

Структура и физико-химические свойства сверхтяжелых атомов и молекул

Илья Тупицын

С.Петербургский государственный университет (СПбГУ)

Члены нашей атомной группы

Юрий Кожедуб, Алексей Малышев и Владимир Шабаев

Аспиранты Игорь Саввельев, Даниил Усов, Антон Рыжков и Никита Дулаев
и студент Амир Саегараев

15 Мая, 2024

- Введение
- Основные атомные конфигурации сверхтяжелых элементов (СТЭ)
- Релятивистские эффекты и электронная структура СТЭ
- Распределение электронной плотности в СТЭ. Функция локализации электронов (ФЛЭ)
- Орбитальный коллапс 5g электронов
- Потенциальные кривые молекул Og_2 и $UueH$ (Унунений, эка-франций) и их более легких гомологов
- Заключение

В данном докладе мы представляем краткий обзор результатов наших расчетов электронной структуры СТЭ 7-го и 8-го периодов с атомными номерами в интервале $110 \leq Z \leq 170$ и их более легких гомологов [1-7].

- Основные конфигурации СТЭ
- Потенциалы ионизации и сродства к электрону
- Одночастичные электронные плотности. Среднеквадратичные радиусы и ширины распределений электронной плотности валентных электронов. Энтропии Шеннона
- Функции локализации электронов (ФЛЭ)
- Квантовоэлектродинамические (КЭД) поправки для ($110 \leq Z \leq 170$). [5]
- Орбитальный коллапс 5g электронов [7]
- Электронная структура молекул Og_2 и $UueH$ (Унунений, эка-франций) и их более легких гомологов

1. M. Y. Kaygorodov et al., *Phys. Rev. A* 104, 012819 (2021)
2. I. I. Tupitsyn et al., *Optics and Spectroscopy* 129, 1038 (2021)
3. M. Y. Kaygorodov et al., *Phys. Rev. A* 105, 062805 (2022)
4. I. I. Tupitsyn et al., *Optics and Spectroscopy*, 130, 1022 (2022)
5. A. V. Malyshev et al., *Phys. Rev. A* 106, 012806 (2022)
6. I. M. Savelyev et al., *Phys. Rev. A*, 107, 042803 (2023)
7. I. I. Tupitsyn et al., *Phys. Rev. A*, 109, 042807 (2024)

Введение. Особенности электронного строения СТЭ 7-го и 8-го периодов

Насколько далеко в область СТЭ можно распространить периодический закон?

Электронная структура СТЭ уникальна в нескольких аспектах:

- Уравнение Дирака для точечного ядра не имеет решения, начиная с $Z=137$. Однако, если учесть конечные размеры ядра, то решение можно найти вплоть до критического значения $Z=173$, когда нижний $1s$ уровень достигает отрицательного континуума Дирака.
- Понятие основной конфигурации СТЭ 8-го периода в отдельных случаях не является хорошо определенным, поскольку наборы релятивистских атомных термов разных конфигураций могут перекрываться [1].
- Сильные релятивистские эффекты вызывают так называемую **контракцию $s_{1/2}$ - и $p_{1/2}$ - орбиталей**, т.е. сдвигают максимум плотности распределения электронной плотности этих оболочек в область меньших значений среднеквадратичных радиусов. В результате валентные $s_{1/2}$ - и $p_{1/2}$ - оболочки могут сдвинуться в область атомного остова.

[1] *I. M. Savelyev et al., Phys. Rev. A, 107, 042803 (2023)*

Введение. Особенности электронного строения СТЭ 7-го и 8-го периодов

- Спин-орбитальное расщепление валентных p - оболочек СТЭ очень велико и достигает 10 eV для $7p$ - оболочки атома Oг ($Z=118$) и 75 eV для $8p$ -оболочки атома с $Z=165$.
- Из-за сильной контракции s - and $p_{1/2}$ -оболочек и огромного спин-орбитального расщепления, $8p_{3/2}$ -оболочка СТЭ 8-го периода заселяется только начиная с $Z=167$, после того как заполняется $9s$ -оболочка.
- Интересным примером является распределение валентной электронной плотности в атоме Oг.

Oг является элементом 7-го периода 18-ой группы благородных (инертных) газов с конфигурацией $[Rn] 5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6$.

Из-за сильной релятивистской контракции распределение радиальной электронной плотности валентной $7p_{1/2}$ - оболочки атома Oг начинает перекрываться с внешними остовными оболочками.

В результате функция локализации электронов в валентной области становится близкой к значению 0.5, которое является характерным для однородного электронного газа. В работе [1] этот эффект интерпретировался как размывание распределения плотности валентных электронов, приближающееся к случаю *однородного электронного газа*.

[1] P. Jerabek, B. Schuetrumpf, P. Schwerdtfeger, and W. Nazarewicz, *Phys. Rev. Lett.* 120, 053001 (2018).

Введение. Особенности электронного строения СТЭ 7-го и 8-го периодов

- Пример. 114-й элемент (Флеровий, Flerovium)

Формально 114-й элемент 7-го периода с конфигурацией $7s^2 7p^2$ является гомологом углерода $2s^2 2p^2$ и принадлежит к 14-ой группе.

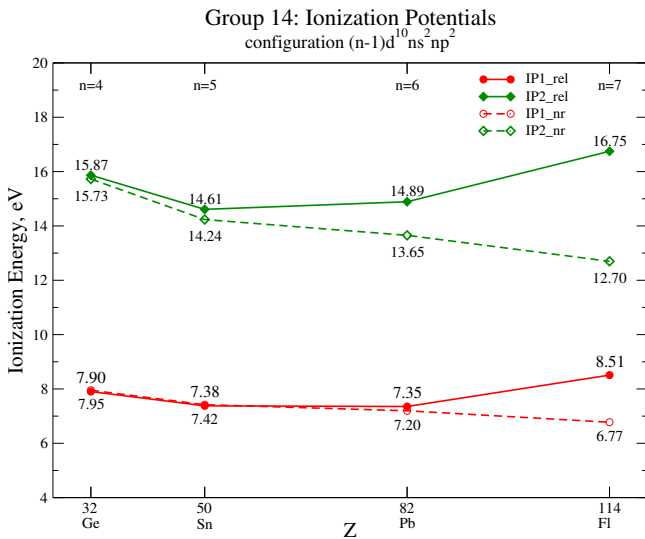
Однако, спин-орбитальное расщепление валентной $2p$ орбитали, которое для углерода составляет величину 6 meV, в случае $7p$ орбитали флеровия – порядка 6 eV, т.е. **в 1000 раз больше**.

По этой причине $7p_{3/2}$ орбиталь 114-го элемента не заселяется электронами и не может участвовать в химической связи, в частности в образовании sp^3 гибридизации, характерной для соединений углерода.

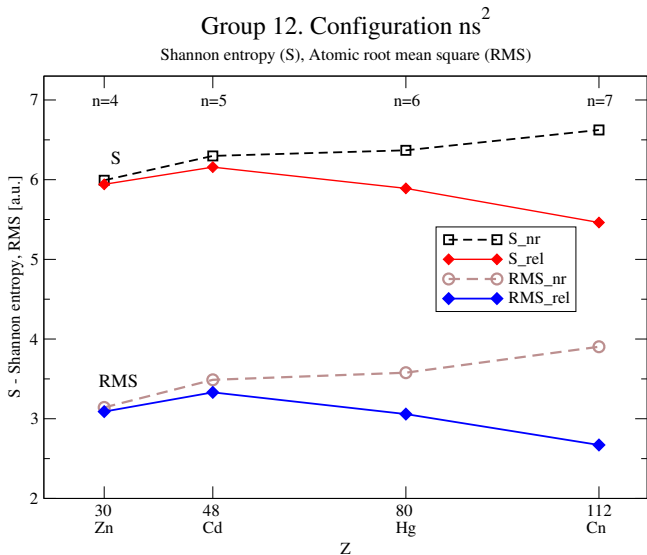
- Начиная с элемента $Z=125$ по $Z=142$, $5g$ оболочки с большим орбитальным моментом ($l=4$) заполняется электронами.

Эффективный радиальный потенциал $5g$ электронов, который содержит большой центробежный член, имеет две потенциальные ямы, что может приводить к так называемому *орбитальному коллапсу*.

14-я группа таблицы Менделеева (группа C)

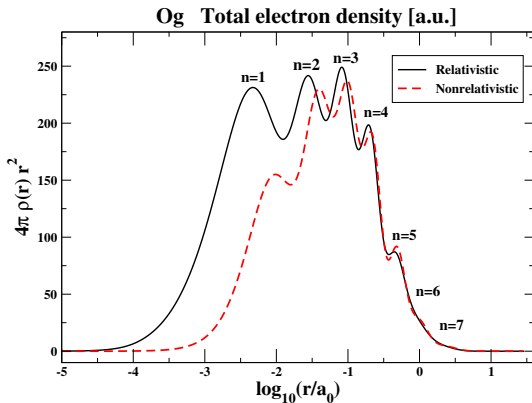


12-я группа таблицы Менделеева (группа Zn)



Распределение электронной плотности в атоме Og

Og конфигурация: [Rn] 5f¹⁴ 6d¹⁰ 7s² 7p⁶.



Радиальная одноэлектронная плотность $4\pi\rho(r)r^2$ атома Og.

Как видно из рисунка электронная плотность не имеет никаких характерных пиков в области локализации валентных электронов как в нерелятивистском приближении, так и в релятивистском случае.

Нерелятивистская функция локализации электронов (ФЛЭ)

The *функция локализации электронов* (electron localization function—ELF) характеризует степень локализации электронов в атомах и молекулах. Она была введена в квантовую химию в работе [1]

$$ELF(\mathbf{r}) = \left(1 + \left[\frac{D(\mathbf{r})}{D_0(\mathbf{r})} \right]^2 \right)^{-1}, \quad (1)$$

В приближении Хартри-Фока функция $D(\mathbf{r})$ определяется следующим образом

$$D(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left[\tau - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \right], \quad \text{and} \quad \tau = \sum_{i,\sigma} |\nabla \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2. \quad (2)$$

Здесь ρ – одноэлектронная плотность, а τ – плотность кинетической энергии.

Функция $D_0(\mathbf{r})$ определяется для однородного электронного газа

$$D_0(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}). \quad (3)$$

ELF принимает значения в интервале от нуля до единицы ($0 \leq ELF \leq 1$). Большие значения ELF достигаются в областях локализации оболочек, а небольшим значениям соответствуют области между оболочками. Для однородного электронного газа $ELF=0.5$.

[1] A. D. Becke and K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* v.92, 5397 (1990).

Релятивистская функция электронной локализации

$$D(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1,2} \left[W^\lambda(r) T^\lambda(\mathbf{r}) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho^\lambda(r)|^2}{\rho(r)} \right], \quad (4)$$

где $\lambda = 1, 2$ нумерует большие и малые компоненты биспинора Дирака, и

$$\rho(r) = \sum_{\lambda=1,2} \rho^\lambda(r), \quad \rho^\lambda(r) = \frac{4\pi}{r^2} \sum_a q_a \begin{cases} P_a^2(r), & \lambda = 1, \\ Q_a^2(r), & \lambda = 2. \end{cases} \quad (5)$$

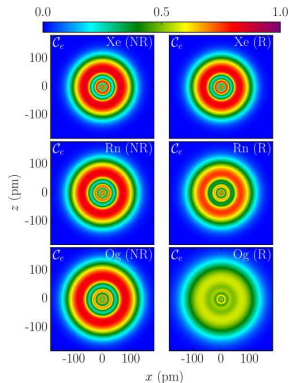
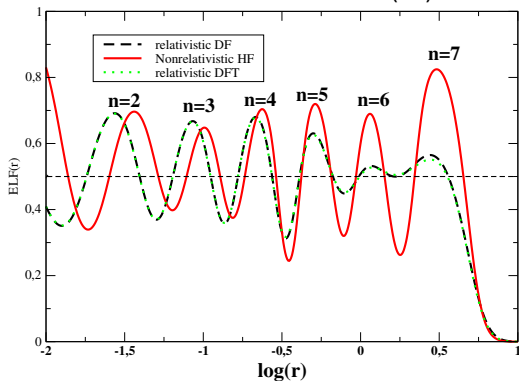
$T^\lambda(\mathbf{r})$ в формуле (4) является релятивистским аналогом нерелятивистской плотности кинетической энергии

$$T^\lambda(\mathbf{r}) = \sum_a q_a t_a^\lambda(\mathbf{r}), \quad t_a^\lambda(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \frac{1}{2j_a + 1} \sum_{\mu_a, \sigma} |\nabla \phi_{a\mu_a}^\lambda(\mathbf{r}, \sigma)|^2 \quad (6)$$

и $W^\lambda(r)$ – весовая функция, которая имеет вид

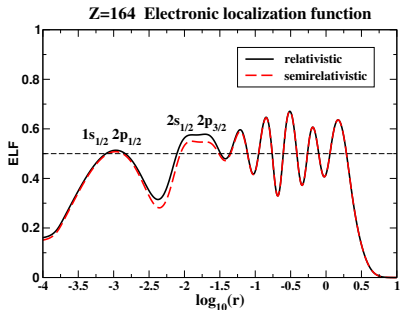
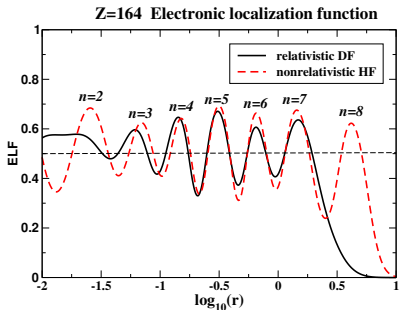
$$W^\lambda(r) = \frac{\rho^\lambda(r)}{\rho(r)}. \quad (7)$$

Og (Z=118). Configuration $7s^2 7p^6$
Electronic Localization Function (a.u.)



Спин-орбитальное расщепление $7p$ оболочки (~ 10 eV) и контракция $7p_{1/2}$ оболочки настолько велики в атоме Og, что с учетом того, что в валентной области $ELF \sim 0.5$, авторы работы [1] сделали вывод о том, что Og должен демонстрировать поведение подобное однородному электронному газу.

[1] P. Jerabek, B. Schuetrumpf, P. Schwerdtfeger, and W. Nazarewicz, *Phys. Rev. Lett.* 120, 053001 (2018).



Z=164. Электронная конфигурация: [Og]5g¹⁸6f¹⁴7d¹⁰.

Одноэлектронные энергии ε и средние радиусы $\langle r \rangle$ остовных электронов

	ε [keV]	$\langle r \rangle$ [a.u.]
1s 1/2	-770.6	0.0028
2p 1/2	-343.0	0.0038
2s 1/2	-196.3	0.0130
2p 3/2	-66.2	0.0279

$$mc^2 = 510.7 \text{ keV}$$

Орбитальный коллапс. Двухъямный радиальный потенциал

Радиальные уравнения Дирака-Фока для f - и g - электронов ($l_a=3,4$) содержат большой центробежный член, который доминирует при малых r .

$$V_a^{\text{rad}}(r) = V(r) + \frac{l_a(l_a + 1)}{2r^2}. \quad (8)$$

В результате может оказаться, что эффективный радиальный потенциал $V_{\text{rad}}(r)$ имеет две ямы: узкую и глубокую локализованную яму и мелкую, но широкую, внешнюю яму.

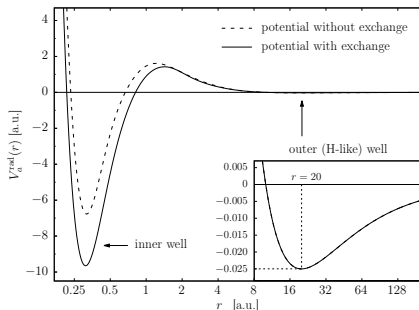


Рис.: $Z=125$. Эффективный радиальный потенциал для оболочки $a = 5g_{7/2}$. Сплошная линия – потенциал с обменом, а пунктирная – без обмена.

Орбитальный коллапс 5g электронов. Двухъямный радиальный потенциал

Для 5g электронов, локализованных во внешней яме, эффективный потенциал можно считать чисто кулоновским, т.е.

$$V^{\text{rad}}(r) = -\frac{1}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (9)$$

Минимум потенциала $V^{\text{rad}}(r)$ во внешней яме достигается в точке well is at the point

$$r_{\text{min}} \simeq l(l+1) = 20 \text{ a.u.} \quad (10)$$

Глубина внешней ямы V_{min} в точке минимума равна

$$V_{\text{min}} \simeq -[2l(l+1)]^{-1} = 0.025 \text{ a.u.} \quad (11)$$

Одноэлектронная энергия $\varepsilon_{nl}^{\text{H}}$ и средний радиус $\langle r \rangle_{nl}^{\text{H}}$ 5g состояния во внешней яме близки к нерелятивистским водородным значениям

$$\varepsilon_{nl}^{\text{H}} \simeq -\frac{1}{2n^2} = 0.02 \text{ a.u.} \quad (12)$$

и

$$\langle r \rangle_{nl}^{\text{H}} \simeq \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)] = 27.5 \text{ a.u.} \quad (13)$$

Z=125. 5g- орбитальный коллапс

Таблица: The one-electron energies of the ε_{5g} and the mean radii $\langle r \rangle_{5g}$ of the valence $5g_{7/2}$ -orbital, and total Dirac-Fock energies of the neutral atom with $Z = 125$. All values are given in atomic units

Z=125. [Og]8s²8p¹_{1/2}6f³_{5/2}5g¹_{7/2}

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

1. I. I. Tupitsyn et al., *Optics and Spectroscopy* 131, 895 (2023)

2. I. I. Tupitsyn et al., *Phys. Rev. A*, 109, 042807 (2024)

Z=124. 5g- орбитальный коллапс

Таблица: The one-electron energies ε_{5g} and mean radii $\langle r \rangle_{5g}$ of the valence $5g_{7/2}$ -orbital, and the total energies of the neutral atom with $Z = 124$. All quantities are given in atomic units.

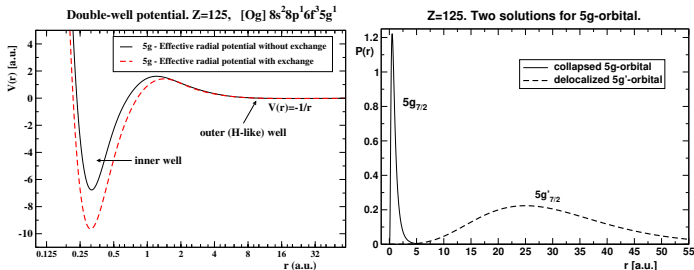
$$Z=124 \text{ [Og]} 8s^2 8p_{1/2}^1 6f_{5/2}^2 5g_{7/2}^1$$

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

1. I. I. Tupitsyn et al., *Optics and Spectroscopy* 131, 895 (2023)

2. I. I. Tupitsyn et al., *Phys. Rev. A*, 109, 042807 (2024)

Орбитальный коллапс 5g электронов. Двойные решения (Z=125)



One-electron energies and radii of two states in [a.u.]

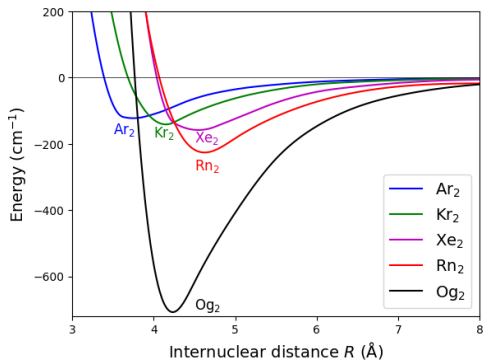
5g – localized (inner) orbital, 5g' – delocalized (outer) orbital, ε_{5g}^H – nonrelativistic H-like energy for n=5.

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{5g} &= -0.51464169 \text{ a.u.} & \langle r \rangle_{5g} &= 0.71289 \text{ a.u.} \\
 \varepsilon_{5g'} &= -0.02000147 \text{ a.u.} & \langle r \rangle_{5g'} &= 27.4943 \text{ a.u.} \\
 \varepsilon_{5g}^H &= -0.02000001 \text{ a.u.} & \langle r \rangle_{5g}^H &= 27.5000 \text{ a.u.}
 \end{aligned} \tag{14}$$

Total Energies (J=0.5):

$$\begin{aligned}
 E_{\text{inner}} &= -64846.2788 \text{ a.u.} \\
 E_{\text{outer}} &= -64846.0878 \text{ a.u.}
 \end{aligned} \tag{15}$$

Кривые потенциальной энергии основного состояния димеров благородных газов



Расчеты выполнены Даниилом Усовым и Антоном Рыжковым методом связанных кластеров (CCSD(T))

Параметры гранцентрированной решетки кристаллов благородных газов

Параметры гранцентрированной решетки кристаллов благородных газов

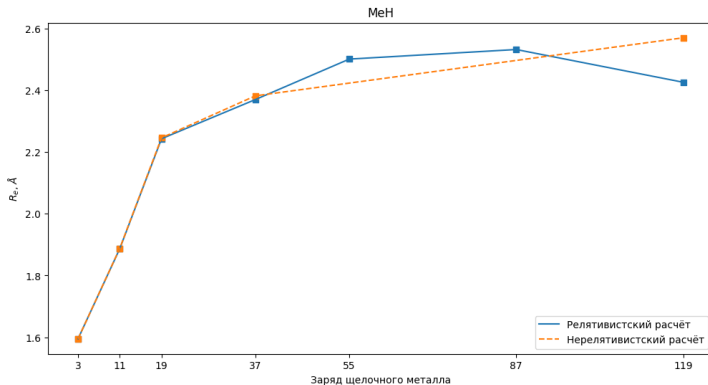
	a [Å]	E_f [eV]	E_{coh} [eV]
Xe	4.50	-0.19	0.19
Rn	4.61	-0.22	0.24
Og	4.43	-0.97	0.34

a – межатомное расстояние

E_{coh} – энергия сцепления

Расчеты выполнены Антоном Рыжковым методом функционала плотности (revised PBE-D3BJ SO)

Кривые потенциальной энергии основного состояния гидридов щелочных металлов

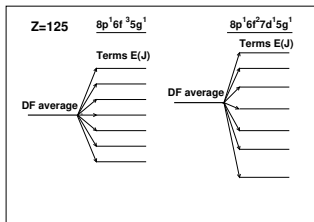


Расчеты выполнены Амиром Саетгараевым методом связанных кластеров (CCSD(T))

Thank You for Attention.

Основные конфигурации

How do we define the ground state configuration?



Основная конфигурация: конфигурация с наимизшей энергией центра тяжести E^{av}

Основной уровень: уровень с наимизшей энергией $E(J)$

Z = 125.

Наимизшие значения энергии Дирака-Фока в приближении центра тяжести конфигурации (E_{DF}^{av}) и наимизшее значение уровня энергии $E_{DF}(J)$

Configuration		E_{DF}^{av} [a.u.]	J	$E_{DF}(J)$ [a.u.]
$8p^1 6f^3 5g^1$	E_1	-64627.549597	6.5	-64627.614303
$8p^1 6f^2 7d^1 5g^1$	E_2	-64627.542119	8.5	-64627.638846
	$\Delta E = E_2 - E_1$	0.007478		-0.024543

Эти конфигурации имеют разную четность и не перемешиваются.

Основные конфигурации

$Z = 126$

Наинишие значения энергии Дирака-Фока в приближении центра тяжести конфигурации (E_{DF}^{av})

Configuration	E_{DF}^{av} [a.u.]
$8p^17d^16f^25g^2$	-66298.183666
$8p^16f^35g^2$.183121
$8p^16f^45g^1$.168137
$8p^26f^25g^2$.146963
$8p^17d^26f^15g^2$.114149

Энергии конфигураций $8p^17d^16f^25g^2$ and $8p^16f^35g^2$ практически совпадают

Основная конфигурация СТЭ $Z = 126$ в работах разных авторов

- $8p^26f^25g^2$ Mann et al., 1970 (DF)
- $8p^17d^16f^25g^2$ Fricke et al., 1977 (DFS)
- $8p^16f^45g^1$ Umemoto and Saito, 1997 (DF+PZ SIC)
- $8p^16f^35g^2$ (0.98) Nefedov, M. Trzhaskovskaya, 2006 (MCDF)
- $8p^17d^16f^25g^2$ Zhou et al., 2017 (DF)

Ground electron configurations

Таблица: Ground state electron configurations

Core: [Og] 8s ²				
Z	Conf.	J	Ref[1]	Ref[2]
125	5g ¹ 6f ² 7d ¹ 8p ¹	8.5	5g ¹ 6f ³ 8p ¹	5g ¹ 6f ² 8p ²
126	5g ² 6f ² 7d ¹ 8p ¹	10	5g ² 6f ² 7d ¹ 8p ¹	5g ² 6f ³ 8p ¹
127	5g ³ 6f ² 7d ¹ 8p ¹	13.5	5g ³ 6f ² 8p ²	5g ³ 6f ² 8p ²
Core: [Og] 8s ² 8p _{1/2} ²				
144	5g ¹⁸ 6f ¹ 7d ³	4.0	5g ¹⁸ 6f ¹ 7d ³	5g ¹⁷ 6f ¹ 7d ³
145	5g ¹⁸ 6f ³ 7d ²	6.5	5g ¹⁸ 6f ³ 7d ²	5g ¹⁸ 6f ³ 7d ²
162	5g ¹⁸ 6f ¹⁴ 7d ⁸	4.0	5g ¹⁸ 6f ¹⁴ 7d ⁸	5g ¹⁸ 6f ¹⁴ 7d ⁷ 9s ¹
163	5g ¹⁸ 6f ¹⁴ 7d ⁹	2.5	5g ¹⁸ 6f ¹⁴ 7d ⁹	5g ¹⁸ 6f ¹⁴ 7d ⁸ 9s ¹
164	5g ¹⁸ 6f ¹⁴ 7d ¹⁰	0.0	5g ¹⁸ 6f ¹⁴ 7d ¹⁰	5g ¹⁸ 6f ¹⁴ 7d ⁹ 9s ¹
165	5g ¹⁸ 6f ¹⁴ 7d ¹⁰ 9s ¹	0.5	5g ¹⁸ 6f ¹⁴ 5g ¹⁸ 7d ¹⁰ 9s ¹	—
166	5g ¹⁸ 6f ¹⁴ 7d ¹⁰ 9s ²	0.0	5g ¹⁸ 6f ¹⁴ 5g ¹⁸ 7d ¹⁰ 9s ²	—

[1] B. Fricke and G. Soff, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 19, 83 (1977).

[2] V.I. Nefedov, M. Trzhaskovskaya, *Dokl. Phys. Chem.* 408, 149 (2006).

Shannon entropy as a measure of localization of atomic valence states

According to the formula of K. Shannon [1], the amount of information is defined as:

$$S = - \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i \quad (16)$$

where N is the number of random events, p_i is the probability of the i -th event and

$$\sum_{i=1}^N p_i = 1. \quad (17)$$

The *minimum value* of S is reached for the deterministic event when one of the probabilities of p_i is 1, and the rest are zero. In this case, $S = S_{\min} = 0$.

The *maximum value* of S is reached for an equally probable distribution $p_i = 1/N$. Then, $S_{\max} = \ln(N)$

$$0 \leq S \leq \ln(N) \quad (18)$$

For continuous distribution

$$S = - \int d\mathbf{r} \ln(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}), \quad \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = 1. \quad (19)$$

The Shannon entropy increases with increasing delocalization of the valence states.

[1] C.E. Shannon, *Bell Syst. Tech. J.* 27, 379; 623 (1948).

Nonrelativistic Electron Localization Function (ELF)

The probability of finding two particles with the same spins simultaneously at positions 1 and 2 in a multi-electron system is given by the following expression:

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\sigma=\pm 1/2} \rho_2(\mathbf{r}_1 \sigma, \mathbf{r}_2 \sigma | \mathbf{r}_1 \sigma, \mathbf{r}_2 \sigma), \quad (20)$$

where ρ_2 – reduced density matrix of the 2nd order

$$\rho_2(x_1 x_2 | x'_1 x'_2) = \sum_{ijkl} \Gamma_{ij,kl} \varphi_i^*(x_1) \varphi_j^*(x_2) \varphi_k(x'_1) \varphi_l(x'_2), \quad x = (\mathbf{r}, \sigma). \quad (21)$$

Here $\Gamma_{ij,kl}$ is second-order reduced density matrix (RMD2) in the basis $\varphi_i(x)$

$$\Gamma_{ij,kl} = \frac{1}{2} \langle \Psi | a_i^+ a_j^+ a_l a_k | \Psi \rangle. \quad (22)$$

The probability density to find two electrons with parallel spins in the same point is equal to zero

$$P_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = 0. \quad (23)$$

Nonrelativistic Electron Localization Function (ELF)

Consider the **conditional density probability** $P_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, which is equal to the probability density of finding one electron at the point $\mathbf{r} + \mathbf{s}$, when another electron is at \mathbf{r}

$$P_x(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{s}) = \frac{P_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{s})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (24)$$

where ρ is the one-electron density.

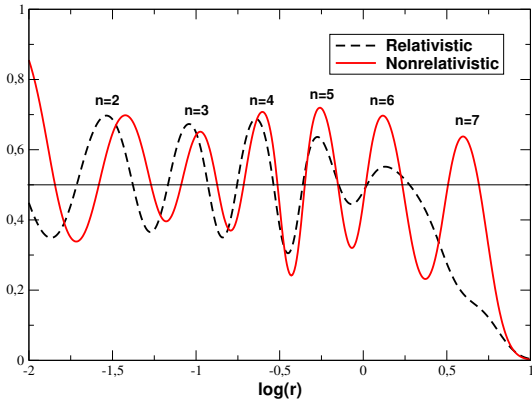
We define $D(\mathbf{r})$ as the first nonzero coefficient of the of the spherically averaged Taylor expansion of the conditional density probability P_x on the displacement s . The first expansion coefficients vanished by the Pauli principle, the second is vanished after spherical averaging. Then

$$D(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \Delta_s P_x(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{s}) \Big|_{\mathbf{s}=\mathbf{0}} = \frac{1}{2} \Delta_s \frac{P_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{s})}{\rho(\mathbf{r})} \Big|_{\mathbf{s}=\mathbf{0}} . \quad (25)$$

The more highly localized is the reference electron, the smaller is the probability of finding another electron near the reference point.

[1] A. D. Becke and K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* v.92, 5397 (1990).

Fl (Z=114). Configuration $7s^2 7p^2$
Electronic Localization Function (a.u.)



Orbital collapse. Double-well effective potential

- The orbital collapse effect occurs in atoms with open d- and f-shells as a consequence of the fact that the effective radial potential acting on the electrons of these shells contains two wells: a deep narrow inner well and a shallow but wide outer well.
- The effect of orbital collapse was predicted in [1], where it was shown, that the formation of a double-well potential is a consequence by the sum of two contributions of different signs: the screened potential of the nucleus and the centrifugal term, increasing quadratically with increasing orbital quantum number l . This effect was then considered in various papers and reviews (see [1-4] and references therein).
- With small changes in the various parameters determining this effective potential, the average radius and energy of the orbital can change by a factor of ten depending on which of the wells it's localised in.
- This phenomenon can have a significant influence on the properties of free atoms and ions, as well as atoms in molecules, clusters and crystals.

[1] M. Goeppert Mayer, *Phys. Rev.* 60, 184 (1941)

[2] J. P. Connerade, *Contemp. Phys.* 19, 415 (1978)

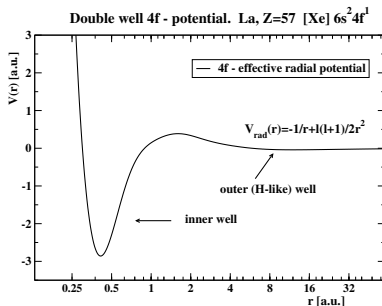
[3] R. I. Karaziya, *Usp. Fiz. Nauk* 135, 79 (1981)

[4] J.-R Connerade and R.C. Kamatak, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, v. 28, p. 1 (2000)

Orbital collapse

The radial Dirac-Fock equation for f- and g- electrons ($l=3,4$) contains a large centrifugal term $l(l+1)/r^2$ which dominates at small r . As a result, it may turn out that the effective one-electron potential has two wells: a narrow deep localized well and a tiny, but very wide, delocalized well.

This leads to the fact that with small changes in the atomic parameters *the delocalized solution can collapse into a highly localized one* [1], for example, depending on the value of total angular momentum J .

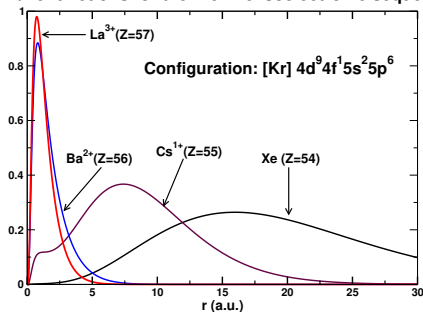


[1] Griffin et al, Phys Rev 177, 62. (1969)

Orbital collapse. $4d \rightarrow 4f$ E1-transition

Example of the 4f-orbital collapse of the excited configuration $4d^9 4f$ in the Xe-like isoelectronic series.

Wave functions for the Xe-like isoelectronic sequence



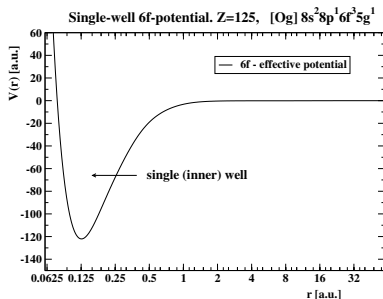
[1] K. T. Cheng, C. Froese Fischer, *PRA*, 28, 2811 (1983)

Таблица: List of values of total angular momentum J (relativistic terms) and number K of similar (identical) terms of configurations $[\text{Og}]8s^28p_{1/2}^16f_{5/2}^35g_{7/2}^1$, $Z = 125$ and $[\text{Og}]8s^28p_{1/2}^16f_{5/2}^25g_{7/2}^1$, $Z = 124$ of atoms with $Z=125$ and $Z=124$ respectively

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

No orbital collapse of the 6f-electrons

There is no collapse of the 6f-orbital for the elements of 8th period, since the 6f-radial potential has only one inner well.



Orbital collapse. Dirac-Fock double solutions

We consider configurations with only one f- or g- electron outside closed relativistic shell, since in the restricted Hartree-Fock method all electrons of the one shell have the same radial wave function, and only one electron can be localized in the outer well.

In some cases, depending on the initial approximation, two different solutions can be obtained: one localised in a narrow inner well and the other in a wide outer well.

The dual solutions were first found in Ref [1]. Using the mixing of the initial and final wave functions in the iterative procedure the authors obtained two Dirac-Fock solutions for lanthanum with configuration $6s^2 4f_{5/2}$ and for europium $6s^2 4f_{5/2}^7 4f_{7/2}$.

1. *I.M. Band and V.I. Fomichev, Phys.Letters A, 75, 178 (1980)*

Orbital collapse. Dirac-Fock double solutions

In order to obtain two solutions we use the following procedure.

- We introduce the parameter α as a multiplier in the exchange interaction and represent the Dirac-Fock operator in the form of

$$\hat{V}_{\text{DF}}(r) = V_{\text{H}} + \alpha \hat{V}_{\text{x}}, \quad (26)$$

where V_{H} – Hartree potential with self-interaction correction, and \hat{V}_{x} – exchange operator.

- In the first step, we adjust the parameter α in order to obtain the required solution. Thus, for example, $\alpha = 0$, as a rule, gives us a solution localised in the outer well. At this stage we use the eigenfunctions of the Dirac operator with the modified Gaspar potential [1] as an initial approximation. The modification has been done in [2] to take into account self-interaction correction.

$$V_{\text{G}}(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{N_e - 1}{r} \left(1 - \frac{e^{-\lambda r}}{1 + A r} \right), \quad (27)$$

where $\lambda = 0.2075 Z^{1/3}$, $A = 1.19 Z^{1/3}$, and N_e is the number of electrons.

- Then we change the parameter α in order to go directly or gradually to the value $\alpha = 1$, using as an initial approximation the wave functions obtained at the previous value of α .

[1] R. Gaspar. J. Chem. Phys., 20, 1863 (1952).

[2] A. E. S. Green. Advances in Quantum Chemistry, 7, 221 (1973).

Spin-orbit splitting

Таблица: One-electron energies $\varepsilon(nlj)$ and spin-orbit splitting Δ_{SO} [eV]

7-th period			
Z	$\varepsilon(7p_{1/2})$	$\varepsilon(7p_{3/2})$	Δ_{SO}
114	10.4	4.5	5.9
116	14.3	6.1	8.2
118	20.1	8.3	11.8
8-th period			
Z	$\varepsilon(8p_{1/2})$	$\varepsilon(8p_{3/2})$	Δ_{SO}
125	5.3	2.4	2.9
144	13.8	2.7	11.1
145	16.2	2.7	13.5
164	69.9	3.6	66.3
165	79.7	5.0	74.7
166	90.1	6.6	83.5

Orbital collapse. Two solutions for f-electrons (La, Z=57)

A coexistence of two different states of an atom with the same electronic configuration both for lanthanum ($6s^2 4f_{5/2}$)

Comparison our results with [1] for the La configuration ($6s^2 4f_{5/2}$) in [a.u.]

4f – localized (inner) orbital, 4f' – delocalized (outer) orbital, ε_{4f}^H – nonrelativistic H-like energy for n=4.

$$\begin{array}{llll} \varepsilon_{4f} & = & -0.23830 & \langle r \rangle_{4f} & = & 1.2591 \\ \varepsilon_{4f'} & = & -0.03180 & \langle r \rangle_{4f'} & = & 17.0614 \\ \varepsilon_{4f'}[1] & = & -0.0316 & & & -- \\ \varepsilon_{4f}^H & = & -0.03125 & \langle r \rangle_{4f}^H & = & 17.9999 \end{array} \quad (28)$$

Total Energies (J=2.5):

$$\begin{array}{llll} E_{\text{inner}} & = & -8493.5521 & E_{\text{inner}}[1] & = & -8493.6247 \\ E_{\text{outer}} & = & -8493.4767 & E_{\text{outer}}[1] & = & -8493.5512 \end{array} \quad (29)$$

Orbital collapse. Two solutions for 6f-electrons (Z=148)

Z=148. Configuration: [Og]8s² 8p_{1/2}² 5g¹⁸ 7d_{3/2} 6f_{5/2}⁶ 6f_{7/2}¹

Таблица: 6f-orbital localized in the inner well

Level J	Total energy	ϵ_{6f}	$\langle r \rangle$
2.0	-115208.5829	-0.10466	1.570
3.0	-115208.6011	-0.11633	1.566
4.0	-115208.6145	-0.12470	1.574
5.0	-115208.5860	-0.10774	1.562

Таблица: 6f-orbital localized in the outer well

Level J	Total energy	$\epsilon_{6f'}$	$\langle r \rangle$
2.0	-115208.6203	-0.0309	18.206
3.0	-115208.6208	-0.0314	17.798
4.0	-115208.6210	-0.0317	17.594
5.0	-115208.6205	-0.0311	18.058

One-electron model QED potential

The model self-energy (SE) operator V^{SE} for $5 \leq Z \leq 120$ was introduced in our papers [1-3]

$$V^{\text{SE}} = V_{\text{loc}}^{\text{SE}} + \sum_{i,k=1}^n |\phi_i\rangle \Delta B_{ik} \langle \phi_k|, \quad (30)$$

where

$$\Delta B_{ik} = \sum_{j,l=1}^n (D^{-1})_{ji} \Delta \Sigma_{jl} (D^{-1})_{lk}, \quad (31)$$

$$\Delta \Sigma_{ik} = \Sigma_{ik} - \langle \psi_i^{(0)} | V_{\text{loc}}^{\text{SE}} | \psi_k^{(0)} \rangle \text{ and } \Sigma_{ij} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{\Sigma} | \psi_j^{(0)} \rangle.$$

Here Σ_{ij} are the matrix elements of the exact one-loop energy-dependent SE operator $\hat{\Sigma}$, calculated with hydrogen like wave functions $\psi_i^{(0)}$ [1].

At the present time, the scope of model QED operator has been expanded up to $Z=170$ [4].

1. V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin, *Phys. Rev. A*, **88**, 012513 (2013)
2. V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin, *Computer Phys. Comm.*, **189**, 175 (2015)
3. I.I. Tupitsyn, M.G. Kozlov, M.S. Safronova, V.M. Shabaev, and V.A. Dzuba, *PRL*, **117**, 253001 (2016)
4. A. V. Malyshev, D. A. Glazov, V. M. Shabaev, I. I. Tupitsyn, V. A. Yerokhin, and V. A. Zaytsev, *Phys. Rev. A* **106**, 012806 (2022)