

# 碱金属 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr 的 $ns^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2}, nd^2D_{3/2,5/2}$ 和 $nf^2F_{5/2,7/2}$ 里德伯能级理论研究\*

李心梅 阮亚平 钟志萍†

(中国科学院研究生院物理学院, 北京 100049)

(2011年1月17日收到; 2011年4月8日收到修改稿)

本文在多通道量子数亏损理论 (MQDT) 框架下, 利用相对论多通道理论 (RMCT), 分别在冻结实近似、考虑  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应、伸缩模效应以及同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应等不同层次近似下, 系统地计算了碱金属 Li, Na, K, Rb, Cs 和 Fr 七个里德伯系列的能级, 即  $ns^2S_{1/2}, np^2P_{1/2}, np^2P_{3/2}, nd^2D_{3/2}, nd^2D_{5/2}, nf^2F_{5/2}$  和  $nf^2F_{7/2}$ . 计算结果表明, 电子关联效应对碱金属原子的里德伯能级的影响很大. 总的来说, 偶极极化效应比伸缩模效应重要, 而在偶极极化效应中,  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应比  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应重要. 但对于 Na 的  $ns^2S_{1/2}, (nd^2D_{3/2}, nd^2D_{5/2})$  里德伯系列的能级, 和 Li 的  $(np^2P_{1/2}, np^2P_{3/2})$  里德伯系列的能级, 是伸缩模效应比较重要.

**关键词:** 相对论多通道理论, 多通道量子亏损理论, 碱金属, 里德伯系列

**PACS:** 31.15.vj, 31.15.am, 32.80.Ee

## 1 引言

碱金属里德伯态由满壳层的原子实和一个激发电子构成, 是典型的类氢结构模型, 一般认为能级用一个局域的原子自洽势就能很好地描述. 但是碱金属的原子实是有限大小的, 不是点电荷, 它与激发电子之间有相互作用, 主要有两种效应, 一种是极化效应, 另外一种贯穿效应. 这两种效应造成的明显效果是碱金属里德伯原子能级比相应氢原子能级低. 而另一个有趣的实验现象即碱金属原子部分里德伯能级精细结构次序反常, 参见文献 [1,2], 这个现象不能用局域原子自洽势描述, 根据文献 [2] 对碱金属原子  $nd$  里德伯能级精细结构次序的研究表明: 必须考虑电子关联效应才能解释碱金属原子  $nd$  里德伯能级精细结构次序. 本文就是要系统研究电子-电子关联效应对能级的影响.

目前, 已经有很多关于碱金属能级的研究工作. 理论方面, 总的来说, 大部分文献只是计

算了个别碱金属原子的部分里德伯态, 缺乏系统的研究, 而关于电子关联效应对碱金属原子里德伯能级影响的系统研究则更少. 具体来说, 对碱金属里德伯能级研究比较全面的是 Eliav 等人 [3], 他们利用相对性耦合团簇方法, 计算了 Li 的  $3s^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2} (n=2,3)$  和  $3d^2D_{3/2}$ , Na 的  $4s^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2} (n=3,4)$  和  $3d^2D_{3/2}$ , K 的  $5s^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2} (n=4,5)$  和  $3d^2D_{3/2}$ , Rb 的  $6s^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2} (n=5,6)$  和  $4d^2D_{3/2}$ , Cs 的  $7s^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2} (n=6,7)$  和  $5d^2D_{3/2}$ , 以及 Fr 的  $8s^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2} (n=7,8)$  和  $6d^2D_{3/2}$  的能级, 他们计算的能级误差一般是 0.2%. 而 Safronova 等人 [4] 利用相对论单电子激发-双电子激发近似方法计算了 Na, K, Rb, Cs 和 Fr 的部分能级, 即 Na 的  $ns^2S_{1/2} (n=3-6)$  和  $np^2P_{1/2,3/2} (n=3-6)$ , K 的  $ns^2S_{1/2} (n=4-7)$  和  $np^2P_{1/2,3/2} (n=4-7)$ , Rb 的  $ns^2S_{1/2} (n=5-8)$  和  $np^2P_{1/2,3/2} (n=5-8)$ , Cs 的  $ns^2S_{1/2} (n=6-9)$  和  $np^2P_{1/2,3/2} (n=6-9)$  以及 Fr

\* 国家自然科学基金 (批准号 11074299) 资助的课题.

† E-mail: zpzhong@gucas.ac.cn

的  $ns^2S_{1/2}(n=7-10)$  和  $np^2P_{1/2,3/2}(n=7-10)$ . 与实验结果比, 他们计算的 Na, K, Rb, Cs 和 Fr 的  $ns^2S_{1/2}$  系列能级的误差分别为  $0.04-0.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $5-48 \text{ cm}^{-1}$ ,  $7-42 \text{ cm}^{-1}$ ,  $17-145 \text{ cm}^{-1}$  和  $16-114 \text{ cm}^{-1}$ ; 计算的 Na, K, Rb, Cs 和 Fr 的  $ns^2P_{1/2}$  系列能级的误差分别为  $0.1-0.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2-4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1-7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $9-24 \text{ cm}^{-1}$  和  $13-29 \text{ cm}^{-1}$ . Jaffé 等人 [5] 利用量子数亏损半经典理论计算了 Li, Na 和 K 的  $ns, np, nd$  和  $nf$  态的量子数亏损, 与实验量子数亏损相比, 计算的 Li 的量子数亏损误差普遍小于 0.011, Na 的量子数亏损误差普遍小于 0.004, K 的量子数亏损误差普遍小于 0.145. 屈连华等人 [6] 利用全实假关联方法计算了 Li 原子等电子系列  $1s^2nd(n=6,7,8 \text{ 和 } 9)$  和  $1s^2nf(n=6,7,8 \text{ 和 } 9)$  态能级, 其计算的能级与实验能级误差一般在  $1 \text{ cm}^{-1}$ . 最近 Chen 等人 [7] 对 Li 的里德伯态能级做了研究, 他们利用  $R$  矩阵理论方法和全实加关联方法计算了 Li 的  $1s^2nd^2D(n=3-5)$  和  $1s^2nf^2F(n=4-5)$  态的能级和量子数亏损, 他们计算的量子数亏损与实验量子数亏损差一般小于  $1.5 \times 10^{-4}$ . Safronova 等人 [8] 和 Huang [8] 等对 Fr 的能级也做了计算: Safronova 等人 [8] 利用相对论多体微扰理论方法计算了 Fr 的  $7s, 7p, 6d$  和  $5f$  态的能级, 与实验能级相比, 能级误差为  $38-213 \text{ cm}^{-1}$ ; Huang 等人 [9] 利用最弱受约束电子势模型理论, 通过拟合实验数据得到了 Fr 的  $np^2P_{1/2}^0(n=7-50)$  和  $np^2P_{3/2}^0(n=7-50)$  系列的里德伯能级, 与实验得到的能级相比, 计算的  $np^2P_{1/2}^0$  的能级误差普遍小于  $0.25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $np^2P_{3/2}^0$  的能级误差普遍小于  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ . 实验方面, 已经有大量的碱金属里德伯能级的测量, 其中碱金属 Li, Na, K, Rb 和 Cs 的实验数据已经由美国国家标准与技术研究院 [10] 作了很好地总结. 而 Fr 的 2007 年以前的实验数据则由 Sansonetti [11] 作了很好的总结, 本文采用的实验数据均是来自上述文献 [10,11].

本文的目的是系统计算碱金属原子 Li-Fr 的  $ns^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2}, nd^2D_{3/2,5/2}$  和  $nf^2F_{5/2,7/2}$  里德伯能级, 重点讨论电子关联效应对这些里德伯能级的影响. 我们在多通道量子亏损理论 (MQDT) [12-16] 框架下, 利用相对论多通道理论 [1,2,17-20], 在冻结实近似、 $\Delta l = -1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = \pm 1$  的偶

极极化效应和伸缩模效应这五种近似下计算碱金属这些里德伯能级.

## 2 理论方法

本文是在多通道量子亏损理论 (MQDT) [12-16] 框架下, 利用相对论多通道理论 [1,2,17-20] 计算碱金属里德伯能级. 已经有许多文献详细介绍了多通道量子数亏损理论和相对论多通道理论, 这里我们仅作扼要介绍. 在多通道量子亏损理论框架下, 可以用一组紧致的物理参数, 即 MQDT 参数: 本征量子数亏损  $\mu_\alpha$ 、转换矩阵  $U_{i\alpha}$  和偶极跃迁矩阵元  $D_\alpha$ , 对无限个里德伯态和与之相应的连续态以及自电离态做统一描述, 这些 MQDT 参数在阈值附近随能量是光滑变化的, 即所谓的通道特性. 因而对某一本征通道  $\alpha$ , 只要获得有限能量点的 MQDT 参数, 就可以得到整个通道无限个里德伯态和与之相应的连续态的物理特性, 从而大大节省了计算量. 相对论多通道理论不仅考虑了有限束缚类组态的相互作用, 而且考虑了无限多的里德伯态和相应的连续态的相互作用 [1,2,17-20], 由此可以计算有限能量点的 MQDT 参数, 从而在 MQDT 框架下得到某一通道的无限里德伯态的能级.

现在我们简单介绍一下相对论多通道量子数亏损理论. 根据量子电动力学, 在库仑规范下, 忽略 Breit 相互作用和其他高阶 QED [21-23] 修正, 可得到原子中电子所满足的狄拉克方程. 为了求解多电子原子体系的狄拉克方程, 我们可以把哈密顿量分成两部分, 即 (没有特别说明, 均为原子单位)

$$H = H_0 + V, \quad (1)$$

其中

$$H_0 = \sum_i (c\alpha_i \cdot \mathbf{p}_i + \beta_i mc^2 + V_{\text{SCF}}(r_i)) \quad (2)$$

为相对论性自洽场原子哈密顿量;

$$V = \sum_i \left( -\frac{Ze^2}{r_i} - V_{\text{SCF}}(r_i) \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (3)$$

定义为残余相互作用.

根据 Dirac-Slater 自洽场方法 (局域交换近似), 我们可以得到原子的相对论性自洽势  $V_{\text{SCF}}$ . 在此基础上可求出所有束缚和连续的单电子波函数  $\phi_a$ , 其中  $a$  对于束缚和连续波函数分别代表量子数  $n\kappa$  和  $\varepsilon\kappa$ . 以这组单电子正交完备基函数  $\phi_a$ , 在一定的

电子排布下, 经过反对称化以及适当的角动量耦合, 就可构造出组态波函数  $\Phi_n$  及  $\Phi_{j\epsilon}$ , 形成  $N$  电子体系的正交完备基函数. 它们满足下式:

$$H_0\Psi_n = E_n^0\Psi_n. \quad (4)$$

任意一个能量本征态波函数  $\Psi(E, i)$  可表示成

$$\Psi(E, i) = \sum_n A_n(E, i)\Phi_n + \sum_j \int_{\epsilon_c} B_{j\epsilon}(E, i)\Phi_{j\epsilon} d\epsilon, \quad (5)$$

下标  $j$  表示各电离通道, 所谓通道是由一系列里德伯态及连续态组成, 这些态具有特定的总角动量和宇称以及角动量耦合方式, 但有不同的能量. 也就是说, 某一通道中的一系列态, 其原子实处于特定状态, 激发电子角动量以及它与原子实角动量的耦合方式一定, 而激发电子轨道能量不同. 能量下限  $\epsilon_c$  是该通道的里德伯态与作为通道处理的连续化高里德伯态的分界能量; 能量积分可在适当的能量格点上进行. 上式中第一项是对较低激发态的展开, 第二项是对各电离通道的求和及通道内连续化高里德伯态和连续态求积分.

根据计算的残余相互作用矩阵元  $V_{n,n'}$ ,  $V_{n,j\epsilon}$  和  $V_{j\epsilon,j'\epsilon'}$  (分别代表分立-分立态, 分立-连续态和连续-连续态相互作用矩阵元), 通过解 Lippmann-Schwinger 积分方程, 利用对角化能壳  $K$  矩阵的方法, 直接得到相对论多通道理论的物理参数  $\mu_\alpha$ -转换矩阵  $U_{i\alpha}^{[1,2,17-20]}$ , 从它们出发, 就可对高里德伯态, 自电离态及连续态作统一处理, 从而计算电子的能级结构.

综上所述, 在 MQDT 框架下的 RMCT 理论, 是把组态相互作用转化为通道间的相互作用. 通道原则上是无限多的, 而实际计算中只能考虑有限个通道, 因此计算的核心问题的是哪些通道对所研究的里德伯系列能级起主要作用. 首先我们要考虑价电子和满壳层原子实各个电子的相互作用, 而不考虑原子实内各电子的相互作用, 这就是所谓的冻结实近似. 在冻结实近似中, 计算考虑的通道是  $(ms^2mp^6)\epsilon l$  (对 Li 是  $1s^2\epsilon l$ ). 其中  $(ms^2mp^6)$  表示满壳层的原子实,  $\epsilon l$  表示激发电子. 注意, 在冻结实近似下的计算中, 已经包含了无穷多个束缚态和相关的连续态之间的相互作用. 但仅考虑冻结实近似是不够的, 事实上原子实和激发电子之间相互作用会造成原子实的改变, 这其中比较重要的有动态极化效应<sup>[1,24]</sup> 和伸缩模效应<sup>[25]</sup>. 下面我们

简要介绍这两种效应的物理图像及计算中是如何选择合适通道以阐明这两种效应的. 首先我们介绍动态极化效应, 所谓动态极化效应是指激发电子围绕原子实运动产生的电场使得原子实的角动量变化,  $|\Delta l| = 1, 2, \dots$ , 其中  $l$  是原子实的角动量, 同时为保持原子总角动量和总宇称的守恒, 激发电子的状态也发生相应的变化. 其中  $|\Delta l| = 1$  称为偶极极化效应,  $|\Delta l| = 2$  称为四极极化效应等等, 本文我们只考虑偶极极化效应, 而且是只考虑原子实“ $mp$ ”极化到最近的  $s$  或  $d$  轨道 (对 Li, 考虑原子实  $1s$  电子到  $2p$  的极化), 这是由于其他动态极化效应对应的能态的能量非常高, 预期对我们感兴趣的里德伯系列影响很小, 例如对 Na, 其原子实的组态是  $(2s^22p^6)$ , 考虑  $\Delta l = +1$  的偶极极化计算是在冻结实近似计算考虑的通道  $(2s^22p^6)\epsilon l$  基础上, 加上通道  $(2s^22p^53d^1)\epsilon l'$ , 依此类推, 考虑  $\Delta l = -1$  的偶极极化计算是在冻结实近似计算考虑的通道  $(2s^22p^6)\epsilon l$  基础上, 加上通道  $(2s^22p^53s^1)\epsilon l''$ . 现在我们讨论伸缩模效应<sup>[25]</sup>, 所谓伸缩模效应是指激发电子贯穿到原子实内部, 由于激发电子的屏蔽作用, 原子核对原子实中电子的引力减弱, 从而原子实中的电子能够激发到更高能级的轨道而保持原子实的角动量和宇称不变, 即主量子数  $n$  改变, 而保持原子实和激发电子角动量以及耦合方式不变. 在本文中, 伸缩模效应只考虑原子实电子“ $mp$ ”到最近的  $p$  轨道 (对 Li, 只考虑  $1s$  到  $2s$  的伸缩模效应), 这是由于其他伸缩模效应对应的能态的能量非常高, 预期对我们感兴趣的里德伯系列影响很小, 例如对 Na, 其原子实的组态是  $(2s^22p^6)$ , 考虑伸缩模效应的计算是在冻结实近似计算考虑的通道  $(2s^22p^6)\epsilon l$  基础上, 加上通道  $(2s^22p^53p^1)\epsilon l'''$ .

### 3 结果与讨论

在多通道量子亏损理论 (MQDT)<sup>[12-16]</sup> 框架下, 利用相对论多通道理论<sup>[1,2,17-20]</sup>, 我们在冻结实近似、 $\Delta l = -1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应和伸缩模效应这五种近似下计算了碱金属 Li-Fr 的七个里德伯系列的能级, 这七个里德伯系列是  $ns^2S_{1/2}$ ,  $np^2P_{1/2}$ ,  $np^2P_{3/2}$ ,  $nd^2D_{3/2}$ ,  $nd^2D_{5/2}$ ,  $nf^2F_{5/2}$  和  $nf^2F_{7/2}$ . 我们将上面七个里德伯系列

分为四组: ( $ns^2S_{1/2}$ ), ( $np^2P_{1/2}, np^2P_{3/2}$ ), ( $nd^2D_{3/2}, nd^2D_{5/2}$ ) 和 ( $nf^2F_{5/2}, nf^2F_{7/2}$ ), 每组按原子序数增加的顺序, 依次讨论各种效应对里德伯系列的影响. 由实验能级得到的量子数亏损与各层次计算的量

子数亏损之差  $\Delta\mu = \mu_{\text{expt}} - \mu_{\text{theo}}$  反映了计算的精度及相应效应对能级的影响. 很显然  $\Delta\mu$  越接近 0, 说明计算与实验越符合, 因此, 可以根据  $\Delta\mu$  来判断哪种效应对能级影响比较大.

表 1 对于碱金属的  $10s^2S_{1/2}$  里德伯态能级, 考虑  $\Delta l = -1, \Delta l = +1$  或  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应和  $\Delta n = +1$  的伸缩模效应的量子数亏损与冻结实近似的量子数亏损之差  $\Delta\mu'$ , 用括号内数字表示其量级

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
$\Delta l = -1$		1.4(-3)	3.6(-3)	6.2(-3)	8.4(-3)	1.5(-2)
$\Delta l = +1$	1.0(-3)	5.4(-5)	1.6(-2)	1.7(-2)	4.1(-2)	4.9(-2)
$\Delta l = \pm 1$		1.3(-3)	1.9(-2)	2.3(-2)	6.4(-2)	4.4(-2)
$\Delta n = +1$	3.3(-4)	2.1(-3)	5.3(-3)	5.3(-3)	6.3(-3)	5.2(-3)
$\Delta l = \pm 1$						
$\Delta l = +1$	1.3(-3)	3.2(-3)	2.2(-2)	2.8(-2)	5.9(-2)	5.1(-2)
$\Delta n = +1$						

### 3.1 $ns^2S_{1/2}$ 里德伯系列

首先, 我们讨论碱金属的  $ns^2S_{1/2}$  里德伯系列. 对每个碱金属原子, 实验能级得到的量子数亏损与各层次计算得到的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  随主量子数  $n$  的变化关系见图 1(a)—图 6(a). 总的说来, 考

虑了  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应或伸缩模效应, 其计算的能级均比冻结实近似更接近实验测量值. 表 1 以  $n = 10$  为例, 给出考虑不同效应的量子数亏损与冻结实近似得到量子数亏损之差  $\Delta\mu'$ , 定量反映考虑不同效应对能级影响的程度.

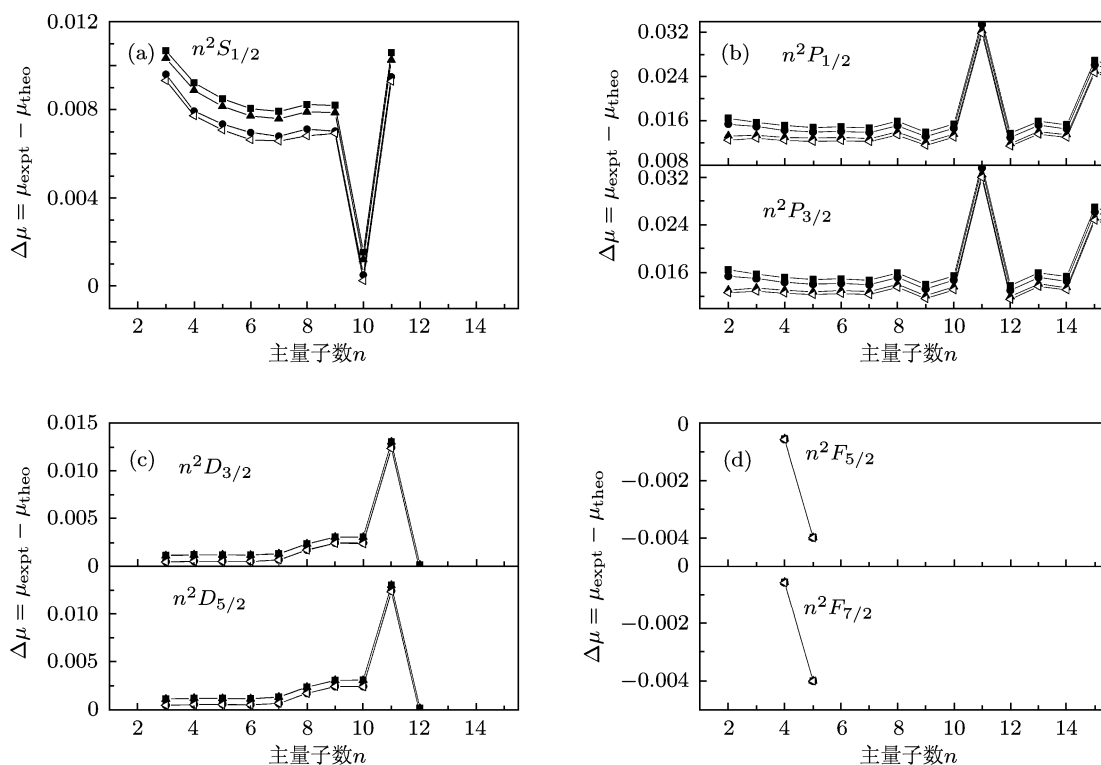


图 1 在不同层次计算的碱金属 Li 原子  $ns^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2}, nd^2D_{3/2,5/2}$  和  $nf^2F_{5/2,7/2}$  里德伯系列量子数亏损与实验值之差  $\Delta\mu = \mu_{\text{expt}} - \mu_{\text{theo}}$ , 其中  $\mu_{\text{expt}}$  取自数据 [10]. 实心方框  $\blacksquare$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过 FCA 得到; 实心三角  $\blacktriangle$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过考虑伸缩模效应得到; 实心圆圈  $\bullet$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过考虑  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应得到; 空心三角  $\triangleleft$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应得到 (a)  $ns^2S_{1/2}$  里德伯系列; (b)  $np^2P_{1/2,3/2}$  里德伯系列; (c)  $nd^2D_{3/2,5/2}$  里德伯系列; (d)  $nf^2F_{5/2,7/2}$  里德伯系列

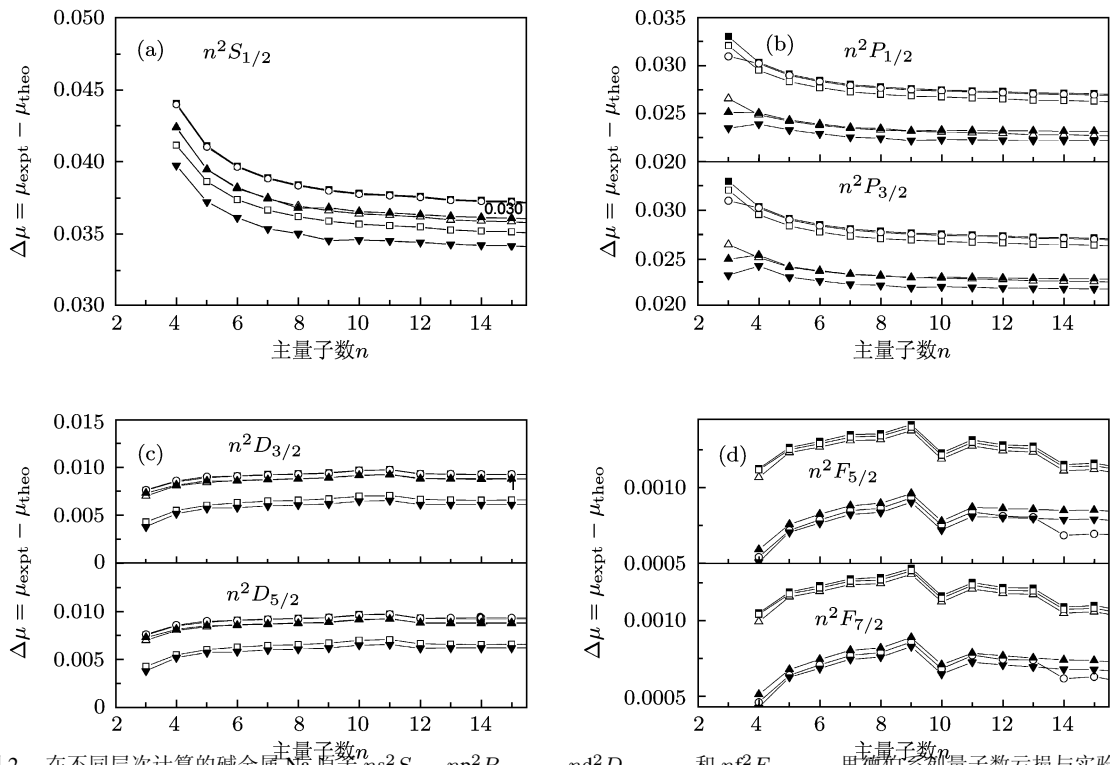


图2 在不同层次计算的碱金属Na原子 $ns^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2}, nd^2D_{3/2,5/2}$ 和 $nf^2F_{5/2,7/2}$ 里德伯系列量子数亏损与实验值之差 $\Delta\mu = \mu_{\text{expt}} - \mu_{\text{theo}}$ , 其中 $\mu_{\text{expt}}$ 取自数据<sup>[10]</sup>. 实心方框■表示 $\mu_{\text{theo}}$ 通过FCA得到; 空心三角形△表示 $\mu_{\text{theo}}$ 通过考虑 $\Delta l = -1$ 的偶极极化效应得到; 空心圆圈○表示 $\mu_{\text{theo}}$ 通过考虑 $\Delta l = +1$ 的偶极极化效应得到; 实心三角形▲表示 $\mu_{\text{theo}}$ 通过同时考虑 $\Delta l = -1$ 和 $\Delta l = +1$ 的偶极极化效应得到; 空心方框□表示 $\mu_{\text{theo}}$ 通过考虑伸缩模效应得到; 实心倒三角▼表示 $\mu_{\text{theo}}$ 通过同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应得到 (a) $ns^2S_{1/2}$ 里德伯系列;(b) $np^2P_{1/2,3/2}$ 里德伯系列;(c) $nd^2D_{3/2,5/2}$ 里德伯系列;(d) $nf^2F_{5/2,7/2}$ 里德伯系列

具体地说, 对Li原子, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是 $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$ 的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图1(a)所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差 $\Delta\mu$ 普遍小于0.01. 相比冻结实近似计算, 对能级影响最大的是 $\Delta l = +1$ 的偶极极化效应, 注意Li没有相对应的 $\Delta l = -1$ 的偶极极化效应(Li的原子实电子是 $1s, l=0$ ), 而伸缩模效应对能级略有影响. 如表1中的数据所示, 按照 $\Delta\mu'$ 的大小顺序排列, 考虑 $\Delta l = +1$ 的偶极极化效应和伸缩模效应的 $10s^2S_{1/2}$ 的 $\Delta\mu'$ 分别为 $1.0 \times 10^{-3}$ 和 $3.3 \times 10^{-4}$ .

注意图1(a)中显示实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差 $\Delta\mu$ 在 $n=10$ 有跳变, 跳变幅度约0.01. 这是由于实验量子数亏损在 $n=10$ 有跳变引起的. 而实验量子数亏损出现跳变的原因可能与实验测量能级的精度有关. 事实上 $n=10$ 的实验能级精度式 $1 \text{ cm}^{-1}$ , 其他邻近态的实验能级精度到 $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , 因此这样的跳变是可以

理解的.

现在我们来分析Na, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是 $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$ 的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图2(a)示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差 $\Delta\mu$ 普遍小于0.04. 考虑了伸缩模效应的理论计算最接近实验, 其次是考虑了 $\Delta l = \pm 1$ 的偶极极化效应的计算, 而考虑 $\Delta l = +1$ 的偶极极化效应的结果与冻结实近似的结果接近, 说明偶极极化效应起作用的是 $\Delta l = -1$ 的偶极极化效应, 这和Li原子情形很不同. 如表1中的数据所示, 按照 $\Delta\mu'$ 的大小顺序排列, 考虑伸缩模效应、 $\Delta l = \pm 1$ 的偶极极化效应、 $\Delta l = -1$ 的偶极极化效应和 $\Delta l = +1$ 的偶极极化效应的 $10s^2S_{1/2}$ 的 $\Delta\mu'$ 分别为 $2.1 \times 10^{-3}, 1.3 \times 10^{-3}, 1.4 \times 10^{-3}$ 和 $5.4 \times 10^{-5}$ .

关于K的情形, 如图3(a)所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差 $\Delta\mu$ 普遍小于0.08. 考虑了 $\Delta l = \pm 1$ 的偶极极化效应的

计算最接近实验值, 实验值的量子数亏损与理论计算值之差约为 0.056; 其次是考虑了  $\Delta l=+1$  的偶极极化效应; 而考虑了  $\Delta l=-1$  的偶极极化效应与考虑了伸缩模效应的计算很接近冻结实近似的结果, 说明这两种效应对能级影响很小. 如表 1 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l=\pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l=+1$  的偶极极化效应、伸缩模效应和  $\Delta l=-1$  的偶极极化效应的  $10s^2S_{1/2}$  的  $\Delta\mu'$  分别为  $1.9\times 10^{-2}$ ,  $1.6\times 10^{-2}$ ,  $5.3\times 10^{-3}$  和  $3.6\times 10^{-3}$ .

现在讨论 Rb 原子, 与实验最接近的自然是同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l=\pm 1, \Delta l=-1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 4(a) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.065—0.1 之间. 和 K 的  $ns^2S_{1/2}$  情形类似, 考虑了  $\Delta l=\pm 1$  的偶极极化效应的计算最接近实验值; 其次是考虑  $\Delta l=+1$  的偶极极化效应; 而考虑了  $\Delta l=-1$  的偶极极化效应与考虑了伸缩模效应的计算很接近冻结实近似的结果, 说明这两种效应对能级影响很小. 如表 1 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l=\pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l=+1$  的偶极极化效应、 $\Delta l=-1$  的偶极极化效应和伸缩模效应的  $10s^2S_{1/2}$  的  $\Delta\mu'$  分别为  $2.8\times 10^{-2}$ ,  $2.3\times 10^{-2}$ ,  $1.7\times 10^{-2}$ ,  $6.2\times 10^{-3}$  和  $5.3\times 10^{-3}$ .

关于 Cs 的情形, 与实验最接近的自然是同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l=\pm 1, \Delta l=-1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 见图 5(a), 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.01—0.13 之间. 类似 K 和 Rb 的情形, 考虑了  $\Delta l=\pm 1$  的偶极极化效应的计算最接近实验值; 其次是考虑了  $\Delta l=+1$  的偶极极化效应; 而考虑了  $\Delta l=-1$  的偶极极化效应与考虑了伸缩模效应的计算很接近冻结实近似的结果, 说明这两种效应对能级影响很小. 如表 1 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l=\pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l=+1$  的偶极极化效应、 $\Delta l=-1$  的偶极极化效应和伸缩模效应的  $10s^2S_{1/2}$  的  $\Delta\mu'$  分别为  $5.9\times 10^{-2}$ ,  $6.4\times 10^{-2}$ ,  $4.1\times 10^{-2}$ ,  $8.4\times 10^{-3}$  和  $6.3\times 10^{-3}$ .

最后我们讨论 Fr 的  $ns^2S_{1/2}$  情形, 如图 6(a) 所

示, 主量子数  $n$  比较大时, 考虑  $\Delta l=\pm 1$  的偶极极化效应的计算甚至比考虑了  $\Delta l=\pm 1$  偶极极化效应的结果以及同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果略好, 这可能式因为计算通道越多, 计算误差随之增加. 我们关心的是  $\Delta l=\pm 1, \Delta l=-1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 6(a) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.06—0.14 之间. 考虑了  $\Delta l=\pm 1$  和  $\Delta l=+1$  的偶极极化效应的计算最接近实验值. 与 K, Rb 和 Cs 不同的是, 考虑了  $\Delta l=-1$  的偶极极化效应的计算比冻结实近似计算有明显改善, 而伸缩模效应, 类似 K, Rb 和 Cs, 其计算结果很接近冻结实近似的结果, 说明伸缩模效应对能级影响很小. 如表 1 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应、考虑  $\Delta l=\pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l=+1$  的偶极极化效应、 $\Delta l=-1$  的偶极极化效应和伸缩模效应的  $10s^2S_{1/2}$  的  $\Delta\mu'$  分别为  $5.1\times 10^{-2}$ ,  $4.4\times 10^{-2}$ ,  $4.9\times 10^{-2}$ ,  $1.5\times 10^{-2}$  和  $5.2\times 10^{-3}$ .

总的说来, 对碱金属  $ns^2S_{1/2}$  里德伯系列, 同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果与实验最接近. 除 Na 是伸缩模效应对能级影响最大外, 对其他碱金属, 伸缩模效应对能级影响很小, 偶极极化效应对能级影响最大. 而对偶极极化效应的贡献中, 对 Na, 偶极极化效应中起作用的主要是  $\Delta l=-1$  的偶极极化效应,  $\Delta l=+1$  的偶极极化效应对能级几乎没有影响; 而对 Na, K, Rb, Cs 和 Fr,  $\Delta l=+1$  的偶极极化效应的贡献明显大于  $\Delta l=-1$  的偶极极化效应的贡献.

### 3.2 ( $np^2P_{1/2}, np^2P_{3/2}$ ) 里德伯系列

其次, 我们讨论碱金属的 ( $np^2P_{1/2}, np^2P_{3/2}$ ) 里德伯系列. 对每个碱金属原子, 实验能级得到的量子数亏损与各层次计算得到的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  随主量子数  $n$  的变化关系见图 1(b)—图 6(b). 总的说来, 对某一碱金属, 各层次计算对  $np^2P_{1/2}$  和  $np^2P_{3/2}$  的影响是类似的. 而且考虑了  $\Delta l=-1$  的偶极极化效应、 $\Delta l=+1$  的偶极极化效应、 $\Delta l=\pm 1$  的偶极极化效应或伸缩模效应, 其计算的能级均比冻结实近似更接近实验测量值. 表 2 以  $n=10$  为例, 给出考虑不同效应的量子数亏损与冻结实近似得到量子数亏损之差  $\Delta\mu'$ , 定量反映考

考虑不同效应对能级影响的程度. 下面我们按原子序数递增次序逐一讨论各种效应对碱金属的 ( $np^2P_{1/2}, np^2P_{3/2}$ ) 里德伯系列能级的影响.

我们首先讨论 Li 原子, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 1(b) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.012—0.032 之间. 相比冻结实近似计算, 对能级影响最大的是伸缩模效应, 而  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应对能级略有影响, 注意 Li 没有相对应的  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应 (Li 的原子实电子是  $1s, l=0$ ). 如表 2 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑伸缩模效应和  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应的 ( $10p^2P_{1/2}, 10p^2P_{3/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为 ( $2.4 \times 10^{-3}, 2.3 \times 10^{-3}$ ), ( $1.9 \times 10^{-3}, 1.9 \times 10^{-3}$ ) 和 ( $7.9 \times 10^{-4}, 7.3 \times 10^{-4}$ ).

注意图 1(b) 中显示实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在  $n=11$  有跳变, 跳变幅度约 0.02. 这是由于实验量子数亏损在  $n=11$  有跳变引起的. 而实验量子数亏损出现跳变的原因可能与实验测量级的精度有关. 事实上  $n=11$  的实验能级精度是  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , 其他邻近态的实验能级精度到  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ , 因此这样的跳变式可以理解的. 图 1(b) 的  $n=8$  等处的小跳变, 跳

变幅度约 0.002, 也是由于实验测量的量子数亏损小的跳变引起的, 这可能由于有限的实验测量精度引起的.

现在我们来分析 Na, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 2(b) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.022—0.033 之间. 除了打头态  $n=3$ , 考虑了  $\Delta l = \pm 1$  和  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应的计算结果基本相同, 而且最接近实验值, 即相对冻结实近似结果, 量子数亏损变化最大, 变化了约 0.005. 这说明偶极极化效应中起作用的是  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应, 事实上, 如图 2(b) 所示, 考虑了  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应的计算, 除了打头态  $n=3$  外, 其他态和冻结实近似结果基本相同, 这说明  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应的仅对打头态  $n=3$  有较明显的影响. 考虑了伸缩模效应的计算, 比冻结实近似的结果略有改善. 如表 2 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = -1$  的偶极极化效应、伸缩模效应和  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应的 ( $10p^2P_{1/2}, 10p^2P_{3/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为 ( $5.2 \times 10^{-3}, 5.5 \times 10^{-3}$ ), ( $4.2 \times 10^{-3}, 4.5 \times 10^{-3}$ ), ( $4.4 \times 10^{-3}, 4.6 \times 10^{-3}$ ), ( $7.6 \times 10^{-4}, 7.5 \times 10^{-4}$ ) 和 ( $1.2 \times 10^{-4}, 1.2 \times 10^{-4}$ ).

表 2 对于碱金属的  $10p^2P_{1/2}$  和  $10p^2P_{3/2}$  的里德伯态能级, 考虑  $\Delta l = -1, \Delta l = +1$  或  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应和  $\Delta n = +1$  的伸缩模效应的量子数亏损与冻结实近似的量子数亏损之差  $\Delta\mu'$ , 用括号内数字表示其量级

		Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
$\Delta l = -1$	$10p^2P_{1/2}$		4.4(-3)	1.2(-2)	1.5(-2)	1.9(-2)	2.6(-2)
	$10p^2P_{3/2}$		4.6(-3)	1.2(-2)	1.4(-2)	1.8(-2)	2.1(-2)
$\Delta l = +1$	$10p^2P_{1/2}$	7.9(-4)	1.2(-4)	1.6(-2)	1.7(-2)	3.9(-2)	3.6(-2)
	$10p^2P_{3/2}$	7.3(-4)	1.2(-4)	1.5(-2)	1.6(-2)	3.7(-2)	2.8(-2)
$\Delta l = \pm 1$	$10p^2P_{1/2}$		4.2(-3)	2.4(-2)	2.7(-2)	4.9(-2)	5.1(-2)
	$10p^2P_{3/2}$		4.5(-3)	2.4(-2)	2.6(-2)	4.7(-2)	4.3(-2)
$\Delta n = +1$	$10p^2P_{1/2}$	1.9(-3)	7.6(-4)	1.7(-3)	1.9(-3)	2.5(-3)	3.8(-3)
	$10p^2P_{3/2}$	1.9(-3)	7.5(-4)	1.7(-3)	1.8(-3)	2.2(-3)	2.8(-3)
$\Delta l = \pm 1$ ( $\Delta l = \pm 1$ ),	$10p^2P_{1/2}$	2.4(-3)	5.2(-3)	2.5(-2)	2.9(-2)	4.9(-2)	5.5(-2)
	$10p^2P_{3/2}$	2.3(-3)	5.5(-3)	2.5(-2)	2.8(-2)	4.6(-2)	4.6(-2)

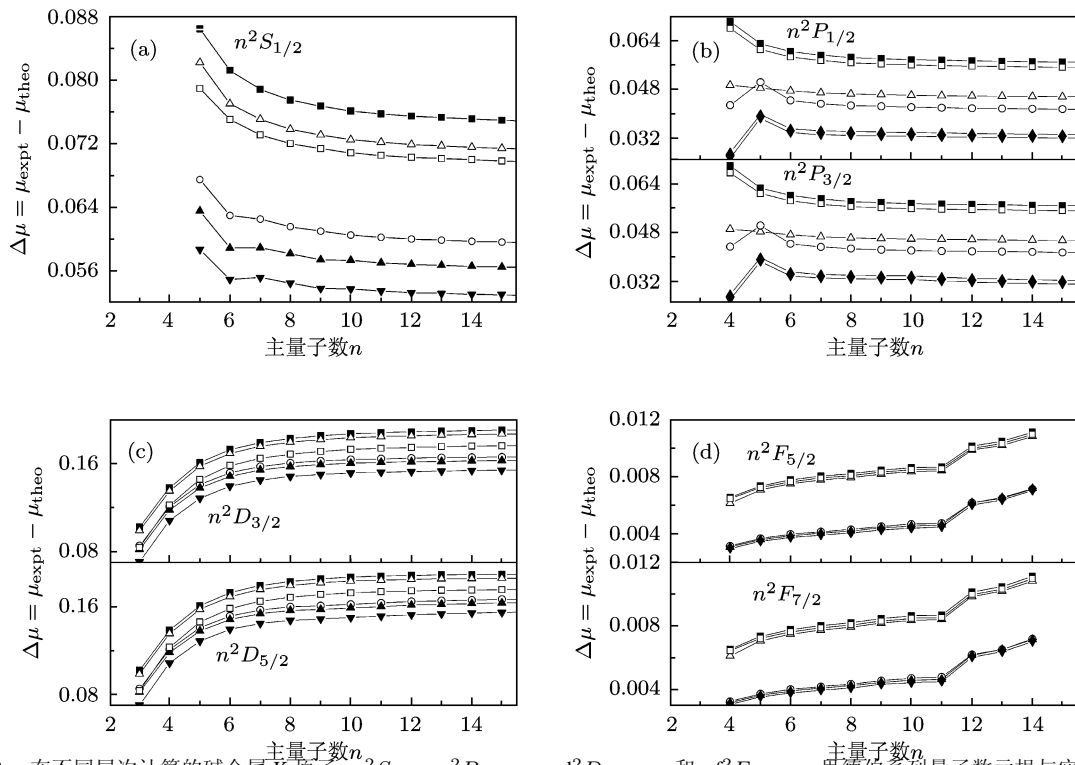


图3 在不同层次计算的碱金属K原子 $ns^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2}, nd^2D_{3/2,5/2}$ 和 $nf^2F_{5/2,7/2}$ 里德伯系列量子数亏损与实验值之差 $\Delta\mu = \mu_{\text{expt}} - \mu_{\text{theo}}$ ,其中 $\mu_{\text{expt}}$ 取自数据<sup>[10]</sup>. 实心方框■表示 $\mu_{\text{theo}}$ 通过FCA得到; 空心三角形△表示 $\mu_{\text{theo}}$ 通过考虑 $\Delta l = -1$ 的偶极极化效应得到; 空心圆圈○表示 $\mu_{\text{theo}}$ 通过考虑 $\Delta l = +1$ 的偶极极化效应得到; 实心三角形▲表示 $\mu_{\text{theo}}$ 通过同时考虑 $\Delta l = -1$ 和 $\Delta l = +1$ 的偶极极化效应得到; 空心方框□表示 $\mu_{\text{theo}}$ 通过考虑伸缩模效应得到; 实心倒三角▼表示 $\mu_{\text{theo}}$ 通过同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应得到 (a) $ns^2S_{1/2}$ 里德伯系列;(b) $mp^2P_{1/2,3/2}$ 里德伯系列;(c) $nd^2D_{3/2,5/2}$ 里德伯系列;(d) $nf^2F_{5/2,7/2}$ 里德伯系列

对于K的情形,与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果.我们关心的是 $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$ 的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大.如图3(b)所示,实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差 $\Delta\mu$ 在0.032—0.072之间.考虑了 $\Delta l = \pm 1$ 的偶极极化效应的计算最接近实验值,计算的量子数亏损与实验值之差约为0.032;而 $\Delta l = +1$ 的偶极极化效应与 $\Delta l = -1$ 的偶极极化效应对偶极极化效应的贡献近乎相同,考虑 $\Delta l = +1$ 的偶极极化效应贡献略大,尤其对打头态 $n = 4$ .考虑了伸缩模效应的计算相比与冻结实近似的结果,几乎没有改善,这说明伸缩模效应对能级影响很小.如表2中的数据所示,按照 $\Delta\mu'$ 的大小顺序排列,考虑 $\Delta l = \pm 1$ 的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$ 的偶极极化效应、 $\Delta l = -1$ 的偶极极化效应和伸缩模效应的( $10p^2P_{1/2}, 10p^2P_{3/2}$ )的 $\Delta\mu'$ 分别为 $(2.5 \times 10^{-2}, 2.5 \times 10^{-2}), (2.4 \times 10^{-2}, 2.4 \times 10^{-2}), (1.6 \times 10^{-2}, 1.5 \times 10^{-2}), (1.2 \times 10^{-2}, 1.2 \times 10^{-2})$

和 $(1.7 \times 10^{-3}, 1.7 \times 10^{-3})$ .

现在讨论Rb原子,与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果.我们关心的是 $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$ 的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大.如图4(b)所示,实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差 $\Delta\mu$ 在0.032—0.087之间.和K的( $np^2P_{1/2}, np^2P_{3/2}$ )情形类似,偶极极化效应对能级影响最大,其中 $\Delta l = +1$ 的偶极极化效应的贡献只是略大于 $\Delta l = -1$ 的偶极极化效应的贡献,但对打头态 $n = 5, \Delta l = +1$ 的偶极极化效应影响显著.而伸缩模效应对能级几乎没有影响.如表2中的数据所示,按照 $\Delta\mu'$ 的大小顺序排列,考虑 $\Delta l = \pm 1$ 的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$ 的偶极极化效应、 $\Delta l = -1$ 的偶极极化效应和伸缩模效应的( $10p^2P_{1/2}, 10p^2P_{3/2}$ )的 $\Delta\mu'$ 分别为 $(2.9 \times 10^{-2}, 2.8 \times 10^{-2}), (2.7 \times 10^{-2}, 2.6 \times 10^{-2}), (1.7 \times 10^{-2}, 1.6 \times 10^{-2}), (1.5 \times 10^{-2}, 1.4 \times 10^{-2})$ 和 $(1.9 \times 10^{-3}, 1.8 \times 10^{-3})$ .



现在讨论 Cs 原子, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 5(b) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.02—0.11 之间. 偶极极化效应对能级影响最显著, 伸缩模效应对能级影响很小, 这与 K 和 Rb 的情形类似. 但不同的是, 对 Cs,  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应对能级的影响明显大于  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应, 尤其是对打头态  $n=6$ . 如表 2 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = -1$  的偶极极化效应和伸缩模效应的 ( $10p^2P_{1/2}, 10p^2P_{3/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为 ( $4.9 \times 10^{-2}, 4.6 \times 10^{-2}$ ), ( $4.9 \times 10^{-2}, 4.7 \times 10^{-2}$ ), ( $3.9 \times 10^{-2}, 3.7 \times 10^{-2}$ ), ( $1.9 \times 10^{-2}, 1.8 \times 10^{-2}$ ) 和 ( $2.5 \times 10^{-3}, 2.2 \times 10^{-3}$ ).

最后我们讨论 Fr 的 ( $np^2P_{1/2}, np^2P_{3/2}$ ) 情况, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 6(b) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.032—0.14 之间. 与 K 和 Rb 的情形类似, 偶极极化效应对能级影响最大, 其中  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应的贡献只是略大于  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应的贡献, 但对打头态  $n=7$ ,  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应影响显著. 而伸缩模效应对能级几乎没有影响. 如表 2 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = -1$  的偶极极化效应和伸缩模效应的 ( $10p^2P_{1/2}, 10p^2P_{3/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为 ( $5.5 \times 10^{-2}, 4.6 \times 10^{-2}$ ), ( $5.1 \times 10^{-2}, 4.3 \times 10^{-2}$ ), ( $3.6 \times 10^{-2}, 2.8 \times 10^{-2}$ ), ( $2.6 \times 10^{-2}, 2.1 \times 10^{-2}$ ) 和 ( $3.8 \times 10^{-3}, 2.8 \times 10^{-3}$ ).

总的说来, 对碱金属 ( $np^2P_{1/2}, np^2P_{3/2}$ ) 里德伯系列, 除 Li 是伸缩模效应对能级影响最大外, 对其他碱金属, 伸缩模效应对能级影响很小, 偶极极化效应对能级影响最大. 而对偶极极化效应的贡献中, 对 Na, 偶极极化效应中起作用的主要是  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应,  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应对能级几乎没有影响; 而对 K, Rb 和 Fr,  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应

的贡献只是略大于  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应的贡献; 对 Cs,  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应对能级的影响明显大于  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应. 有趣的是, 除了 Li, 相对其它态,  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应对打头态有显著的影响.

### 3.3 $nd^2D_{3/2}, nd^2D_{5/2}$ 里德伯系列

现在我们讨论碱金属的 ( $nd^2D_{3/2}, nd^2D_{5/2}$ ) 里德伯系列. 对每个碱金属原子, 实验能级得到的量子数亏损与各层次计算得到的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  随主量子数  $n$  的变化关系见图 1(c)—图 6(c). 总的说来, 对某一碱金属元素, 各层次计算对  $nd^2D_{3/2}$  和  $nd^2D_{5/2}$  的影响是类似的. 而且考虑了  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应或伸缩模效应, 其计算的能级均比冻结实近似更接近实验测量值. 表 3 以  $n=10$  为例, 给出考虑不同效应的量子数亏损与冻结实近似得到量子数亏损之差  $\Delta\mu'$ , 定量反映考虑不同效应对能级影响的程度. 下面我们按原子序数递增次序逐一讨论各种效应对碱金属的 ( $10d^2D_{3/2}, 10d^2D_{5/2}$ ) 里德伯系列能级的影响.

我们首先讨论 Li 原子, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 1(c) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  一般小于 0.003, 考虑了  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应对能级影响最大, 而考虑了伸缩模效应的计算相比与冻结实近似的结果, 几乎没有改善, 这说明伸缩模效应对能级影响很小. 注意 Li 没有相对应的  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应 (Li 的原子实电子是  $1s, l=0$ ). 如表 3 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应和伸缩模效应的 ( $10d^2D_{3/2}, 10d^2D_{5/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为 ( $7.0 \times 10^{-4}, 7.0 \times 10^{-4}$ ), ( $6.4 \times 10^{-4}, 6.5 \times 10^{-4}$ ) 和 ( $2.8 \times 10^{-5}, 2.8 \times 10^{-5}$ ).

注意图 1(c) 中显示实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在  $n=11$  有跳变, 跳变幅度约 0.1. 这是由于实验量子数亏损在  $n=11$  有跳变引起的. 而实验量子数亏损出现跳变的原因可能与实验测量能级的精度有关. 事实上  $n \leq 9$  的实验能级精度至少式  $0.1 \text{ cm}^{-1}, n > 9$  以

后的实验能级精度仅到  $1 \text{ cm}^{-1}$ , 因此这样的跳变式可以理解的.

现在我们来分析 Na, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 2(c) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.0038—0.01 之间. 伸缩模效应对能级影响最大; 偶极极化效应对能级影响较小, 其中对偶极极化效应贡献最大的是  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应,  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应几乎没有贡献. 事实上如图 2(c) 所示, 考虑了  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应的计算和冻结实近似的计算几乎相同, 而考虑了  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应与考虑了  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应的计算曲线几乎重合. 如表 3 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑伸缩模效应、 $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = -1$  的偶极极化效应和  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应的 ( $10d^2 D_{3/2}, 10d^2 D_{5/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为  $(3.2 \times 10^{-3}, 3.2 \times 10^{-3}), (2.7 \times 10^{-3}, 2.7 \times$

$10^{-3}), (5.3 \times 10^{-4}, 5.3 \times 10^{-4}), (4.9 \times 10^{-4}, 4.9 \times 10^{-4})$  和  $(4.1 \times 10^{-5}, 4.0 \times 10^{-5})$ .

对于 K 的情形, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 3(c) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.07—0.2 之间. 偶极极化效应对能级的影响最大, 其中对偶极极化效应贡献最大的是  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应,  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应几乎没有贡献. 而考虑了伸缩模效应的计算结果与考虑了  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应的结果接近. 如表 3 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、伸缩模效应和  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应的 ( $10d^2 D_{3/2}, 10d^2 D_{5/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为  $(3.6 \times 10^{-2}, 3.7 \times 10^{-2}), (2.7 \times 10^{-2}, 2.8 \times 10^{-2}), (2.3 \times 10^{-2}, 2.5 \times 10^{-2}), (1.4 \times 10^{-2}, 1.4 \times 10^{-2})$  和  $(3.5 \times 10^{-3}, 3.6 \times 10^{-3})$ .

表 3 对于碱金属的  $10d^2 D_{3/2}$  和  $10d^2 D_{5/2}$  的里德伯态能级, 考虑  $\Delta l = -1, \Delta l = +1$  或  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应和  $\Delta n = +1$  的伸缩模效应的量子数亏损与冻结实近似的量子数亏损之差  $\Delta\mu'$ , 用括号内数字表示其量级

		Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
$\Delta l = -1$	$10d^2 D_{3/2}$		4.9(-4)	3.5(-3)	7.4(-3)	1.2(-2)	2.1(-2)
	$10d^2 D_{5/2}$		4.9(-4)	3.6(-3)	7.4(-3)	1.1(-2)	1.9(-2)
$\Delta l = +1$	$10d^2 D_{3/2}$	6.4(-4)	4.1(-5)	2.3(-2)	3.3(-2)	1.9(-1)	8.7(-2)
	$10d^2 D_{5/2}$	6.5(-4)	4.0(-5)	2.5(-2)	3.3(-2)	2.0(-1)	8.1(-2)
$\Delta l = \pm 1$	$10d^2 D_{3/2}$		5.3(-4)	2.7(-2)	3.9(-2)	2.1(-1)	1.0(-1)
	$10d^2 D_{5/2}$		5.3(-4)	2.8(-2)	3.9(-2)	2.1(-1)	9.5(-2)
$\Delta n = +1$	$10d^2 D_{3/2}$	2.8(-5)	2.7(-3)	1.4(-2)	1.7(-2)	1.9(-2)	2.1(-2)
	$10d^2 D_{5/2}$	2.8(-5)	2.7(-3)	1.4(-2)	1.7(-2)	1.7(-2)	1.5(-2)
$\Delta l = \pm 1$ , ( $\Delta l = \pm 1$ ),	$10d^2 P_{3/2}$	7.0(-4)	3.2(-3)	3.6(-2)	5.1(-2)	2.2(-1)	1.2(-1)
	$10d^2 P_{5/2}$	7.0(-4)	3.2(-3)	3.7(-2)	5.0(-2)	2.2(-1)	1.1(-1)

现在讨论 Rb 原子, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 4(c) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.1—0.24 之间. 和  $K(nd^2 D_{3/2}, nd^2 D_{5/2})$  情形类似, 偶极极化效应对

能级影响最大, 其中  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应的贡献明显大于  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应的贡献. 而考虑了伸缩模效应的计算结果介于考虑了  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应的结果和考虑了  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应的结果之间. 而考虑了伸缩模效应的计算结果与考虑了  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应的结果接近. 如表 3 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$

的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、伸缩模效应和  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应的 ( $10d^2D_{3/2}, 10d^2D_{5/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为  $(5.1 \times 10^{-2}, 5.0 \times 10^{-2}), (3.9 \times 10^{-2}, 3.9 \times 10^{-2}), (3.3 \times 10^{-2}, 3.3 \times 10^{-2}), (1.7 \times 10^{-2}, 1.7 \times 10^{-2})$  和  $(7.4 \times 10^{-3}, 7.4 \times 10^{-3})$ .

现在讨论 Cs 原子, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 5(c) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.04—0.3 之间. 偶极极化效应对能级影响最显著, 尤其对  $n > 7$  的态, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  约 0.05, 偶极极化效应中起主要贡献的是  $\Delta l = +1$  的偶极极

化效应, 事实上, 如图 5(c) 所示, 考虑  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应结果与考虑  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应的结果接近, 而考虑  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应结果与冻结近似的结果很接近, 这说明  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应对偶极极化效应的贡献最大,  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应对能级几乎无影响. 另一方面, 考虑了伸缩模效应的结果仅比考虑了  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应的结果略接近实验测量值, 这说明伸缩模效应对能级的影响很小. 如表 3 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、伸缩模效应和  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应 ( $10d^2D_{3/2}, 10d^2D_{5/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为  $(2.2 \times 10^{-1}, 2.2 \times 10^{-1}), (2.1 \times 10^{-1}, 2.1 \times 10^{-1}), (1.9 \times 10^{-1}, 2.0 \times 10^{-1}), (1.9 \times 10^{-2}, 1.7 \times 10^{-2})$  和  $(1.2 \times 10^{-2}, 1.1 \times 10^{-2})$ .

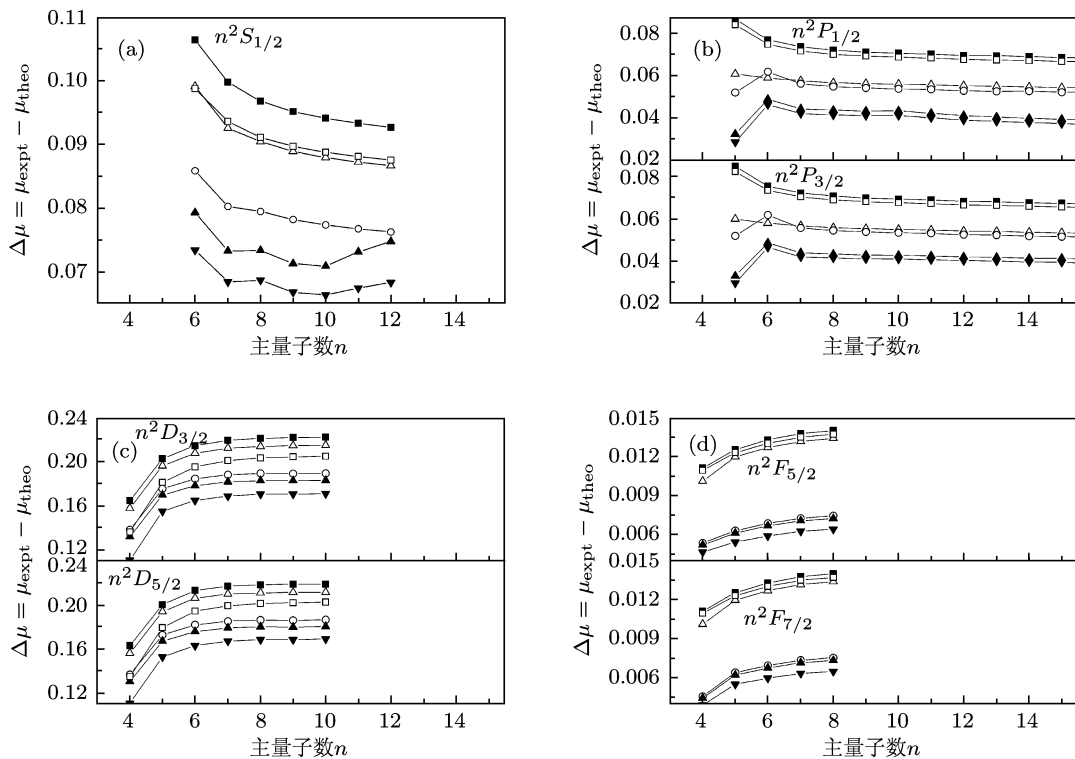


图 4 在不同层次计算的碱金属 Rb 原子  $ns^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2}, nd^2D_{3/2,5/2}$  和  $nf^2F_{5/2,7/2}$  里德伯系列量子数亏损与实验值之差  $\Delta\mu = \mu_{\text{expt}} - \mu_{\text{theo}}$ , 其中  $\mu_{\text{expt}}$  取自数据 [10]. 实心方框  $\blacksquare$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过 FCA 得到; 空心三角形  $\triangle$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过考虑  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应得到; 空心圆圈  $\circ$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过考虑  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应得到; 实心三角形  $\blacktriangle$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过同时考虑  $\Delta l = -1$  和  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应得到; 空心方框  $\square$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过考虑伸缩模效应得到; 实心倒三角  $\blacktriangledown$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应得到 (a)  $ns^2S_{1/2}$  里德伯系列; (b)  $np^2P_{1/2,3/2}$  里德伯系列; (c)  $nd^2D_{3/2,5/2}$  里德伯系列; (d)  $nf^2F_{5/2,7/2}$  里德伯系列

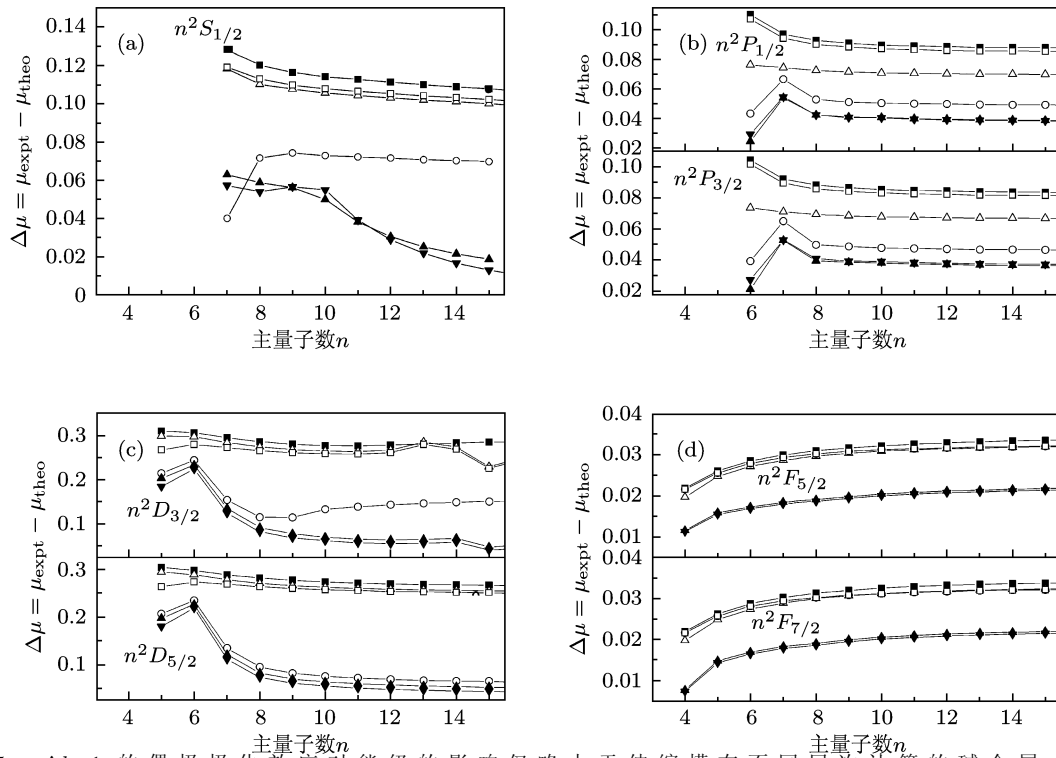


图 5  $\Delta l=-1$  的偶极极化效应对能级的影响仅略大于伸缩模在不同层次计算的碱金属 Cs 原子  $ns^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2}, nd^2D_{3/2,5/2}$  和  $nf^2F_{5/2,7/2}$  里德伯系列量子数亏损与实验值之差  $\Delta\mu = \mu_{\text{expt}} - \mu_{\text{theo}}$ , 其中  $\mu_{\text{expt}}$  取自数据<sup>[10]</sup>. 实心方框  $\blacksquare$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过 FCA 得到; 空心三角形  $\triangle$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过考虑  $\Delta l=-1$  的偶极极化效应得到; 空心圆圈  $\circ$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过考虑  $\Delta l=+1$  的偶极极化效应得到; 实心三角形  $\blacktriangle$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过同时考虑  $\Delta l=-1$  和  $\Delta l=+1$  的偶极极化效应得到; 空心方框  $\square$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过考虑伸缩模效应得到; 实心倒三角  $\blacktriangledown$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应得到 (a)  $ns^2S_{1/2}$  里德伯系列; (b)  $np^2P_{1/2,3/2}$  里德伯系列; (c)  $nd^2D_{3/2,5/2}$  里德伯系列; (d)  $nf^2F_{5/2,7/2}$  里德伯系列

表 4 对于碱金属的  $10f^2F_{5/2}$  和  $10f^2F_{7/2}$  的里德伯态能级, 考虑  $\Delta l = -1, \Delta l = +1$  或  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应和  $\Delta n = +1$  的伸缩模效应的量子数亏损与冻结实近似的量子数亏损之差  $\Delta\mu'$ , 用括号内数字表示其量级

		Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
$\Delta l = -1$	$10f^2F_{5/2}$		4.0(-5)	2.8(-4)	6.3(-4)	1.3(-3)	2.8(-3)
	$10f^2F_{7/2}$		4.0(-5)	2.8(-4)	6.3(-4)	1.3(-3)	3.0(-3)
$\Delta l = +1$	$10f^2F_{5/2}$	1.4(-5)	4.8(-4)	4.0(-3)	6.6(-3)	9.4(-4)	1.4(-2)
	$10f^2F_{7/2}$	1.4(-5)	4.8(-4)	3.9(-3)	6.5(-3)	1.4(-3)	1.6(-2)
$\Delta l = \pm 1$	$10f^2F_{5/2}$		4.5(-4)	4.1(-3)	6.8(-3)	1.2(-2)	1.5(-2)
	$10f^2F_{7/2}$		4.5(-4)	4.1(-3)	6.8(-3)	1.2(-2)	1.6(-2)
$\Delta n = +1$	$10f^2F_{5/2}$	1.1(-7)	1.7(-5)	1.5(-4)	3.1(-4)	9.4(-4)	1.0(-3)
	$10f^2F_{7/2}$	1.2(-7)	1.7(-5)	1.5(-4)	3.1(-4)	1.4(-3)	1.2(-3)
$\Delta l = \pm 1$	$10f^2P_{5/2}$	4.2(-5)	5.1(-4)	4.2(-3)	7.7(-3)	1.2(-2)	1.6(-2)
$(\Delta l = +1),$							
$\Delta n = +1$	$10f^2P_{7/2}$	4.8(-5)	5.1(-4)	4.2(-3)	7.6(-3)	1.2(-2)	1.7(-2)

注意图 5(c) 中显示实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在  $n=15$  有跳变, 跳变幅度约 0.04, 可能是由于计算误差引起的.

对于 Fr 的情形, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的

是  $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 6(c) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.11—0.32 之间. 类似 K, Rb 和 Cs 的情形, 偶极极化效应对能级影响最显著, 偶极极化效应中起主

要贡献的是  $\Delta l=+1$  的偶极极化效应,  $\Delta l=-1$  的偶极极化效应对能级的影响略大于伸缩模效应. 伸缩模效应对能级影响很小. 如表 3 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l=\pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l=+1$  的偶极极化效应、 $\Delta l=-1$  的偶极极化效应和伸缩模效应 ( $10d^2D_{3/2}, 10d^2D_{5/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为  $(1.2 \times 10^{-1}, 1.1 \times 10^{-2}), (1.0 \times 10^{-1}, 9.5 \times 10^{-2}), (8.7 \times 10^{-2}, 8.1 \times 10^{-2}), (2.1 \times 10^{-2}, 1.9 \times 10^{-2})$  和  $(2.1 \times 10^{-2}, 1.5 \times 10^{-2})$ .

总的说来, 对碱金属 ( $nd^2D_{3/2}, nd^2D_{5/2}$ ) 里德伯系列, 除 Na 是伸缩模效应对能级影响最大外, 对其它碱金属, 伸缩模效应对能级影响很小, 偶极极化效应对能级影响最大. 而对偶极极化效应的贡献中, 偶极极化效应中起作用的主要是  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应.

### 3.4 ( $nf^2F_{5/2}, nf^2F_{7/2}$ ) 里德伯系列

最后, 我们讨论碱金属的 ( $nf^2F_{5/2}, nf^2F_{7/2}$ ) 里德伯系列. 对每个碱金属原子 (除 Fr 没有实验数据), 实验能级得到的量子数亏损与各层次计算得到的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  随主量子数  $n$  的变化关系见图 1(d)—图 5(d), 注意目前还没有 Fr 的这一里德伯系列的能级实验数据. 总的说来, 对某一碱金属元素, 各层次计算对  $nf^2F_{5/2}$  和  $nf^2F_{7/2}$  的影响是类似的. 而且考虑了  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应或伸缩模效应, 其计算的能级均比冻结实近似更接近实验测量值. 表 4 以  $n = 10$  为例, 给出考虑不同效应的量子数亏损与冻结实近似得到量子数亏损之差  $\Delta\mu'$ , 定量反映考虑不同效应对能级影响的程度. 类似前面关于碱金属的其他里德伯系列的分析, 下面我们按原子序数递增次序逐一讨论各种效应对碱金属的 ( $nf^2F_{5/2}, nf^2F_{7/2}$ ) 里德伯系列能级的影响.

我们首先讨论 Li 原子, 如图 1(d) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在  $-0.004—0$  之间变化, 各种效应对能级的影响几乎一样, 因为只有两个实验得到的能级, 不足以说明哪种效应更重要, 所以我们对 Li 不予以更详细的讨论.

对于 Na 的情形, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l=\pm 1, \Delta l=-1$  的极化效应和伸缩模效应中

哪种效应对能级影响最大. 如图 2(d) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  都小于 0.0015. 偶极极化效应对能级影响最显著, 其中  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应对能级的影响明显大于  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应. 而考虑了伸缩模效应的结果对能级的影响略小于考虑了  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应, 几乎与冻结实近似的结果相同. 如表 4 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = -1$  的偶极极化效应和伸缩模效应的 ( $10f^2F_{5/2}, 10f^2F_{7/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为  $(5.1 \times 10^{-4}, 5.1 \times 10^{-4}), (4.8 \times 10^{-4}, 4.8 \times 10^{-4}), (4.5 \times 10^{-4}, 4.5 \times 10^{-4}), (4.0 \times 10^{-5}, 4.0 \times 10^{-5})$  和  $(1.7 \times 10^{-5}, 1.7 \times 10^{-5})$ .

注意图 2(d) 中显示实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在  $n=10$  有跳变, 跳变幅度约 0.0002, 这是由于实验量子数亏损在  $n=10$  有跳变引起的. 而实验量子数亏损出现跳变的原因可能与实验测量能级的精度有关. 事实上  $n=10$  的实验能级精度是  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ , 其  $n=11$  邻近态的实验能级精度到  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ , 因此这样的跳变式可以理解的.

对于 K 的情形, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l=\pm 1, \Delta l=-1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 3(d) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.003—0.012 之间. 与 Na 的情形比较类似, 偶极极化效应对能级影响最显著, 其中起主要贡献的是  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应, 而伸缩模效应对能级的影响比  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应的结果还小, 几乎与冻结实近似的结果重合, 说明伸缩模效应对能级的影响最小. 如表 4 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = -1$  的偶极极化效应和伸缩模效应的 ( $10f^2F_{5/2}, 10f^2F_{7/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为  $(4.2 \times 10^{-3}, 4.2 \times 10^{-3}), (4.1 \times 10^{-3}, 4.1 \times 10^{-3}), (4.0 \times 10^{-3}, 3.9 \times 10^{-3}), (2.8 \times 10^{-4}, 2.8 \times 10^{-4})$  和  $(1.5 \times 10^{-4}, 1.5 \times 10^{-4})$ .

对于 Rb 的情形, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l=\pm 1, \Delta l=-1$  的极化效应和伸缩模效应中哪

种效应对能级影响最大. 如图 4(d) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.004—0.014 之间. 与 Na 和 K 的情形比较类似, 偶极极化效应对能级影响最显著,  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应对能级的影响明显大于  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应, 而伸缩模效应对能级的影响比  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应还小, 几乎与冻结实近似的结果重合. 如表 4 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = -1$  的偶极极化效应和伸缩模效应的 ( $10f^2F_{5/2}, 10f^2F_{7/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为  $(7.7 \times 10^{-3}, 7.6 \times 10^{-3}), (6.8 \times 10^{-3}, 6.8 \times 10^{-3}), (6.6 \times 10^{-3}, 6.5 \times 10^{-3}), (6.3 \times 10^{-4}, 6.3 \times 10^{-4})$  和  $(3.1 \times 10^{-4}, 3.1 \times 10^{-4})$ .

对于 Cs 的情形, 与实验最接近的自然同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应的结果. 我们关心的是  $\Delta l = \pm 1, \Delta l = -1$  的极化效应和伸缩模效应中哪种效应对能级影响最大. 如图 5(d) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  在 0.07—0.04 之间. 考虑了  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应的计算最接近实验值; 不同于前面 Na, K 和 Rb 情形, 对偶极极化效应贡献较大的是考虑  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应, 伸缩模效应和  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应对能级几乎没有影响. 如表 4 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = -1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应和伸缩模效应的 ( $10f^2F_{5/2}, 10f^2F_{7/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为  $(1.2 \times 10^{-2}, 1.2 \times 10^{-2}), (1.2 \times 10^{-2}, 1.2 \times 10^{-2}), (1.3 \times 10^{-3}, 1.3 \times 10^{-3}), (9.4 \times 10^{-4}, 1.4 \times 10^{-3})$  和  $(9.4 \times 10^{-4}, 1.4 \times 10^{-3})$ .

最后讨论一下 Fr 原子, 由于没有 Fr 原子  $nf^2F_{5/2}$  和  $nf^2F_{7/2}$  里德伯态能级的实验数据, 我们仅讨论与冻结实近似计算比较, 各种效应对能级的定量影响. 如表 4 中的数据所示, 按照  $\Delta\mu'$  的大小顺序排列, 考虑  $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = -1$  的偶极极化效应和伸缩模效应的 ( $10f^2F_{5/2}, 10f^2F_{7/2}$ ) 的  $\Delta\mu'$  分别为  $(1.6 \times 10^{-2}, 1.7 \times 10^{-2}), (1.5 \times 10^{-2}, 1.6 \times 10^{-2}), (1.4 \times 10^{-2}, 1.6 \times 10^{-2}), (2.8 \times 10^{-3}, 3.0 \times 10^{-3})$  和  $(1.0 \times 10^{-3}, 1.2 \times 10^{-3})$ . 由

此我们可以推测, 对于 Fr 的 ( $10f^2F_{5/2}, 10f^2F_{7/2}$ ), 偶极极化效应对能级的影响最大, 伸缩模效应对能级几乎无影响.

总的说来, 对碱金属 ( $10f^2F_{5/2}, 10f^2F_{7/2}$ ) 里德伯系列, 除 Li 和 Fr 由于没有实验数据或实验数据很少之外, 对其他碱金属, 偶极极化效应对能级影响最大, 伸缩模效应对能级影响很小. 而对偶极极化效应的贡献中, 而对 Na, K 和 Rb,  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应的贡献明显大于  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应的贡献,  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应对能级几乎无影响.

## 4 结论

本文在多通道量子数亏损理论 (MQDT) 框架下, 利用相对论多通道理论 (RMCT), 分别在冻结实近似、考虑  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = +1$  的偶极极化效应、 $\Delta l = \pm 1$  的偶极极化效应和伸缩模效应等不同层次近似下, 系统地计算了碱金属 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr 七个里德伯系列的能级, 即  $ns^2S_{1/2}, np^2P_{1/2}, np^2P_{3/2}, nd^2D_{3/2}, nd^2D_{5/2}, nf^2F_{5/2}$  和  $nf^2F_{7/2}$ .

计算结果表明, 电子关联效应对碱金属原子的里德伯能级的影响很大, 我们的计算考虑电子关联效应是合理的, 如表 1—表 4 所示, 与冻结实结果比较, 同一元素的里德伯系列,  $l$  越大, 考虑其他效应的量子数亏损变化越小 (物理原因  $l$  小, 贯穿效应大, 电子关联效应大); 同一里德伯系列, 随着核电荷数增加, 考虑其他效应量子数亏损与冻结实的差异越大.

本文中, 电子关联效应是通过考虑偶极极化效应和伸缩模效应来阐明的. 通过我们的研究, 我们得出结论, 电子关联效应能级的影响很重要. 具体地, 对每一个里德伯系列, 我们阐明哪些效应对能级起主要作用. 首先, 对于  $ns^2S_{1/2}$  里德伯系列能级, 如图 1(a)—图 6(a) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  普遍小于 0.14, 除 Na 是伸缩模效应对能级影响最大外, 对其他碱金属, 伸缩模效应对能级的影响很小, 偶极极化效应对能级的最大, 而对偶极极化效应的贡献中, 起主要作用的是  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应. 其次, 对于 ( $np^2P_{1/2}, n^2P_{3/2}$ ) 里德伯系列能级, 如

图 1(b)—图 6(b) 所示, 实验能级得到的量子数亏损与理论计算的量子数亏损之差  $\Delta\mu$  普遍小于 0.1, 除 Li 是伸缩模效应对能级影响最大外, 对其他碱金属, 伸缩模效应对能级影响很小, 偶极极化效应对能级影响最大, 而对偶极极化效应的贡献中, 起主要作用的是  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应. 然后, 对于  $(nd^2D_{3/2}, nd^2D_{5/2})$  里德伯系列能级, 如图 1(c)—图 6(c) 所示,  $\Delta\mu$  普遍小于 0.3, 除 Na 是伸缩模效应对能级影响最大外, 对其他碱金属, 伸缩模效应对能级影响很小, 偶极极化效应对能级影响最大, 而对偶极极化效应的贡献中, 起作用的主要是  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应; 最后, 对于  $(10f^2F_{5/2}, 10f^2F_{7/2})$  里德伯系列能级, 如

图 1(d)—图 5(d) 所示,  $\Delta\mu$  普遍小于 0.03, 偶极极化效应对能级影响最大, 伸缩模效应对能级的影响很小, 而对 Na, K 和 Rb,  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应的贡献明显大于  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应的贡献,  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应对能级几乎无影响.

总的来说, 偶极极化效应比伸缩模效应重要, 而在偶极极化效应中,  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应比  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应重要. 特殊地, 对于 Na 的  $ns^2S_{1/2}$  和  $(n^2D_{3/2}, n^2D_{5/2})$  里德伯系列的能级, 是伸缩模效应比较重要; 对于 Li 的  $(n^2P_{1/2}, n^2P_{3/2})$  里德伯系列的能级, 也是伸缩模效应比较重要.

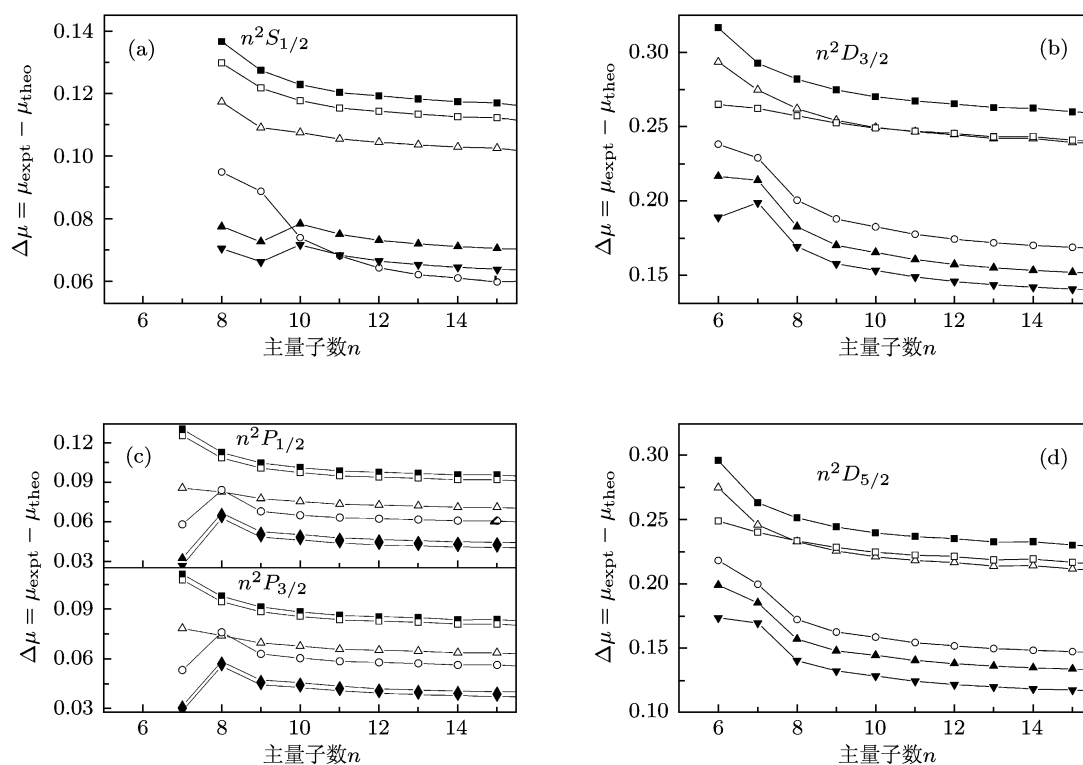


图 6 在不同层次计算的碱金属 Fr 原子  $ns^2S_{1/2}, np^2P_{1/2,3/2}, nd^2D_{3/2,5/2}$  和  $nf^2F_{5/2,7/2}$  里德伯系列量子数亏损与实验值之差  $\Delta\mu = \mu_{\text{expt}} - \mu_{\text{theo}}$ , 其中  $\mu_{\text{expt}}$  取自数据<sup>[11]</sup>. 实心方框  $\blacksquare$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过 FCA 得到; 空心三角形  $\triangle$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过考虑  $\Delta l = -1$  的偶极极化效应得到; 空心圆圈  $\circ$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过考虑  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应得到; 实心三角形  $\blacktriangle$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过同时考虑  $\Delta l = -1$  和  $\Delta l = +1$  的偶极极化效应得到; 空心方框  $\square$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过考虑伸缩模效应得到; 实心倒三角  $\blacktriangledown$  表示  $\mu_{\text{theo}}$  通过同时考虑偶极极化效应和伸缩模效应得到 (a)  $ns^2S_{1/2}$  里德伯系列; (b)  $np^2P_{1/2,3/2}$  里德伯系列; (c)  $nd^2D_{3/2,5/2}$  里德伯系列

- [1] Yan J, Zhang P H, Tong X M, Li J M 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1978 (in Chinese)[颜君, 张培鸿, 仝晓民, 李家明 1996 物理学报 **45** 1978]
- [2] Xia D, Li J M 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 1334
- [3] Eliav E, Kaldor U, Ishikawa Y 1994 *Phys. Rev. A* **50** 1121
- [4] Safronova M S, Johnson W R, Derevianko A 1999 *Phys. Rev. A* **60** 4476
- [5] Jaffé C, Reinhardt W P 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 1285
- [6] Qu L H, Wang Z W, Li B W 1999 *Acta Phys. Sin.(Overseas)* **8** 0423(in Chinese) [屈连华, 王志文, 李文白 1999 物理学报(海外版) **8** 0423]
- [7] Chen C, Han X Y, Li J M 2005 *Phys. Rev. A* **71** 042503
- [8] Safronova U I, Johnson W R, Safronova M S 2007 *Phys. Rev. A* **76** 042504
- [9] Huang S Z, Chu J M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 063101
- [10] Ralchenko Y, Kramida A E, Reader J and NIST ASD Team (2008). NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5). [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd3> [2010, June 1]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [11] Sansonetti J E 2007 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **36** 497
- [12] Lee C M, Lu K T 1973 *Phys. Rev. A* **8** 1241
- [13] Fano U 1970 *Phys. Rev. A* **2** 353
- [14] Seaton M J 1983 *Rep. Prog. Phys.* **46** 167
- [15] Greene C, Fano U, Strinati G 1979 *Phys. Rev. A* **19** 1485
- [16] Lee C M, Johnson W R 1980 *Phys. Scr.* **A 21** 409
- [17] Huang W, Zou Y, Tong X M, Li J M 1995 *Phys. Rev. A* **52** 2770
- [18] Li J M, Wu Y J, Pratt R H 1989 *Phys. Rev. A* **40** 3036
- [19] Xia D, Zhang S Z, Peng Y L, Li J M 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 56
- [20] Lee C M 1974 *Phys. Rev. A* **10** 584
- [21] Sossah A M, Zhou H L, Manson S T 2008 *Phys. Rev. A* **78** 053405
- [22] Shi Y L, Dong C Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2350 (in Chinese)[师应龙, 董晨钟 2009 物理学报 **58** 2350]
- [23] Libermann D A, Comer D T, Waber J T 1971 *Comput. Phys. Commun.* **2** 107
- [24] Huang W, Xu X Y, Xu C B, Xue M, Chen D Y 1995 *J. Opt. Soc. Am. B* **12** 961
- [25] Zhao Z X, Li J M 1983 *Acta Phys. Sin.* **34** 1469 (in Chinese)[赵中新, 李家明 1983 物理学报 **34** 1469]

# Theoretical study of the Rydberg series energy levels of $ns^2 S_{1/2}, np^2 P_{1/2,3/2}, nd^2 D_{3/2,5/2}$ and $nf^2 F_{5/2,7/2}$ for alkali-metal Li, Na, K, Rb, Cs and Fr\*

Li Xin-Mei Ruan Ya-Ping Zhong Zhi-Ping<sup>†</sup>

(Collage of Physical Sciences, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 17 January 2011; revised manuscript received 8 April 2011)

## Abstract

In the frame work of multi-channel quantum defect theory, the energy levels of Rydberg series of  $ss^2 S_{1/2}, np^2 P_{1/2}, np^2 P_{3/2}, nd^2 D_{3/2}, nd^2 D_{5/2}, nf^2 F_{5/2}$  and  $nf^2 F_{7/2}$  of alkali-metal atom are calculated by the relativistic multi-channel theory, in five different approximations, i.e., frozen core approximation, with consideration of  $\Delta l = -1$  dipole polarization effect,  $\Delta l = +1$  dipole polarization effect,  $\Delta l = \pm 1$  dipole polarization effect, stretch effect, and both dipole polarization effects and stretch effect, respectively. The present calculations show that electron correlation effect plays an important role in the energy level of Rydberg series. In summary, dipole polarization effect is more important than the stretch effect, and the  $\Delta l = +1$  dipole polarization effect is more important than  $\Delta l = -1$  dipole polarization effect. However, stretch effect is more important for energy levels of both Rydberg series  $ns^2 S_{1/2}, (nd^2 D_{3/2}, nd^2 D_{5/2})$  of Na, and Rydberg series  $(np^2 P_{1/2}, np^2 P_{3/2})$  of Li.

**Keywords:** relativistic multi-channel theory, multi-channel quantum defect theory, alkali-metal, Rydberg series

**PACS:** 31.15.vj, 31.15.am, 32.80.Ee

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074299).

<sup>†</sup> E-mail: zpzhong@gucas.ac.cn