

# 钠原子主线系精细结构的多体微扰计算

陈笋 朱云霞 葛自明 贺黎明<sup>†</sup>

(华东理工大学物理系, 上海 200237)

(2011年9月27日收到; 2011年12月11日收到修改稿)

在相对论的框架下采用多体微扰理论 (MBPT) 方法计算了钠原子  $np(n = 3-9)$  态的能级精细结构分裂值. 为避免多体微扰计算中需要计算大量连续态的困扰, 通过引入外势的方法可以构建离散、有限和近似完备的数值基函数. 经求解相对论 Hartree-Fock (RHF) 方程及外势作用下的 RHF 方程可获得零级近似波函数和能级值. 为了使微扰展开能够收敛, 计算中用到了轨道角量子数  $l \leq 6$  的在一定能量分布范围内的中间态, 其中以在外势作用下的收缩态为主. 依此方法计算了钠原子主线系系列能级二阶微扰修正值, 同时还考虑了 Breit 效应的一级微扰修正对精细结构的影响. 通过与其他理论计算结果比较可看出, 本文计算结果在较大程度上更接近于实验值.

**关键词:** 主线系, 精细结构, 多体微扰理论 (MBPT), Breit 效应

**PACS:** 31.15.xp, 31.25.vj, 31.30.J-, 32.10.Fn

## 1 引言

原子结构的准确测量和计算一直都是许多实验和理论工作者的研究热点. 而碱金属原子由于其能够被激光冷却到极低温而使之广泛的应用于准确的光谱测量中, 这使得对于碱金属原子精细结构的准确测量和计算变得更为重要<sup>[1]</sup>. 对于即使是碱金属这样的多电子体系, 如果直接求解体系的量子力学方程会比较困难, 常用的近似处理方法主要有如下的几种: 多通道的量子亏损理论 (MQDT)<sup>[2-4]</sup>、组态相互作用 (CI) 方法<sup>[5,6]</sup>、多组态 Hartree-Fock (MCHF) 方法<sup>[7,8]</sup> 或多组态 Dirac-Fock (MCDF) 方法<sup>[9,10]</sup>、以及多体微扰理论 (MBPT)<sup>[11,12]</sup>.

有关碱金属原子精细结构的比较值得关注的计算研究有: Wang 等<sup>[9]</sup> 用简化的多组态 Dirac-Fock (SMCDF) 方法计算了类钠等电子系列  $D$  态的精细结构分裂值, Chen 等<sup>[13]</sup> 利用基于  $R$  矩阵理论和全核加关联方法 (the full core plus correlation method) 的量子亏损函数法计算了锂原子高激

发  $D$  态和  $F$  态的精细结构; He 等<sup>[14]</sup> 利用相对论 Hartree-Fock (RHF) 的计算方法得到了钠原子  $D$  系列 Rydberg 态精细结构倒置的计算结果, 同时用微扰论方法考虑了 Breit 效应, 使计算结果明显好于其他理论计算值; Dzuba 等<sup>[15]</sup> 采用相对论的多体微扰理论计算了重碱金属 Cs 的能级和精细结构, 考虑了二级关联效应得到的计算值能较好地符合实验值. 所有这些理论工作在一定程度上都是相当成功的, 只是计算的都是碱金属原子的  $D$  或  $F$  系列能级. 而有关碱金属原子主线系  $P$  系列能级的计算研究只有较早期的基于非相对论框架的微扰论方法的计算结果<sup>[11,12]</sup>. 这一理论方法的一个重要缺陷是完全没有考虑电子关联效应, 因而计算结果也存在一些偏差. 本文工作的主要目的是建立一个新的基于完全相对论框架的原子多体问题的理论计算方案, 使之能较好地适用于碱金属原子结构问题, 特别是原子 Rydberg 态的计算研究.

利用 MBPT 计算电子间相关作用需要对所有的态求和 (包含束缚态和连续态). 因此在实际计算中, 为了使微扰展开收敛, 往往需要计算大量的中间态, 这给计算带来了很大的困难. 为了解决这一

<sup>†</sup> E-mail: lmhe@ecust.edu.cn

问题,近一二十年 B 样条<sup>[16-18]</sup>方法成为比较主流和常用的多体问题的表示和计算方法,但很少有文献报道用于精细结构,特别是对于较高激发态体系的计算研究.还有一种比较传统的做法是对束缚态和连续态部分分别予以处理<sup>[15,19]</sup>,其中连续态部分的求和采用 Simpson 积分方法.通常只对较少的束缚态部分作严格计算,而对于从束缚态到连续态的过渡能量范围则只能作近似处理.

我们注意到 Younger<sup>[20]</sup>通过引入外势的方法构建离散和平方可积的数值化基函数并用于一系列基态闭壳层原子体系的多体微扰计算.尽管他的工作没有引起广泛的关注,我们认为这是一种有别于其他理论方法的有益尝试,有其可取和值得借鉴的地方.本文在 Younger 的工作基础上进行了一些重要的改进,得到了相对论框架下的能适用于计算激发态的原子结构多体问题的表示和计算方法及相应的计算程序.利用这一理论方法计算了钠原子主线系  $np(n=3-9)$  系列能级的精细结构.通过与其他理论结果比较可以看出,本文计算结果明显地更接近于实验值.

## 2 理论与计算方法

在有心力场模型下,相对论的单电子轨道波函数可以表示为<sup>[21]</sup>

$$\psi_i = \psi_{n_i \kappa_i m_i} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{n_i \kappa_i}(r) \chi_{\kappa_i m_i}(\vartheta, \varphi) \\ i Q_{n_i \kappa_i}(r) \chi_{-\kappa_i m_i}(\vartheta, \varphi) \end{pmatrix}, \quad (1)$$

由此可以得到一组耦合的径向波动方程组,或称 Dirac-Fock (DF) 方程<sup>[14]</sup>

$$\begin{aligned} & \frac{dP_A}{dr} + \frac{\kappa}{r} P_A - \left[ 2c + \frac{1}{2c} (\varepsilon_A - V_A(r)) \right] Q_A \\ &= -\frac{1}{2c} X_A^{(Q)}(r), \\ & \frac{dQ_A}{dr} - \frac{\kappa}{r} Q_A + \frac{1}{2c} (\varepsilon_A - V_A(r)) P_A \\ &= \frac{1}{2c} X_A^{(P)}(r), \end{aligned} \quad (2)$$

其中  $P$  是大分量径向波函数,  $Q$  为小分量.  $\chi_{\kappa_i m_i}(\vartheta, \varphi)$  是球谐函数和自旋函数的矢量耦合函数<sup>[14]</sup>. 对于原子的闭壳层体系,可以给出其中的势函数  $V_A(r)$  以及交换作用  $X_A^{(P,Q)}(r)$  的明确表达式<sup>[14]</sup>.

在上述方程(组)中,可以通过替换小分量  $Q$  而得到大分量  $P$  所满足的波动方程,我们称之为相对论 Hartree-Fock (RHF) 方程<sup>[14]</sup>

$$\frac{d^2 P_A}{dr^2} = F_A(r) P_A + G_A(r), \quad (3)$$

其中

$$\begin{aligned} F_A(r) &= \frac{l_A(l_A + 1)}{r^2} + V_A(r) - \varepsilon_A \\ &\quad - K(\varepsilon_A - V_A(r))^2 P_A - KB \frac{\kappa}{r} \frac{dV_A}{dr}, \quad (4) \\ G_A(r) &= X_A^{(P)} + K(\varepsilon_A - V_A(r)) X_A^{(P)} + K \frac{\kappa}{r} X_A^{(Q)} \\ &\quad - K \frac{dX_A^{(Q)}}{dr} - K^2 B \frac{dV_A}{dr} X_A^{(Q)} \\ &\quad - KB \frac{dV_A}{dr} \frac{dP_A}{dr}. \end{aligned} \quad (5)$$

这是关于大分量  $P$  的一元二阶微分方程,在数值求解时可以套用在求解非相对论 Hartree-Fock 方程中普遍采用的计算方法<sup>[22]</sup>,这在数值方法的效率和计算精度上有一定优越性.

利用上述 RHF 方程(3),可首先计算出  $\text{Na}^+$  的结构.在冻结近似下,在同一个  $V^{N-1}$  势下可求解所有的外层轨道,其中包括价电子轨道(实态)和无数个中间态(又称虚态).为了避免计算大量连续态的困扰,Young<sup>[20]</sup>定义了“收缩的(contracting)”零阶哈密顿

$$H_0^c = H_0 + (1 - P)V_w(1 - P), \quad (6)$$

其中  $P = \sum_i |i\rangle\langle i|$  是投影算符,  $V_w$  为

$$V_w(r) = \begin{cases} 0, & r < r_w, \\ e^{\alpha(r-r_w)} - 1, & r \geq r_w. \end{cases} \quad (7)$$

如果  $H_0^c$  作用在实态  $|i\rangle$  上,由基函数的正交性可得

$$H_0^c |i\rangle = H_0 |i\rangle = \varepsilon_i |i\rangle. \quad (8)$$

然而对于虚态则有

$$\begin{aligned} H_0^c |k\rangle &= H_0 |k\rangle + (1 - P)V_w |k\rangle \\ &= H_0 |k\rangle + V_w |k\rangle - \sum_i |i\rangle\langle i| V_w |k\rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

于是对于这些态来讲,除  $H_0$  外,还受到一个附加的起始于  $r_w$  的指数增长的势垒的作用.(9)式中的最后一项是为了保证受这一外势作用的态与实态之间的正交性.

我们将 Younger 的做法推广到相对论情形, 则可得到与 (9) 式对应的外势作用下的 Dirac-Fock 方程

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{dP_C}{dr} + \frac{\kappa}{r} P_C - \left[ 2c + \frac{1}{2c} (\varepsilon_C - V_A(r) - V_w(r)) \right] Q_C \right. \\ & \left. = -\frac{1}{2c} X_C^{(Q)}(r) + \frac{1}{2c} W_C^{(Q)}(r), \right. \\ & \left. \frac{dQ_C}{dr} - \frac{\kappa}{r} Q_C + \frac{1}{2c} (\varepsilon_C - V_A(r) - V_w(r)) P_C \right. \\ & \left. = \frac{1}{2c} X_C^{(P)}(r) - \frac{1}{2c} W_C^{(P)}(r), \right. \end{aligned} \quad (10)$$

其中

$$\begin{aligned} W_C^{(P)}(r) &= \sum_D \langle D | V_w | C \rangle P_D, \\ W_C^{(Q)}(r) &= \sum_D \langle D | V_w | C \rangle Q_D, \end{aligned} \quad (11)$$

而

$$\begin{aligned} \langle D | V_w | C \rangle &= \int_0^\infty P_D V_w P_C dr \\ &+ \int_0^\infty Q_D V_w Q_C dr. \end{aligned} \quad (12)$$

为了能够计算激发态的多体微扰效应, 我们进一步设想 (11) 式中的求和指标  $D$  不仅包含电子的占据轨道 (实态), 还可包括部分虚态. 如此我们还可将外层轨道区分为在外势作用下的收缩态轨道 (由 (10) 式求解), 以及非收缩轨道 (由 (2) 式求解).

对于收缩态轨道的求解, 通过 (10) 式与 (2) 式的比较, 可将 (10) 式中的  $V_w(r)$  归并到  $V_A(r)$ , 另把  $W_C^{(P)}(r)$  和  $W_C^{(Q)}(r)$  分别归并到  $X_C^{(P)}(r)$  和  $X_C^{(Q)}(r)$ . 于是 (10) 式也可转化成形如 (3) 式的一元二阶微分方程, 通过类似的方法予以求解. 然而在具体的数值方法上, 如网格剖分等方面还需作进一步的改进. 如果能够克服数值计算方面的困难将能得到完全离散的谱结构, 这正是我们所需要的.

由 Rayleigh-Schrödinger 微扰理论, 一级近似波函数可以表示为 [16]

$$\Psi^{(1)} = \chi^{(1)} \Psi_0, \quad (13)$$

其中的一级关联算符

$$\chi^{(1)} = \sum_{ar} a_r^+ a_a \chi_{ra}^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_{abrs} a_r^+ a_s^+ a_b a_a \chi_{rsab}^{(1)} \quad (14)$$

又可以区分为单激发和双激发两部分. 其中  $a_i^+$  和  $a_i$  是产生和湮没算符. 从  $a \Rightarrow r$  的单激发为

$$\chi_{ra}^{(1)} = \frac{\langle r | \Delta V | a \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_r}, \quad (15)$$

这里  $\Delta V$  为微扰算符中的单电子项. 从  $a, b \Rightarrow r, s$  的双激发为

$$\chi_{rsab}^{(1)} = \frac{\langle rs | g_{12} | ab \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}, \quad (16)$$

其中  $g_{12}$  为两电子间的 Coulomb 相互作用, 在 Rydberg 能量单位下应表示成  $\frac{2}{r_{12}}$ .

在从头计算法和  $V^{N-1}$  近似模型下, 单电子激发的微扰矩阵元为零 [23]

$$\langle r | \Delta V | a \rangle = 0. \quad (17)$$

可以证明, 在引入外势以后,  $\Delta V$  中如果包括 (6) 式中的第二项时依然可以得到相同的结果. 于是在电子关联算符中只需考虑双电子激发的贡献部分. 这里又可以分为两种情形: 即原子实的两个电子被激发, 或一个价电子 (其状态用  $v$  表示) 和一个内层 (原子实内) 电子被激发. 由此可得对于这一价电子态的二阶能量修正为 [24]

$$\begin{aligned} E_v^{(2)} &= - \sum_{brs} \frac{\langle rs | g_{12} | vb \rangle^2 - \langle vb | g_{12} | sr \rangle \langle rs | g_{12} | vb \rangle}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_v - \varepsilon_b} \\ &+ \sum_{abs} \frac{\langle vs | g_{12} | ab \rangle^2 - \langle ab | g_{12} | sv \rangle \langle vs | g_{12} | ab \rangle}{\varepsilon_v + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \end{aligned} \quad (18)$$

上式中  $a, b$  为原子实轨道,  $r, s$  为虚轨道,  $v$  为所计算的价轨道.

在相对论框架下, 对于  $H_0$  (或  $H_0^0$ ) 的本征态是  $2j+1$  重简并的. 因此可以将 (18) 式中分母相同而分子不同的态先加起来, 即先完成对相应磁量子数的求和而得到用径向积分表示的简化表示式. 通过对角动量有关部分的约化, 可得到二阶能量修正值为

$$E_v^{(2)} = - \sum_{brs} \frac{[j_b, j_r, j_s]}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_v - \varepsilon_b} \left\{ \sum_k \frac{1}{[k]} [X^k(r, s, v, b)]^2 \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{kk'} (-1)^{k+k'} \left\{ \begin{matrix} j_v & k & j_r \\ j_b & k' & j_s \end{matrix} \right\} X^k(r, s, v, b) X^{k'}(v, b, s, r) \Big\} \\
 & + \sum_{abs} \frac{[j_a, j_b, j_s]}{\varepsilon_v + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \left\{ \sum_k \frac{1}{[k]} [X^k(v, s, a, b)]^2 \right. \\
 & \left. + \sum_{kk'} (-1)^{k+k'} \left\{ \begin{matrix} j_a & k & j_v \\ j_b & k' & j_s \end{matrix} \right\} X^k(v, s, a, b) X^k(a, b, s, v) \right\}, \quad (19)
 \end{aligned}$$

其中  $[j_1, j_2, \dots] = [(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)\dots]$ , 而

$$X^k(A, B, C, D) = \begin{pmatrix} j_A & j_C & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_B & j_D & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} R^k(A, B, C, D), \quad (20)$$

径向 Slater 积分由下式定义:

$$R^k(A, B, C, D) = \iint [P_A(1)P_C(1) + Q_A(1)Q_C(1)]g_{12}[P_B(2)P_D(2) + Q_B(2)Q_D(2)]dr_1 dr_2. \quad (21)$$

这里需要指出的是, 通过对磁量子数求和之后, (19) 式中的求和指标  $a, b$  和  $r, s$  已不再对应于自旋轨道, 而是可容纳  $2j + 1$  个电子 (或自旋轨道) 的壳层 (shell).

此外我们还考虑了 Breit 效应对能级精细结构分裂的影响, 用一级微扰法计算了原子实与价轨道间的 Breit 相互作用. Grant 等<sup>[25]</sup> 给出了闭壳层电子对价电子的 Breit 作用的具体表达式, 由于篇幅的原因本文中就不予列出.

### 3 计算结果及讨论

为了计算钠原子的激发态结构, 在冻结近似下可先计算出原子实  $\text{Na}^+$  的结构. 然后在同一个  $V^{N-1}$  势下可计算出所有的外层轨道. 对于那些在由 (7) 式定义的外势作用下的收缩态, 其径向波函数在  $r > r_w$  区域迅速收缩至趋于零. 所以这里外势的起始位置  $r_w$  是一个重要的参量. 为了使收缩态波函数能够在最大程度上描述电子间的关联效应, 需要对外势的选择作必要的设定.

Younger 认为由于每一不同对称性的态拥有各自不同的径向波函数, 为此它们完全可以使用不同的外势<sup>[20]</sup>. 但是在这里我们考虑对某一特定的原子体系可选用两种外势形式. 其一是对于一般的角动量态, 选取的外势起始位置只需在原子实的主要电荷分布之外. 例如钠原子的原子实里仅包含 1s,

2s 和 2p 三个态, 而又以 2p 态的径向分布最为弥散, 所以我们可以选择如图 1 所示的外势  $V_w$ . 另一种是与所计算的价电子态具有相同对称性的角动量态, 这里又需要区分这一价轨道具体处于哪一个激发态. 以计算 5p 态为例, 图 2 给出了 5p 态的径向波函数  $P_{5p}$  和与之对应的外势  $V'_w$ .

对于钠原子主线系的多体微扰计算, p 系列的中间态波函数的构建是十分关键的. 图 2 中的 5p 态是实态, 当然应在没有外势条件下计算得到. 3p, 4p 的分布范围更小, 亦可在同样条件下进行求解. 在这里 3p, 4p 是虚态而非收缩态, (11) 式中的求和指标  $D$  应包含这些态, 这样才能保证后面的收缩态与这些态正交. 从 6p 开始的所有中间态都将受外势  $V'_w$  的作用, 是为收缩态. 图 3 给出了 6p—9p 的径向分布图. 所有这些态在 5p 的主要分布区域中的行为与实态是没有分别的, 因为在  $r = r'_w$  之前它们不受外势影响. 只是在  $r > r'_w$  区域这些收缩态在这个外势的作用下迅速衰减, 在差不多相同的地方被收缩掉了. 在这里外势的作用其实质是给出了一种谱方法, 给出了原子多体问题计算中的一种有限和近似完备的, 离散和平方可积的数值化基函数的有效构建方式.

利用上述方法计算二阶关联能对钠原子主线系  $np(n = 3-9)$  系列能级精细结构的影响, 其中用到了轨道角量子数  $l \leq 6$  的一定能量分布范围的中间态. 为了得到有比较合理分布的谱结构, 我们选

取第一种外势的起始位置为  $r_w = 24.2$ , 决定势垒斜率的指数  $\alpha = 1.6$ . 我们将  $n = 3-9$  的 7 个  $np$  态分为三组, 选择三种不同的外势  $V'_w$ , 如表 1 所示. 表 1 同时还给出了计算中所用到的虚态的数目以及能量的大致分布范围. 最后两列分别是  $p$  态系列能级的最大值  $\epsilon'_m$  和其它系列能级的最大值  $\epsilon_m$ .

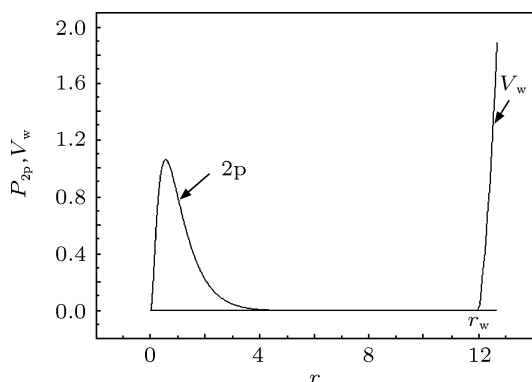


图 1 钠原子 2p 态径向波函数及外势  $V_w$

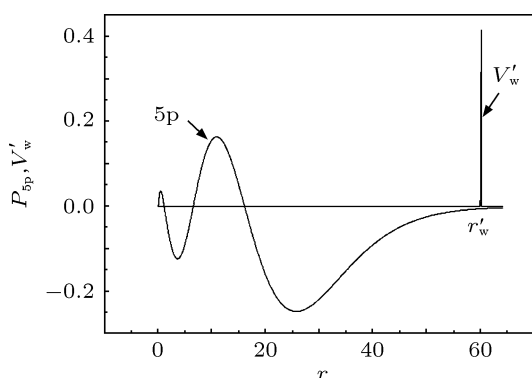


图 2 钠原子 5p 态径向波函数及外势  $V'_w$

通过求解 RHF 方程可以得到钠原子  $np_{3/2}$  和  $np_{1/2}$  两个态的能级值, 它们的差  $\Delta\epsilon_i$  列于表 2 中的第二列. 为了考察 Breit 效应对精细结构分裂的影响, 用一级微扰法分别对  $np_{3/2}$  和  $np_{1/2}$  两个态计算原子实与价电子间的 Breit 相互作用能, 它们的差值, 就是所谓精细结构中的 Breit 效应, 结果列于表 2 中的第三列. 二阶关联能对精细结构分裂值的影响, 也是通过两精细结构能级按 (19) 式分别计算二阶微扰修正值, 它们的差  $\Delta E_v^{(2)}$  列于表 2 的第四列. 第五列为精细结构分裂值最终结果, 它们是前面三者的代数和.

为了考察本文计算结果的可靠性, 我们以 5p 能级为例进行了计算稳定性试验. 主要考察选取不同外势情况下对二阶关联能效应  $\Delta E_v^{(2)}$  的影响, 具体结果列于表 3. 从表 3 结果可以看出, 在遵循前述外势选取规则的前提下, 如果选择相同的虚态能谱范围则外势对能级精细结构分裂值基本没有什么影响. 同时我们对能谱范围的影响也进行了考察, 结论是计算结果在本文选择的有效数字范围内是可靠的.

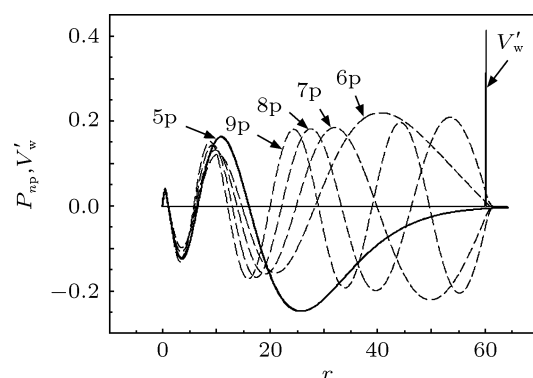


图 3 计算 5p 时的外势  $V'_w$  及其收缩态  $np(n = 6-9)$

表 1 计算  $np$  的二阶关联能时与生成中间态有关的各类参数

$n$	$r'_w$	$\alpha'$	中间态数目							$\epsilon_m/\text{Ry}$	$\epsilon'_m/\text{Ry}$
			s	p	d	f	g	h	i		
3, 4, 5	60	2	130	297	130	128	128	127	127	$\sim 228$	$\sim 225$
6, 7	120	2	130	495	130	128	128	127	127	$\sim 228$	$\sim 162$
8, 9	240	2	130	560	130	128	128	127	127	$\sim 228$	$\sim 53$

表2 钠原子主线系精细结构分裂值的计算结果以及比较 (cm<sup>-1</sup>)

n	本文计算结果				Calc1 <sup>[11]</sup>	Calc2 <sup>[11]</sup>	Calc3 <sup>[12]</sup>	Exp1 <sup>[26]</sup>	Exp2 <sup>[27]</sup>
	$\Delta\epsilon_i$	$\Delta E_B^{(1)}$	$\Delta E_v^{(2)}$	合计					
3	16.226	-0.865	1.912	17.273	15.467	22.053	15.465	17.196	17.196
4	5.406	-0.290	0.528	5.644	5.144	7.172	5.156	5.63	5.59
5	2.409	-0.130	0.218	2.497	2.293	3.216	2.33	2.52	2.47
6	1.273	-0.069	0.110	1.314				1.25	1.29
7	0.752	-0.041	0.063	0.774				0.74	0.75
8	0.480	-0.026	0.039	0.493				0.47	0.49
9	0.325	-0.018	0.026	0.333				0.47	(0.33)

表3 稳定性试验方案及其结果

$r_w$	$\alpha$	$r'_w$	$\alpha'$	$\epsilon_m/Ry$	$\epsilon'_m/Ry$	$\Delta E_v^{(2)}/cm^{-1}$
12	1.6	60	2	~ 228	~ 162	0.217
24.2	1.6	60	2	~ 228	~ 162	0.217
24.2	1.6	120	2	~ 228	~ 162	0.217

表2同时还列出了实验值和其它理论计算结果. 其中 Calc1 和 Calc2 是 Sternheimer<sup>[11]</sup> 采用非相对论方法, 通过将自旋-轨道耦合作用作为微扰项得到的计算结果. 两种算法分别使用了两组不同的零阶近似波函数: Calc1 是使用 Froese-Fischer<sup>[28]</sup> 的程序计算得到的 HF 波函数, 而 Calc2 采用的是 EA 波函数<sup>[29]</sup>. EA 实质是半经验方法, 即由实验测量结果代替本征能量然后找到相应的本征态波函数. 从 Sternheimer 的计算结果可以看出, 应用 HF 波函数计算得到的结果同实验值相比偏小, 这主要是由于没有考虑电子间的关联效应. 而由 EA 波函数计算得到的结果同实验值相比又偏大, 结果也很不理想. Calc3 采用的方法与 Calc1 类似, 计算结果也非常接近.

上述理论方案都是在非相对论基础上用微扰论方法处理自旋-轨道耦合这一相对论效应, 而完全没有考虑 Breit 效应及电子关联效应对精细结构的影响. 在理论模型上只相当于本文在相对论框架下的直接计算结果 ( $\Delta\epsilon_i$ ) 或是它的近似. 说它是近似是因为这一方法只考虑了部分的相对论效应且

采用微扰论的近似方法. 由表2的结果比较可以看出, 本文的初步计算结果 ( $\Delta\epsilon_i$ ) 普遍好于上述理论方法的计算值. 进一步引入 Breit 效应和二阶关联效应的修正后, 使最后的计算结果明显地更接近于实验值.

为了更直观的比较各理论方法的优劣, 图4中给出了各理论计算值与实验结果的比较. 图4中, 横轴是主量子数  $n$ , 表示不同的  $np$  态. 由于表2中有两组实验结果, 这里的纵坐标以本文计算结果为基准, 给出了实验值和其他理论结果相对于本文结果的比值. 从图中可以看出, 对于  $3p-5p$  态, 与其他理论结果相比, 本文结果明显更接近于两组实验值. 如果将两组实验结果进行比较的话, 本文计算结果与 Exp2<sup>[27]</sup> 的实验测量值更接近. 对实验结果的进一步分析发现, 文献[27]中  $9p$  的结果其实并非实验测量值, 而是根据低能态的测量值推算, 或者说是外延的结果. 而文献[26]给出的  $8p$  与  $9p$  的测量值都是 0.47, 这与我们的计算结果完全不能符合, 图4中  $9p$  的结果与本文计算值相差非常大.

钠原子主线系光谱及其精细结构是人类最早观察到的光谱学现象之一, 这是一个非常重要的基础性研究课题. 表2列出了到目前为止我们所能得到的理论及实验测量结果. 本文给出的理论方法及计算结果在理论方面进了一大步. 理论模型还有进一步完善和提高的空间, 然而对这一课题的进一步深入研究还需要更加丰富、准确的测量结果.

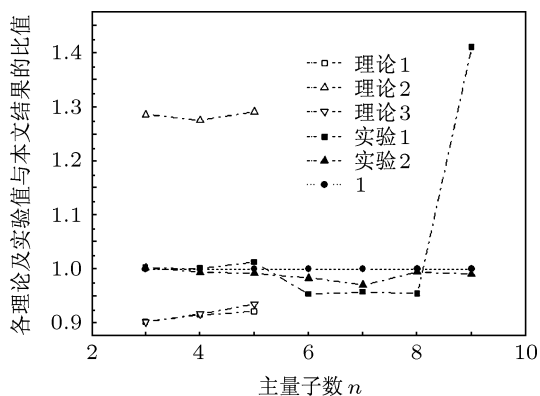


图4 各理论计算结果及实验值的比较(纵坐标为各理论计算及实验值与本文结果的比值。(●)以本文计算结果为基准,比值衡为1.其他标识同表2)

## 4 结论

在 Younger 的工作基础上,给出了一种相对论框架下的原子结构多体问题的全新表示形式以及相应的计算方法. 这是通过引入外势的方法来构建的一种离散、有限和近似完备的全数值化的基函数形式,可用于原子激发态结构的计算. 通过计算稳定性试验表明,这一理论方法是有效和可靠的.

应用上述表示方法和多体微扰理论计算了钠原子主线系  $np(n=3-9)$  系列能级的精细结构. 综合精细结构的相对论框架下的直接计算结果 ( $\Delta\varepsilon_i$ ), 一级微扰下的 Breit 效应和电子的二级关联能效应得到的最终计算结果与实验值能较好地符合,且明显好于其他理论计算值.

- [1] Banerjee A, Natarajan V 2004 *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **70** 052505
- [2] Liu L, Li J M 1988 *Acta Phys. Sin.* **37** 2053 (in Chinese) [刘磊, 李家明 1988 物理学报 **37** 2053]
- [3] Yan J, Zhang P H, Tong X M, Li J M 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1978 (in Chinese) [颜君, 张培鸿, 仝晓明, 李家明 1996 物理学报 **45** 1978]
- [4] Xia D, Li J M 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 1334
- [5] Gupta G P, Msezane A Z 2011 *Phys. Scr.* **83** 055301
- [6] Gupta G P, Msezane A Z 2010 *Phys. Scr.* **81** 045302
- [7] Zatsarinsky O, Froese Fischer C 2009 *Comput. Phys. Commun.* **180** 2041
- [8] Godefroid M R, Van Meulebeke G, Jönsson P, Froese Fischer C 1997 *Z. Phys. D* **42** 193
- [9] Wang X L, Liu L T, Gao X, Shen C, Li J M 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 4244
- [10] Li P C, Dong C Z, Zhou X X, Jie L Y, Ding X B 2003 *J. At. Mol. Phys.* **20** 467 (in Chinese) [李鹏程, 董晨钟, 周效信, 颀录有, 丁晓彬 2003 原子与分子物理学报 **20** 467]
- [11] Sternheimer R M, Rodgers J E, Lee T, Das T P 1976 *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **14** 1595
- [12] Holmgren L, Lindgren I, Morrison J, Martensson A M 1976 *Z. Physik. A* **276** 179
- [13] Chen C, Han X Y, Li J M 2005 *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **71** 042503
- [14] He L M, Zhu Y X, Zhang M, Tu Y Q 2011 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44** 225007
- [15] Dzuba V A, Flambaum V V, Sushkov O P 1983 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16** 715
- [16] Johnson W R 2007 *Atomic Structure Theory* (Berlin: Springer-Verlag) p203–209, p197–198
- [17] He Y L, Zhou X X, Li X Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 116 (in Chinese) [何永林, 周效信, 李小勇 2008 物理学报 **57** 116]
- [18] Kang S, Liu Q, Zhang Z X, Zhang X Z, Shi T Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3380 (in Chinese) [康帅, 刘强, 钟振祥, 张现周, 史庭云 2006 物理学报 **55** 3380]
- [19] He L M, Cao W, Chen X Q, Zhu Y X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5077 (in Chinese) [贺黎明, 曹伟, 陈学谦, 朱云霞 2005 物理学报 **54** 5077]
- [20] Younger S M 1980 *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **21** 1364
- [21] Kim Y K 1967 *Phys. Rev.* **154** 17
- [22] Froese Fischer C 1977 *The Hartree-Fock Method for Atoms: a numerical approach* (New York: A Wiley-Interscience Publication) p221–273
- [23] Lindgren I, Morrison J 1982 *Atomic Many-Body Theory* (Berlin: Springer-Verlag)p236
- [24] Johnson W R, Idrees M, Sapirstein J 1987 *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **35** 3218
- [25] Grant I P, Pyper N C 1976 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **9** 761
- [26] Moore C E 1949 *Atomic Energy Levels* (Vol. I) Natl. Bur. Stds. Circ. No. 467 (Washington, D. C.: U.S. GPO) p89–90
- [27] Martin W C, Zalubas R 1981 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10** 153
- [28] Froese Fischer C 1972 *Comput. Phys. Commun.* **4** 107
- [29] Sternheimer R M, Peierls R F 1971 *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **3** 837

# MBPT calculation for the fine-structure intervals of principal series $np(n = 3\text{---}9)$ for Na

Chen Sun Zhu Yun-Xia Ge Zi-Ming He Li-Ming<sup>†</sup>

(Department of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

(Received 27 September 2011; revised manuscript received 11 December 2011)

## Abstract

The fine-structure intervals of Na principal series  $np(n = 3\text{---}9)$  are calculated by the many-body perturbation theory (MBPT) within the framework of relativity. To deal with the problem that a large set of continuum states is required in the MBPT calculation, an exponential potential is employed to generate a discrete, finite and nearly complete set of numerical basis functions. The zeroth-order wavefunctions and eigenvalues are obtained by solving the relativistic Hartree-Fock (RHF) equation and the RHF equation with the action of a potential barrier. The basis set used in this work contains intermediate orbitals with the angular momentum  $l \leq 6$  and in an appropriate energy range, and most of them are the so called “contracted” orbitals. Encouraging results are obtained using this technique to calculate the second-order correlation corrections, combining the Breit effects in a first-order perturbation approach. Compared with other theoretical calculations, the present results are much close to the experimental results.

**Keywords:** principal series, fine structure, many-body perturbation theory (MBPT), Breit effect

**PACS:** 31.15.xp, 31.25.vj, 31.30.J-, 32.10.Fn

---

<sup>†</sup> E-mail: lmhe@ecust.edu.cn