

用含时密度泛函理论计算钠原子跃迁光谱*

顾 斌 金年庆 王志萍 曾祥华†

(扬州大学物理科学与技术学院, 复杂性科学中心, 扬州 225002)

(2004 年 10 月 22 日收到, 2005 年 1 月 19 日收到修改稿)

运用含时密度泛函理论和局域密度近似方法, 计算出了 Na 原子的多个激发态能级和各能级电子波函数的实空间分布, 并从中分析出其跃迁光谱 Rydberg 序列的主要特征谱线. 计算结果与实验数据符合得较好, 充分验证了密度泛函激发态理论的有效性.

关键词: TDDFT, 激发态, 跃迁光谱, Na 原子

PACC: 3120B, 3150

1. 引言

分析实验数据历来是对原子分子激发态和跃迁光谱研究的主要手段, 因此理论的作用主要在于解释实验现象. 目前随着研究的深入和实验代价的提高, 现代光谱学和原子分子物理学对理论预见实验新现象的要求也越来越高. 然而量子体系激发态的准确计算目前仍然是量子计算领域较为棘手的问题之一. 理论上计算处理原子分子体系中激发态的传统方法主要有组态相互作用法, 含时 Schrödinger 方法, Green 函数方法等等^[1-5], 但是大部分计算只能给出在某些限制下的部分激发态及其相关性质. 与此相比, 正在发展中的备受关注的含时密度泛函理论 (time dependent density functional theory, TDDFT) 为较好地处理电子体系相互作用和激发性质提供了有效途径^[6-11], 因此将 TDDFT 理论应用于计算原子分子激发态和跃迁性质将会有很好的应用前景. Na 原子作为较简单的金属原子, 其原子跃迁光谱已有充足的实验数据, 理论分析. 虽然 Na 原子只有一个价电子, 但从电子密度分布的角度来研究其激发态和跃迁谱 Rydberg 序列的性质, 具有计算量小、物理思想明确、与实验数据可比较性强的特点, 这恰好可以作为一个很好的判断 TDDFT 有效性的研究对象. 本文以 TDDFT 方法为基础, 运用含时局域密度近似 (TDLDA) 准确计算出了 Na 原子的多个激发态

能级, 并由计算所得能级详细分析了 Na 原子的跃迁光谱, 结果与实验数据符合得很好. 文章还分析了计算误差产生的原因, 提出了进一步改善计算精度的方法.

2. 理论方法

从 TD-Schrödinger 方程出发, Runge, Gross 严格证明了多粒子体系电子密度时空分布 $n(\mathbf{r}, t)$ 与体系所处的含时外场 $v(\mathbf{r}, t)$ 之间存在一一映射关系^[12]. TDDFT 就是在此基础上, 以 $n(\mathbf{r}, t)$ 为自变函数, 构造出系统的运动方程, 并以 $n(\mathbf{r}, t)$ 的泛函形式 $F[n(\mathbf{r}, t)]$ 给出体系的可观测量. 这样一个繁杂的 $3N + 1$ 维 TD-Schrödinger 方程解的问题就简化为一个 4 维时空演化问题. 再根据 Kohn-Sham 单电子轨道理论^[13], 将相互作用的多电子体系用具有相同含时电子密度 $n(\mathbf{r}, t)$ 的无相互作用系统来等效描述. 用 $\varphi_j(\mathbf{r}, t)$ 表示无相互作用的单粒子波函数, 系统电子密度就表示为

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_j \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \varphi_j(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

体系波函数由 $\varphi_j(\mathbf{r}, t)$ 组成的 Slater 行列式表示^[14]:

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_i \dots \varphi_n|_{\text{slater}}, \quad (2)$$

$\varphi_j(\mathbf{r}, t)$ 应该满足的 TD-Hamiltonian 方程为:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t), \quad (3)$$

* 江苏省教育厅基金(批准号 03KJB140152)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: xhzeng@yzu.edu.cn

其中

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}, t) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

为第 j 粒子感受到的有效势.

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}, t) = \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5)$$

为自旋无关的电子间库仑相互作用,即所谓的 Hartree 势.

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta A_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)}, \quad (6)$$

是有效势中的交换关联(exchange-correlation)部分. 其中 $A_{\text{xc}}[n]$ 是由 Pauli 不相容性和电子云分布关联运动产生的电子体系量子交换相关作用量,理论上 $A_{\text{xc}}[n]$ 可以表示为 $n(\mathbf{r}, t)$ 的唯一泛函. 只要选取合适的 $A_{\text{xc}}[n]$, 并求解(3)式组成的 Kohn-Sham TD-Hamiltonian 方程组,就可算出体系的唯一电子密度分布 $n(\mathbf{r}, t)$ 从而得到系统的含时演化性质.

Petersilka, Gossmaun 和 Gross 证明了相互作用电子体系的完整线性密度响应函数,可以用非相互作用(Kohn-Sham)体系的响应函数与一个频率相关的交换关联项来表示,而且此密度响应在准确的激发能处有极点^[15]. 这样物理体系的激发态观察量也可以用含时电子密度的泛函来表示. 在基态求解的基础上,计算响应函数的极值之间所对应的能量移动,就可以求出体系的各激发能级. 设时间 $t \leq t_0$ 时,体系处于外场为 $V_0(\mathbf{r})$ 的基态,电子密度为 $n_0(\mathbf{r})$; $t > t_0$ 后,含时外场为:

$$V(\mathbf{r}, t) = V_0(\mathbf{r}) + V_1(\mathbf{r}, t); \quad V_1(\mathbf{r}, t_0) = 0, \quad (7)$$

电子密度为:

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}, t), \quad (8)$$

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = n_1(\mathbf{r}, t) + n_2(\mathbf{r}, t) + n_3(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (9)$$

其中 $n_1(\mathbf{r}, t), n_2(\mathbf{r}, t), \dots$ 分别为线性,二阶.....密度响应函数. 在 Kohn-Sham 模型中,标准的线性密度响应方程为

$$n_1(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d^3 r' \chi_{\text{ks}}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') V_{\text{ks}}^{(1)}(\mathbf{r}'t'), \quad (10)$$

其中 χ_{ks} 是非相互作用 K-S 体系的响应函数:

$$\chi_{\text{ks}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega) = \sum_{j,k} \frac{M_{jk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k) + i\eta}, \quad (11)$$

$$M_{jk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (f_k - f_j) \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (12)$$

$$f_m = \begin{cases} 1 & \text{当 } \varphi_m \text{ 为 Kohn-Sham 电子占据的基态;} \\ 0 & \text{当 } \varphi_m \text{ 为 Kohn-Sham 电子的非占据态.} \end{cases} \quad (13)$$

$V_{\text{ks}}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)$ 为 Kohn-Sham 模型中的等效含时外场:

$$\begin{aligned} V_{\text{ks}}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) &= V_1(\mathbf{r}, \omega) + V_{\text{H}}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) + V_{\text{xc}}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) \\ &= V_1(\mathbf{r}, \omega) + \int d^3 r' u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n_1(\mathbf{r}', \omega) \\ &\quad + \int dt' \int d^3 r' f_{\text{xc}}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') n_1(\mathbf{r}', \omega'), \end{aligned} \quad (14)$$

$f_{\text{xc}}(\mathbf{r}t)$ 是 $V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}, t)]$ 在 $n_0(\mathbf{r})$ 处的泰勒展开的一阶项. 可以严格证明(10)式在 $\Omega = E_m - E_0$ 处有极值,并且等效于下面的非线性矩阵方程^[16]:

$$\sum_{q'} (A_{qq'}(\Omega) + \omega_{qq'} \delta_{qq'}) \beta_{q'} = \Omega \beta_q, \quad (15)$$

其中

$$\begin{aligned} A_{qq'} &= \alpha_{q'} \int d^3 r \int d^3 r' \Phi_q(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \right) \\ &\quad \times \Phi_{q'}(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (16)$$

$q = (j, k)$ 表示一个双下标, $\alpha_q = f_k - f_j$, $\omega_q = \epsilon_k - \epsilon_j$. 上述非线性矩阵的解 Ω , 就是相互作用体系的激发能.

3. 钠原子激发态能级的具体计算

原则上 TDDFT 是由严格数学推理建立的不含任何近似的理论,但由于(6)式中 $A_{\text{xc}}[n]$ 的具体泛函表达式至今还不清楚,计算中必须采用一定的近似. 本文采用目前被广泛使用的,简单有效的局域密度近似(local density approximation, LDA). LDA 把非均匀电子系统分割成一些内部均匀的小块电子气,每小块内交换相关作用量密度 a_{xc} 只取决于该点的电子云密度 $n(\mathbf{r}, t)$,整个体系的交换相关作用量为:

$$A_{\text{xc}} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, t) a_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}, t)]. \quad (17)$$

至于 LDA 中 $a_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}, t)]$ 的具体形式报道较多. 本文采用文献[17]中报道的参数来描述电子的交换相关作用.

对于原子实和价电子之间的相互作用,本文采用半局域的模守恒赝势(norm conserving pseudo potential, NCPP)来描述^[18]:

$$v_{\text{ps}}(\mathbf{r}) = v_{\text{c}}(\mathbf{r}) + \sum_l \Delta v_l(\mathbf{r}) \hat{P}_l, \quad (18)$$

式中 $v_{\text{c}}(\mathbf{r})$ 和 $\sum_l \Delta v_l(\mathbf{r}) \hat{P}_l$ 分别是 NCPP 的局域和

非局域部分,前者与角动量 l 无关,后者中 $\Delta v_l(r)$ 是原子实区域不同角动量 l 对应的赝势, \hat{p}_l 是在角动量 l 上的投影算符. 在原子实内部,由 NCPP 得到的赝波函数无节点,总电荷数与由全电子波函数求得的电荷数相同. 在价电子区域,赝波函数与实际波函数的径向微分和能量微分都一致. 因此 NCPP 对不同的化学环境有很强的普适性,同时大大减轻了计算任务. 文中 Na 原子的模守恒赝势采用 Troullier-Martins 报道的参数^[19],其中非局域部分的量子数 l 取到 $l = 3$.

在具体计算中,本文将物理量作格点均匀的实空间离散展开^[20]. 计算空间取以原子为中心,半径 $r = 15a_0$ 的球形区域,网格间距为 $0.3a_0$. 采用吸收性边界条件,只要边界离原子足够远,就不会影响计算结果. 采用在 $t = t_0^+$ 时刻作用的线性响应 delta 电场作为(7)式中的含时外场. 用原子轨道线性组合(LCAO)法首先计算一组试探波函数,然后采用自洽迭代的方法获取准确的基态电子密度和能量. 在此基础上求出(10)式含时密度响应函数,求解(15)式,最终得到各激发态的能量和相关性质.

4. 计算结果和讨论

图 1 给出计算所得钠原子基态和各激发态的波

表 1 计算所得 Na 原子 16 个能级能量分布及前 13 态对应的电子态

No.	能量/eV	电子态	No.	能量/eV	电子态	No.	能量/eV	电子态
1	-6.01555	3s	6	-2.30257	3d _{5/2}	11	-1.69549	4f _{5/2} 4f _{7/2}
2	-3.91484	3p _{1/2}	7	-2.28271	4p _{1/2}	12	-0.99180	5p _{1/2}
3	-3.90940	3p _{3/2}	8	-2.27346	4p _{3/2}	13	-0.98418	5p _{3/2}
4	-2.73197	4s	9	-1.73467	5s	14	-0.97384	
5	-2.30475	3d _{3/2}	10	-1.71290	4d _{3/2} 4d _{5/2}	15	-0.95207	

表 2 给出了根据碱金属谱线跃迁规则,从表 1 能级分析出的钠原子跃迁光谱 Rydberg 序列波长的分布,并将计算结果与实验数据^[21]进行了比较,给出了相对误差 $\text{error} = (\lambda_{\text{cal}} - \lambda_{\text{ex}}) / \lambda_{\text{ex}}$. 图 2 给出了计算所得 Na 原子能级图和标准谱图的比较. 从图表中可以看出,主线系的双线结构,第二辅线系和第一辅线系的三线结构都得到了很好的再现. 这说明 TDDFT 的激发态理论基本能够重现 Na 原子跃迁光谱的主要实验现象.

考察表 2 中给出的各线系谱线波长和实验值相

函数在 $x = 0$ 平面投影分布的等高线. 图中等高线按照能级高低排列,都具有典型的 l 和 n 量子数特性. s 轨道呈球形对称, p 轨道呈中心反对称,而 d 轨道具有中心对称性. 相同 l ,不同 n 的各态波函数节面基本上都随着 n 的增大而增多. 由此可以明确判断各能级电子所处的对应量子态. 表 1 列出了计算所得的 15 个能级按能量由低到高顺序的排列,以及结合电子波函数分析出的从 3s 到 5p_{3/2} 的价电子态. 从中可以分辨出 3p, 3d 和 4p 轨道的精细分裂,这表明考虑交换关联的自旋效应后, TDDFT 方法可以计算出自旋对钠原子价电子激发态能级的影响. 我们注意到,能量级差较小的 4d_{3/2}, 4d_{5/2} 态,以及 4f_{3/2}, 4f_{5/2} 态之间的微小差别未能被重现出来. 表 1 中末尾的激发能级因误差较大而未标明其对应电子态,图 1 中 4d 电子态波函数的波节未明显重复出来. 这里的误差是由于计算所选取的空间大小和吸收性边界条件决定的. 原子 Rydberg 态的一个重要特性就是当主量子数 n 增大时其空间尺寸迅速增大,激发态能级越高,电子云分布离越离子核越远,要求的计算空间越大. 事实上,当本工作开始阶段采用的计算空间半径 $r < 15a_0$ 时,计算的结果要比文中给出的差. 另外我们还可以考虑使用其他较完善的边界条件以提高计算精度.

对误差变化状况,其中负值表示计算值小于实验值,反之为正. 主线系四条谱线相对误差都低于 0.6%,其中对于 3p_{1/2} → 3s 和 3p_{3/2} → 3s 所对应的钠原子黄色特征谱线误差几乎为零(5.9685 × 10⁻⁴ 和 -9.7641 × 10⁻⁴),第一和第二辅线系的各跃迁波长误差除了两条约为 1% 外,都约在 5%—7% 范围. 帕格曼系的两条可分辨谱线相对误差约为 10%. 由此可见,对于 n 量子数较小, $l = 0, 1$ 的 s 和 p 原子激发态能量,计算非常准确,随着量子数增大计算能级都偏高,跃迁波长偏短. 这与上面分析的计算空间大小

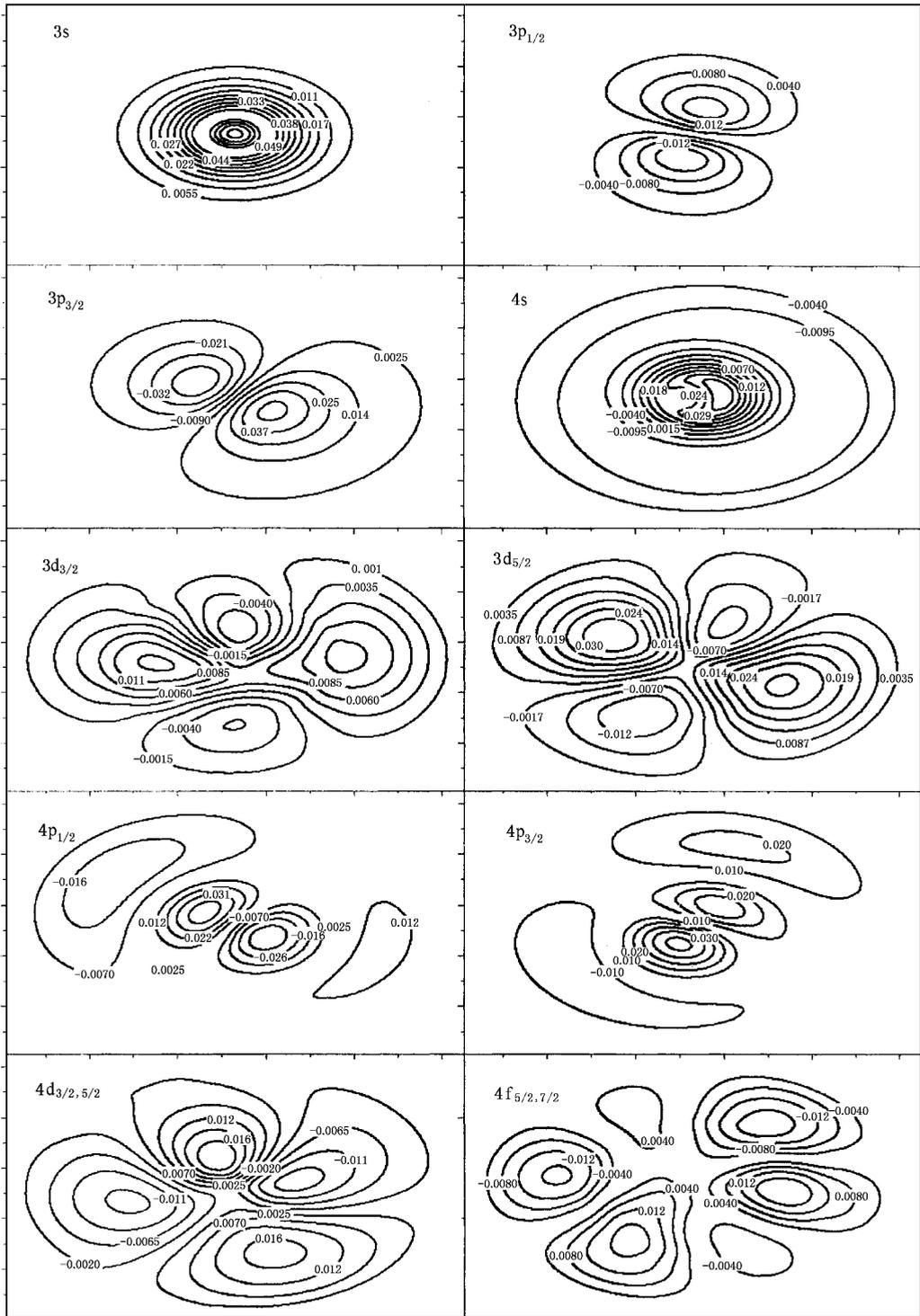


图 1 Na 原子各激发态对应的价电子波函数在 $x = 0$ 平面投影分布的等高线

的选取有关,同时随着量子数 n 的增大,能级间的间距减小,而且响应函数形式更为复杂,涉及到的赝势角动量分量增多,所以误差也略有递增的趋势.将两个辅线系和帕格曼系的误差与主线系误差比较

可以看出,随着角动量量子数 l 的增大,误差也逐渐增大.这本质上是由计算时仅仅选取了 $l \leq 3$ 的项作为(18)式中模守恒赝势的级数项造成的,所以这一趋势是可以理解的.另外还应该注意到,各线系

的谱线误差还包括了两个跃迁能级误差的累积 效应.

表 2 Na 原子激发态间跃迁光谱计算值与实验值的比较

线系	跃迁态	谱线波长/nm		
		本工作	实验值	error
主线系	$3p_{1/2} \rightarrow 3s$	589.9443	589.5924	5.9685×10^{-5}
	$3p_{3/2} \rightarrow 3s$	588.4199	588.9950	-9.7641×10^{-5}
	$4p_{1/2} \rightarrow 3s$	331.9996	330.2978	5.152×10^{-4}
	$4p_{3/2} \rightarrow 3s$	331.1787	330.2369	2.852×10^{-4}
	$5p_{1/2} \rightarrow 3s$	246.6889	285.3012	-1.353×10^{-2}
	$5p_{3/2} \rightarrow 3s$	246.3153	285.2811	-1.366×10^{-2}
二辅系	$4s \rightarrow 3p_{1/2}$	1047.7041	1138.4699	-7.973×10^{-3}
	$4s \rightarrow 3p_{3/2}$	1052.5468	1140.6901	-7.727×10^{-3}
	$5s \rightarrow 3p_{1/2}$	568.4436	615.4225	-7.634×10^{-3}
	$5s \rightarrow 3p_{3/2}$	569.866113	616.0747	-7.500×10^{-3}
一辅系	$3d_{3/3} \rightarrow 3p_{1/2}$	769.70933	818.3255	-5.941×10^{-3}
	$3d_{3/2} \rightarrow 3p_{3/2}$	772.3198	819.4790	-5.755×10^{-3}
	$3d_{5/2} \rightarrow 3p_{3/2}$	771.2735	819.4824	-5.5883×10^{-3}
	$4d_{3/2} \rightarrow 3p_{1/2}$	562.8238	568.2633	-9.572×10^{-4}
	$4d_{3/2, 5/2} \rightarrow 3p_{3/2}$	564.2183	568.8193, 568.8205	-8.090×10^{-4}
帕格曼系	$4f_{5/2} \rightarrow 3d_{3/2}$	2041.4094	1847.053	1.052×10^{-2}
	$4f_{5/2, 7/2} \rightarrow 3d_{5/2}$	2034.1029	1847.036	1.013×10^{-2}

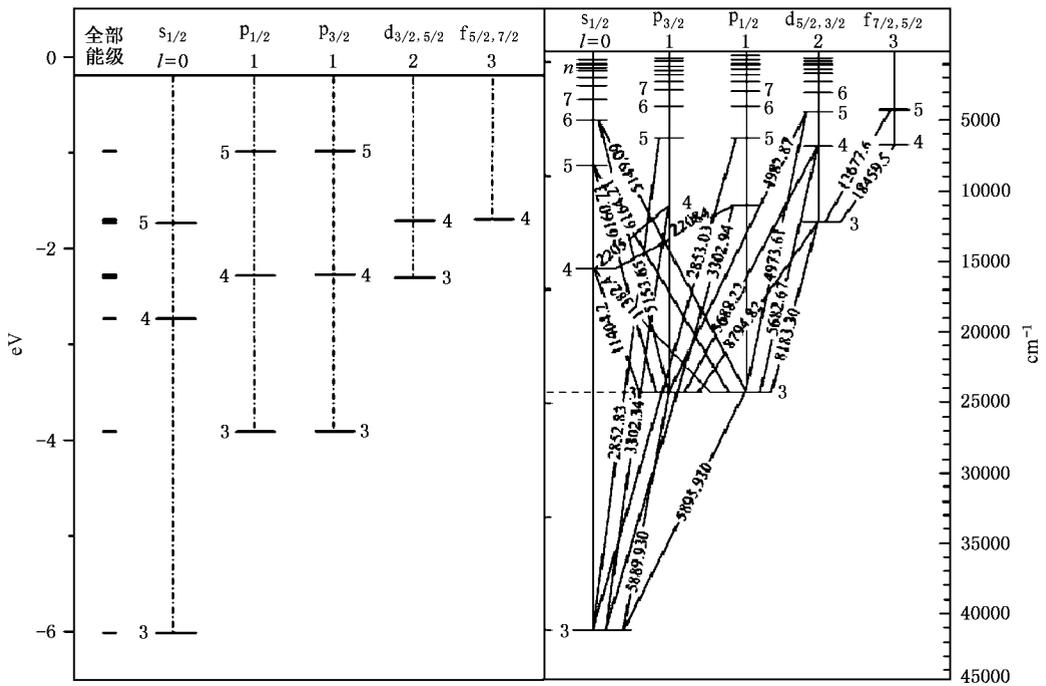


图 2 Na 原子能级分布图计算值和标准谱图的比较

就原子激发态和跃迁光谱 Rydberg 序列的计算而言, 本文的计算结果较好地再现了实验现象, 使

TDDFT 的密度响应激发理论得到了很好的验证; 不足在于计算没有考虑相对论效应, 考虑的赝势和交

换关联近似还可以进一步优化,计算空间也可以进一步扩大. 目前正在此基础上把该理论进一步

应用于多电子原子、分子和团簇体系的激发态性质的研究.

- [1] Wang Z W , Zhu X W , Chung K T 1992 *Phys. Rev. A* **46** 6914
- [2] Korobov V I 2000 *Phys. Rev. A* **61** 4503
- [3] Connerade Jean-Patrick 1998 *Highly Excited Atoms* (Cambridge : Cambridge University Press)
- [4] Mertens C and Demeur M 1983 *Bull. Class. Sci.* **69** 438
- [5] Wu X L , Gou B C and Liu Y D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 49 (in Chinese) 吴晓丽、苟秉聪、刘义东等 2004 *物理学报* **53** 49]
- [6] Giovanni Onida , Lucia Reining and Angel Rubio 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 601
- [7] Yabana K and Bertsch G F 1999 *Int. J. Quantum Chem.* **75** 55
- [8] Kootstra F , de Boeij P L and Snijders L G 2000 *Phys. Rev. B* **62** 7071
- [9] Wang F , Zhang F S , Xiao G Q and Zhu Z Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 667 (in Chinese) 王 锋、张丰收、肖国青、朱志远 2001 *物理学报* **50** 667]
- [10] Wang F , Zhang F S and Suraud E 2003 *Chin. Phys.* **12** 164
- [11] Huang M C 2000 *Progress in Physics* **20** 0199 (in Chinese) [黄美纯 2000 *物理学进展* **20** 0199]
- [12] Runge E and Gross E K U 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 997
- [13] Kohn W and Sham L J 1964 *Phys. Rev.* **140** A 1133
- [14] Slater J 1951 *Phys. Rev.* **81** 385 ; **82** 538
- [15] Petersilka M , Gossann U J and Gross E K U 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1212
- [16] Grabo T , Petersilka M and Gross E K U 2000 *J. Mol. Struct.* **501** 353
- [17] Perdew J P and Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [18] Hamman D R , Schlueter M and Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [19] Troullier N and Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [20] Miguel A L M , Alberto C , George F *et al* 2003 *Comp. Phys. Comm.* **151** 60
- [21] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD1/>

Calculation of the transition spectra of sodium atom via TDDFT*

Gu Bin Jin Nian-Qing Wang Zhi-Ping Zeng Xiang-Hua[†]

(College of Physics Science and Technology , Complexity Science Center , Yangzhou University , Yangzhou 225002 , China)

(Received 22 October 2004 ; revised manuscript received 19 January 2005)

Abstract

The time dependant density functional theory(TDDFT) and local density approximation (LDA) are used to calculate the transition spectra of sodium atom. Several excited energy levels of valence-electron and the corresponding electronic wave function distribution are calculated in detail. The characteristic transition Rydberg series spectra of sodium are given. The calculated results agree with the experiment data very well , which is a good evidence for the applicability of TDDFT to the description of the excited system.

Keywords : TDDFT , excited states , transition spectrum , Na atom

PACC : 3120B , 3150

* Project supported by the Foundation of the Education Bureau of Jiangsu Province , China(Grant No.03KJB140152).

[†]E-mail : xhzeng@yzu.edu.cn