电子相关与相对论效应对原子电离能影响的比较研究

Mohamed Kahil[1,*]、Fatima Fakih[1,**]、Nabil Joudieh[1,2,3,***] 和 Nidal Chamoun[4,5,***] *

[1]叙利亚大马士革大马士革大学理学院物理系
[2]叙利亚大马士革大马士革大学激光研究与应用高等学院激光光谱实验室
[3]叙利亚大马士革国际科学技术大学药学院
[4]叙利亚大马士革大马士革大学理学院统计系
[5]CASP，叙利亚安提阿大学，Maaret Saidnaya，大马士革，叙利亚

电子邮箱:(*) *mohamed.kahel@damascusuniversity.edu.sy*, (**) *fatima.fakih.du@gmail.com*, (***) *njoudieh@yahoo.fr* ,

(通讯作者 ****) *chamoun@uni-bonn.de*

摘要

本研究探讨了相对论效应与电子相关效应对重原子（从金到氡，Z = 79–86）第一电离能的相互影响。我们进行了两项互补分析：(1) 比较在哈特里-福克（HF）和耦合簇 CCSD(T) 两个理论层次计算得到的相对论修正，以评估电子相关如何影响相对论修正的大小；(2) 比较在非相对论和相对论框架下计算得到的相关修正，以确定相对论如何影响相关修正的大小。

我们的结果揭示了这两种效应之间显著的非线性关系。具体而言，相对论与电子相关对电离能的联合效应并不等于它们各自贡献之和。这种非加和性表明，相对论效应与相关效应并非相互独立；它们以依赖于原子系统的复杂方式相互作用。我们发现，对某些原子而言，这两种效应相互增强，而对另一些原子则部分抵消。此外，添加“分离”效应的顺序同样重要：将“纯”相对论效应加到其余结果（包括电子相关）上，与将“纯”相关效应加到其余结果（包括相对论）上，会得到不同的结果。

这些发现表明，相对论效应与相关效应本质上是非加和的，反映了量子多体问题的非线性。因此，对重元素体系电离能的精确计算预测需要同时处理这两种效应，而不能将它们视为相互独立的贡献

1. 引言

要准确预测原子性质，尤其是电离能，必须谨慎处理量子力学效应。其中最重要的两种贡献是电子关联和相对论效应。Hartree-Fock（HF）方法，可以纳入在研究重元素体系时至关重要的相对论修正，通过平均场描述电子-电子相互作用，但忽略了电子之间的瞬时关联

。耦合簇理论（CC），尤其是 CCSD(T)方法（“含单激发、双激发和微扰三激发的耦合簇方法”），是纳入电子相关效应的成熟方法 [1]。

在计算电子结构理论中，以同等重要性处理电子关联和相对论效应，是一个活跃且重要的研究领域 [2]。以往研究针对特定体系分别或综合考察了这些效应。例如，Schwerdtfeger 及其同事 [3] 证明，对于金原子而言，相对论效应对电离能的影响超过了电子相关效应。类似地，另一项研究 [4] 表明，对于铅的价电离能，相对论效应的影响大于电子相关贡献，但对于第一电离能，情况则相反。首次在考虑电子关联的层面系统比较相对论与非相对论效应的研究发表于 1990 [5]，；随后，1991 [6] 中的研究表明，相对论效应使 Au 的电离势增加 1.708 电子伏特，而电子相关效应使其增加 1.269 电子伏特。这些研究证实了两种效应都很重要，但并未系统考察它们之间如何相互作用。

尽管已有这些研究，据我们所知，尚无系统研究考察相对论效应与电子相关效应之间的相互作用，也就是一种效应如何影响另一种效应的大小和表现。这正是本文要探讨的核心问题。我们考察三个关键方面：（1）在采用相关电子与非相关电子进行计算时，电离能的相对论修正是否不同；（2）在相对论框架与非相对论框架内计算时，相关修正是否不同；以及（3）我们比较了相对论效应和电子相关效应各自相对于实验值的修正。

我们聚焦于最重主族元素（金至氡，原子序数 Z = 79– 86），因为这些元素的化学和物理性质与较轻的对应元素显著不同，而且相对论效应在这一区域最为明显 [7]。在相对论计算中，我们采用 Dirac-Coulomb（DC）哈密顿量，在非相对论计算中则采用薛定谔哈密顿量，并结合 CCSD(T)方法处理相关效应，而 HF 方法则忽略这些效应。我们的主要发现是，相对论效应与电子相关并非彼此独立：二者的联合作用并非简单相加，这反映了量子多体问题固有的非线性。这一结论与早期关于这些贡献并非彼此独立的观察结果一致 [8] ，而我们的工作则系统地定量展示了这一非加和性在一系列重原子中的表现。

两类修正的总和不仅不等于同时考虑这两种效应时得到的修正，而且分别加入这些效应的顺序也会产生影响：将“纯”相关效应加入相对论 HF 结果以得到“总”修正，通常不同于反过来将“纯”相对论修正加入非相对论 CCSD(T) 结果所得到的另一种“总”修正。

我们承认，早期研究已经注意到相对论效应与电子相关效应并非彼此独立（例如，参见文献 [8]）。我们工作的创新之处在于，利用

CCSD(T)方法，在狄拉克–库仑和非相对论框架下，对完整的第六周期主族元素（Au–Rn）中的这种非加和性进行了系统的定量探索，提供了此前缺乏的综合数据集与分析，尤其是针对 Bi–Rn 的研究

2. 计算方法

所有计算均使用 DIRAC 2025 程序 [9] 完成。对于相对论计算，我们采用 Dirac-Coulomb（DC）哈密顿量 [10]，；对于非相对论计算，我们使用薛定谔哈密顿量（NR）。两组计算均采用 dyall.4zp基组 [11] 和原子核高斯电荷分布 [12]。

所研究原子的电子组态遵循 [Xe] 4f14 5d10 6sx 6py 的模式，其中 x 和 y 随元素而变化。对于金和汞，x 分别为 = 1 和 2，y 为 = 0。对于从铊到氡的元素，x 为 = 2 ，y 的范围为 1 到 6。在非相对论处理中，电子先以单占据方式占据三个 p轨道，随后再配对。在相对论处理中，自旋轨道耦合使三个 p轨道分裂为一个 $p1/2$ 轨道和两个 $p3/2$ 轨道，其中 $p1/2$ 轨道更为稳定，并先于 $p3/2$ 轨道被填充。后者按照组态平均（AOC）方式占据。例如，铋原子在相对论和非相对论情形下所考虑的电子组态如下：在相对论情形中，最高电子将被放入 $p_{3/2}$ 四个旋量中，并在 DIRAC 中被分配旋量占据值 1⁄4：

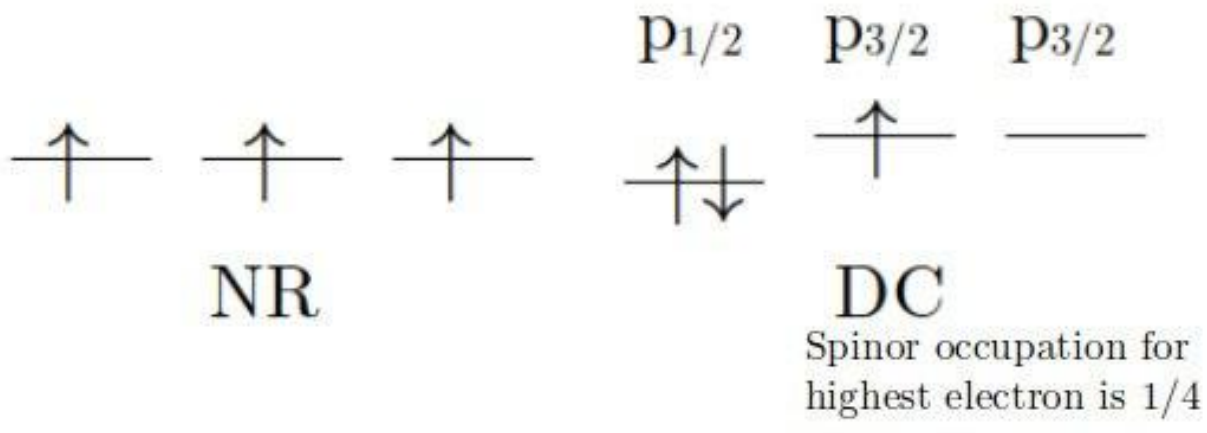

示意图1：旋量占据的设置

为指定相对论计算中的旋量活性空间，我们保留了默认的 DIRAC 设置“-10.0 20.0 1.0”，该设置选取能量介于 -10.0 和 +20.0 哈特里（原子单位）之间且最小能隙为 1.0 哈特里的所有轨道。此选择确保纳入与化学性质相关的价轨道和亚价轨道，同时排除贡献可忽略不计的高能虚轨道。对于金原子，这一设置得到 87 个虚轨道和 33 个相关电子，对应于闭壳层 [Xe] 核之外的电子：$4f^{14}$ 壳层（14 个电子）、$5d^{10}$ 壳层（10 个电子）以及价层 $6s^1$ 电子；此外，[Xe] 核中还包含 8 个电子：$5s^2 5p^6$。该系列中每增加一个原子，相关电子的数量便增加一个。为保持一致，非相对论计算也设置为包含相同数量的

相关电子和虚轨道，与其相对论对应项相同。采用不同数量相关电子进行的测试计算显示，结果变化约为 0.1%，证实了结果的稳健性。

实际上，与内层电子相比，价电子及其相邻轨道中的电子关联更为显著，原因包括多种因素：

- 距离与能量：价电子处于能量最高的能级，距离原子核最远，因此具有较高的势能，受到原子核的吸引也较弱。- 屏蔽效应与有效核电荷：内层电子会屏蔽内层电子壳层，因此价电子感受到的有效核吸引较弱，其运动所受的限制更少，也更容易受到其他电子的影响。

我们使用 dyall.3zp（得到 10.33 电子伏特）和 dyall.4zp（10.34 电子伏特）基组进行了额外计算，以评估汞的基组收敛性。这些基组计算出的电离能之差为 ≤0.01 电子伏特（~0.1%），表明对于这些性质，dyall.4zp 基组已接近基组极限。

为了测试虚空间截断敏感性，我们发现，改变虚轨道数量所导致的偏差可以忽略，相应的贡献效应不超过 0.9%。实际上，CCSD(T)方法计算得到汞在含 82 个虚轨道时的电离势为 10.34 电子伏特；将虚轨道数量增加至 143 后，该数值在有效数字第二位上仍保持不变。

我们选择研究电离能（IE），因为其实验值可获得，且测定精度达到可接受的水平。IE 按照标准定义计算：

$$IE(A) = E(A^+) - E(A)$$

其中，$E(A^+)$ a 和 E(A) 分别表示阳离子和中性原子的总能量 .

3. 结果与讨论

3.1 关联与非关联原子系统中的相对论效应

表1列出了使用 Hartree–Fock 和 CCSD(T)方法计算的原子 Z = 79–86 的电离能，计算中分别考虑和未考虑相对论修正，并列出了相应的绝对差异和相对差异。括号中的数值表示相对于实验值的百分比偏差 [13]。

从数据中可以清晰地看出一种规律。对于原子序数为79–82的元素（金、汞、铊、铅），无论在HF还是CCSD(T)水平上计算，相对论效应都会一致地提高电离能。这种增加归因于价s和$p_{1/2}$轨道的相对论收缩与稳定化 [14]。这些轨道的相对论收缩使电子与原子核结合得更加紧密，因此需要更多能量才能将其移除。相反，对于原子序数为

83–86的元素（铋、钋、砹、氡），除存在电子相关时的钋以外，它们的价电子位于p3/2轨道中，相对论效应会降低电离能。这种反转反映了包含自旋轨道耦合时不同的轨道能量学：由于相对论效应，p3/2轨道的稳定性低于p1/2轨道。实际上，金–铅的增加主要由标量相对论收缩主导，该收缩稳定了s和p1/2轨道；而Bi–Rn的降低则主要源于自旋轨道耦合，它使p3/2轨道的能量相对于其非相对论对应项升高。

就与实验值的一致性而言，我们发现，在 Hartree–Fock 和 CCSD(T) 两个水平上纳入相对论修正，均能改善以 s 和 p1/2 轨道结尾的原子（从金到铅）的预测结果。然而，对于以 p3/2 轨道结尾的原子（从铋到氡），情况更为复杂。在 Hartree–Fock 水平上，相对论修正会使与实验的一致性变差，而在 CCSD(T) 水平上，它们通常会改善一致性（砹除外）。

值得注意的是，对于铋、钋、砹和氡，非相对论 Hartree–Fock 值与实验的一致性出人意料地好，甚至优于纳入相对论效应和/或相关效应时的结果。这一意外结果表明，这些情形中可能发生了误差抵消。

表1：采用 Hartree–Fock 和 CCSD(T)方法计算的 $_{Z}$X 原子（其中 Z 为原子序数，范围从 79（金）到 86（氡））电离能（电子伏特）的相对论值与非相对论值。括号中的数值表示与实验值的偏差[13]。Δ 表示相应的相对变化。

	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi	$_{84}$Po	$_{85}$At	$_{86}$Rn
HF-NR	5.915	6.829	5.068	6.208	7.358	8.532	9.738	10.98
	(35.8%)	(34.5%)	(16.9%)	(16.2%)	(0.9%)	(1.4%)	(1.0%)	(2.2%)
HF-DC	7.692	8.550	5.612	6.521	6.470	7.564	8.679	9.820
	(16.5%)	(18.0%)	(8.0%)	(12.0%)	(11.3%)	(10.1%)	(9.9%)	(8.6%)
(直流－非相对论)$_{HF}$	1.777	1.496	0.544	0.313	-0.888	-0.968	-1.059	-1.160
Δ%	30.04	21.91	10.73	5.04	-12.07	-11.35	-10.87	-10.56
CC-NR	7.019	8.326	5.404	6.016	8.660	8.084	9.758	11.47
	(23.8%)	(20.2%)	(11.4%)	(18.8%)	(18.7%)	(3.89%)	(1.2%)	(6.8%)
CC-DC	9.156	10.34	5.926	7.226	7.066	8.147	9.027	10.45
	(0.7%)	(0.9%)	(2.9%)	(2.4%)	(3.1%)	(3.1%)	(6.4%)	(2.7%)
(直流-额定值)$_{CC}$	2.137	2.015	0.522	1.210	-1.594	0.063	-0.731	-1.02
Δ%	30.45	24.20	9.66	20.11	-18.41	0.78	-7.49	-8.9
Exp	9.217	10.43	6.101	7.407	7.293	8.411	9.641	10.74

为评估结果对相关电子数量选择的敏感性，我们使用更多相关电子数对汞进行了额外测试计算。表1显示，在根据 DIRAC 默认能量界限确定的占据轨道中，有 34 个相关电子（5s2 5p6 4f14 5d10 6s^2）可移动至虚轨道时，使用 CC-DC 得到的相对论修正值为 10.34 e.V.。现在，考虑 52 个相关电子（4s2 4p6 4d10 5s^{2}5p6 4f14 5d10 6s2），同时保持虚轨道不变，得到的数值为 10.35 e.V.，变化约为 0.1%。因此，原有设置在计算成本与准确性之间实现了平衡

，并且结果对于相关电子数量的变化具有稳健性。

3.2 相对论与非相对论框架中的相关效应

表2重新整理了表1中的数据，以突出相关效应在相对论与非相对论原子体系中的表现。

在相对论和非相对论框架下，相关效应通常会提高金、汞、铊、铋、砹和氡的电离能。然而，对于铅和钋，其变化取决于是否考虑相对论：在相对论情况下，相关效应会提高电离能；而在非相对论情况下，则会降低电离能。这种元素特异性行为表明，在非相对论情况下，相关效应并非在整个元素周期表中都一致，其大小和符号也取决于原子的具体电子结构。

与实验值比较时，相关效应与表1中相对论效应的情况一样，在相对论和非相对论计算中，均能改善末端为 s 和 $p1_/2$ 轨道的原子的预测结果（非相对论铅除外）。对于末端为 $p3_/2$ 轨道的原子，这一规律则不那么明确。然而，对于铋、钋、砹和氡，相关效应在相对论情况下能改善预测结果，在非相对论情况下却会使预测结果变差。这种不对称性表明，相关效应并非独立于相对论效应：同一种物理效应（电子关联）会因是否纳入相对论效应而产生不同结果。。

表2：相对论与非相对论原子体系 $_zX$ 的电离能（电子伏特）关联与非关联值（Z 为原子序数，范围为 79（金）至 86（氡））。括号中的数值表示与实验值的偏差[13]。Δ 表示相应的相对变化。

	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi	$_{84}$Po	$_{85}$At	$_{86}$Rn
HF-NR	5.915	6.829	5.068	6.208	7.358	8.532	9.738	10.98
	(35.8%)	(34.5%)	(16.9%)	(16.2%)	(0.9%)	(1.4%)	(1.0%)	(2.2%)
CC-NR	7.019	8.326	5.404	6.016	8.660	8.084	9.758	11.47
	(23.8%)	(20.2%)	(11.4%)	(18.8%)	(18.7%)	(3.89%)	(1.2%)	(6.8%)
(耦合簇 - Hartree–Fock)$_{NR}$	1.104	1.497	0.336	-0.192	1.302	-0.448	0.020	0.490
Δ%	18.66	21.92	6.63	-3.09	17.7	-5.25	0.21	4.46
HF-DC	7.692	8.550	5.612	6.521	6.470	7.564	8.679	9.820
	(16.5%)	(18.0%)	(8.0%)	(12.0%)	(11.3%)	(10.1%)	(9.9%)	(8.6%)
CC-DC	9.156	10.34	5.926	7.226	7.066	8.147	9.027	10.45
	(0.7%)	(0.9%)	(2.9%)	(2.4%)	(3.1%)	(3.1%)	(6.4%)	(2.7%)
（耦合簇 - Hartree–Fock）$_{DC}$	1.464	1.790	0.314	0.705	0.596	0.583	0.345	0.633
Δ%	19.03	20.94	5.60	10.81	9.95	7.71	3.97	6.45
Exp	9.217	10.43	6.101	7.407	7.293	8.411	9.641	10.74

我们发现，填满 s ($p_{1/2}$) 轨道会使相关修正增大；比较 Au 中的 $(CC\text{-}HF)_{DC}$ 与 Hg（Tl 与 Pb）即可看出这一点，其数值从 1.464

(0.314) 电子伏特至1.790 (0.705) 电子伏特。

3.3 相对论效应与相关效应的相对重要性

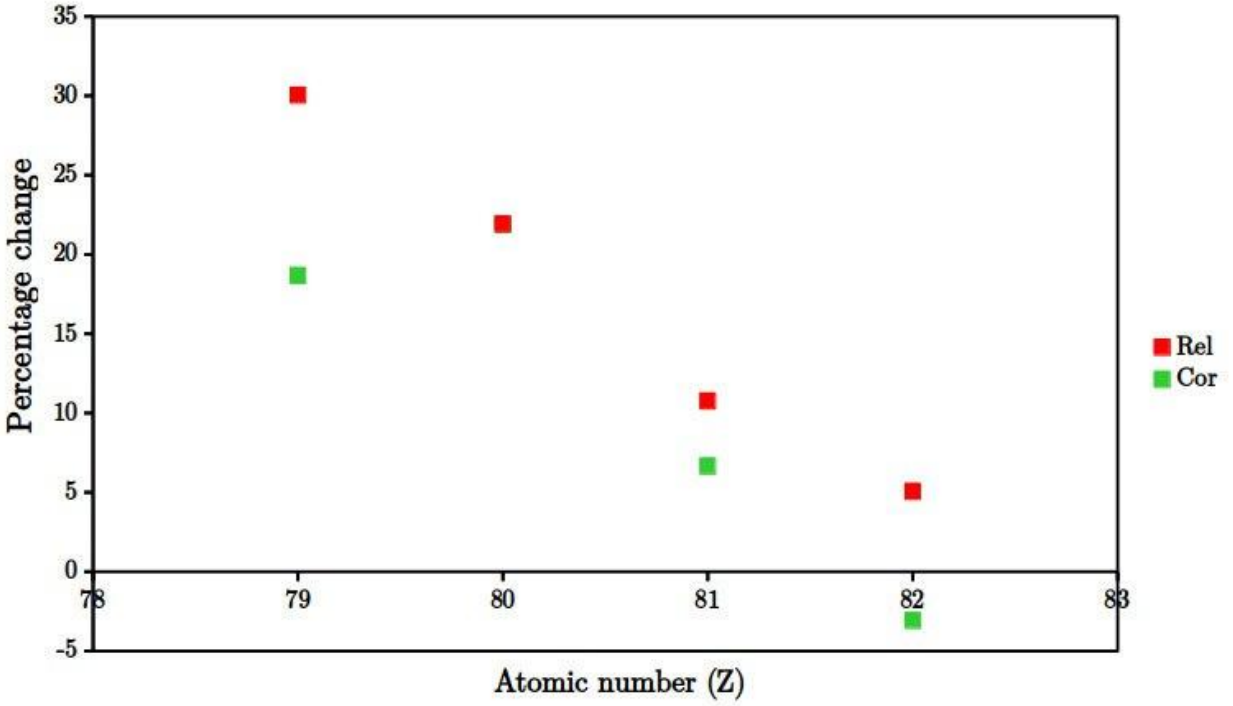

图1：相对论效应与相关效应对电离能的贡献百分比随原子序数的变化

在图1中，我们对比了不存在电子相关时相对“纯粹”的相对论效应：$\Delta(DC - NR)_{HF}$ %（红色，见表1），以及不存在相对论时相对“纯粹”的电子相关效应：$\Delta(CC - HF)_{NR}$%（绿色，见表2）；数据仅限于($_{79}$Au 、 $_{80}$Hg 、 $_{81}$Tl 和 $_{82}$Pb)，在这些元素中，相对论修正和电子相关修正均能使结果更接近实验值。

我们看到，在金、铊和铅中，相对论修正比相关效应更为重要，而对汞而言，这两种效应同等显著。此外，这两种效应在金、汞和铊中相互增强，而在铅中则部分相互抵消。我们看到，以s轨道结尾的原子（Z=79，80）的相对论与相关效应大于以$p_{1/2}$ 轨道结尾的原子（Z=81，82）。这在一定程度上符合已知事实，即由于电子能够接近原子核的程度[15]，s轨道的相对论收缩大于$p_{1/2}$轨道。

3.4 相对论效应与关联效应的非加和性

本研究的核心发现涉及相对论效应与关联效应的非加和性。为探究这一点，我们比较了三种方法：(1)“相对论与电子相关结合”的计算（CC-DC），即同时纳入这两种效应；(2) 将表2中的“纯电子相关”修正（不存在相对论时的 $(CC - HF)_{NR}$）加到相对论非相关（HF-DC）结果上，即将电子相关视为相对论 Hartree–Fock 的加和修正；(3) 将表1中的“纯相对论”修正（不存在电子相关时的 $(DC - NR)_{HF}$）加到非相对论相关（CC-NR）结果上，即将相对论视为加和修正

加到非相对论耦合簇上的修正。如果这些效应具有加和性（即彼此独立），三种方法都会得出相同的结果。

我们的结果清楚地表明，事实并非如此。图 2 显示了上述三种方法所对应的相对于实验值的偏差（分别以红色、黑色和蓝色表示）。

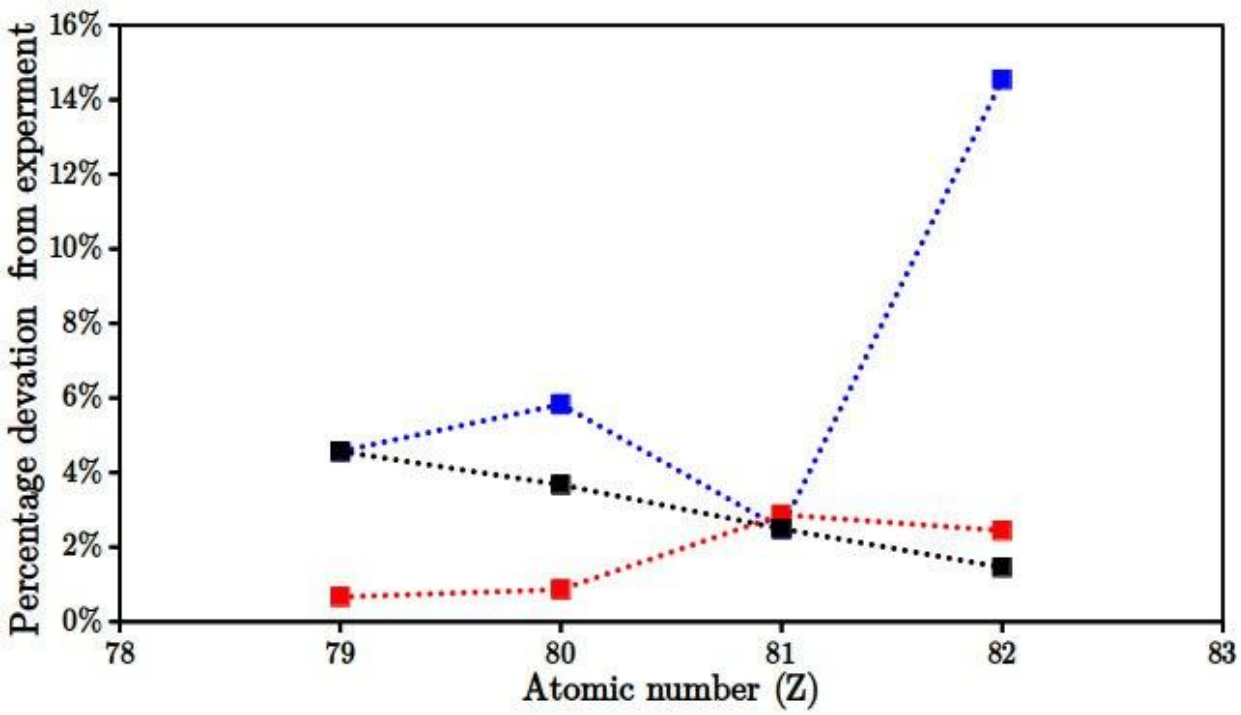

图 2：相对于实验值的偏差（纵轴）。红色表示 CC-DC“组合”计算的结果；黑色表示通过将“纯”非相对论关联修正加到相对论 Hartree–Fock 结果上得到的“总”修正；蓝色表示通过将“纯”无关联相对论修正加到关联非相对论耦合簇结果上得到的另一种“总”修正。

我们看到，对于 $_{79}$金和 $_{80}$汞，组合 CC-DC 计算（红点）比任一种加和方法（黑点/蓝点）都更符合实验结果。相反，对于 $_{81}$铊，加入单独的修正（黑色或蓝色）比组合计算得到的结果更好，不过三种方法给出的数值大致相同。对于 $_{82}$铅，方法 2（黑色）结果最佳，而方法 3 最差。图 2 中黑点与蓝点之间的差异表明，应用修正的顺序会影响“总”修正的结果——这个问题是非对易的。

此外，加和方法与联合计算之间偏差的大小在元素周期表中变化显著，这表明非加和程度取决于原子系统。

这种非加和性反映了量子多体问题的根本非线性。当相对论效应和相关效应同时存在时，它们会以无法

通过简单相加各自贡献来预测的方式相互作用。这种非加和性的物理原因在于，相对论效应和相关效应都会改变电子结构和轨道能量。两者同时存在时，电子结构不同于分别施加每种效应后所得结构的总和。这一发现与早先的观察一致[8]：相对论贡献和相关贡献并非彼此独立；我们的系统研究则为这种相互依存关系在一系列重原子中的存在提供了定量证据。

3.5 与先前理论数据的比较

表 3 汇总了先前发表的所研究原子的理论电离能，这些数据采用不同方法获得，括号内的数值表示与实验值的偏差。

表 3：所研究原子的其他理论电离能值，分别采用 Hartree-Fock方法，在忽略电子相关效应的情况下计入相对论效应（HF-R）或不计入相对论效应（HF-NR）计算；或者采用 Post-HF（本质上为耦合簇）或密度泛函理论，在计入电子相关效应的情况下计入相对论效应（R）或不计入相对论效应（NR）计算。括号内的数值表示与实验值的偏差。

	$_{79}$金[6]	$_{80}$汞[16]	$_{81}$铊[17]	$_{82}$铅[18]	$_{83}$铋[19]	$_{84}$钋[19]	$_{85}$砹[19]	$_{86}$氡[20]
HF-NR	5.953 (35.4%)	6.883 (34.0%)	-	6.666 (10.0%)	-	-	-	-
HF-R	7.661 (16.9%)	8.576 (17.8%)	5.592 (8.3%)	6.692 (9.7%)	-	-	8.30 (13.9%)	-
$(R - NR)_{HF}$	1.708	1.693	-	0.026	-	-	-1.66	-
$(后\text{-}HF)_{NR}/(密度泛函理论)_{NR}$	6.893 (24.2%)	8.326 （20.2%）	-	-	-	-	-	-
$(后\text{-}HF）_{R}/（密度泛函理论）_{R}$	8.930 （3.1%）	10.29 （1.3%）	6.109 （0.1%）	6.971 (5.9%)	7.266 (0.4%)	8.427 (0.2%)	9.308 (3.5%)	10.56 (1.7%)
$(R - NR)_{Post\text{-}HF/DFT}$	2.037	1.964	-	-	-	-	-	-

我们对汞的 CC-NR 结果（8.326 电子伏特）与文献中的 (Post-HF)nr 数值一致。这是预期之中的，因为 [16] 中使用的 Post-HF 方法为 CCSD(T)，且采用相同的哈密顿量，这证实了非相对论相关计算的一致性。对于金，我们的 CC-NR 数值（7.019 电子伏特）与文献值（6.983 电子伏特）略有差异，这可能是因为 [6]采用了不同的 Post-HF 方法（QCISD(T)）。我们的 Bi–Rn HF-NR 结果与文献中的 (Post-HF)r/(DFT)r 数值相当接近，这表明对于这些 $p_{3/2}$ 壳层原子，在 Post-HF/DFT 计算中纳入相对论效应，部分弥补了我们的 HF-NR 处理忽略电子相关的影响，这可能体现了偶然补偿。事实上，表（1）和表（2）显示，对于这些原子（Bi-Rn），相对论修正与电子关联的作用方向相反：相对论倾向于降低电离势，而电子关联则倾向于提高电离势，这在一定程度上解释了误差几乎完全抵消的现象。

表 3 中的诸多空缺凸显了针对这一主题的系统研究十分匮乏，尤其是对于 Bi–Rn。

4. 结论

这项关于相对论效应和电子相关对重原子电离能影响的比较研究揭示了若干重要结论，对计算化学和物理学具有启示意义：

首先，相对论效应在元素周期表中表现出一致的规律：对于本系列中较轻的元素（金–铅），轨道收缩和稳定化会使电离能升高；对于较重的元素（Bi–Rn），自旋轨道耦合效应则会使电离能降低。无论是否考虑电子相关，这一规律都成立，不过相关计算与非相关计算所得效应的大小有所不同。

其次，电子相关效应的表现更为复杂。与相对论效应不同，相关修正的符号并不在整个元素周期表中保持一致。此外，纳入相对论效应后，相关修正可能改变符号，这表明这些效应并非彼此独立。这说明，仅凭非相对论计算无法简单预测电子相关的影响。

第三，也是最重要的一点，相对论效应与电子相关效应并非加和的。两种修正的合并效应并不等于各自贡献之和。这种非加和性表明，这些量子效应会以复杂的方式相互作用，而其相互作用取决于具体的原子系统。对于本研究中的大多数原子，采用 CC-DC 方法同时计算合并修正，与实验结果的吻合度最高。然而，对于某些特定情况（Z = 81 和 82，分别对应铊和铅），加和方法——即将电子相关作为相对论 Hartree–Fock 的加和修正——所得结果更优，且与合并效应策略相比，计算量大幅降低。这表明，最佳计算策略可能取决于具体的原子系统。

这些发现凸显了在重元素体系的计算研究中，必须平等地处理相对论效应和电子相关的重要性。简单的加和方法可能无法捕捉这些量子效应的全部复杂性，因此，针对实验数据进行仔细验证至关重要。我们的工作将非加和性问题强调为多电子问题内在非线性的定量体现，并对这一原理在第六周期元素中的适用性提供了系统的数值验证

为了准确预测重元素的电离能及其他性质，我们建议采用能够同时处理这两种效应的方法，例如相对论耦合簇理论。未来的工作应将这一分析扩展到电离能以外的其他性质（如电子亲和能、激发能和反应能垒），以及其他类别的重元素体系（如过渡金属和镧系元素），以确定这些结论的普适性。

资助

本研究未获得任何外部资助。

数据可用性

支持本研究结果的数据可在文章中获取，也可应要求向通讯作者索取。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

致谢

N.C. 感谢中国科学院PIFI奖学金和亚历山大·冯·洪堡基金会提供的支持。

参考文献

[1] Visscher, L., Lee, T. J., & Dyall, K. G.（1996）。包含非迭代连通三重激发的相对论非限制耦合簇方法的构建与实现。《化学物理学杂志》，105(19)，8769-8776。

[2] Suzumura, T., Nakajima, T., & Hirao, K.（1999）。采用标量相对论密度泛函理论计算了MH、MCl 和 M2（M=Cu、Ag 和金）的基态性质。《国际量子化学杂志》，75(4-5)，757-766。

[3] Schwerdtfeger, P., Dolg, M., Schwarz, W. H., Bowmaker, G. A., & Boyd, P. D.（1989）。金化学中的相对论效应。I. 双原子金化合物。《化学物理学杂志》，91(3)，1762- 1774。

[4] Schwerdtfeger, P., Silberbach, H., & Miehlich, B. (1989). 分子中的相对论效应：PbH+、PbH、PbH2和PbH4的赝势计算。《化学物理学杂志》，90(2)，762-767。

[5] Strömberg, D., & Wahlgren, U. (1990). 金2和汞22+的一阶相对论计算。《化学物理快报》，169(1-2)，109-115。

[6] Schwerdtfeger, P. (1991). 原子和分子性质中的相对论贡献与电子相关贡献：金和金2的基准计算。《化学物理快报》，183(5)，457-463。

[7] Thayer, J. S. (2005). 相对论效应与最重主族元素的化学。化学教育杂志，82(11)，1721。

[8] Marian, C. M.（1990）。电子相关与相对论效应的依赖关系：铜原子的电子亲和能。《化学物理快报》，173(2-3)，175-180。

[9] DIRAC 是一款相对论从头算电子结构程序，DIRAC25 版（2025），由 T. Saue、L. Visscher、H. J. Aa. Jensen、R. Bast 和 A. S. P. Gomes 编写，并得到 I. A. Aucar、V. Bakken、J. Brandejs、C. Chibueze、J. Creutzberg、K. G. Dyall、S. Dubillard、U. Ekström、E. Eliav、T. Enevoldsen、E. Faßhauer、T. Fleig、O. Fossgaard、K. J. Gaul、L. Halbert、E. D. Hedegård、T. Helgaker、B.

Helmich-Paris、J. Henriksson、M. van Horn、M. Iliaš、Ch. R. Jacob、S. Knecht、S. Komorovský、O. Kullie、J. K. Lærdahl、C. V. Larsen、Y. S. Lee、N. H. List、H. S. Nataraj、M. K. Nayak、P. Norman、A. Nyvang、M. Olejniczak、J. Olsen、J. M. H. Olsen、A. Papadopoulos、Y. C. Park、J. K. Pedersen、M. Pernpointner、J. V. Pototschnig、R. Di Remigio、M. Repisky、Carlos M. R. Rocha、K. Ruud、P. Sałek、B. Schimmelpfennig、B. Senjean、A. Shee、J. Sikkema、A. Sunaga、A. J. Thorvaldsen、J. Thyssen、J. van Stralen、M. L. Vidal、S. Villaume、O. Visser、T. Winther、S. Yamamoto 和 X. Yuan 编写（可访问 https://doi.org/10.5281/zenodo.14833106，另见 https://www.diracprogram.org）。

[10] Saue, T.（2011）。化学中的相对论哈密顿量：入门介绍。ChemPhysChem，12(17)，3077-3094。

[11] Dyall, K. G.（2009）。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(45)，12638-12644。

[12] Visscher, L.，和 Dyall, K. G.（1997）。使用不同核电荷分布的狄拉克–福克原子电子结构计算。《原子数据与核数据表》，67(2)，207-224。

[13] Bag, A.（2017）。原子的基态电子能和电离能：无基组密度泛函计算。《亚洲化学科学杂志》，3(2)，1-9。

[14] Iliaš, M., Kellö, V., & Urban, M. (2010). 原子和分子性质中的相对论效应。《斯洛伐克物理学报》，60(3), 259-391。

[15] Kahil, M., Joudieh, N., & Chamoun, N. (2025). 相对论效应对卤族元素/离子性质的影响。《物理学文献》，100(3), 035405。

[16] Iliaš, M., & Neogrády, P. (1999). Zn、Cd、汞的电离势以及 Zn+、Cd+、汞+ 的偶极极化率：电子相关和相对论效应。《化学物理快报》，309(5-6), 441-449。

[17] Eliav, E., Kaldor, U., Ishikawa, Y., Seth, M., & Pyykkö, P. (1996). 钅仑和类钅仑（113号元素）的计算能级。《物理评论A》，53(6), 3926。

[18] Schwerdtfeger, P.、Silberbach, H. 和 Miehlich, B.（1989）。分子中的相对论效应：PbH+、PbH、PbH2 和 PbH4 的赝势计算。《化学物理学杂志》，90(2)，762-767。

[19] Borschevsky, A.、Pašteka, L. F.、Pershina, V.、Eliav, E. 和 Kaldor, U.（2015）。超重元素 115–117 及其第六周期同族元素铋、钋和砹的电离势与电子亲和能。《物理评论A》，91(2)，020501。

[20] Martin, J. M.（1991）。与材料科学和天体物理学相关的团簇分子的从头算研究：开发用于精确从头算解离能的组合键极化基组。安特卫普大学机构（比利时）。