以下文章已被《化学物理学杂志》接受。发表后，可通过 https://doi.org/10.1063/5.0311040 查阅。

p区的相对论五ζ基组

Marten L. Reitsma[1] Eifion H. Prinsen[1] Johan D.Polet[1] AnastasiaBorschevsky[1] 和 Kenneth G. Dyall[2]1)芯·斯温德伦粒子物理与引力研究所，格罗宁根大学，*Nijenborgh 4*，*9747 AG* 格罗宁根，荷兰2)*Dirac Solutions*，美国俄勒冈州波特兰市 *Lost Park Drive 10527NW*，邮编 *97229*

（*电子邮箱：diracsolutions@gmail.com）

本文介绍了 p区元素的相对论五ζ基组。占据自旋轨道的基组在基态组态下，于狄拉克–库仑自洽场（SCF）水平进行优化。价层和内层相关函数则通过对基态组态进行多参考SDCI计算加以优化。此外，还提供了针对阴离子优化的弥散函数（第18族元素的弥散函数则取自相邻元素）。本文采用基本的原子和分子性质测试新开发的基组。对于计算所得的分子键长和解离能，以及原子电离势和电子亲和能，随着基组质量从先前已有的双ζ、三ζ和四ζ基组提升至新开发的五ζ基组，计算结果呈现出平滑的收敛趋势。将这些基组与处理相对论和相关效应的先进方法结合使用，可显著提高重元素及其化合物计算的准确度。基组可从 zenodo.org 获取。

Key关键词：高斯基组，相对论基组，p区元素，五重ζ，相关函数 ns

arXiv:2602.05244v1 [physics.atom-ph] 5 Feb 2026

I. 引言

对含有此类元素的重原子、不稳定原子和人工原子及分子开展的光谱学与精密实验，为研究元素周期表下部的电子结构、探测重核和不稳定同位素的核结构、检验粒子物理标准模型以及搜寻超越标准模型的物理的微小特征提供了独特机会。[1–4]此类实验本身也极具挑战性，原因在于所研究元素的数量极少、寿命很短，或是为探测新物理那几乎消失的微小特征而需要前所未有的灵敏度。因此，这些雄心勃勃的实验要取得成功，就需要专用设施和专门开发的实验技术。

然而，这些具有挑战性的实验中另一个关键因素是能否获得有力而可靠的理论支持。电子结构理论可以在实验的各个阶段——从构思和规划到结果解释——提供宝贵贡献。处理重元素多电子体系需要对相对论效应和电子相关都采用最先进的处理。为了对规划和解释实验有用，理论预测还应具有可量化且可靠的不确定度。计算方法的持续发展与改进，例如相对论耦合簇方法，如今使我们能够对原子和分子的跃迁能及电离势达到毫电子伏量级的精度，并对多种性质达到百分之几的精度（参见例如文献5–9）。通过采用对相关效应的最先进处理，并超越四分量框架、纳入高阶相对论修正（布雷特贡献和兰姆位移），便可达到这样的精度。

平衡且高精度的计算还需要使用高质量且收敛的基组。目前，计算值的准确性通常受可用基组质量的限制。[6]，[10–13] 这一限制促使人们开发更高质量的基组，从而进一步提高原子和分子计算的准确性。对于重元素，这些基组必须能够描述这样一类原子：相对论效应（包括自旋无关和自旋相关效应）会对其波函数产生显著影响。

同时在自洽场轨道表示和电子相关方面均达到饱和的基组计算，在许多情况下成本高得令人难以承受。为了获得接近此类计算的精度，通常采用一系列基组进行计算，这些基组的规模和质量逐步提升，再将结果外推至完备基组极限（CBS极限）。相关一致基组[14–17] 为完成这一任务提供了系统的方法。这些基组已借助自旋无关相对论哈密顿量扩展至相对论领域，但覆盖范围尚不完整。[18–28] 对于重元素计算，通常使用Dyall基组[29–41]，因为它们涵盖了原子序数Z=118 以内的所有元素，并提供双ζ（2z）、三ζ（3z）和四ζ（4z）级别的基组。传统上，根据三ζ和四ζ基组的计算结果进行外推，可估算CBS极限；然而，人们常发现，基于这两套基组进行外推的精度往往成为与实验结果比较时的限制因素。[6],[10–13] 因此，为提高精度，需要五ζ（5z）级别的基组。

为满足这一需求，近期已发表了 s区元素的相对论5z基组，作为第一步。[42] 本文介绍了 p区元素相对论5z基组的开发与测试。除针对占据轨道的自洽场组外，这些基组还包括用于价层与芯层轨道的相关函数，以及用于负

离子特征和偶极极化的弥散函数。这些基组补充了此前为这些元素开发的2z、3z和4z基组，[29,30,32,39–41] 因此可用于CBS外推方案。通过对基本原子和分子性质的计算，展示了新开发基组的性能以及外推至完备基组极限的质量。

II. 方法

这一系列基组的开发方法此前已有描述。[29,30,43–45] 下面总结用于 p 区基组的具体方法[32]，并介绍一些新的策略。广义相对论原子结构程序包 GRASP[43] 和 RAMCI 程序[44] 的基组扩展，分别用于自洽场组和相关基组的优化。

A. SCF组

自洽场基组通过狄拉克–哈特里–福克（DHF）计算进行优化，计算采用狄拉克–库仑哈密顿量和标准高斯核电荷分布，[46]以使基态组态的平均能量最小。与此前开发的基组一样，采用了 ℓ-优化，即针对每个 ℓ值分别优化一组指数。

由于基组大小从 4z 增至 5z 所带来的能量降低相对较小，较小基组中采用的能量平衡准则不再适用。因此，我们对一系列不同大小的基组进行了优化，最终选择的基组需满足以下条件：对 s 轨道和 p 轨道最外层极大值有显著贡献的函数有五个，而对 d 轨道和 f 轨道至少有五个。在条件允许时，整行元素均选用大小相同的基组。

要将基组从 4z 扩展到 5z，针对第18族，以 4z基组作为起点。优化后，将第18族的指数缩小，再作为第17族的起始组。将组m 优化后的指数用作组$m-1$ 起始组的这一流程，依次向下延续至第13族。一般而言，提高 zeta级别时，除第一个最外层轨道极大值（即$n=\ell+1$）外，每个最外层轨道极大值都要增加一个指数；然后再为第一个极大值增加若干指数，其数量最多可与其他所有极大值所增加的指数总数相同。具体增加的数量取决于两个因素：原子核的延展范围和轨道的延展范围。随着 Z 增大，最内层轨道的延展范围缩小，而核半径增大。原子核与第一个径向极大值之间的空间不断缩小，意味着在这一区域中高斯函数发挥作用的空间更少，因此，与低 Z 元素相比，高 Z 元素提高 zeta级别所需的高斯函数更少。

采用了一种新策略（详见参考文献 42）来添加指数：将给定范围内的指数替换为等比指数集，从而增加指数的数量，并扩展原有指数所覆盖的范围。由于 5z基组规模庞大且指数密度较高，与较小的基组相比，其线性相关程度更高，导致数值精度降低。精度较低限制了自洽场计算的收敛性，进而限制了指数优化可达到的收敛容差。对于最重的元素，同时优化所有指数往往几乎没有改善或毫无改善，因此优化时按相邻指数分组，逐组循环遍历整个指数集。

按照较小基组所采用的策略，4p、5p、6p 和 7p 区的 d 集经过优化，其中最外层指数取自价层相关组并保持固定。由于（$n-1$）d 轨道的相对论膨胀，各区所取的相关指数数量有所不同。对于 4p、5p 和 6p 区，取最小的三个相关指数；对于 7p 区，取最小的两个相关指数。鉴于相关指数范围与 6d自洽场指数范围几乎完全重叠，这是自洽场优化与相关优化之间的最佳折中。同样，对于 6p 和 7p 元素，在加入三个价层相关f指数并保持固定后，对 f 集进行了优化。

B. 相关基组

相关函数按照相关一致基组的方式确定[14]，：zeta级别每增加一级，相关基组中表示的最大角动量就增加一级，并且每个 ℓ的函数数量增加一个。

在多参考单、双激发组态相互作用计算中，通过对价层 s^2p^n 态的平均能量进行优化，得到价层相关函数；所用相关空间为 4s4p4d3f2g1h。对 d、f、g 和 h 指数进行了优化，而 s 和 p 指数则选自自洽场组并保持不变。s 相关指数选取自自洽场组中从外向内的第一、第二、第四和第五个指数。对于 4p、5p 和 6p 区，p 指数也同样选取从外向内的第一、第二、第四和第五个指数。对于 7p 区，则选取第二、第三、第五和第六个指数：由于自旋轨道分裂较大，$p_{1/2}$ 和 $p_{3/2}$ 旋量外侧波腹的指数集彼此重叠，但并不完全一致。如上所述，由于自洽场集和相关基组存在重叠，较大的 d 指数被自洽场组中的指数取代。

每个内壳层的相关函数均通过多参考单、双激发组态相互作用计算进行优化，活性空间取自目标壳层中的轨道。将这些壳层中的空位与相关函数耦合所产生的角动量限制为零。此选择缩短了指数优化中所用组态相互作用展开的长度，并消除了与价壳层的耦合。活性空间包括壳层中的所有轨道，但壳层中含有已占据的 f 轨道时除外——

在这种情况下，活性空间仅包含该 f 轨道。相关空间取决于壳层中轨道的最高角动量 $\ell_{\max}$：对于 $\ell_{\max}=0$，相关空间为 4s4p3d2f1g；对于 $\ell_{\max}=1$，相关空间为 4s4p4d3f2g1h；对于 $\ell_{\max}=2$，相关空间为 4s4p4d4f3g2h1i；对于 $\ell_{\max}=3$，相关空间为 4g3h2i1k。选择最后一种相关空间是为了通过消除占据对称性来缩短组态相互作用展开，从而使计算更易处理。对于其他活性空间，占据对称性的相关函数按价层的方式选取：将反节面的第一、第二、第四和第五个指数加入相关集，并在优化过程中保持固定。

在若干情况下，某一壳层未占据对称性中的指数范围与相邻壳层的指数范围重叠。在此情况下，将一个集合中的指数替换为另一个集合中的指数，并固定这些替换值，再按下文所述重新优化集合的其余部分。

对于 3p 区，$n=3$ 相关集合中的 d 函数范围与$n=2$ 壳层的范围重叠。$n=3$ 相关集合中最大的 d 指数被用作$n=2$ 相关集合中最小的 d 指数。

对于 4p 区中的硒、溴和氪，3d 的 f 函数与$n=2$ 壳层的 f 函数重叠，因此 3d 中最大的 f 指数被用作$n=2$ 相关集合中最小的 f 指数。其余 4p 元素不存在重叠，因此它们的$n=2$ 相关集合额外包含一个独立的 f 指数。

对于 5p 区，3d 的 f 函数范围与$n=2$ 壳层和$n=4$ 壳层的范围均有重叠。将 3d 相关集合中最大的 f 指数用作$n=2$ 相关集合中最小的 f 指数，并将 3d 相关集合中最小的 f 指数用作$n=4$ 相关集合中最大的 f 指数。

对于 6p 区和 7p 区，4f 的 g 函数范围与$n=3$ 壳层和$n=5$ 壳层的范围均有重叠。将 4f 相关集合中最大的 g 指数用作$n=3$ 相关集合中最小的 g 指数，并在固定该替换值的情况下重新优化。此替换还解决了$n=3$ 相关集合完全优化期间两个指数合并的问题：若固定一个不同数值的指数，另一个指数不会与其合并。对于 6p 区，将 4f 相关集合中最小的 g 指数用作$n=5$ 相关集合中最大的 g 指数。对于 7p 区，将 4f 相关集合中最小的两个 g 指数用作 5f 相关集合中最大的两个 g 指数。$n=3$ 壳层和$n=4$ 壳层的 h 集合也有重叠；在此，将$n=4$ 中最大的 h 函数作为$n=3$ 中最小的 h 函数，并将其固定。

对于 6p 和 7p 区，1s相关的 f 指数范围与自洽场 f组的范围有所重叠，但并未完全包含在其中。两个 f 指数中较小的一个接近自洽场 f 组中的最大指数，因此用自洽场组中的最大指数替换了较小的 f 相关指数，并对较大的相关指数重新进行了优化。

C. 弥散函数

对于第18族以外的所有元素，均通过对负离子进行自洽场计算，确定了一个弥散s 函数和一个弥散p 函数。自洽场计算针对 s^2p^{n+1} 组态进行。通过多参考单、双激发组态相互作用计算，对负离子的弥散 d、f、g 和 h 函数（每种对称性各一个）进行了优化；所用的 5s5p5d4f3g2h 相关空间由价层 4s4p4d3f2g1h 组和一个 1s1p1d1f1g1h 弥散组构成，其中弥散 s 和 p 函数取自负离子的自洽场优化结果，并保持固定。

第18族元素的弥散函数指数按各对称性分别确定：计算弥散指数与第17族中性原子最小指数的比值，再将该比值应用于第18族元素的最小指数。

D. 外芯极化函数

价层相关函数集已充分涵盖外芯极化，最高对称性除外。为4p至7p区块生成了一个i函数，用于相关外芯（$n-1$)d壳层的极化。该指数通过以下方式确定：计算双ζ基组中（$n-1$)d壳层的极化f指数与相关f指数之比，再将该比值应用于（$n-1$)d壳层相关i函数的指数。

III. 基组结果

表I总结了自洽场基组定义。该总结包括占据对称性（d和f）的价层相关函数，因为这些函数用于确定自洽场指数，并对自洽场能有显著贡献。表II给出了各基组的自洽场能和价层多参考单、双激发组态相互作用组态平均能。两组能量均为s^2p^n 组态各态按简并度加权的平均值。组态相互作用的活性空间包含ns和np轨道；虚空间则由对占据虚轨道空间以及价层相关$4s4p4d3f2g1h$原始函数集进行狄拉克–哈特里–福克矩阵对角化后得到的$4s4p4d3f2g1h$正能虚轨道组成。提供这些能量是为了验证四分量相对论分子软件安装中基组的实现。

对于重元素，最内层壳层与外层芯壳层之间的壳层可能非常紧凑，因此相邻指数之比必须小于价层壳层、外芯壳层或最内层芯壳层的相邻指数之比。指数比的示例见 Dyall 的综述中的图1。[45] 较小的比值可能导致线性相关问题，并妨碍对每个芯轨道最外层极大值处的五个独特指数进行优化。此外，相邻壳层的最外层极大值之间有足够的重叠，使得一个壳层极大值的最小指数适用于下一个更高壳层的最大指数；换句话说，这两个壳层共享一个指数。

表I：p区元素的自洽场基组大小。

区块	元素	基组
2p	B	23s 12p
	C	22s 11p
	N, O 氟，氖	21s 11p 20s 11p
3p	铝 – 氩	28s 18p
4p	镓 – 氪	35s 26p 18d
5p	铟 – 氙	38s 32p 23d
6p	铊 – 氡	38s 38p 24d 16氟
7p	Nh – 奥	39s 42p 30d 19氟

s壳层的线性相关问题最为严重，因为指数为 ζ_i 和 ζ_j的两个高斯函数的重叠积分 S 的大小定义为

$$S_{ij;l} = \left(\frac{2\sqrt{\zeta_i \zeta_j}}{\zeta_i + \zeta_j} \right)^{\ell+3/2} \tag{1}$$

随 ℓ增大而减小。重叠越大，线性相关程度越高，因此 s 高斯函数的线性相关问题最为严重。

对于2p元素，无法为整个区块选择大小相同的自洽场组，同时保持对外层2s反节面的描述质量（zeta级别）相同。这主要是因为，从硼到氖，内层 s 指数的增幅远小于外层指数：内层指数增大了1.6倍，而外层指数增大了4.6倍。p 指数则并非如此，其内层和外层指数的增幅都约为4倍。这种行为差异可归因于原子核附近 s 集的饱和。最小指数的大幅变化本质上是硼到氖的核电荷翻倍所致。对于3p元素，从铝到氩并没有这么大的变化，内层和外层 s 指数的变化幅度差异也较小。因此，可以为3p区中的所有元素选择大小相同的组；出于同样的原因，也可以为4p至7p区块选择大小相同的组。

对于5z基组，我们预计由于增加了一个壳层，从一个区块到下一个区块，各对称性下的函数数量至少增加五个。此外，用于描述最内层轨道（$n = \ell + 1$）的函数数量也会变化。因此，从2p区到3p 区，s函数增加了八个，p函数增加了七个，其中五个用于新的$n = 3$ 壳层，其余则由于核电荷增加而归入最内层壳层。从3p壳层到4p壳层，增加了七个s函数和八个p函数。从4p到5p，新增了三个s函数和六个p函数。新增s函数数量减少，是因为随着核大小增加，原子核附近的s组趋于饱和，同时不同壳层之间共享指数的程度也有所增加。从5p到6p，没有增加s函数，但增加了六个p函数。s组中指数共享得更多，且1s的函数数量减少。相比之下，p组在原子核附近尚未饱和。从6p到7p，增加了一个s函数和四个p函数。同样，1s的函数数量减少，而p组开始在原子核附近趋于饱和。此时p组的规模已大于s组。这主要有两个原因。首先，p组必须描述2p$^{1/2}$ 旋量的小分量，该分量具有s轨道的形状，并对轨道密度有相当大的贡献。因此，它在原子核附近必须覆盖与s组相近的指数范围。事实上，其最大指数大于s组——四ζ基组中已出现这一特点（见Dyall[45]综述中的图3）。其次，由于自旋轨道分裂，7s收缩而7p$^{3/2}$ 扩展，这意味着p组最外侧的指数小于s组。与s组相比，这使p组在两端各多出一个函数。相较于s组多出的最后一个函数则用于2p轨道。

自旋轨道分裂足够大，因此 7p$^{1/2}$ 的指数覆盖范围与 7s 相同，并且 7p$^{1/2}$ 与 7p$^{3/2}$ 的节点模式之间存在一个指数的偏移。四ζ基组也观察到了这一现象。这表明，对这些元素进行 ℓ 优化并非最佳策略，最终采用 j 优化可能更有效。[43]

IV. 应用

为考察新开发基组的性能，我们对若干原子和分子体系进行了计算。为展示新基组与先前基组的一致性，我们将采用 5z基组进行的计算与采用 2z、3z 和 4z基组所得结果进行了比较。此外，还展示了从不同基组精度外推至完备基组极限（CBS）的过程。CBS(4ζ)极限由采用 3z 和 4z基组进行的计算确定，而 CBS(5z) 还纳入了5z基组结果。拟合时未纳入 2z基组，因为其结果精度不足，会扭曲外推结果。不过，下文图中仍展示了 2z基组。

计算采用狄拉克–库仑层级，使用自洽场、耦合簇单、双激发和 CCSD(T) 方法；基组则选用仅包含用于相关外层n 壳层的函数的价层基组（v），或同时包含用于相关$(n-1)$核壳层函数的核价层基组（cv）。以字母“a”开头的基组包含弥散函数。例如，基组 acv5ζ 是五ζ基组，包含弥散函数以及用于相关n 和$(n-1)$壳层的函数。自洽场能量不作外推，因为对于较大的基组，其收敛已足够充分，而且相关能是完备基组极限的主要贡献。因此，我们令$E^{\mathrm{SCF}}_{\mathrm{CBS(4z)}} = E^{\mathrm{SCF}}_{4z}$和$E^{\mathrm{SCF}}_{\mathrm{CBS(5z)}} = E^{\mathrm{SCF}}_{5z}$。相关能采用外推

表II：使用5z基组计算的p区元素的自洽场和价层多参考单、双激发组态相互作用组态平均能（单位：哈特里）。

元素	SCF	价层多参考单双激发组态相互作用	元素	SCF	价层多参考单双激发组态相互作用
^{11}B	−24.5365541	−24.5801943	^{115}铟	−5880.4315876	−5880.4616558
^{12}C	−37.6760400	−37.7603077	^{120}锡	−6176.1280955	−6176.1852919
^{14}N	−54.3277202	−54.4585879	^{121}锑	−6480.5186347	−6480.6063322
^{16}O	−74.8249828	−75.0070222	^{130}碲	−6793.6989756	−6793.8184117
^{19}F	−99.5016090	−99.7378575	^{127}I	−7115.7941858	−7115.9452235
^{20}Ne	−128.6919203	−128.9842164	^{132}氙	−7446.8954524	−7447.0765508
^{27}Al	−242.3307487	−242.3699256	^{205}铊	−20274.8511117	−20274.8768441
^{28}Si	−289.4613370	−289.5366351	^{208}铅	−20913.7148598	−20913.7640201
^{31}P	−341.4946677	−341.6105013	^{209}铋	−21565.7066737	−21565.7829328
^{32}S	−398.5979290	−398.7564557	^{209}钋	−22230.9977471	−22231.1026349
^{35}Cl	−460.9383788	−461.1402342	^{210}砹	−22909.8083626	−22909.9418088
^{40}Ar	−528.6837610	−528.9285991	^{222}氡	−23602.1051032	−23602.2654763
^{69}Ga	−1942.5637613	−1942.5978663	^{287}鉨	−48511.8338983	−48511.8532976
^{74}Ge	−2097.4703590	−2097.5352542	^{289}铁	−49718.4624648	−49718.5430812
^{75}As	−2259.4419110	−2259.5414557	^{291}Mc	−50950.6995479	−50950.8066118
^{80}Se	−2428.5882731	−2428.7241826	^{293}Lv	−52209.3657095	−52209.4786571
^{79}Br	−2605.0234845	−2605.1958111	^{296}Ts	−53495.0179294	−53495.1293394
^{84}Kr	−2788.8606229	−2789.0683250	^{300}Og	−54808.4894988	−54808.6229557

使用 Martin 提出的方法，[47]

$$E_N^{\mathrm{corr}} = E_{\mathrm{CBS}}^{\mathrm{corr}} + \frac{A}{N^3}, \tag{2}$$

其中，N 是基组基数。CBS(4z)或CBS(5z)极限分别通过拟合在3z和4z，或3z、4z和5z基组基数下获得的能量得到。对于这些性质，CBS极限由外推能量（对于电离势和电子亲和能）或外推势能曲线（对于键长和解离能）确定。

计算结果列于以下各小节中。在可能的情况下，还加入了实验数据以供比较。

A. 键长和解离能

使用 vNz 基组计算了第15族氮化物和第16族碳化物的平衡键长（r_e），以及第16族碳化物的解离能（D_e）。此处未计算第15族氮化物的D_e，因为np^3 原子态需要采用多参考方法，这超出了本研究的范围。

价层壳层中的电子被纳入相关计算，虚空间截断值设为 100 a.u.，经验证，该值远高于获得收敛结果所需的阈值。为说明此截断值下纳入了多少虚空间，表III列出了所用基组计算中第16族碳化物的活跃和冻结虚轨道数。

表III：不同基组下，第16族碳化物在 CCSD(T) 级别单点能计算中使用的活跃轨道和冻结虚轨道数量。

分子	虚轨道	v2z	v3z	v4z	v5z
CS	活跃	47	80	130	205
	冻结	16	32	49	62
CSe	活跃	60	100	154	219
	冻结	36	63	93	137
CTe	活跃	67	102	159	235
	冻结	58	97	124	155
CPo	活跃	95	132	189	257
	冻结	103	148	190	229
CLv	活跃	96	130	185	263
	冻结	126	172	218	266

平衡键长取自七阶多项式的极小值；该多项式由对平衡位置附近约 1 埃范围内、核间距间隔为 0.05 埃处计算得到的单点能进行最小二乘拟合而得。我们发现，平衡键长对于多项式阶数以及点的数量和间隔均已收敛。解离能通过对分子进行反重叠计算得到，计算时采用的核间距等于在相同理论水平和基组下计算得到的平衡键长。

第15族氮化物的键长r_e 列于表 IV。聚焦于 CCSD(T) 结果，从 4z

表IV：第15族氮化物的键长（埃）随基组大小和相关层级的变化。

分子	方法	v2z	v3z	v4z	v5z	CBS(4z)	CBS(5z)	Exp.
PN	SCF	1.4631	1.4531	1.4484	1.4453	1.4484	1.4453	
	CCSD	1.5097	1.4936	1.4858	1.4816	1.4840	1.4807	
	CCSD(T)	1.5228	1.5070	1.4990	1.4948	1.4972	1.4938	1.4909[48]
AsN	SCF	1.5704	1.5685	1.5671	1.5666	1.5671	1.5666	
	CCSD	1.6231	1.6171	1.6132	1.6119	1.6116	1.6111	
	CCSD(T)	1.6380	1.6329	1.6289	1.6277	1.6274	1.6269	1.6184[48]
SbN	SCF	1.7775	1.7734	1.7710	1.7694	1.7710	1.7694	
	CCSD	1.8476	1.8388	1.8339	1.8315	1.8327	1.8309	
	CCSD(T)	1.8714	1.8631	1.8580	1.8556	1.8569	1.8550	1.835[49]
BiN	SCF	2.0021	1.9753	1.9739	1.9725	1.9739	1.9725	
	CCSD	1.9769	1.9586	1.9571	1.9556	1.9566	1.9554	
	CCSD(T)	2.0024	1.9808	1.9791	1.9777	1.9786	1.9775	1.9349[50]

到 5z基组可使键长缩短 1.3–4.3 毫埃，具体数值取决于分子（平均为 2.4 毫埃）；而对 CBS极限外推的影响较小：0.6–3.4 毫埃（平均为 1.7 毫埃）。图1进一步展示了 PN 的这些基准计算结果。对于 CBS(4z) 和 CBS(5z) 外推，均观察到r_e 平滑地趋近 CBS极限。额外进行的 5z 基组计算的影响显而易见，因为它使 CBS极限处的r_e 修正了 3.4 毫埃。

CCSD(T)计算结果与实验参考数据吻合良好；对于 PN 和 AsN，外推的 CCSD(T) 结果与实验值相差仅几毫埃。然而，对于 SbN 和 BiN，差异则较大，分别为 20 毫埃和 43 毫埃。相对于实验值，剩余的差异主要可归因于高阶相关效应；特别是对于含有重元素的二聚体，还可归因于我们的基准计算中未包含的高阶相对论修正。

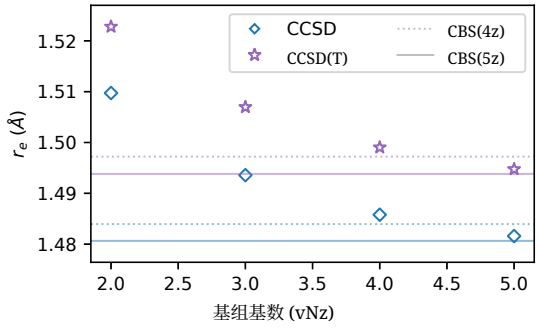

图1：使用 CCSD 和 CCSD(T) 方法计算的 PN 键长随基组基数的变化。标记表示计算值，CBS(4z) 和 CBS(5z) 外推分别以点线和实线表示。

第16族碳化物的键长和解离能的计算结果见表 V 和表 VI。

这两项性质呈现出与第15族氮化物相似的趋势。从 2z、3z 和 4z 的结果扩展到最新的基组时，收敛过程平滑。

对于键长，5z 结果和 CBS 极限在该处分别贡献 0.3–3.2 毫埃和 0.3–2.4 毫埃

CCSD(T)理论水平。后者可视为对CBS极限收敛剩余不确定性的粗略估计。图2展示了不同理论水平下CLv的键长随基组基数的变化情况，可以观察到收敛表现良好，且CBS(4z)与CBS(5z)结果高度一致。

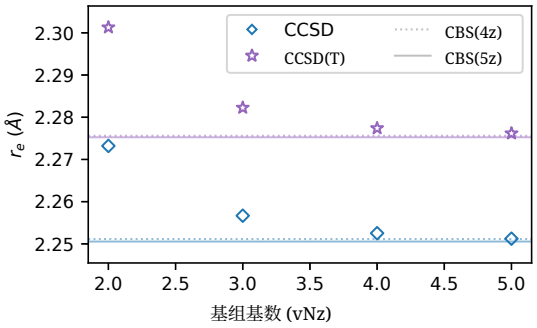

图2：采用耦合簇单、双激发（CCSD）和 CCSD(T)方法计算的CLv键长随基组基数的变化。标记表示计算值，CBS(4z)和CBS(5z)外推分别以点线和实线表示。

正如预期，解离能对基组的敏感程度远高于键长。尽管如此，解离能在趋近CBS极限时表现出一致的变化趋势。在CCSD(T)理论水平下，与4z结果相比，5z基组使解离能增加约1.3%；而两种CBS极限外推结果之间的差异平均为0.3%，最高可达50毫电子伏。外推解离能受到的显著影响表明，

表 V：第16族碳化物的键长（埃）随基组和相关层级的变化。

分子	方法	v2z	v3z	v4z	v5z	CBS(4z)	CBS(5z)	Exp.
CS	SCF	1.5238	1.5140	1.5109	1.5088	1.5109	1.5088	
	CCSD	1.5498	1.5360	1.5306	1.5275	1.5290	1.5267	
	CCSD(T)	1.5617	1.5478	1.5423	1.5391	1.5407	1.5383	1.534941[48]
CSe	SCF	1.6532	1.6498	1.6483	1.6480	1.6483	1.6480	
	CCSD	1.6809	1.6747	1.6711	1.6700	1.6696	1.6693	
	CCSD(T)	1.6960	1.6898	1.6860	1.6850	1.6845	1.6842	1.67647[48]
CTe	SCF	1.8790	1.8760	1.8728	1.8719	1.8728	1.8719	
	CCSD	1.9079	1.9018	1.8970	1.8954	1.8959	1.8948	
	CCSD(T)	1.9270	1.9204	1.9155	1.9139	1.9144	1.9133	–
CPo	SCF	1.9900	1.9813	1.9804	1.9799	1.9804	1.9799	
	CCSD	2.0241	2.0104	2.0080	2.0069	2.0070	2.0064	
	CCSD(T)	2.0355	2.0219	2.0199	2.0190	2.0193	2.0186	–
CLv	SCF	2.2143	2.2036	2.2016	2.2012	2.2016	2.2012	
	CCSD	2.2732	2.2567	2.2525	2.2512	2.2511	2.2505	
	CCSD(T)	2.3013	2.2823	2.2774	2.2762	2.2756	2.2753	–

表 VI：　第16族碳化物的解离能（电子伏特）随基组和相关层级的变化。

分子	方法	v2z	v3z	v4z	v5z	CBS(4z)	CBS(5z)
CS	SCF	5.7272	5.9932	6.0553	6.0996	6.0553	6.0996
	CCSD	6.6326	7.0693	7.2686	7.3648	7.3687	7.4157
	CCSD(T)	6.8389	7.3183	7.5269	7.6264	7.6338	7.6807
CSe	SCF	4.5162	4.6612	4.6937	4.6983	4.6937	4.6983
	CCSD	5.4981	5.8100	5.9686	6.0248	6.0606	6.0711
	CCSD(T)	5.7374	6.0968	6.2683	6.3300	6.3698	6.3810
CTe	SCF	2.9795	3.1388	3.1825	3.1924	3.1825	3.1924
	CCSD	3.9934	4.2811	4.4259	4.4811	4.4997	4.5178
	CCSD(T)	4.2931	4.6330	4.7920	4.8529	4.8761	4.8947
CPo	SCF	2.7803	2.9735	2.9961	3.0013	2.9961	3.0013
	CCSD	2.9068	3.1853	3.2903	3.3326	3.3505	3.3625
	CCSD(T)	3.1612	3.4996	3.6230	3.6724	3.6965	3.7090
CLv	SCF	4.7664	4.9093	4.9312	4.9376	4.9312	4.9376
	CCSD	1.8195	2.0072	2.0806	2.1088	2.1182	2.1277
	CCSD(T)	2.0543	2.2965	2.3881	2.4238	2.4389	2.4493

使用新的5z基组对这一性质十分重要。D_e CLv的结果见图3。

反平衡校正的影响见表 VII 中 CSe分子的解离能数据。对于自洽场级别，由于基组在 s 和 p 空间中已达到饱和，反平衡校正可以忽略不计；但在相关级别使用5z基组进行完备基组外推时，校正值约为 3 毫电子伏。这是因为随着基函数角动量的增加，基组的饱和程度逐渐降低。如果 CBS(4z) 与 CBS(5z) 结果之差可作为 CBS(5z) 结果误差的参考，那么反平衡校正比误差小约一个数量级。

对于这两组分子，随着从较轻的体系过渡到较重的体系，键长均单调增加，这是由于价层 $n\mathrm{p}_{3/2}$ 轨道的大小随 Z 增大而增加。这这一点也反映在较重的第16族碳化物解离能降低上。

B. 电离势和电子亲和能

电离势（IP）和电子亲和能（EA）是用于检验新基组的合适原子性质，因为计算它们需要分别计算正离子、阴离子以及中性体系的能量。为了对这些体系进行可靠计算，基组必须保持良好平衡，不能偏向任何特定的电荷态。尽管如此，通常仍有必要在为中性原子设计的基组中加入弥散函数，以表示阴离子更为扩展的电荷分布；这些函数对中性体系和正电体系计算质量的影响将可以忽略不计——

表 VII：CSe 的解离能（电子伏特），包括和不包括反平衡（CP）校正，随基组和相关层级的变化。

方法	CP	v2z	v3z	v4z	v5z	CBS(4z)	CBS(5z)
SCF	No	4.535005	4.661353	4.693746	4.698255	4.693746	4.698255
	Yes	4.516196	4.661178	4.693719	4.698253	4.693719	4.698253
	Δ_{CP}	-0.018809	-0.000175	-0.000027	-0.000002	-0.000027	-0.000002
CCSD	No	5.672013	5.857927	5.986390	6.033243	6.056495	6.068149
	Yes	5.498117	5.810033	5.968645	6.024807	6.060643	6.071092
	Δ_{CP}	-0.173896	-0.047894	-0.017745	-0.008436	0.004148	0.002943
CCSD(T)	No	5.918655	6.148209	6.287356	6.339025	6.365257	6.377800
	Yes	5.737430	6.096821	6.268347	6.329982	6.369769	6.380985
	Δ_{CP}	-0.181225	-0.051388	-0.019009	-0.009043	0.004512	0.003185

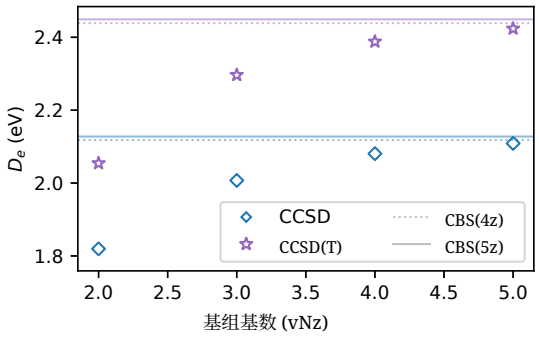

图3：CLv的解离能随基组基数的变化。标记表示计算值，CBS(4z)和CBS(5z)外推分别以点线和实线表示。

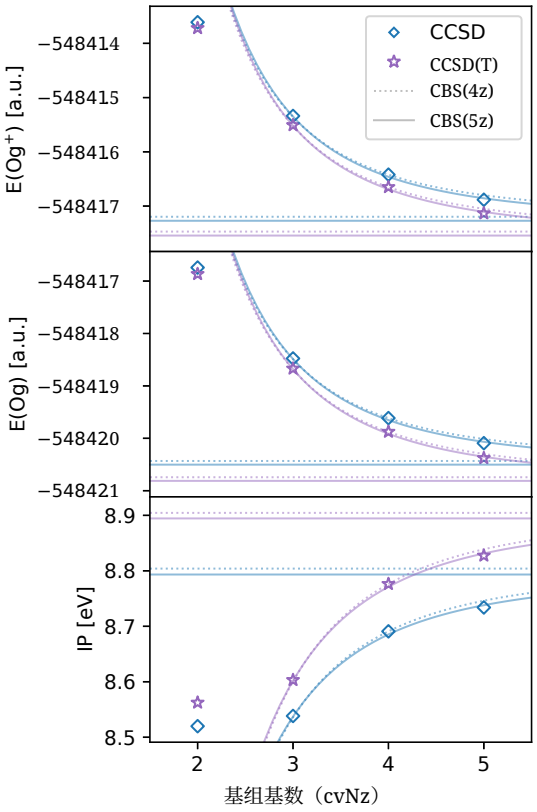

图 4：Og 及其离子（上图）和电离势（下图）的总能量随基组基数的变化，计算采用 CCSD 和 CCSD(T)。标记表示计算值，CBS(4z) 和 CBS(5z) 外推分别以点线和实线表示。

算结果。

在电离势计算中，中性原子和正电原子均使用cvNz基组，并对n以及（$n-1$）壳层中的电子进行相关处理。为了计算电子亲和能，使用了包含描述阴离子所需弥散函数的avNz基组，分别对中性原子和阴离子进行计算；这些计算中仅对n 壳层中的电子进行相关处理。

为考察计算得到的性质及其 CBS 极限外推，图 4 和图 5 分别绘出了 Og 的电离势和 Ts 的电子亲和能。在这两种情况下，随着基组增大，原子和离子的能量均降低，这符合预期。相比之下，Og 的电离势和 Ts 的电子亲和能均随基组大小的增加而增大。这是因为随着基组大小增加，对于电离势，电中性物种的能量比离子的能量下降得更快；对于电子亲和能，阴离子物种的能量比电中性物种的能量下降得更快。这主要源于含有额外电子的体系具有更大的相关贡献，且该贡献随基组大小增加而增大。我们发现，这一行为在所有基准计算中均一致。

电离势基准计算的结果汇总于表 VIII（稀有气体）和表 IX（第14族元素）。第17族元素的计算电子亲和能可见于

表 X. 稀有气体的计算电离势在 4z 和 5z 之间变化显著；考察 CCSD(T) 值时，平均变化约为 50 毫电子伏，不过相对影响较小，仅为 0.4%，因为稀有气体的电离势相当高。幸运的是，CBS(4z) 和 CBS(5z) 彼此之间以及与实验值吻合良好

表 VIII：稀有气体的电离势（电子伏特）随基组和相关层级的变化。氮没有可用的实验值。

Atom	方法	cv2z	cv3z	cv4z	cv5z	CBS(4z)	CBS(5z)	实验值[51]
He	SCF	23.4460	23.4482	23.4482	23.4482	23.4482	23.4482	
	CCSD	24.3807	24.5280	24.5664	24.5792	24.5923	24.5921	
	CCSD(T)	24.3807	24.5280	24.5664	24.5792	24.5923	24.5921	24.587389011
Ne	SCF	19.8313	19.8255	19.8250	19.8249	19.8250	19.8249	
	CCSD	21.0278	21.2454	21.3820	21.4361	21.4820	21.4867	
	CCSD(T)	21.0663	21.3017	21.4504	21.5102	21.5592	21.5651	21.564541
Ar	SCF	14.7809	14.7567	14.7548	14.7547	14.7548	14.7547	
	CCSD	15.1840	15.4344	15.5890	15.6373	15.7033	15.6966	
	CCSD(T)	15.1910	15.4793	15.6480	15.7015	15.7726	15.7661	15.7596119
Kr	SCF	13.2660	13.2402	13.2385	13.2384	13.2385	13.2384	
	CCSD	13.5332	13.6990	13.8357	13.8878	13.9368	13.9392	
	CCSD(T)	13.5431	13.7466	13.8942	13.9512	14.0031	14.0065	13.9996055
Xe	SCF	11.7029	11.6741	11.6731	11.6731	11.6731	11.6731	
	CCSD	11.7033	11.8238	11.9695	12.0227	12.0765	12.0774	
	CCSD(T)	11.7181	11.8698	12.0273	12.0865	12.1430	12.1454	12.1298437
Rn	SCF	11.1752	11.1520	11.1512	11.1512	11.1512	11.1512	
	CCSD	10.3572	10.4731	10.5877	10.6372	10.6719	10.6793	
	CCSD(T)	10.3817	10.5267	10.6530	10.7082	10.7457	10.7545	10.74850
Og	SCF	11.5579	11.5324	11.5300	11.5299	11.5300	11.5299	
	CCSD	8.5199	8.5383	8.6909	8.7339	8.8040	8.7933	
	CCSD(T)	8.5624	8.6031	8.7763	8.8275	8.9045	8.8945	–

数值，说明了外推方案的可靠性。

对于第14族元素，对4z和5z数值进行相同的比较可得，平均差异约为16毫电子伏，相当于0.2%；而CBS(4z)与CBS(5z)结果之间的差异则更小。与实验值之间剩余的0.1电子伏差异可归因于缺失的高阶相关效应和相对论效应。

对于计算得到的电子亲和能，5z基组的优势清晰可见，因为在每种情况下，与4z计算相比，差异约为20–30毫电子伏。尽管如此，两个CBS值之间的吻合非常好，平均差异仅为5毫电子伏，即0.2%。然而，在光谱学背景下，5毫电子伏仍是一个不可忽略的贡献，因为其目标是达到单毫电子伏精度。

这里呈现的结果表明，新开发的基组对于提高相关计算的准确性和可靠性具有重要意义。

五、结论

本文介绍了用于 p 区元素的相对论五ζ基组。这些基组包含针对占据自旋轨道进行自洽场优化的函数，而价层与芯层相关函数则通过对基态组态进行多参考 SDCI 计算优化。此外，还提供了针对阴离子优化的弥散函数，或为第 18 族元素从相邻元素推导得到的弥散函数。

通过计算双原子分子的平衡键长和解离能，以及原子的电离势和电子亲和能，对新基组进行了测试。随着基组质量提高，从先前已有的同一家族双ζ、三ζ和四ζ基组，到新开发的五ζ基组，结果平滑地收敛至基组极限。对CBS极限方案的比较表明，加入这些基组会显著影响计算精度：键长的差异可达数毫埃，电离势和电子亲和能的差异可达数毫电子伏，而对解离能的影响更为显著，可达数十毫电子伏。将这些基组与用于处理相对论和相关的先进方法结合使用，可显著提高重元素及其化合物计算的精度。

致谢

荷兰研究委员会（NWO）项目编号 Vi.Vidi.192.088，以及 LISA：欧盟 H2020 框架计划资助协议编号 861198。我们感谢格罗宁根大学信息技术中心提供支持，并提供访问 Hábrók 高性能计算集群的权限。

表 IX：第14族元素的电离势（电子伏特）随基组和相关层级的变化。铁暂无实验值。

Atom	方法	cv2z	cv3z	cv4z	cv5z	CBS(4z)	CBS(5z)	实验值[52]
C	SCF	9.9971	9.9954	9.9951	9.9951	9.9951	9.9951	
	CCSD	10.7534	10.8905	10.9159	10.9237	10.9347	10.9334	
	CCSD(T)	10.8926	11.0713	11.1083	11.1204	11.1355	11.1344	11.26030
Si	SCF	7.1095	7.1044	7.1043	7.1042	7.1043	7.1042	
	CCSD	7.7124	7.8274	7.8472	7.8529	7.8617	7.8605	
	CCSD(T)	7.8688	8.0094	8.0369	8.0449	8.0570	8.0554	8.15169
Ge	SCF	6.8830	6.8757	6.8755	6.8755	6.8755	6.8755	
	CCSD	7.4815	7.5611	7.5796	7.5890	7.5932	7.5956	
	CCSD(T)	7.6664	7.7534	7.7748	7.7863	7.7907	7.7940	7.8994
Sn	SCF	6.3770	6.3676	6.3674	6.3674	6.3674	6.3674	
	CCSD	6.9937	7.0648	7.0900	7.1027	7.1085	7.1117	
	CCSD(T)	7.1379	7.2129	7.2427	7.2578	7.2646	7.2685	7.3439
Pb	SCF	6.1698	6.1607	6.1606	6.1604	6.1606	6.1604	
	CCSD	7.1503	7.2475	7.2767	7.2897	7.2981	7.3003	
	CCSD(T)	7.2320	7.3354	7.3713	7.3869	7.3976	7.4000	7.41666
Fl	SCF	6.2514	6.2563	6.2558	6.2558	6.2558	6.2558	
	CCSD	8.3987	8.4741	8.6298	8.6560	8.7438	8.7180	
	CCSD(T)	8.4236	8.4938	8.6628	8.6936	8.7865	8.7606	–

表 X：第17族元素的电子亲和能（电子伏特）随基组和相关层级的变化。

分子	方法	av2z	av3z	av4z	av5z	CBS(4z)	CBS(5z)	Exp.
F	SCF	1.3402	1.3337	1.3331	1.3330	1.3331	1.3330	
	CCSD	3.0577	3.1190	3.1790	3.1989	3.2232	3.2217	
	CCSD(T)	3.1958	3.2835	3.3519	3.3747	3.4021	3.4007	3.4011898(24)[53]
Cl	SCF	2.5493	2.5258	2.5244	2.5243	2.5244	2.5243	
	CCSD	3.3339	3.3673	3.4636	3.4884	3.5350	3.5261	
	CCSD(T)	3.3864	3.4579	3.5610	3.5895	3.6372	3.6296	3.612725(28)[54]
Br	SCF	2.4051	2.3758	2.3747	2.3747	2.3747	2.3747	
	CCSD	3.0867	3.1192	3.2194	3.2458	3.2934	3.2848	
	CCSD(T)	3.1318	3.1974	3.3030	3.3328	3.3808	3.3737	3.363588(3)[53]
I	SCF	2.2032	2.1853	2.1847	2.1846	2.1847	2.1846	
	CCSD	2.7814	2.8139	2.9217	2.9497	3.0007	2.9915	
	CCSD(T)	2.8168	2.8831	2.9965	3.0286	3.0796	3.0722	3.0590465(37)[55]
At	SCF	1.5394	1.5219	1.5214	1.5214	1.5214	1.5214	
	CCSD	2.1517	2.1699	2.2663	2.2923	2.3370	2.3296	
	CCSD(T)	2.1885	2.2405	2.3431	2.3728	2.4182	2.4121	2.41578(7)[6]
Ts	SCF	3.5496	3.5293	3.5286	3.5284	3.5286	3.5284	
	CCSD	1.3226	1.3365	1.3907	1.4080	1.4308	1.4288	
	CCSD(T)	1.3674	1.4131	1.4754	1.4957	1.5214	1.5195	–

作者声明

利益冲突

作者无利益冲突需要披露。

作者贡献

Marten L.Reitsma：调查；方法论；可视化；撰写——初稿；撰写——审阅与编辑。**EifionH. Prinsen**：调查；撰写——初稿；撰写——审阅与编辑。**Johan D.Polet**：调查；撰写——审阅与编辑。**Anastasia Borschevsky**：经费获取；监督；方法论；撰写——初稿；撰写——审阅与编辑。**Kenneth G. Dyall**：调查；方法论；软件；监督；撰写

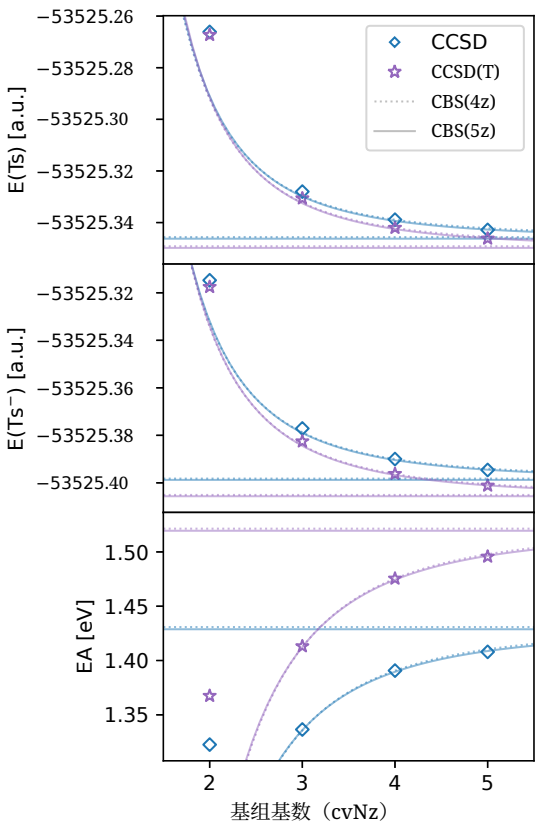

图 5：使用 CCSD 和 CCSD(T) 计算的 Ts 及其阴离子（上图）总能量和电子亲和能（下图）随基组基数变化的关系。标记表示计算值，CBS(4z) 和 CBS(5z) 外推分别以点线和实线表示。

——原始草稿；撰写——审阅与编辑。

数据可用性

这些基组可通过以下网址在 zenodo.org 获取（doi.org/10.5281/zenodo.18351835），也将在基组交换平台（https://www.basissetexchange.org/）上提供。

支持本研究结论的数据可在提出合理请求后向通讯作者获取。

参考文献

[1]P. Campbell、I. Moore 和 M. Pearson，“用于核结构物理学的激光光谱学”，《粒子与核物理进展》**86**，127–180（2016）。[2]M. Block、M. Laatiaoui 和 S. Raeder，“锕系元素激光光谱学的最新进展”，《粒子与核物理进展》**116**，103834（2021）。

[3]M. S. Safronova, D. Budker, D. DeMille, D. F. J. Kimball, A. Derevianko 和 C. W. Clark，“利用原子和分子寻找新物理”，《现代物理评论》**90**, 025008 (2018). [4]G. Arrowsmith-Kron, M. Athanasakis-Kaklamanakis, M. Au, J. Ballof, R. Berger, A. Borschevsky, A. A. Breier, F. Buchinger, D. Budker, L. Cald- well, C. Charles, N. Dattani, R. P. de Groote, D. DeMille, T. Dickel, J. Dobaczewski, C. E. Düllmann, E. Eliav, J. Engel, M. Fan, V. Flambaum, K. T. Flanagan, A. N. Gaiser, R. F. G. Ruiz, K. Gaul, T. F. Giesen, J. S. M. Ginges, A. Gottberg, G. Gwinner, R. Heinke, S. Hoekstra, J. D. Holt, N. R. Hutzler, A. Jayich, J. Karthein, K. G. Leach, K. W. Madison, S. Malbrunot- Ettenauer, T. Miyagi, I. D. Moore, S. Moroch, P. Navratil, W. Nazarewicz, G. Neyens, E. B. Norrgard, N. Nusgart, L. F. Pašteka, A. N. Petrov, W. R. Plaß, R. A. Ready, M. P. Reiter, M. Reponen, S. Rothe, M. S. Safronova, C. Scheidenerger, A. Shindler, J. T. Singh, L. V. Skripnikov, A. V. Titov, S.-M. Udrescu, S. G. Wilkins 和 X. Yang，“利用放射性分子开展基础物理研究的机遇”，《物理学进展报告》**87**, 084301 (2024). [5]L. F. Pašteka, E. Eliav, A. Borschevsky, U. Kaldor 和 P. Schwerdtfeger，“采用变分量子电动力学的相对论耦合簇计算，解决了金的电子亲和能和电离势实验与理论之间的差异”，《物理评论快报》**118**, 023002–1 – 023002–5 (2017). [6]D. Leimbach, J. Karls, Y. Guo, R. Ahmed, J. Ballof, L. Bengtsson, F. Boix Pamies, A. Borschevsky, K. Chrysalidis, E. Eliav，等，“砹的电子亲和能”，《自然·通讯》**11**, 3824 (2020). [7]L. V. Skripnikov，“通过纳入量子电动力学效应，使一氟化镭分子 RaF 和镭阳离子 Ra+ 的跃迁能达到毫电子伏级”，《化学物理学杂志》**154**, 201101 2021( ). [8]P. A. B. Haase, E. Eliav, M. Iliaš 和 A. Borschevsky，“相对论耦合簇层次上的超精细结构常数及其不确定度”，《物理化学杂志 A》**124**, 3157–3169 (2020), pMID: 32202783.[9]L. Pašteka, E. Eliav, M. Reitsma 和 A. Borschevsky，“支持光谱学研究的相对论原子结构计算”，《粒子与核物理进展》**146**, 104200 (2026). [10]F. P. Gustafsson, C. M. Ricketts, M. L. Reitsma, R. F. Garcia Ruiz, S. W. Bai, J. C. Berengut, J. Billowes, C. L. Binnersley, A. Borschevsky, T. E. Cocolios, B. S. Cooper, R. P. de Groote, K. T. Flanagan, A. Koszorús, G. Neyens, H. A. Perrett, A. R. Vernon, Q. Wang, S. G. Wilkins 和 X. F. Yang，“用于原子结构和核结构研究的锡共振电离方案”，《物理评论A辑》**102**, 052812 (2020). [11]A. Kanellakopoulos, X. F. Yang, M. L. Bissell, M. L. Reitsma, S. W. Bai, J. Billowes, K. Blaum, A. Borschevsky, B. Cheal, C. S. Devlin, R. F. Garcia Ruiz, H. Heylen, S. Kaufmann, K. König, A. Koszorús, S. Lechner, S. Malbrunot-Ettenauer, R. Neugart, G. Neyens, W. Nörtershäuser, T. Rata- jczyk, L. V. Rodríguez, S. Sels, S. J. Wang, L. Xie, Z. Y. Xu 和 D. T. Yordanov，“锗同位素的核矩”，位于$N = 40$附近，《物理评论C辑》**102**, 054331 (2020). [12]Y. Guo, L. F. Pašteka, E. Eliav 和 A. Borschevsky，“第五章——采用相对论耦合簇方法研究奥加内松的电离势和电子亲和能”，载于《新电子相关方法及其应用，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 和 P. E. Hoggan 编（Academic Press, 2021），第107–123页。[13]Y. Guo, A. Borschevsky, E. Eliav 和 L. F. Pašteka，“Nh(11**3**5, 155003 2022)的电子亲和能和电离势的相对论耦合簇计算”，《物理学B辑：原子、分子与光学物理》（ ）。[14]T. H. J. Dunning，“用于相关分子计算的高斯基组。I. 硼至氖原子和氢原子”，《化学物理学杂志》**90**, 1007 (1989). [15]R. A. Kendall, T. H. J. Dunning 和 R. J. Harrison，“重新考察第一周期原子的电子亲和能：系统基组与波函数”，《化学物理学杂志》**96**, 6769 (1992). [16]D. E. Woon 和 T. H. J. Dunning，“用于相关分子计算的高斯基组。III. 铝至氩原子”，《化学物理学杂志》**98**, 1358 (1993). [17]A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson 和 T. H. J. Dunning，“用于相关分子计算的高斯基组。IX. 镓原子

至氪原子”，《化学物理学杂志》**110**, 7667 (1999). [18]W. A. de Jong, R. J. Harrison 和 D. A. Dixon，“NWChem中的并行Douglas–Kroll能量和梯度：使用Douglas–Kroll收缩基组估算标量相对论效应”。《化学物理学杂志》**114**, 48 (2001). [19]N. B. Balabanov 和 K. A. Peterson，“过渡金属的系统收敛基组。I. 适用于Sc–Zn等3d 元素的全电子相关一致基组”。《化学物理学杂志》**123**, 064107 (2005). [20]K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg 和 H. Stoll，“适用于4d 元素Y-Pd的能量一致相对论赝势和相关一致基组”。《化学物理学杂志》**126**, 124101 (2007). [21]D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg 和 H. Stoll，“适用于5d 元素Hf–Pt的能量一致赝势和相关一致基组”。《化学物理学杂志》**130**, 164108 (2009). [22]B. P. Prascher, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning 和 A. K. Wilson，“用于相关分子计算的高斯基组。VII. 适用于Li、Be、Na和Mg的价层、核价层及标量相对论基组”。《理论化学问答》**128**, 69 (2011). [23]D. H. Bross 和 K. A. Peterson，“适用于5**133**, 1434 6 2013 p、p元素的相关一致Douglas–Kroll–Hess相对论基组”。《理论化学问答》（）。[24]K. A. Peterson 和 C. Puzzarini，“过渡金属的系统收敛基组。II. 适用于第11族（Cu、Ag、Au）和第12族（Zn、Cd、Hg）元素的基于赝势的相关一致基组”。《理论化学问答》**114**, 283 (2005). [25]Q. Lu 和 K. A. Peterson，“镧系元素的相关一致基组：La–Lu原子”。《化学物理学杂志》**145**, 054111 (2016). [26]K. A. Peterson，“锕系元素的相关一致基组。I. Th和U原子”。《化学物理学杂志》**142**, 074105 (2015). [27]R. Feng 和 K. A. Peterson，“锕系元素的相关一致基组。II. Ac和Np–Lr原子”。《化学物理学杂志》**147**, 084108 (2017). [28]J. G. Hill 和 K. A. Peterson，“用于相关分子计算的高斯基组。XI. 适用于碱金属（K–Fr）和碱土金属（Ca–Ra）元素的基于赝势和全电子的相对论基组”。《化学物理学杂志》**147**, 244106 (2017). [29]K. G. Dyall，“适用于4**99**, 366 5 6 1998 p、p和p元素的相对论与非相对论有限核优化双ζ基组”，《理论化学问答》（）。[30]K. G. Dyall，“适用于4p、5p和6p元素的相对论与非相对论能量优化极化三ζ基组”，《理论化学问答》**108**, 335 (2002). [31]K. G. Dyall，“适用于5d 元素Hf–Hg的相对论双ζ、三ζ和四ζ基组”，《理论化学问答》**112**, 403 (2004). [32]K. G. Dyall，“适用于4p、5p和6p元素的相对论四ζ基组及修订的三ζ和双ζ基组”，《理论化学问答》**115**, 441 (2006). [33]K. G. Dyall，“适用于4d 元素Y–Cd的相对论双ζ、三ζ和四ζ基组”，《理论化学问答》**117**, 483 (2007). [34]K. G. Dyall，“适用于锕系元素Ac–Lr的相对论双ζ、三ζ和四ζ基组”，《理论化学问答》**117**, 491 (2007). [35]K. G. Dyall，“适用于4s、5s、6s和7s元素的相对论双ζ、三ζ和四ζ基组”，《物理化学杂志 A》**113**, 12638 (2009). [36]K. G. Dyall 和 A. S. P. Gomes，“适用于5d 元素Hf–Hg的修订相对论基组”，《理论化学问答》**125**, 97 (2010). [37]A. S. P. Gomes, K. G. Dyall 和 L. Visscher，“相对论双ζ、

镧系元素 La–Lu 的三ζ和四ζ基组，”《理论化学问答》**127**, 369 (2010). [38]K. G. Dyall, “6d元素 Rf–Cn 的相对论双ζ、三ζ和四ζ基组，”《理论化学问答》**129**, 603 (2011). [39]K. G. Dyall, “7p元素的相对论双ζ、三ζ和四ζ基组及其原子和分子应用，”《理论化学问答》**131**, 1172 (2012). [40]K. G. Dyall, “31–118号元素的芯层相关基函数，”《理论化学问答》**131**, 1217 (2012). [41]K. G. Dyall, “轻元素 H–Ar 的相对论双ζ、三ζ和四ζ基组，”《理论化学问答》**135**, 128 (2016). [42]M. L. Reitsma, E. H. Prinsen, J. D. Polet, A. Borschevsky, 和 K. G. Dyall, “s区的相对论五ζ基组，”《化学物理学杂志》**163**, 144116 2025( ). [43]K. G. Dyall 和 K. J. Fægri, “用于狄拉克-哈特里-福克计算的高斯基组优化，”Theor. Chim. Acta **94**, 39 (1996). [44]M. Seth, R. Shepard, A. Wagner, 和 K. G. Dyall, “采用多组态狄拉克-福克组态相互作用方法计算镧系和锕系离子的 f-f 光谱，”《物理学杂志B辑》**34**, 2383 (2001). [45]K. G. Dyall, “相对论计算的基组，”载于《综合计算化学》（第一版），M. Yáñez 和 R. J. Boyd 编（爱思唯尔，牛津，2024），第一版，页码 4–34。[46]L. Visscher 和 K. G. Dyall, “采用不同核电荷分布进行的狄拉克–福克原子电子结构计算，”《原子数据与核数据表》**67**, 207 (1997). [47]J. M. Martin, “小分子的从头算总原子化能——迈向基组极限，”《化学物理快报》**259**, 669–678 (1996). [48]K. P. Huber 和 G. H. Herzberg, “双原子分子的常数，”载于*NIST*化学网络手册，*NIST*标准参考数据库第*69*号（美国国家标准与技术研究院，盖瑟斯堡，马里兰州 20899）（检索于2024年11月28日）。[49]A. Jenouvrier, D. Daumont, 和 B. Pascat, “SbN 在3300–4000 Å区域的电子光谱，”《加拿大物理学杂志》**56**, 30–44 (1978). [50]S. A. Cooke, J. M. Michaud, 和 M. C. Gerry, “一氮化铋 BiN 和一磷化铋 BiP 的微波光谱、核场位移效应、几何结构和超精细常数，”Journal of molecular structure **695**, 13–22 (2004). [51]A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, 和 NIST ASD团队, “NIST原子光谱数据库（版本5.11），[在线],”网址: https://physics.nist.gov/asd [2023, 2023年12月 7]。美国国家标准与技术研究院，盖瑟斯堡，马里兰州。（2023）。[52]D. R. Lide 编，“原子和原子离子的电离势——第10节：原子、分子与光学物理，”载于《*CRC*化学与物理手册》（CRC出版社，2004），页码 10–178，第84版。[53]C. Blondel, P. Cacciani, C. Delsart, 和 R. Trainham, “利用交叉离子束与激光束高分辨率测定氟和溴的电子亲和能，”《物理评论A辑》**40**, 3698 (1989). [54]U. Berzinsh, M. Gustafsson, D. Hanstorp, A. Klinkmüller, U. Ljungblad, 和 A. Martensson-Pendrill, “氯的电子亲和能中的同位素位移，”《物理评论A辑》**51**, 231 (1995). [55]R. Peláez, C. Blondel, C. Delsart, 和 C. Drag, “脉冲光脱附显微术与碘的电子亲和能，”《物理学杂志B辑》**42**, 125001 (2009).