009261416309058 501. M.Y. Kaygorodov, L.V. Skripnikov, I.I. Tupitsyn, E. Eliav, Y.S. Kozhedub, A.V. Maly- shev, A.V. Oleynichenko, V.M. Shabaev, A.V. Titov, A.V. Zaitsevskii, 《物理评论A》104, 012819（2021年）。DOI 10.1103/PhysRevA.104.012819。统一资源定位符 https://link.aps. org/doi/10.1103/PhysRevA.104.012819 502. Y. Guo, L.F. Pašteka, E. Eliav, A. Borschevsky, 载于《新电子关联方法及其应用，以及具有指数渐近行为的原子轨道的使用》，《量子化学进展》第83卷，M. Musial、P.E. Hoggan 编（学术出版社，2021年），第107–123页。DOI https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2021.05.007。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065327621000095 503. P. Jerabek, B. Schuetrumpf, P. Schwerdtfeger, W. Nazarewicz, 《物理评论快报》120, 053001（2018年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.120.053001。统一资源定位符 https://link.aps. org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.053001 504. Y. Guo, L.F. Pašteka, E. Eliav, A. Borschevsky, 氪的电离势和电子亲和能（2021年）505. A. Landau, E. Eliav, Y. Ishikawa, U. Kaldor, 《化学物理学杂志》115(6), 2389（2001年）。DOI 10.1063/1.1386413。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.1386413 506. A. Borschevsky, V. Pershina, E. Eliav, U. Kaldor, 《化学物理学杂志》138(12), 124302（2013年）。DOI 10.1063/1.4795433。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.4795433 507. R.S. Mulliken, 《化学物理学杂志》2(11), 782（1934年）。DOI 10.1063/1. 1749394。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.1749394 508. E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, P. Pyykkö, 《物理评论快报》77, 5350（1996年）。DOI 10.1103/PhysRevLett.77.5350。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/

PhysRevLett.77.5350 509. N. Gaston, P. Schwerdtfeger, W. Nazarewicz, 《物理评论A》66，062505（2002年）。DOI 10.1103/PhysRevA.66.062505。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevA.66.062505 510. C. Thierfelder, P. Schwerdtfeger, F.P. Heßberger, S. Hofmann, 《欧洲物理学杂志A》36(2)，227（2008年）。DOI 10.1140/epja/i2008-10584-7。统一资源定位符 https://doi.org/10.1140/epja/i2008-10584-7 511. W. Bambynek, H. Behrens, M.H. Chen, B. Crasemann, M.L. Fitzpatrick, K.W.D. Ledingham, H. Genz, M. Mutterer, R.L. Intemann, 《现代物理评论》49，77（1977年）。DOI 10.1103/RevModPhys.49.77。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ RevModPhys.49.77 512. K. Pachucki, U.D. Jentschura, M. Pfützner, 《物理评论C》75，055502（2007年）。DOI 10.1103/PhysRevC.75.055502。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevC.75.055502 513. V. Pershina, A. Borschevsky, E. Eliav, U. Kaldor, 《化学物理学杂志》129，144106（2008年）。DOI 10.1063/1.2988318。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.2988318 514. V. Pershina, J. Anton, T. Jacob, 《化学物理学杂志》131，084713（2009年）。DOI 10.1063/1. 3212449。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.3212449 515. A. Türler, V. Pershina, 《化学评论》113，1237（2013年）。DOI 10.1021/cr3002438。统一资源定位符 http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr3002438 516. V. Pershina, 《物理化学杂志C》120，20232（2016年）。DOI 10.1021/acs.jpcc.6b07834。统一资源定位符 https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07834 517. V. Pershina, 《无机化学》57(7)，3948（2018年）。DOI 10.1021/acs.inorgchem.8b00101。统一资源定位符 https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00101 518. L. Trombach, S. Ehlert, S. Grimme, P. Schwerdtfeger, J.M. Mewes, 《物理化学化学物理》21，18048（2019年）。DOI 10.1039/C9CP02455G。统一资源定位符 http://dx.doi. org/10.1039/C9CP02455G 519. K. Chandrakumar, T.K. Ghanty, S.K. Ghosh, 《物理化学杂志A》108(32)，6661（2004年）。统一资源定位符 https://doi.org/10.1021/jp960276m 520. P. Schwerdtfeger, J.K. Nagle, 《分子物理学》117(9-12)，1200（2019年）。DOI 10.1080/00268976.2018.1535143。统一资源定位符 https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1535143 521. K.D. Bonin, V.V. Kresin, 《原子、分子和团簇的电偶极极化率》（世界科学出版社，1997年）522. A.D. Becke, K.E. Edgecombe, 《化学物理学杂志》92(9)，5397（1990年）。DOI 10.1063/1. 458517 523. B. Silvi, A. Savin, 《自然》371(6499)，683（1994年）。DOI 10.1038/371683a0。统一资源定位符 https://doi.org/10.1038/371683a0 524. A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T.F. Fässler, 《德国应用化学》国际版36(17)，1808（1997年）。DOI https://doi.org/10.1002/anie.199718081。统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.199718081 525. P.G. Reinhard, J.A. Maruhn, A.S. Umar, V.E. Oberacker, 《物理评论C》83，034312（2011年）。DOI 10.1103/PhysRevC.83.034312。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.83.034312 526. C.L. Zhang, B. Schuetrumpf, W. Nazarewicz, 《物理评论C》94，064323（2016年）。DOI 10.1103/PhysRevC.94.064323。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevC.94.064323 527. T. Li, M.Z. Chen, C.L. Zhang, W. Nazarewicz, M. Kortelainen, 《物理评论C》102，044305（2020年）。DOI 10.1103/PhysRevC.102.044305。统一资源定位符 https://link.aps.org/

doi/10.1103/PhysRevC.102.044305528. P. Fuentealba, E. Chamorro, J.C. Santos，载于理论与计算化学，第19卷（爱思唯尔，2007年），第57–85页 529. E. Florez, O.R. Smits, J.M. Mewes, P. Jerabek, P. Schwerdtfeger，《化学物理学杂志》**157**(6), 064304 (2022). DOI 10.1063/5.0097642. 统一资源定位符https://doi.org/10.1063/5.0097642530. J.M. Mewes, O.R. Smits, G. Kresse, P. Schwerdtfeger，《德国应用化学》国际版**58**(50), 17964 (2019). DOI 10.1002/anie.201906966. 统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201906966531. J.M. Mewes, P. Schwerdtfeger，《应用化学国际版》**60**(14), 7703 (2021). DOI https://doi.org/10.1002/anie.202100486. 统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.202100486532. J.M. Mewes, P. Jerabek, O.R. Smits, P. Schwerdtfeger，《德国应用化学》国际版**58**(40), 14260 (2019). DOI 10.1002/anie.201908327. 统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201908327533. O.R. Smits, J. M. Mewes, P. Jerabek, P. Schwerdtfeger，《应用化学国际版》**59**(52), 23636 (2020). DOI https://doi.org/10.1002/anie.202011976. 统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.202011976534. W.M. Haynes, D.R. Lide, T.J. Bruno，*CRC*化学与物理手册（CRC出版社，博卡拉顿，2016年）535. B. Fricke, G. Soff，《原子数据与核数据表》**19**(1), 83 (1977). DOI https://doi.org/10.1016/0092-640X(77)90010-9. 统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0092640X77900109536. D.C. Hoffman, D.M. Lee, V. Pershina，载于锕系与超锕系元素化学（施普林格，2008年），第1652–1752页 537. V. Pershina，载于超重元素化学，M. Schädel、D. Shaughnessy 编（Springer Berlin Heidelberg，柏林，海德堡，2014年），第135– 239页。DOI 10.1007/978-3-642-37466-1_3. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/978-3-642-37466-1_3538. V. Pershina，《放射化学学报》**107**(9-11), 833 (2019). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1515/ract-2018-3098539. P. Pyykkö，载于《*EPJ*会议网络》，第131卷（EDP科学出版社，2016年），第131卷。统一资源定位符https://doi.org/10.1051/epjconf/201613101001540. C.S. Cao, H.S. Hu, J. Li, W.H.E. Schwarz，《纯粹与应用化学》**91**(12), 1969 (2019). DOI 0.1515/pac-2019-0901. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1515/pac-2019-0901541. P. Pyykkö, J.P. Desclaux，《化学研究述评》**12**, 276 (1979). DOI 10.1021/ar50140a002. 统一资源定位符 http://dx.doi.org/10.1021/ar50140a002542. P. Pyykkö，《化学评论》**88**(3), 563 (1988). DOI 10.1021/cr00085a006. 统一资源定位符 http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00085a006543. P. Pyykkö，《物理化学年度评论》**63**, 45 (2012). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143755544. N.C. Pyper，《皇家学会哲学汇刊A辑：数学、物理与工程科学》**378**(2180), 20190305 (2020). DOI 10.1098/rsta.2019.0305. 统一资源定位符 https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.2019.0305545. E. Scerri，《教育化学》**50**(6), 24 (2013) 546. E.R. Scerri, W. Parsons，载于从门捷列夫到奥加内松：元素周期表的多学科视角（牛津大学出版社，牛津，2018年），第140–151页

547. B. Fricke，载于物理学对无机化学的近期影响 （施普林格，1975年），第89–144页 548. K. Umemoto, S. Saito，日本物理学会杂志**65**(10), 3175 (1996). DOI 10.1143/JPSJ.65.3175. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1143/JPSJ.65.3175549. J.T. Waber, D.T. Cromer, D. Liberman，《化学物理学杂志》**51**(2), 664 (1969). DOI 10.1063/1.1672054. 统一资源定位符https://doi.org/10.1063/1.1672054550. J.B. Mann, J.T. Waber，《化学物理学杂志》**53**, 2397 (1970). DOI 10.1063/1.1674338. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.1674338551. J.P. Dognon, P. Pyykkö，《德国应用化学》国际版**56**, 10132 (2017). DOI 10.1002/anie. 201701609. 统一资源定位符 https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201701609552. R. Eichler，《放射化学学报》**107**(9-11), 865 (2019). 统一资源定位符 https://doi.org/10.1515/ract-2018-3080553. P.J. Karol, R.C. Barber, B.M. Sherrill, E. Vardaci, T. Yamazaki，《纯粹与应用化学》**88**(1-2), 155 (2016). DOI doi:10.1515/pac-2015-0501. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1515/pac-2015-0501´554. W. Nazarewicz, M. Bender, S. Cwiok, P. Heenen, A. Kruppa, P.G. Reinhard, T. Vertse，《核物理A》**701**, 165 (2002). DOI 10.1016/S0375-9474(01)01567-6. 统一资源定位符 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375947401015676555. G.T. Seaborg, J.L. Bloom，《科学美国人》**220**(4), 56 (1969). 统一资源定位符 https://www.jstor.org/stable/24926334556. Y.T. Oganessian, K. Rykaczewski，《今日物理》**68**, 32 (2015). DOI 10.1063/PT.3. 2880. 统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/PT.3.2880557. C.E. Düllmann, M. Block，《科学美国人》**318**, 48 (2018). 统一资源定位符
h
t
t
p
s://
w
w
w.
s
cientificamerican.com/article/the-quest-for-superheavy-elements-and-the-island-of-stability/558. K. Chapman，《皇家学会哲学汇刊A辑》**378**(2180), 20190535 (2020). 统一资源定位符 http://doi.org/10.1098/rsta.2019.0535559. A. Staszczak, A. Baran, W. Nazarewicz，《物理评论C》**87**, 024320 (2013). DOI 10.1103/PhysRevC.87.024320. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.87.024320560. A. Baran, M. Kowal, P.G. Reinhard, L. Robledo, A. Staszczak, M. Warda，《核物理A》**944**, 442 (2015). DOI 10.1016/j.nuclphysa.2015.06.002. 统一资源定位符 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037594741500130X561. S.A. Giuliani, G. Martínez-Pinedo, L.M. Robledo，《物理评论C》**97**, 034323 (2018). DOI 10.1103/PhysRevC.97.034323. 统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.97.034323562. J. Khuyagbaatar, A. Yakushev, C.E. Düllmann, D. Ackermann, L.L. Andersson, M. Asai, M. Block, R.A. Boll, H. Brand, D.M. Cox, M. Dasgupta, X. Derkx, A. Di Nitto, K. Eberhardt, J. Even, M. Evers, C. Fahlander, U. Forsberg, J. M. Gates, N. Gharibyan, P. Golubev, K.E. Gregorich, J.H. Hamilton, W. Hartmann, R.D. Herzberg, F.P. Heßberger, D.J. Hinde, J. Hoffmann, R. Hollinger, A. Hübner, E. Jäger, B. Kindler, J.V. Kratz, J. Krier, N. Kurz, M. Laatiaoui, S. Lahiri, R. Lang, B. Lom- mel, M. Maiti, K. Miernik, S. Minami, A.K. Mistry, C. Mokry, H. Nitsche, J.P. Omtvedt, G.K. Pang, P. Papadakis, D. Renisch, J.B. Roberto, D. Rudolph, J. Runke, K.P. Rykaczewski, L.G. Sarmiento, M. Schädel, B. Schausten, A. Semchenkov, D.A. Shaughnessy, P. Steinegger, J. Steiner, E.E. Tereshatov, P. Thörle-Pospiech, K. Tin- schert, T. Torres De Heidenreich, N. Trautmann, A. Türler, J. Uusitalo, M. We- grzecki, N. Wiehl, S.M. Van Cleve, V. Yakusheva，《物理评论C》**102**, 064602 (2020)。

DOI 10.1103/PhysRevC.102.064602。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevC.102.064602 563. Y.T. Oganessian, V.K. Utyonkov, N.D. Kovrizhnykh, F.S. Abdullin, S.N. Dmitriev, D. Ibadullayev, M.G. Itkis, D.A. Kuznetsov, O.V. Petrushkin, A.V. Podshibiakin, A.N. Polyakov, A.G. Popeko, R.N. Sagaidak, L. Schlattauer, I.V. Shirokovski, V.D. Shubin, M.V. Shumeiko, D.I. Solovyev, Y.S. Tsyganov, A.A. Voinov, V.G. Subbotin, A.Y. Bo- drov, A.V. Sabel'nikov, A.V. Khalkin, V.B. Zlokazov, K.P. Rykaczewski, T.T. King, J.B. Roberto, N.T. Brewer, R.K. Grzywacz, Z.G. Gan, Z.Y. Zhang, M.H. Huang, H.B. Yang, 《物理评论C》106, L031301（2022）。DOI 10.1103/PhysRevC.106.L031301。统一资源定位符 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.106.L031301 564. M.J. Esteban, 《科学报告·物理》21(2), 177（2020）。DOI 10.5802/crphys.16 565. R. de la Madrid, 《欧洲物理学杂志》26(2), 287（2005）。统一资源定位符 https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0143-0807/26/2/008 566. N. Arrizabalaga, J. Duoandikoetxea, L. Vega, 《数学物理学杂志》54(4), 041504（2013）。DOI 10.1063/1.4798804。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1. 4798804 567. B.L. Voronov, D.M. Gitman, I.V. Tyutin, 《理论与数学物理》150(1), 34（2007）。DOI 10.1007/s11232-007-0004-5。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/s11232-007-0004-5 568. T. Kato,《线性算子的扰动理论》，第132卷（施普林格科学与商业媒体，2013）569. K. Maurin，讲义，国际理论物理中心，的里雅斯特，预印本 IC/66/12（1966）570. A. Böhm，《装备希尔伯特空间与量子力学：德克萨斯大学奥斯汀分校数学物理讲座》（施普林格出版社，1978）571. A. Bohm, S. Maxson, M. Loewe, M. Gadella, Physica A: 统计力学及其应用236(3), 485（1997）。DOI https://doi.org/10.1016/S0378-4371(96)00284-1。统一资源定位符 https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0378437196002841 572. A.M. Perelomov, Y.B. Zeldovich,《量子力学：选论》（世界科学出版社，新加坡，1998）573. M. Gadella, F. Gómez,《国际理论物理学杂志》42(10), 2225（2003）。DOI 10.1023/B:IJTP.0000005956.11617.e9。统一资源定位符 https://doi.org/10.1023/B:IJTP.0000005956.11617.e9 574. J.P. Antoine, A. Bohm, S. Wickramasekara，载于《量子物理学纲要》（施普林格，2009），第651–660页 575. J.P. Antoine, 《熵》23(1)（2021）。DOI 10.3390/e23010124。统一资源定位符 https://www.mdpi.com/1099-4300/23/1/124 576. J.E. Roberts,《数学物理学杂志》7(6), 1097（1966）。DOI 10.1063/1. 1705001。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.1705001 577. J.E. Roberts,《数学物理通讯》3(2), 98（1966）。DOI 10.1007/ BF01645448。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/BF01645448 578. A. Bohm，载于《博尔德理论物理讲座 IX A：理论物理的数学方法》（Wiley，纽约，纽约州，美国，1967）579. J. Antoine,《数学物理学杂志》10(1), 53（1969）。DOI 10.1063/1. 1664761。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.1664761 580. J. Antoine,《数学物理学杂志》10(12), 2276（1969）。DOI 10.1063/1. 1664834。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.1664834 581. C. Trapani, S. Triolo, F. Tschinke,《傅里叶分析与应用杂志》25(4), 2109（2019）。DOI 10.1007/s00041-018-09659-5。统一资源定位符 https://doi.org/10.1007/

s00041-018-09659-5
582. I.M. Gel'fand, N.Y.Vilenkin, 广义函数：调和分析的应用，第4卷（学术出版社，2014）583. P. Blanchard, E. Brüning，载于 数学物理方法 （施普林格，2015），第439–453页 584. P.A.M. Dirac, 量子力学原理。第27卷（牛津大学出版社，1981）585. N.N. Bogolubov, A. Logunov, I. Todorov，马萨诸塞州雷丁（1975）586. I. Antoniou, M. Gadella, I. Prigogine, G.P. Pronko,《数学物理学杂志》**39**(6), 2995（1998）。DOI 10.1063/1.532235。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.532235587. E. Celeghini, M. Gadella, M.A. del Olmo, 公理 **8**(3)（2019）。DOI 10.3390/ axioms8030089。统一资源定位符 https://www.mdpi.com/2075-1680/8/3/89588. R. de la Madrid,《数学物理学杂志》**53**(10), 102113（2012）。DOI 10. 1063/1.4758925。统一资源定位符 https://doi.org/10.1063/1.4758925