

碱金属 nf 里德伯态精细结构反常 物理机制的理论研究^{*}

颜 君 张培鸿 仝晓民 李家明

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1995 年 10 月 24 日收到)

采用相对论性多通道理论, 系统地研究了碱金属 nf 里德伯态的精细结构. 所计算的精细结构与已有的实验值(Li 和 Na 的是正常的, Rb 和 Cs 的是反常的)符合得很好; 目前还没有 K 和 Fr nf 里德伯态的精细结构的实验结果, 理论计算预言: K 的是正常的, Fr 的是反常的. 还阐明了精细结构反常的物理机制: 反常是由价电子与离子实电子之间的交换相互作用引起的, 是一种纯相对论效应; 电子之间的关联作用对精细结构反常的影响是不重要的.

PACC: 3120

1 引 言

电子在一个局域的原子势中形成的精细结构总是 $E_{j_+} = l+1/2 > E_{j_-} = l-1/2$, 即正常顺序. 对于碱金属原子, 由于只有一个电子与满壳层的离子实相互作用, 因此一般可用一个局域的原子自洽势或赝势很好地描述价电子的运动, 计算其能级结构. 然而, 对碱金属 nf 里德伯态的精细结构的实验研究发现: Li 和 Na 的是正常的^[1-5], 但是 Rb 和 Cs 的却是 $E_{j_-} > E_{j_+}$ ^[1,6-8], 即反常顺序. 目前还没有 K 和 Fr nf 里德伯态精细结构的实验结果. 这种精细结构的反常不能用局域势的概念解释.

已有的关于这种精细结构反常的理论研究, 一般都采用微扰论的方法. 如: Sternheimer 等^[9]在非相对论性 Hartree-Fock 基函数上, 把自旋-轨道耦合作用和电子-电子之间的相互作用计算至二阶微扰, 研究了 Cs 原子 4f, 5f, 6f 里德伯态的精细结构, 认为反常是由电子之间的关联引起的. Pyper 等^[10]也是在非相对论性 Hartree-Fock 基函数上, 只对离子实的电子波函数做了一阶相对论修正, 然后以一阶微扰的形式, 考虑价电子与经过相对论修正的离子实之间交换势. 他们研究了 Li, Na, K, Rb, Cs 原子 nf 里德伯态的精细结构, 认为反常完全可以解释一阶相对论修正, 与电子之间的关联作用无关. Sternheimer 和 Pyper 都是在 Hartree-Fock 基函数上进行微扰计算, 然而他们对反常机制的解释却不同. Luc-Koenig^[11]则是用参数势的方法求解 Dirac 方程, 得到单电子波函数, 进行相对论性单

^{*} 国家科学技术委员会、国家高技术研究发展计划、中国工程物理研究院科学和技术基金、原子分子数据联合体以及国家自然科学基金部分资助的课题.

组态计算. 研究了 Cs 原子 nf 里德伯态的精细结构, 认为反常是由相对论效应引起的. 总之, 对于碱金属原子 nf 里德伯态的精细结构, 目前仍然缺乏完全从第一性原理出发的系统研究, 尤其是对于引起精细结构反常的物理机制, 仍需进一步阐明.

本文采用的相对论性多通道理论(RMCT)^[12,13], 是一种从第一性原理出发的全相对论性的和非微扰的理论计算方法. 从 RMCT 出发, 我们采用冻结实近似, 进行单通道计算, 系统地研究了碱金属原子 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr nf 里德伯态的精细结构, 得到了与已有实验值(Li 和 Na 的是正常的^[1-5], Rb 和 Cs 的是反常的^[1,6-8])符合得很好的理论计算结果. 目前还没有 K 和 Fr nf 里德伯态精细结构的实验结果, 我们的理论计算预言: K 的精细结构是正常的, Fr 的是反常的. 我们还清楚地阐明了精细结构反常的物理机制: 反常是一种相对论效应, 是由价电子与离子实电子之间的交换相互作用引起的; 电子之间的关联作用不是引起碱金属 nf 里德伯态精细结构反常的根本原因.

从元素周期表来看, 碱金属原子 nf 里德伯态精细结构从 Rb 开始反常, 而 Rb 正是 4f 壳层被占满元素 Fr 的前两个周期的碱金属元素. 有趣的是, 碱金属原子 nd 里德伯态精细结构从 Na 开始反常^[1](Na 是 3d 壳层被占满元素 Rb 的前两个周期的元素). 由于碱金属原子 nd 里德伯态精细结构有更为有趣的现象^[1], 我们对碱金属原子 nd 里德伯态精细结构的研究将另文报道, 本文只讨论碱金属原子 nf 里德伯态的精细结构.

下面, 将首先简述 RMCT 理论计算方法, 然后讨论计算结果和精细结构反常的物理机制.

2 理论方法与计算结果

在库仑规范下, 相对论性多电子原子体系中的波函数满足 Dirac 方程

$$H\Psi(E, i) = E\Psi(E, i), \quad (1)$$

$H = H_0 + V$ 为相对论性的哈密顿量(这里忽略了 Breit 相互作用和其它高阶 QED 修正), 其中

$$H_0 = \sum_i (c\alpha_i \cdot p_i + \beta_i mc^2 + V^{\text{SCF}}(r_i)) \quad (2)$$

是相对论性自洽场原子哈密顿量;

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

是残余相互作用.

用 Dirac-Slater 自洽场方法(局域交换近似)^[14,15], 可以得到原子的相对论性自洽势 V^{SCF} . 在此基础上可求出所有束缚和连续的单电子波函数 φ_{akm}

$$\varphi_{akm} = \frac{1}{r} \begin{bmatrix} P_{ak}(r) \chi_{km}(\theta, \phi) \\ i Q_{ak}(r) \chi_{-km}(\theta, \phi) \end{bmatrix}, \quad (4)$$

其中 ak 对于束缚态和连续态分别代表量子数 nk 和 ϵk , m 为磁量子数. 以单电子正交完备基函数 φ_{akm} , 在一定的电子组态下, 经过反对称化以及适当的角动量耦合, 就可构造出 N 电子体系正交完备基函数 Φ_n 及 Φ_ϵ . 任意一个能量本征态波函数 $\Psi(E, i)$ 可以以这组

正交完备基函数展开, 即

$$\Psi(E, i) = \sum_n A_n(E, i) \Phi_n + \sum_j \int_{\epsilon} B_j(E, i) \Phi_j d\epsilon, \quad (5)$$

下标 j 表示各电离通道^[14,15]; 能量下限 ϵ 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^[13]的分界能量. 本文采用冻结实近似(冻结实近似是指, 对除去价电子的 $(N-1)$ 个电子组成的原子离子实做单组态近似, 例如 Na^+ , 仅考虑 $1s^2 2s^2 2p^6$ 组态, 并将离子实的总能量作为能量零点), 进行单通道计算. 所以, (5) 式中只有一个通道, 其中第一项是对通道内束缚类组态的求和, 第二项是对通道内能量归一后的里德伯态和连续态求积分^[12,13]. 能量积分可在适当的能量格点上进行.

将(5)式代入多电子体系的 Dirac 方程(1). 适当选择 ϵ , 在 $E \geq \epsilon$ 能域, 可将 Dirac 方程转化为 Lippmann-Schwinger 积分方程^[12,13]

$$K_{n', iE} = V_{n', iE} + \sum_j \int_{\epsilon} \frac{V_{n', j} K_{j, iE}}{E - \epsilon} d\epsilon + \sum_n \frac{V_{n', n} K_{n, iE}}{E - E_n^0}, \quad (6)$$

$$K_{j', iE} = V_{j', iE} + \sum_j \int_{\epsilon} \frac{V_{j', j} K_{j, iE}}{E - \epsilon} d\epsilon + \sum_n \frac{V_{j', n} K_{n, iE}}{E - E_n^0}, \quad (7)$$

其中

$V_{n, n'} = \langle \Phi_n | V | \Phi_{n'} \rangle$ 是束缚-束缚残余相互作用矩阵元; $V_{n, j} = \langle \Phi_n | V | \Phi_j \rangle$ 是束缚-连续残余相互作用矩阵元; $V_{j, j'} = \langle \Phi_j | V | \Phi_{j'} \rangle$ 是连续-连续残余相互作用矩阵元.

在适当的能量网格点上求解方程(6)和(7), 可得 $K_{j, iE}$ 和 $K_{n, iE}$. 在 r 很大的区域, 连续态能量本征函数有如下渐近行为:

$$\begin{aligned} \Psi(E, i) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \left[\Phi_{iE} + \sum_j \tilde{\Phi}_{iE}(-\pi K_{jE, iE}) \right] D(E, i) \\ &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \mathcal{A} \left\{ \sum_j \Theta_j [f_j(r, E) C_{ji} - g_j(r, E) S_{ji}] D(E, i) \right\}, \end{aligned} \quad (8)$$

其中

$$\Phi_{iE} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \mathcal{A} \{ \Theta_i [f_i(r, E) \cos(\pi \mu_i^0) - g_i(r, E) \sin(\pi \mu_i^0)] \}, \quad (9)$$

$$\tilde{\Phi}_{iE} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \mathcal{A} \{ \Theta_i [-f_i(r, E) \sin(\pi \mu_i^0) + g_i(r, E) \cos(\pi \mu_i^0)] \}, \quad (10)$$

$$C_{ji} = \delta_{ji} \cos(\pi \mu_j^0) + \pi K_{ji} \sin(\pi \mu_j^0), \quad (11)$$

$$S_{ji} = \delta_{ji} \sin(\pi \mu_j^0) - \pi K_{ji} \cos(\pi \mu_j^0), \quad (12)$$

式中 $K_{ji} = K_{jE, iE}$; $\mathcal{A}$ 是反对称化算符; Θ_i 是离子实波函数与激发电子角向波函数的乘积式波函数; f_i 和 g_i 是规则和非规则相对论性库仑波函数^[16]; μ_i^0 是第 i 个电离通道的量子数亏损, 在连续能态即是以 π 为单位的短程相移; $D_a(E, i)$ 是归一化因子. 本征量子数亏损 μ_a 及相应的转换矩阵 U_{ia} 可由 C 矩阵和 S 矩阵求得

$$\sum_k (C^{-1})_{jk} \cdot S_{ki} = \sum_a U_{ia} \tan(\pi \mu_a) U_{ia}. \quad (13)$$

从 μ_a 及 U_{ia} 出发, 根据多通道量子数亏损理论^[17,18], 即可对高里德伯态、自离化态及连续态作统一的处理.

根据上述理论计算方法,分别计算了碱金属原子 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr 的 $nf_{7/2}$ 和 $nf_{5/2}$ 里德伯态的量子数亏损 $\mu_{7/2}$ 和 $\mu_{5/2}$, 得到其精细结构 - 量子数亏损的差 $\Delta\mu_t \equiv \mu_{7/2} - \mu_{5/2}$. 计算结果以及相应的实验值列于表 1.

表 1 碱金属 *nf* 里德伯态的量子数亏损、精细结构 - 量子数亏损之差的理论计算值 $\mu_t, \Delta\mu_t$ 和相应实验值 $\mu_e, \Delta\mu_e$ 以及其他理论计算的精细结构, 括号内数字表示其量级

态	$\mu_t^\dagger$	μ_e	$\Delta\mu_t$	$\Delta\mu_e$	其他理论计算的 $\Delta\mu$
Li	4f	0.6(-5)	-0.3(-3) ^[1]	-2.2(-6)	
	7f	1.3(-5)	3.7(-3) [†]	-2.2(-6)	-2.2(-6) ^[2]
	9f	1.7(-5)	5.3(-3) [†]	-2.1(-6)	-2.2(-6)
	10f	1.8(-5)		-2.0(-6)	-2.1(-6)
Na	4f	0.9(-4)	0.7(-3) ^[1]	-2.2(-6)	-2.2(-6) ^[3]
	6f	1.4(-4)	1.3(-3)	-2.1(-6)	
	8f	1.6(-4)	2.3(-3)	-2.4(-6)	
	11f	1.7(-4)	22.6(-3)	-2.6(-6)	-2.1(-6) ^[4]
K	4f	2.4(-4)	6.8(-3)	-1.3(-6)	
	6f	4.1(-4)	8.4(-3)	-0.4(-6)	-1.0(-6) ^[10]
	8f	4.9(-4)	9.6(-3)	-4.4(-6)	0.1(-6)
Rb	4f	0.5(-3)	1.2(-2)	0.8(-5)	
	5f	0.7(-3)	1.4(-2)	1.6(-5)	0.6(-5) ^[1]
	6f	0.9(-3)	1.5(-2)	1.8(-5)	1.0(-5), 1.6(-5) ^[6]
	7f	1.0(-3)	1.6(-2)	1.7(-5)	1.6(-5), 1.8(-5)
	8f	1.1(-3)	1.6(-2)	1.5(-5)	
Cs	4f	1.3(-3)	2.2(-2)	5.5(-5)	5.1(-5) ^[1] , 5.2(-5) ^[7]
	5f	2.1(-3)	2.6(-2)	9.2(-5)	8.2(-5), 8.2(-5)
	6f	2.5(-3)	2.8(-2)	10.7(-5)	9.5(-5), 10.1(-5)
	7f	2.9(-3)	3.0(-2)	11.6(-5)	10.7(-5), 10.7(-5)
	8f	3.0(-3)	3.0(-2)	11.8(-5)	10.2(-5), 10.7(-5)
	9f	3.2(-3)	3.1(-2)	10.1(-5)	8.2(-5), 11.1(-5)
Fr	5f	1.0023		2.7(-4)	
	7f	1.0041		5.8(-4)	
	9f	1.0053		6.5(-4)	

[†] 根据文献[1]中 *nd* 的能级和文献[3]中 *nd*→*nf* 的跃迁值求得 *nf* 量子数亏损.

表 1 中,第三列是 *nf* 里德伯态的量子数亏损的理论值 μ_t ($\mu_t = (4\mu_{7/2} + 3\mu_{5/2})7^{-1}$). 第四列是根据已有的实验数据^[1-4,6-8]换算成的相应的量子数亏损 μ_e . 第五列和第六列分别是 *nf* 里德伯态精细结构的理论值 $\Delta\mu_t$ 和相应的实验值 $\Delta\mu_e$. 在第七列中,列举了一些其他的理论结果^[9-11]. 与相应的实验值 μ_e 相比,理论计算的 μ_t 较小. 这是因为,本文的理论计算是在冻结实近似下进行的,未考虑离子实的极化效应(包括静态极化和动态极化),低估了离子实对价电子的吸引,所以,理论计算的 μ_t 比相应的实验值 μ_e 较小. 当然,即使在冻结实近似下,能级的绝对位置也可以达到一定的精度(量子数亏损对能级的变化

非常敏感 ($\Delta E \approx \Delta \mu / n^3$), 我们理论计算的 μ_t 与相应的实验值 μ_e 相比, 误差一般在 10^{-2} — 10^{-3} , 反映在价电子能级上, 误差一般在 10^{-4} au 以外. 例如 Na 4f 能级的理论计算值是 0.03125 au, 实验值为 0.03126 au). 如果在计算中考虑离子实的极化效应, 价电子的能级将会变深, μ_t 就会相应地增大, 从而更接近实验值. 因为本文的主要研究对象是精细结构, 对于精细结构的分裂来说, 极化是更高阶效应, 影响不大, 所以本文采用冻结实近似. 至于离子实的极化对能级绝对位置的影响, 我们将在以后的工作中阐明. 从表 1 也可以看出, 理论计算的精细结构 $\Delta \mu_t$ 与已有的实验数据符合得很好. 这说明, 在冻结实近似下的单通道计算, 由于严格地考虑了价电子与冻结实的交换相互作用和库仑排斥作用, 就已经抓住了影响精细结构分裂的主要因素.

这里需要指出的是, 根据 Moore 表^[1]中 Li nf 的能级计算出的量子数亏损是负的 (如 4f, $\mu_e = -0.3 \times 10^{-3}$). 然而, 根据 Moore 表^[1]中 Li nd 的能级和更新的 $nd \rightarrow nf$ ($7 \leq n \leq 11$) 的跃迁值^[2]得到的量子数亏损却是正的 (如 7f, $\mu_e = 3.7 \times 10^{-3}$). 另外, 随着主量子数 n 的增大, 量子数亏损的变化是比较大的 (Na 的 11f 也是这样). 量子数亏损是能量的光滑的函数, 随着主量子数 n 的增大, 量子数亏损应该是缓变的. 所以, 对于 Li nf 和 Na 11f 的能级, 仍需进一步的实验研究.

下面, 分析碱金属原子 nf 里德伯态精细结构的分裂, 并探讨精细结构反常的物理起因.

3 讨 论

从表 1 可以看到, 我们计算的精细结构与已有的实验结果是一致的 (Li 和 Na 的是正常的^[1-4], 即 $\Delta \mu_e \leq 0$; Rb 和 Cs 的是反常的^[1, 6-8], 即 $\Delta \mu_e \geq 0$). 目前还没有 K 和 Fr nf 里德伯态的精细结构的实验结果, 我们的理论计算预言: K 的是正常的, Fr 的是反常的. 定量地看, 我们的计算结果与相应的实验值也符合得很好. 其中 Rb 的 6f 和 Cs 的 10f 的 $\Delta \mu_t$ 和 Moore 表^[1]的实验值有些误差, 但与更新的实验结果^[6-8]符合得很好. Rb 5f 的精细结构仍需进一步的实验和理论研究.

我们还与一些已有的理论计算结果做了比较. 这里需要特别注意的是 K 的精细结构分裂, Pyper 的理论计算^[10]预言 4f, 5f 是正常的, nf ($n \geq 6$) 是反常的; 而我们的理论计算预言 nf 都是正常的. 这一点仍需实验来澄清. 我们计算的 Cs 的精细结构与 Pyper^[10]和 Luc-Koenig^[11]的相符; Sternheimer^[9]的比我们的大一倍. 表 1 最后一列 Li 的精细结构是用类氢近似^[19]计算的. 与相应的实验值相比可以看出, Li 的精细结构是类氢的. 我们的理论计算也精确地再现了这一点.

纵观碱金属 nf 里德伯态的精细结构, Li 是类氢的, Na 和 K 仍然是正常的, 到了 Rb, 精细结构开始反常, 从 Rb 到 Cs 到 Fr, 精细结构反常的间隔越来越大. 下面, 我们探讨这种精细结构由正常变为反常的物理起因.

本文是在冻结实近似下进行单通道计算. 这种冻结实近似下的单通道计算, 严格地考虑了价电子与冻结的离子实电子之间的交换相互作用和库仑排斥作用, 未考虑离子实的极化等电子之间的关联作用. 计算结果与已有的实验值符合得很好, 说明关联作用对碱金

属 *nf* 里德伯态精细结构分裂的影响是不重要的, 关联作用不是使精细结构反常的根本原因.

为了进一步分析精细结构反常的物理起源, 我们分别用 Dirac-Slater 自洽场方法、单组态方法(用 Dirac-Slater 自洽势产生的单电子波函数为基函数)、传统组态相互作用(RCI)方法(仅考虑了 *f* 系列的里德伯态构成的组态)以及 RMCT 方法计算了精细结构的分裂. 计算结果列于表 2.

表 2 Dirac-Slater 自洽场方法(SCF)、单组态方法(SCI)、传统组态相互作用方法(RCI)以及相对论性多通道理论(RMCT)计算的精细结构

	Li 4f	Na 4f	K 4f	Rb 4f	Cs 4f	Fr 5f
$\Delta \mu_{\text{SCF}}$	-2.2×10^{-6}	-2.2×10^{-6}	-2.4×10^{-6}	-2.3×10^{-6}	-4.5×10^{-5}	-1.0×10^{-4}
$\Delta \mu_{\text{V}_{\text{ex}}}$	(1.1×10^{-10})	(4.3×10^{-8})	(1.5×10^{-6})	(1.2×10^{-5})	(5.1×10^{-4})	(9.0×10^{-4})
$\Delta \mu_{\text{SCI}}$	-2.2×10^{-6}	-2.2×10^{-6}	-0.9×10^{-6}	1.0×10^{-5}	4.7×10^{-4}	8.0×10^{-4}
$\Delta \mu_{\text{RCI}}$	-2.2×10^{-6}	-2.2×10^{-6}	-1.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}	4.5×10^{-4}	7.8×10^{-4}
$\Delta \mu_{\text{RMCT}}$	-2.2×10^{-6}	-2.2×10^{-6}	-1.3×10^{-6}	0.8×10^{-5}	5.5×10^{-5}	2.7×10^{-4}
$\Delta \mu_{\text{exp}}$		-2.2×10^{-6}			5.1×10^{-5}	

从表 2 可以看出, 自洽所得的精细结构都是正常的, 当我们进行单组态计算时, Rb, Cs, Fr 的精细结构就变成了反常的. 虽然反常的间隔比相应的实验值大, 但是从 Li 到 Rb 到 Fr, 精细结构由正常变为反常, 并且反常的间隔逐渐增大的趋势是正确的. 这样, 通过对比自洽场近似下和单组态近似下的价电子的能级, 就可以定性地分析精细结构反常的物理机制.

单组态近似下的价电子能级比自洽的轨道能多了残余作用项 V . 在单组态近似下

$$V = V_d + V_{\text{ex}}, \tag{14}$$

V_d 为库仑直接作用项, V_{ex} 为价电子与离子实电子的交换相互作用项, 其中

$$V_d = \langle \Psi | -Ze^2/r_j - V_d^{\text{SCF}}(r_j) + \left(\sum_{i(\text{core})}^{N-1} e^2/r_{ij} \right)_d | \Psi \rangle, \tag{15}$$

式中 Ψ 为组态波函数. $V_d^{\text{SCF}}(r_j)$ 是自洽势中的直接部分, 包括原子核的库仑势和离子实电子的屏蔽势. $\left(\sum_{i(\text{core})}^{N-1} e^2/r_{ij} \right)_d$ 是离子实电子对价电子的库仑排斥势. 很明显, V_d 中 Ze^2/r_j 与 $V_d^{\text{SCF}}(r_j)$ 中的原子核的库仑势是相互抵消的. 对于碱金属原子, 离子实电子对价电子的库仑排斥势与 $V_d^{\text{SCF}}(r_j)$ 中满壳层的离子实电子对价电子库仑屏蔽也是相互抵消的. 所以, 在单组态近似下, 残余作用中的库仑直接作用项对价电子的能级没有贡献, 只有交换相互作用项 V_{ex} 对价电子的能级有贡献.

既然库仑直接作用项对价电子的能级没有贡献, 那么, 库仑直接作用项对价电子的精细结构也不会有贡献. 自洽的精细结构与单组态近似下的精细结构不同只能是由交换相互作用项造成的. 我们将交换相互作用项对精细结构的贡献 $\Delta \mu_{\text{V}_{\text{ex}}}$ 列于表 2. 从表 2 可以看出, 自洽层次上的精细结构总是正常的. $\Delta \mu_{\text{V}_{\text{ex}}}$ 则总是正的, 是使精细结构反常的因素. 在单组态近似下, 价电子的精细结构, 主要是自洽轨道能与交换作用项竞争结果的体现: Li, Na, K 的 $\Delta \mu_{\text{V}_{\text{ex}}}$ 不足以抵消 $\Delta \mu_{\text{SCI}}$, 所以精细结构是正常的; Rb, Cs, Fr 的 $\Delta \mu_{\text{V}_{\text{ex}}}$ 足以抵

消 $\Delta\mu_{\text{SCI}}$, 精细结构就发生了反常.

自洽层次上的精细结构总是正常的是因为自洽势是局域势的原因, 这实际上是自旋-轨道耦合作用的体现. 而精细结构的反常是由于价电子与离子实电子之间的交换作用引起的, 即交换作用对 j_- , j_+ 电子的贡献不同. 这种不同是因为, 相对论性的 j_- 电子的波函数比 j_+ 电子的波函数更向原子核靠近, j_- 电子的波函数与相对论性的离子实电子的波函数重叠的较大, 因此, j_- 电子与离子实电子有更强的交换作用, 促使精细结构反常, 这是一种纯相对论效应. 并且, 从 Rb 到 Cs 到 Fr, 随着离子实电子增多, 特别是到了 Fr(4f 壳层被添满), 离子实区内势阱出现, f 电子波函数内缩, 价电子与离子实电子之间的交换作用迅速增强, 精细结构反常的间隔也迅速增大.

当然, 在单组态近似下, 我们可以做定性的分析, 但要想得到更精确的定量的结果, 则必须用 RCI 或 RMCT 方法做进一步的计算. 从表 2 可以看出: 对于 Li 和 Na, 单组态近似可以得到比较好的结果; 对于 Rb, 单组态所得的精细结构分裂间隔要比实验值大; 到了 Cs, 单组态所得的精细结构分裂间隔要比实验值大将近一个数量级, 用传统组态相互作用方法(RCI)计算所得的结果比单组态的结果只有很小的改善, 而用 RMCT 计算所得的结果就与实验符合得很好. 这是因为, 从 Na 到 Cs, 通道内各组态之间的相互作用, 尤其是连续组态对于束缚组态的作用逐渐增强, 通道的作用就相应的重要起来. 对于 Fr, 由于 4f 壳层的占据, 通道内各组态的相互作用开始减小, 但仍比 Na 的大得多, 通道的作用仍很重要. 需要指出的是, 这里所说的组态之间的相互作用, 并不意味着电子之间的关联作用, 因为我们已将离子实冻结. 这种在冻结实近似下的单通道内的组态之间的相互作用, 只是更严格地考虑价电子与冻结实之间的交换相互作用和库仑排斥作用, 以求得冻结实近似下的单组态的精确解.

从上面的讨论可见: 碱金属 nf 里德伯态的精细结构的反常是由价电子与离子实电子之间的交换相互作用引起的, 是一种纯相对论效应; 电子之间的关联作用不是引起精细结构反常的根本原因.

Luc-Koenig 和 Pyper 都认为交换作用是使精细结构反常的原因^[10,11], 这与我们的结论是一致的. 但需要指出的是, Luc-Koenig 和 Pyper 选用的基函数与我们选用的基函数不同: Luc-Koenig 是用参数势的方法产生的相对论性波函数; Pyper 选用的是 Hartree-Fock 基函数, 并用 Dirac-Fock 波函数对离子实作相对论修正; 而我们的基函数是 Dirac-Slater 波函数. 这样, 在不同基函数上定义的交换作用就会有所不同. 我们的着重点是在 Dirac-Slater 基函数, 清楚地阐明库仑直接作用、交换相互作用以及电子之间的关联作用对精细结构反常的影响.

[1] C. E. Moore, Atomic Energy Levels (Nat. Bur. Stand., U. S. GPO, Washington, D. C., 1971).

[2] W. E. Cooke, T. F. Gallagher, R. M. Hill and S. A. Edelstein, *Phys. Rev.*, **A16**(1977), 1141.

[3] P. F. Liao and J. E. Bjorkholm, *Phys. Rev. Lett.*, **36**(1976), 1543.

[4] T. F. Gallagher, W. E. Cooke, S. A. Edelstein and R. M. Hill, *Phys. Rev.*, **A16**(1977), 273.

[5] T. F. Gallagher, R. M. Hill and S. A. Edelstein, *Phys. Rev.*, **A13**(1976), 1448.

[6] J. Farley and R. Gupta, *Phys. Rev.*, **A15**(1977), 1952.

[7] K. B. S. Eriksson and I. Wenaker, *Phys. Scripta*, **1**(1970), 21.

- [8] K. Fredriksson, H. Lundberg and S. Svanberg, *Phys. Rev.*, **A21**(1980), 241.
- [9] R. M. Sternheimer, J. E. Rodgers and T. P. Das, *Phys. Rev.*, **A17**(1978), 505.
- [10] N. C. Pyper and P. Marketos, *J. Phys.*, **B14**(1981), 4469.
- [11] E. Luc-Koenig, *Phys. Rev.*, **A13**(1976), 2114.
- [12] W. Huang, Y. Zou, X. M. Tong, Jia-Ming Li, *Phys. Rev.*, **A52**(1995), 2770.
- [13] 邹 宇、仝晓民、李家庭, 物理学报, **44**(1995), 50.
- [14] D. A. Libermann, D. T. Comer, J. T. Waber, *Comput. Phys. Commun.*, **2**(1971), 107.
- [15] 李家庭、赵中新, 物理学报, **31**(1982), 97.
- [16] U. Fano, *Phys. Rev.*, **124**(1961), 1866.
- [17] C. M. Lee (jia-ming Li), W. R. Johnson, *Phys. Rev.*, **A22**(1980), 979.
- [18] M. J. Seaton, *Rep. Prog. Phys.*, **46**(1983), 167.
- [19] E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University, Cambridge, 1964), p. 120.

THEORETICAL STUDY OF THE FINE-STRUCTURE INVERSIONS IN nf RYDBERG STATES OF ALKALI ATOMS

YAN JUN ZHANG PEI-HONG TONG XIAO-MIN LI JIA-MING

(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 24 October 1995)

ABSTRACT

Based on the Relativistic Multichannel Theory, we have systematically studied the fine structure of nf Rydberg states of alkali atoms. Our calculated differences between the quantum defects μ_{j_+} and μ_{j_-} are in good agreement with measured values, namely normal for Li and Na while inverted for Rb and Cs. We also predict a normal fine-structure for K and an inverted one for Fr, which still have no experimental data currently. Our theoretical calculation shows that the exchange between excited electron and core electrons is responsible for the inversion, which is a purely relativistic effect, while electron correlation is unimportant.

PACC: 3120