

钠原子 nd 高 Rydberg 系列能级 精细结构的计算研究*

马怡培 贺黎明† 张 孟 朱云霞

(华东理工大学物理系, 上海 200237)

(2009 年 1 月 12 日收到, 2009 年 3 月 1 日收到修改稿)

采用一种新的数值计算方法求解原子体系的相对论 Hartree-Fock (RHF) 方程, 给出了 Breit 作用中迟滞项的非常清晰、简洁的表示形式. 利用建立起来的理论方法和计算程序, 计算了 Na 原子 nd ($n = 17-31$) 系列能级的精细结构. 有别于其他理论计算中多采用微扰论方法, 用 RHF 方法通过自洽迭代直接求解精细结构的能级分裂值, 得到了与实验值基本一致的精细结构倒置的计算结果. 结果表明相对论架构下原子实电子与价电子的交换作用是导致精细结构反转的主要原因. 用微扰方法计算了精细结构分裂中的 Breit 效应, 使得到的计算结果更进一步接近于实验值, 且明显优于其他理论结果.

关键词: 精细结构, Na 原子, 相对论 Hartree-Fock (RHF) 方程, Breit 效应

PACC: 3120, 3130, 3150

1. 引 言

精细结构分裂是与电子自旋有关的相对论效应. Na 原子 d 电子系列反常的精细结构引起了人们极大的兴趣. Fabre 等人^[1]用量子拍频的方法得到了 Na 原子 nd ($9 \leq n \leq 16$) 系列电子的精细结构倒置的实验数据. 理论计算方面, Sternheimer 等人在非相对论框架下, 用微扰方法计算了自旋-轨道耦合作用对原子态波函数及其交换作用的影响, 进而得到了 Na 原子 $3p, 4p, 5p$ ^[2], $3d, 4d, 11d, 14d$ ^[3] 以及 f ^[3] 系列能级精细结构倒置的计算结果^[4,5]. 后来, Beck 等^[6]在计算过程中加入了泡利算符, Lee 等^[7]加入了原子实的极化作用. 虽然上述结果都不是很理想, 但是这一阶段的工作总结出了一个重要的结果, 即精细结构倒置的主要原因是由于电子之间的交换作用.

Luc-Koenig^[8]利用相对论方法得到了较为接近实验值的计算结果. 然而她的原子实波函数是由实验值拟合而来, 因此不能令人信服. 此外, 在计算价电子轨道时完全没有考虑与内层电子之间的交换相互作用. Pyper 等人^[9]使用非相对论性 Hartree-Fock 基函数, 只对原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原子实之间交换势.

Lindgren 等^[10]指出相对论架构下的交换相互作用是导致精细结构反转的主要作用机理, 这其中内壳层的相对论自旋-轨道耦合分裂是起主要作用的. 而 Pyper 等^[9]和 Luc-Koenig^[8]在计算价轨道时未考虑交换作用势, 这不能不认为是理论方法上的重要缺陷. 然而, 他们的工作还是迄今为止发表的最好的理论结果.

碱金属原子的精细结构问题是十分重要的基础性课题, 是许多实验和理论工作者研究的热点^[11]. 实验上发现许多体系的精细结构分裂值比预想的小, 有些甚至是意外反转的. 这一结构体系的精确计算对理论工作者来说是一个挑战. 激光光谱技术的发展已能在实验获取大量准确的测量结果, 近年来还不断有新的实验结果发表^[12-14]. 此外, 还有作者采用多通道量子亏损理论 (MQDT) 方法对碱金属原子做了很好的理论研究^[15-19].

本文采用一种新的数值计算方法求解原子体系的相对论波动方程. 在此基础上用微扰方法计算 Breit 相互作用能, 并且给出 Breit 作用中迟滞项的非常清晰、简洁的表示形式. 利用建立起来的理论方法

* 国家自然科学基金(批准号: 10575037)资助的课题.

† E-mail: lmhe@ecust.edu.cn

和计算程序,研究单电子原子的精细结构,主要是 Na 原子 d 轨道系列的所谓精细结构反转问题,得到了与实验值基本一致的计算结果.

2. 理论与计算方法

2.1. 相对论 Hartree-Fock (RHF) 计算方法

研究多电子体系的出发点是求解 Dirac-Fock 方程^[20]. 在有心力场模型下,相对论的单电子轨道用四维波函数表示为^[21]

$$\begin{aligned} \psi_i &= \psi_{n,\kappa_i,m_i} \\ &= \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{n,\kappa_i}(r) \chi_{\kappa_i,m_i}(\vartheta, \varphi) \\ iQ_{n,\kappa_i}(r) \chi_{-\kappa_i,m_i}(\vartheta, \varphi) \end{pmatrix}, \quad (1) \end{aligned}$$

可以得到一组耦合径向波动方程 (Rydberg 单位)

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

$$\begin{aligned} \frac{dQ_A}{dr} - \frac{\kappa}{r} Q_A + \frac{1}{2c} (\epsilon_A - V_A(r)) P_A \\ = \frac{1}{2c} X_A^{(P)} \chi(r), \quad (3) \end{aligned}$$

其中 P 是大分量径向波函数, Q 是小分量, A, B 表示不同的轨道. $\chi_{\kappa m}$ 是一个球谐函数 $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ 和一个自旋函数 $\xi_\nu(s)$ 的向量耦合函数

$$\chi_{\kappa m}(\vartheta, \varphi, s) = \sum_{\nu} s \nu l m - \nu | j m \rangle Y_{l m - \nu}(\vartheta, \varphi) \xi_{\nu}(s), \quad (4)$$

量子数 κ 定义为

$$\begin{aligned} \kappa &= -(l+1), j = l + 1/2, \\ \kappa &= l, j = l - 1/2. \quad (5) \end{aligned}$$

对于原子的闭壳层体系,可有

$$V_A = -\frac{2}{r} Y_A(r), \quad (6)$$

$$\begin{aligned} Y_A(r) &= Z - \sum_B (q_B - \delta_{AB}) Y^0(B, B; r) \\ &+ q_A \sum_{k>0} \sum \left(\begin{matrix} j_A & k & j_B \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{matrix} \right) \\ &\times Y^k(A, A; r). \quad (7) \end{aligned}$$

上式的前两项是库伦作用,其中第一项是原子核的库伦作用,而第二项是电子之间的库伦作用,第三项表示的则是 A 轨道电子之间的交换相互作用.而不

同轨道之间的交换作用表示为

$$\begin{aligned} X_A^{(P,Q)}(r) &= -\frac{2}{r} \sum_{B \neq A} q_B \sum_k \left(\begin{matrix} k & l_A & l_B \end{matrix} \right) \\ &\times \begin{pmatrix} j_B & k & j_A \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \\ &\times Y^k(A, B; r) \left\{ \begin{matrix} P_B \\ Q_B \end{matrix} \right\}, \quad (8) \end{aligned}$$

其中 $Y^k(A, B; r)$ 的定义见文献 [22].

我们可以由 (2) 式得到小分量 Q 的表达式

$$Q = \frac{B}{2c} \left(\frac{dP}{dr} + \frac{\kappa}{r} P \right) + K B X^{(Q)}, \quad (9)$$

并由此可得 $X_A^{(Q)}(r)$ 以及 $\frac{dQ_A}{dr}$, 然后代入 (3) 式得到大分量 P 满足的波动方程

$$\begin{aligned} \frac{d^2 P_A}{dr^2} - \frac{l_A(l_A+1)}{r^2} P_A + (\epsilon_A - V_A(r)) P_A \\ + K (\epsilon_A - V_A(r))^2 P_A \\ + K B \frac{dV_A}{dr} \left(\frac{dP_A}{dr} + \frac{\kappa}{r} P_A \right) \\ = X_A^{(P)} + K (\epsilon_A - V_A(r)) X_A^{(P)} + K \frac{\kappa}{r} X_A^{(Q)} \\ - K \frac{dX_A^{(Q)}}{dr} - K^2 B \frac{dV_A}{dr} X_A^{(Q)}, \quad (10) \end{aligned}$$

于是原本含大分量和小分量的相对论径向波动方程组可转化为只含大分量的相对论 Hartree-Fock (RHF) 方程,可以使用传统的非相对论下的 Hartree-Fock 方程求解方法 (Froese Fisher^[23]) 求解. 与标准形式^[23]

$$\frac{d^2 P_A}{dr^2} = F_A(r) P_A + G_A(r) \quad (11)$$

比较,其中

$$\begin{aligned} F_A(r) &= \frac{l_A(l_A+1)}{r^2} + V_A(r) - \epsilon_A \\ &- K (\epsilon_A - V_A(r))^2 P_A - K B \frac{\kappa}{r} \frac{dV_A}{dr} \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_A(r) &= X_A^{(P)} + K (\epsilon_A - V_A(r)) X_A^{(P)} \\ &+ K \frac{\kappa}{r} X_A^{(Q)} - K \frac{dX_A^{(Q)}}{dr} \\ &- K^2 B \frac{dV_A}{dr} X_A^{(Q)} - K B \frac{dV_A}{dr} \frac{dP_A}{dr}. \quad (13) \end{aligned}$$

上式 F_A 的前三项和 G_A 的第一项为非相对论作用项,其余均可看作相对论修正项.

Dirac-Fock 方程是关于 P 和 Q 的二元一阶微分方程组,上述过程通过替换小分量 Q ,从而得到关于大分量 P 的一元二阶微分方程.二阶微分方程有

很成熟的算法,在数值方法上可以套用非相对论中普遍采用的 Numerov 差分格式^[23],在数值精度上应优于通常的 Dirac-Fock 计算方法。

上述 RHF 方程形式上看似仅为大分量波函数 P 的波动方程,但在求解的过程中须同时由(9)式给出小分量的计算结果,而且波函数应按下式予以归一化:

$$\int_0^{\infty} (P_A^2(r) + Q_A^2(r)) dr = 1. \quad (14)$$

此外,小分量的作用还体现在相互作用积分函数 Y^k 的表示式中.除数值求解方法的区别外,RHF 方程是 DF 方程的翻版,计算结果应可直接与之相比较。

2.2. Breit 效应

两电子间源于横光子交换作用的库仑排斥修正就是所谓的 Breit 效应^[24-25].它对于原子的精细结构分裂具有一定的修正作用^[26-29].Breit 相互作用通常可分解磁相互作用项和迟滞项之和的形式^[22].如果只考虑一个闭壳层体系与价电子之间的相互作用,其直接作用部分为零^[21],因此我们只需要计算其中的交换作用部分。

Grant 已经给出了闭壳层电子和一个价电子之间磁相互作用的简洁形式^[30].对于迟滞项,与磁相互作用项的处理方法类似,将迟滞项的交换矩阵元对某一闭壳层求和,即可得到该闭壳层电子与一个价电子之间的迟滞作用^[22],即

$$- \sum_{m_B} K^R(A, B) = - \sum_k \sum_{\gamma} h^k(j'a' ja ; \gamma) G_M^k(A, B ; \gamma), \quad (15)$$

其中

$$\begin{aligned} & h^k(j'a' ja ; \gamma) \\ &= \sum_{m'} h_m^k(j'm' jm ; \gamma) \\ &= \frac{1}{(2j+1)(2k+3)} \\ & \times \{ (k+1) \eta_{\gamma}(j'a' ja ; k, k, k+1) \\ & + \frac{1}{2} [(2k+1)(2k+5)(k+1)(k+2)]^{1/2} \\ & \times \eta_{\gamma}(j'a' ja ; k, k+2, k+1) \} \\ & + \frac{1}{(2j+1)(2k-1)} \{ k \eta_{\gamma}(j'a' ja ; k, k, k-1) \\ & - \frac{1}{2} [(2k+1)(2k-3)k(k-1)]^{1/2} \\ & \times \eta_{\gamma}(j'a' ja ; k, k-2, k-1) \}, \quad (16) \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned} & \eta_{\gamma}(j'a' ja ; k, k', J) \\ &= \sum_{\beta\beta'} \delta\left(\gamma, \frac{1}{2}(\beta + \beta')\right) \cdot (-1)^{\frac{1}{2}(\beta - \beta')} \\ & \times e_{\beta}^k(j'a' ja ; J) e_{\beta'}^k(j'a' ja ; J). \quad (17) \end{aligned}$$

这里的量子数 a, β, γ 的定义可参照文献[22], e_{β}^k 由下式给出:

$$\begin{aligned} & e_{\beta}^k(j'a' ja ; J) \\ &= [(\kappa(2j'+1)(2J+1)(2j+1))^{1/2} (-1)^{j - \frac{1}{2}a'\beta} \\ & \times [(2j' - a'\beta + 1)(2j + a\beta + 1)]^{1/2} \\ & \times \begin{pmatrix} j' - \frac{1}{2}a'\beta & k & j + \frac{1}{2}a\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \times \begin{Bmatrix} j' - \frac{1}{2}a'\beta & j + \frac{1}{2}a\beta & k \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ j' & j & J \end{Bmatrix}. \quad (18) \end{aligned}$$

根据 $9j$ 符号不为零的条件, J 的取值可分解为以下三种情形:

$$\begin{aligned} & J = k + 1, \\ & J = k \quad (k \neq 0), \\ & J = k - 1 \quad (k \neq 0). \end{aligned} \quad (19)$$

由 Brink 等^[31]给出的计算式,可将一个 $3j$ 符号与一个 $9j$ 符号之积转化成一个 $3j$ 符号的形式,求出三种情形下 e_{β}^k 的简化表示形式.(15)式中 γ 可取为 $0, \pm 1$, 利用上述 e_{β}^k 的表示式代入(16)式可计算得到不同 γ 所对应的 h^k , 再由(15)式可得迟滞交换作用的非常简洁的表达式

$$\begin{aligned} & - \sum_{m_B} K^R(A, B) \\ &= -(2j'+1) \sum_k \frac{1}{4(2k+1)} \cdot [\Gamma_{j, k+1, j} - \Gamma_{j, k-1, j}] \\ & \times \{ [(\kappa - \kappa')^2 + (\kappa - \kappa') - k(k+1)] \cdot G_M^k(A, B ; 1) \\ & + 2[(\kappa - \kappa')^2 + k(k+1)] \cdot G_M^k(A, B ; 0) \\ & + [(\kappa - \kappa')^2 - (\kappa - \kappa') - k(k+1)] \\ & \times G_M^k(A, B ; -1) \}, \quad (20) \end{aligned}$$

其中 $\Gamma_{j, k, j}$ 和径向积分 G_M^k 均参照了 Grant^[22]给出的定义形式,各量子数的取值须满足下列条件:

$$\begin{aligned} & k + l' + l = \text{奇数}, \\ & |j' - j| \leq J \leq j' + j, k = J \pm 1. \end{aligned} \quad (21)$$

Kim^[21]从不同的途径得到磁相互作用和迟滞项的矩阵元表达式,其中迟滞项部分尤其繁琐.本文给

出的迟滞交换作用(20)式是所有有关表达式中最简洁的形式,可十分有效地用于编程运算.

3. 计算结果与讨论

通过在 DF 方程中替换掉小分量波函数,得到大分量 P 所满足的径向波动方程(14)式,我们称之为相对论 Hartree-Fock (RHF) 方程. 与 DF 方程不同, RHF 方程为一元二阶微分方程,可以套用非相对论 HF 方程的解法^[23]. 求解二阶微分方程的 Numerov 有限差分格式是很成熟、可靠的算法,与 DF 方程中求解二元一阶微分方程组比较,应具有更高的数值计算精度和稳定性.

此外,我们对变步长方案作了很好的改进. 目前常见的是采用对数坐标变换的变步长方法,而本文采用的是分段的变步长法. 在 Herman 和 Skillman^[32]的分段变步长法基础上,考虑到精确计算高激发态能级和波函数的需要,采用灵活的变步长方案,即变步长操作可以选择在事先选择好的任意点上. 这样做的目的是为了在高能态电子的主要分布区域有适当的步长和计算精度,同时又能兼顾到计算量的问题. 特别是在求解原子 Rydberg 态的精细结构时,数值计算精度成为非常关键的因素.

利用上述计算方法,编写了相应的计算程序. 对于特定的原子结构体系,可通过自洽迭代过程求解相对论径向 Hartree-Fock (RHF) 方程得到体系的能级结构和轨道波函数,并由此可计算体系的 Breit 相互作用能. 为了验证这一新的理论方法,我们计算了一系列氦离子的总能量,汞原子的能级结构,径向坐标 r 的平均值等,并与文献结果^[33]进行了比较,证明了本文方法是正确、有效的.

在 RHF 方程和 Breit 相互作用能的最后表达式中都使用了闭壳层的条件,即严格来讲,目前的算法只能计算闭壳层体系. 然而,对我们感兴趣的所谓单电子原子问题,须在 V^{N-1} 近似下予以求解. 这里 V^{N-1} 就是要通过求解一个闭壳层体系来获取.

为了计算钠原子的激发态结构,在 V^{N-1} 近似下,需要先计算出 Na^+ 的结构. 在冻结近似下,在同一个 V^{N-1} 势下可计算出所有的价电子轨道. 为了直接给出 nd 组态的精细结构计算结果,我们利用上述 RHF 方法分别计算 $nd_{5/2}$ 和 $nd_{3/2}$ 这两个态的能级值,它们的差 $\Delta\epsilon_i = \epsilon_{nd_{5/2}} - \epsilon_{nd_{3/2}}$ 即为精细结构分裂值. 结果列于表 1 中第二列. 在这一过程中,造成精

细结构分裂的相对论直接效应(主要是自旋-轨道耦合项 H_{SO}) 和间接效应(交换作用等)都得到了直接的严格体现,而不是微扰论框架下的近似表达. 这其中尤为重要是相对论架构下的交换相互作用,具体的讲就是原子实电子对价电子的交换作用是导致精细结构反转的主要原因. 我们在自洽场水平直接计算了这一效应,得到了合理的计算结果.

表 1 Na 原子 nd ($n=17-31$) 系列能级精细结构分裂值计算结果及其比较 (mK)

n	$\Delta\epsilon_{nd}$	ΔE_{Breit}	合计	其他理论值 ^[9]	实验值 ^[34]
17	-0.61	-0.05	-0.66		-0.66
18	-0.51	-0.05	-0.56		
19	-0.44	-0.04	-0.48		
20	-0.38	-0.03	-0.41		
21	-0.32	-0.03	-0.35	-0.27	-0.34
22	-0.28	-0.03	-0.31		-0.31
23	-0.25	-0.02	-0.27		-0.27
24	-0.22	-0.02	-0.24		-0.23
25	-0.19	-0.02	-0.21	-0.16	-0.21
26	-0.17	-0.02	-0.19		-0.18
27	-0.15	-0.02	-0.17		-0.16
28	-0.14	-0.01	-0.15		-0.15
29	-0.12	-0.02	-0.14		-0.14
30	-0.11	-0.01	-0.12	-0.09	-0.12
31	-0.10	-0.01	-0.11		-0.10

为了考察 Breit 效应对精细结构分裂的影响,分别对 $nd_{5/2}$ 和 $nd_{3/2}$ 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 1 第三列. 第四列是第二、第三列的和,为本文关于精细结构的最后计算结果.

已有的关于精细结构倒置的理论研究,一般都使用微扰论的方法. 例如, Lombardi^[35]所采用的是一种最典型的微扰论方案,用非相对论 HF 波函数计算自旋-轨道耦合项的能级分裂值,得到的结果自然是大于零的. 正是由于受这种简单理论方法的局限,才有所谓的精细结构反常(abnormal)和能级结构倒置(inversion)之说. Pyper 等^[9]是在 Hartree-Fock 基函数上进行微扰计算,他们在计算价轨道时未能引入交换作用势,这不能不认为是理论方法上的重要缺陷.

经常有作者提到计算中的数值精度问题. Pyper 等^[9]认为由于数值计算的困难而难以获得精确的高

激发态价轨道波函数, 而只能代之以氢的轨道波函数. Lindgren 等^[10]特别提到在引入非定域交换势以后难以确定价轨道能级的准确值. 由此可见, 采用微扰论的近似算法, 和数值计算精确度的不确定性自然会导致十分理想的计算结果.

Lindgren 等^[10]给出了精细结构倒置的主要作用机理, 但未能用严格算法实现这一理论方案. 我们从 Lindgren 给出的图像中认识到问题的关键是相对论框架下的交换相互作用, 而且最好的解决方案是在自洽场水平上与其他所有的相对论效应一起予以严格求解. 并且通过灵活的变步长方案解决和控制数值计算精度问题, 取得了很好的效果. 通过比较可以看出, 本文给出的 Na 原子 d 电子高 Rydberg 系列精细结构的计算结果与实验值基本符合, 且明显优于

Pyper 等^[9]的理论计算值.

本文建立了一种新的相对论 Hartree-Fock (RHF) 计算方法和程序. 有别于传统的 DF 方程的求解方法, RHF 方程形式上为一元二阶微分方程, 可以套用非相对论 Hartree-Fock 方程求解中采用的 Numerov 差分格式^[23], 这样应更有利于保证数值计算的精度和稳定性. 此外, 灵活的变步长方案能够有效求解原子的高激发态.

目前的理论方案中还未包括原子实的极化和其他的电子关联效应, 所以还未能对所有的碱金属原子体系的精细结构都给出理想的计算结果. 我们设想在现有工作基础上, 同样是在采用 V^{N-1} 近似的 RHF 体系结构下用多体微扰理论 (MBPT) 方法予以解决.

- [1] Fabre C, Gross M, Haroche S 1975 *Optics. Commun* **13** 393
- [2] Sternheimer R M 1976 *Phys. Rev. A* **14** 1595
- [3] Sternheimer R M 1978 *Phys. Rev. A* **17** 505
- [4] Griffiths David J 2005 *Introduction to quantum mechanics* (China Machine Press)
- [5] Qian Z Q, He L M, Wang B K 1999 *J. Al. Mol. Phys.* **16** 509 (in Chinese) [钱振强、贺黎明、王炳奎 1999 原子与分子物理学报 **16** 509]
- [6] Beck D R, Nicolaides Ann C A 1971 *Phys. Rev.* **67** 274
- [7] Lee T, Rogers J E, Das T P, Sternheimer R M 1976 *Phys. Rev. A* **14** 1595
- [8] Luc-Koenig E 1976 *Phys. Rev. A* **13** 2114
- [9] Pyper N C, Marketos P 1981 *J. Phys. B* **14** 4469
- [10] Lindgren I, Martensson A M 1982 *Phys. Rev. A* **26** 3249
- [11] Fan Z, Li J M, Pan Y L 1993 *Chin. Phys.* **2** 500
- [12] Brandenberger J R, Regal C A, Jung R O, Yakes M C 2002 *Phys. Rev. A* **65** 042510
- [13] Komara R A, Gearba M A, Lundeen S R 2003 *Phys. Rev. A* **67** 062502
- [14] Banerjee A, Natarajan V 2004 *Phys. Rev. A* **70** 052505
- [15] Yan J, Zhang P H, Tong X M, Li J M 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1978 (in Chinese) [颜 君、张培鸿、全晓民、李黎明 1996 物理学报 **45** 1978]
- [16] Xia D, Li J M 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 1334
- [17] Li J M, Liu L 1988 *Acta Phys. Sin.* **37** 2053 (in Chinese) [李黎明、刘 磊 1988 物理学报 **37** 2053]
- [18] Li J M, Tong X M, Wang J G 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 13 (in Chinese) [李黎明、全晓民、王建国 1996 物理学报 **45** 13]
- [19] Li J M, Qu Y Z, Wang J G 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 249 (in Chinese) [李黎明、屈一至、王建国 1997 物理学报 **46** 249]
- [20] Song S Q, Wang G F, Ye A P, Jiang G 2007 *J. Phys. B* **40** 475
- [21] Kim Y K 1967 *Phys. Rev.* **154** 17
- [22] Grant I P 1970 *Adv. Phys.* **19** 747
- [23] Froese Fisher. 1977 *The Hartree-Fock method for atoms - a numerical approach* (A Wiley-Interscience Publication)
- [24] Mann Joseph B, Johnson Walter R 1971 *Phys. Rev. A* **4** 41
- [25] Breit G 1930 *Phys. Rev.* **36** 383
- [26] Andrei Derevianko 2001 *Phys. Rev. A* **65** 012106
- [27] Dzuba V A, Flambaum V V 2006 *Phys. Rev. A* **73** 022112
- [28] Karasiev Valentin V, Ludeña Eduardo V, Shukruto Olga A 2004 *Phys. Rev. A* **69** 052509
- [29] Porsev S G, Koshelev K V, Tupitsyn I I, Kozlov M G, Reimers D, Levshakov S A 2007 *Phys. Rev. A* **76** 052507
- [30] Grant I P 1965 *Proc. Phys. Soc.* **86** 523
- [31] Brink D M, Satchler G R 1993 *Angular momentum* (Oxford Science Publication)
- [32] Herman F, Skillman S 1963 *Atomic structure calculation* (Englewood Cliffs Press)
- [33] Bogdanovich P, Rancova O 2006 *Phys. Rev. A* **74** 052501
- [34] Chang T N, Larijani F 1980 *J. Phys. B* **13** 1307
- [35] Lombardi J C 1987 *Phys. Rev. A* **36** 1445

Calculation of fine-structure intervals of nd series high Rydberg states of Na^{*}

Ma Yi-Pei He Li-Ming[†] Zhang Meng Zhu Yun-Xia

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

(Received 12 January 2009; revised manuscript received 1 March 2009)

Abstract

A new numerical calculation method has been used to solve the relativistic Hartree-Fock (RHF) equation of atomic system. The retardation term in Breit interaction was given in a explicit and succinct formulation.

The established theoretical method and computational program have been used to study the fine structure of $n\alpha$ ($n = 17-31$) series of sodium. We obtained the fine structures by using RHF method in a self-consistent procedure for the first time, rather than perturbation method often used by other authors. The results show that the exchange interaction between the core and valence electrons in the frame of relativity is the main reason of abnormal fine structure. By combining the effect of Breit interaction, it is shown that a relativistic calculation reproduces the inverted fine structure of sodium exactly and our work is far better than other theoretical results.

Keywords : fine structure, Na atom, relativistic Hartree-Fock (RHF) equation, Breit effect

PACC : 3120, 3130, 3150

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10575037).

[†] E-mail : lmhe@ecust.edu.cn