

TiAl 电子态结构的 *ab initio* 计算*张树东[†] 王传航 唐伟 孙阳 孙宁泽 孙召玉 徐慧

(曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

(2019年9月5日收到; 2019年10月23日收到修改稿)

应用完全活动基自洽场方法, 结合 N 电子价态微扰近似 (NEVPT2), 对 TiAl 金属二聚体的基态和若干最低电子激发态的势能曲线进行了计算. 完全活动空间由 Al 的 3 个价电子 ($3s^23p^1$) 轨道和 Ti 的 4 个价电子 ($3d^24s^2$) 轨道构成, 计算基组选用 Karlsruhe group 的价分裂全电子基组 def2- n ZVPP ($n = T, Q$). 在确认 TiAl 的基态为四重态的基础上, 在核间距 $R = 0.200\text{--}0.500$ nm 范围内, 扫描获得了 TiAl 基态和最低二个激发态的完整势能曲线, 并对电子态进行了标识, 发现在 0.255 nm 附近存在电子态结构的“突变”. 在 $R > 0.255$ nm 区域, 基态和两个激发态分别为 $X^4\Delta$, $A^4\Pi$ 和 B^4T ; 在 $R < 0.255$ nm 区域, 基态仍为 $X^4\Delta$, 但两个激发态变为 $A^4\Phi$ 和 $B^4\Pi$, 且存在激发态简并解除的现象. 基于 NEVPT2 修正后的势能曲线, 获得了 TiAl 电子态的平衡核间距、束缚能、激发能、跃迁偶极矩等特征参数, 并解释了实验上观测不到 TiAl 电子跃迁光谱的原因. 电子激发态存在“突变”的结构特征, 可为分析理解 TiAl 合金在室温下的脆性问题提供参考.

关键词: TiAl, 激发态, 势能曲线, 完全活动基自洽场, N 电子价态微扰近似

PACS: 31.15.ae, 31.15.vn, 31.50.Bc, 31.50.Df

DOI: 10.7498/aps.68.20191341

1 引言

过渡金属铝化物合金属于金属间合金, 是开发在恶劣环境中仍具有高强度和优异抗氧化性材料的重要候选物之一, 对其性质的研究正受到实验和理论计算的广泛关注^[1-9]. 作为钛铝合金材料的基本单元, 对 TiAl 双原子体系几何结构和电子态结构的认识, 为了解该合金的性质提供有意义的重要参考. 钛铝合金在室温下的脆性问题一直困扰着人们, 也限制了其作为结构材料的使用^[10-13]. Behm 等^[14-16] 通过共振双光子电离光谱技术对第一周期过渡金属铝化物进行了实验研究, 但唯独没有观测到 ScAl, TiAl 和 FeAl 的光谱. 就是 TiAl 的基态, 也仅仅是参照 MnAl 的实验结果加以推断, 得出 TiAl 的基态可能是 $^4\Delta$ 态. 理论研究方面, 目前多采用密度泛函方法计算合金的性质^[17-20], 但对

TiAl 双原子体系的研究较少. Ouyang 等^[21] 通过 B3LYP 密度泛函理论研究了 3d 金属铝化物的基态, 在 6-311+G(2d)(Al)+Lan12DZ (过渡金属原子) 基组下计算了键长、谐振动频率和解离能 D_0 . 其中对 TiAl 的计算中, 在默认 TiAl 的基态为 $^4\Delta$ 态下获得该态的键长、谐振动频率和解离能 D_0 分别是 0.277 nm, 234.4 cm^{-1} 和 1.42 eV. 尚未见对 TiAl 激发态计算研究的报道.

本文基于 ORCA 软件包提供的完全活动基自洽场 (CASSCF) 计算模块, 尝试对 TiAl 基态及其最低若干激发态的势能曲线开展了扫描计算, 并在考虑 N 电子价态微扰近似 (NEVPT2) 的基础上, 获得了 TiAl 最低 3 个四重电子态的特征参数, 分析讨论实验上观测不到 TiAl 电子光谱的原因.

2 计算方法

所有计算是使用 ORCA 程序包 (版本 4.1.1)

* 国家自然科学基金 (批准号: 11705101) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhangsd2@126.com

在计算服务器上完成的^[22]. 该程序包的突出优点之一就是提供了丰富的激发态计算手段. 使用该程序包, 在完全活动基自洽场 (CASSCF) 计算^[23,24]的基础上, 通过非收缩的多参考组态相互作用 (uncontracted MRCI) 方法, 完成了对 ZnAl 最低几个电子态的势能曲线扫描计算^[25]. 由于过渡金属 Zn 中的 d 轨道已被电子占满, 故活动空间的选取并未包含 d 轨道. 但最近在进行 ScAl 的计算时, 仅仅因为 d 轨道加入活动空间, 就因为遇到分子轨道收敛困难使得 MRCI 计算无法顺利进行. 这里报道对 TiAl 的计算, 也遇到类似的问题, 即用 MRCI 方法进行动态相关修正计算时, 存在收敛困难或者存在势能曲线不光滑. 为此, 尝试采用强收缩的 N 电子价态微扰理论 (strong contracted N -electron valence state perturbation theory), 即 SC-NEVPT2 (简称 NEVPT2), 对 CAS 的计算结果进行动态相关修正计算, 获得了较为理想的势能曲线图像. 同时也发现, 采用 Weigend 和 Ahlrichs^[26] 提出的 Karlsruhe 全电子分裂价基组, 例如 def2-TZVP, def2-TZVPP 和 def2-QZVPP, 均能完成势能曲线的扫描计算, 但 def2-TZVP 的计算精度明显不够, 能够用来分析讨论的结果至少需要在 def2-TZVPP 及以上的基组.

CAS 计算的核心问题是如何选取活动基空间轨道. 对于势能曲线扫描计算, 由于核间距的变化, 活动空间轨道的组成和次序也会发生变化^[27]. 本文的计算中, 首先用密度泛函方法对基态构型进行了优化, 即采用 B3LYP/def2-TZVPP 优化基态构型, 获得基态的平衡核间距 R_e . 在保持该核间距不变的条件下, 用 MP2 方法进行单点能计算并对分子轨道进行分析, 生成自然轨道. 将该自然轨道作为 CAS 计算中初始轨道猜测输入. 分析 CAS 计算的活动基轨道组成, 最终确定选用了主要由 Al 和 Ti 的 10 个价电子所在轨道构成的活动空间, 即 CAS (7, 10). 在该空间下, 用态平均尝试计算最低的四重态能级, 根据能级分布特征, 选择了最低 3 个具有二重简并特征电子态作为势能曲线扫描计算对象. 在顺利完成 CAS 扫描计算的基础上, 进而选择 NEVPT2 修正计算.

3 计算结果与讨论

3.1 TiAl 的可能电子态

由原子数据库数据^[28]可知, Al 原子的基电子

组态和基电子态分别是 $KL3s^23p^1$ 和 2P_u , Ti 原子的基电子组态及基电子态为 $KL3s^23p^63d^24s^2$ 和 a^3F_g . 按照分子理论^[29], 原子群表示分解为异核双原子 $C_{\infty v}$ 点群表示的对应关系, $P_u \rightarrow \Sigma_u^+ + \Pi_u$, $F_g \rightarrow \Sigma_g^- + \Pi_g + \Delta_g + \Phi_g$, 通过 $\Sigma_u^+ + \Pi_u$ 和 $\Sigma_g^- + \Pi_g + \Delta_g + \Phi_g$ 的直积可推导出对应最低离解极限 $Al(^2P_u) + Ti(^3F_g)$, TiAl 可能的电子态有 $^2,4\Sigma_u^+ + ^2,4\Sigma_u^- (2) + ^2,4\Pi_u (3) + ^2,4\Delta_u (2) + ^2,4\Phi_u (2) + ^2,4\Gamma_u$, 共 11 个二重态和 11 个四重态, 考虑态的简并性, 计算中需要各计算 19 个二重态和四重态的根. 显然, 要完整地获得如此众多的电子态的信息是困难的, 为此围绕基态和最低的若干激发态开展分析计算.

采用密度泛函 B3LYP/def2-TZVP 和 B3LYP/def2-QZVPP 对二重态和四重态进行构型优化计算, 通过比较稳定构型下的单点能, 两种基组下得出的结论是一致的, 即 TiAl 的基态为四重态, 而非二重态. 两种方法得到的基态平衡核间距分别为 0.27206 nm 和 0.27136 nm, 这与 Ouyang 等^[21] 用 6-311+G(2d)(Al)+Lan12DZ(Ti) 基组的计算值 0.277 nm 基本一致. 下面的计算围绕四重态进行.

3.2 活动基空间选择

Al 原子有 3 个价电子 ($3s^23p^1$), Ti 原子有 4 个价电子 ($3d^24s^2$), 这 7 个价电子共涉及 10 个原子轨道. 由群论分析可知, 在 $C_{\infty v}$ 点群下, Ti 的 $4s$, ($3d_{xz}, 3d_{yz}$), ($3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}$), ($3d_{z^2}$) 分别构成 $C_{\infty v}$ 点群的 Σ^+ , Π , Δ , Σ^+ 不可约表示基函数, 即将 Ti 原子的 $4s$, $3d$ 轨道对称性匹配为 $\sigma(4s)$, $\pi(3d_{xz}, 3d_{yz})$, $\delta(3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy})$, $\sigma(3d_{z^2})$ 轨道; 同样, Al 的 $3s$ 和 $3p$ 轨道分别对称性匹配为 $\sigma(3s)$, $\pi(3p_x, 3p_y)$, $\sigma(3p_z)$ 轨道. 由对称性相同的轨道进行组合而得到 TiAl 的分子轨道. 由这 10 个价电子原子轨道构成的 10 个分子轨道为 $\sigma(4) + \pi(2) + \delta$, 其中 π, δ 分别为二重简并轨道.

以 B3LYP/def2-TZVP 优化后的 TiAl 分子轨道为初始轨道猜测, 对 TiAl 基态进行 CAS (7, 10) 的尝试计算. 因为暂时不能确定基态的对称性, 即尚未对基态进行指认, 故计算时未选择对称性限制, 只设置为四重态而已. 在核间距 $R = 0.27206$ nm 下, 计算得到的活动基轨道分布如表 1 所列.

由表 1 可见, 这 10 个分子活动基轨道编号为 MO14-MO23. 注意轨道的次序是按照轨道上电子

表 1 CAS (7, 10)/def2-TZVP 计算的活动基分子轨道 (MO14—MO23) 系数 ($E_h = 2625.5$ kJ/mol)
 Table 1. Coefficients of the CAS orbital (MO14—MO23) calculated by CAS (7, 10)/def2-TZVP.

MO No.			14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Energy/Eh			-0.4035	-0.1838	0.0029	-0.0159	-0.0159	0.0743	0.0743	0.0439	0.1714	0.1714
Number of occupied electron			1.957	1.772	0.669	0.595	0.595	0.494	0.494	0.222	0.099	0.099
Symbol			σ	σ	σ	π	π	δ	δ	σ	π	π
Ti	s	σ	12.1	47.5	7.7	0	0	0	0	13.4	0	0
Ti	p _z	σ	7.5	2.6	1.2	0	0	0	0	38.2	0	0
Ti	p _x	π	0	0	0	4.9	0	0	0	0	0	0
Ti	p _y		0	0	0	1.8	0	0	0	0	0	0
Ti	d _{z²}	σ	7	1.7	86.1	0	0	0	0	10.4	0	0
Ti	d _{xz}	π	0	0	0	31.4	11.4	0	0	0	34.6	31.2
Ti	d _{yz}		0	0	0	11.4	31.4	0	0	0	31.2	34.6
Ti	d _{x²-y²}	δ	0	0	0	0	0	82.6	17.2	0	0	0
Ti	d _{xy}		0	0	0	0	0	17.2	82.6	0	0	0
Al	s	σ	72.9	7.8	1.2	0	0	0	0	0	0	0
Al	p _z	σ	0.5	39.2	3.2	0	0	0	0	36.6	0	0
Al	p _x	π	0	0	0	34.4	12.5	0	0	0	16.7	15.1
Al	p _y		0	0	0	12.5	34.4	0	0	0	15.1	16.7

占居数的多少排列的, 而不是按照轨道的能量高低. 这 10 个分子轨道恰好均主要由 Al 和 Ti 原子的 10 个价电子对应的原子轨道构成. 按照轨道能量由低到高的次序, 这 10 个分子轨道依次为 $\sigma\sigma\pi\pi\sigma\delta\delta\pi\pi$, 为方便讨论, 将其依次编号为 (1 σ)(2 σ)(1 π)(2 π)(3 σ)(4 σ)(1 δ)(2 δ)(3 π)(4 π). 但需要指出的是: 1) (1 π)和 (2 π)为简并轨道, 类似的简并轨道还有 (1 δ)和 (2 δ), (3 π)和 (4 π); 2) 在势能曲线的扫描计算过程中, 随着核间距的变化, 这 10 个分子轨道的能级次序可能发生变化, 需要注意观察每个核间距下分子轨道的排序.

基于上面的在 $R = 0.27206$ nm 下 CAS (7, 10) 的波函数作为 TiAl 基态及激发态势能曲线扫描计算的初始值, 进行势能曲线的扫描计算. 扫描区间设定为 $R = 0.200$ — 0.500 nm. 首先进行态平均自洽场计算, 即 SA-CAS (7, 10) 的扫描计算, 在此基础上进行强收缩- N 电子价态微扰 (SC-NEVPT2) 的动态相关的修正计算和非收缩-多参考组态相互作用的修正计算. 但 MRCI 修正计算的势能曲线存在明显的跳变现象, 这里仅给出 SC-NEVPT2 修正计算的结果.

3.3 TiAl 的势能曲线扫描计算

3.3.1 对势能曲线的 CASSCF 扫描计算

经多次尝试, 分别在基组为 def2-TZVP, def2-

TZVPP, def2-QZVPP 下完成了对 TiAl 最低 6 条四重态势能曲线的态平均 CASSCF 扫描计算, 即 SA-CAS (7, 10) 计算, 结果如图 1 所示, 结果可归结如下.

1) 随着计算基组的增大, 势能曲线更为光滑. 在 def2-TZVP 基组下, 曲线在 $R = 0.37$ nm 附近出现明显的不正常起伏, 这是波函数不稳定造成的. 但基组增大到 def2-TZVPP 及以后, 函数的稳定性已能满足计算要求. Karlsruhe group 提供的这套基组非常适合非相对论条件下对含过渡金属原子分子体系的计算, 而且 def2-QZVPP 给出最精确的能量计算值. 在本计算中, 基组 def2-TZVP, def2-TZVPP, def2-QZVPP 所用的收缩后的基函数数目分别为 82, 106, 163. 为了得到相对可靠的计算结果, 后续的计算均采用 def2-TZVPP 基组或更大的 def2-QZVPP 基组.

2) 势能曲线在 $R = 0.255$ nm 附近存在跳变. 在 def2-TZVP 基组下这种跳变极为明显, 随着基组的加大, 这种跳变仍无法消除. 怀疑在该核间距处存在电子轨道的跳变, 后面对活动基轨道能量及其轨道电子占居数随核间距的变化进行分析, 也说明这一推断.

3) TiAl 最低的 3 个四重态均为二重简并态. 计算的 6 条势能曲线均表现为每 2 条曲线重合的特征, 即二重简并的特征, 故其对应的电子态应为

Π, Δ, Φ 等, 而不是 Σ 态. 具体电子态的指认通过电子组态及跃迁偶极矩加以分析.

4) 6 条势能曲线趋于同一离解极限. 尽管在 $R = 0.500$ nm 处各势能曲线并未完全重合, 但能量差仅为 270 cm^{-1} (def2-TZVP), 220 cm^{-1} (def2-TZVPP), 200 cm^{-1} (def2-QZVPP).

5) TiAl 最低的三个四重态似乎均为束缚态, 但除了基态外, 另外 2 个激发态的束缚能极小. 以 def2-QZVPP 计算的结果进行分析, 三个态的束缚

能分别大约为 $3000, 700, 600 \text{ cm}^{-1}$. 更精确的值应由后面考虑动态相关计算后加以确定.

6) 基态的平衡核间距均大于 DFT 优化给出的结果. 前面通过用密度泛函 B3LYP/def2-QZVPP 对基态构型优化得出平衡核间为 0.271 nm, 而 SA-CAS (7, 10)/def2-TZVPP 和 SA-CAS (7, 10)/def2-QZVPP 势能曲线扫描计算给出的 R_e 分别为 0.285 nm 和 0.286 nm.

3.3.2 活动基轨道能级及轨道上电子占据数分析

为了分析图 1 中势能曲线在 $R = 0.255$ nm 附近的“突变”, 下面以图 1(b) 中 def2-TZVPP 基组下的计算结果为例, 从 SA-CAS (7, 10) 计算输出文件中逐点提取出 10 个活动基轨道在各核间距下的轨道能量分布次序以及各轨道上的电子占据数, 结果如图 2 和图 3 所示.

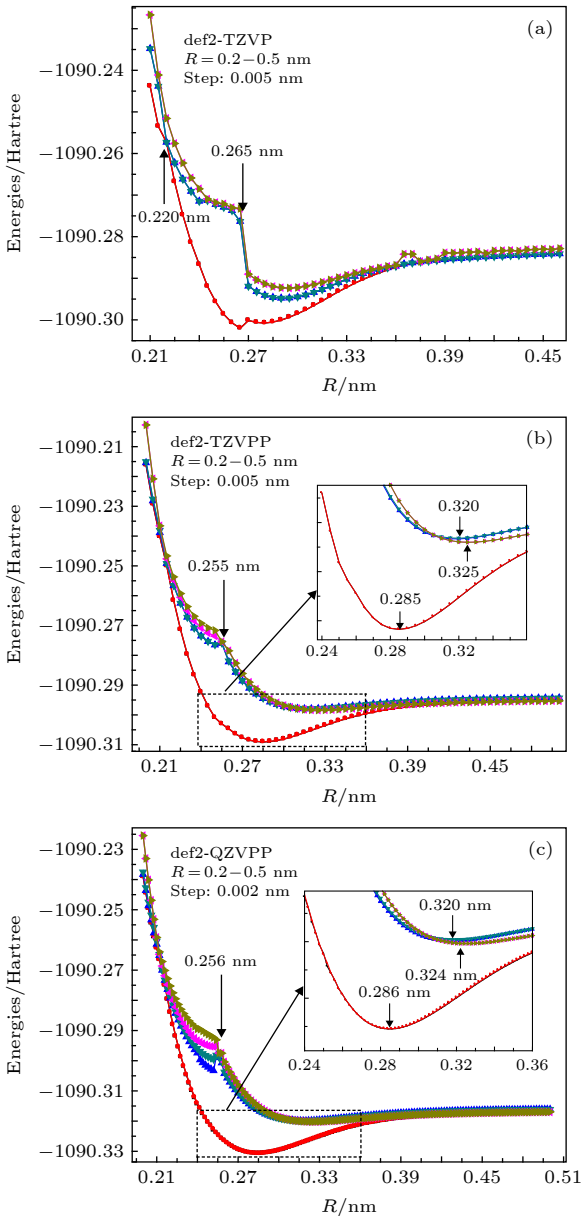


图 1 SA-CAS (7, 10) 对 TiAl 最低 6 条电子态势能曲线的扫描计算, 其中采用的基组分别是 (a) def2-TZVP; (b) def2-TZVPP, (c) def2-QZVPP

Fig. 1. The lowest 6 potential energy curves of TiAl calculated by SA-CAS (7, 10) with basis set of (a) def2-TZVP; (b) def2-TZVPP; (c) def2-QZVPP.

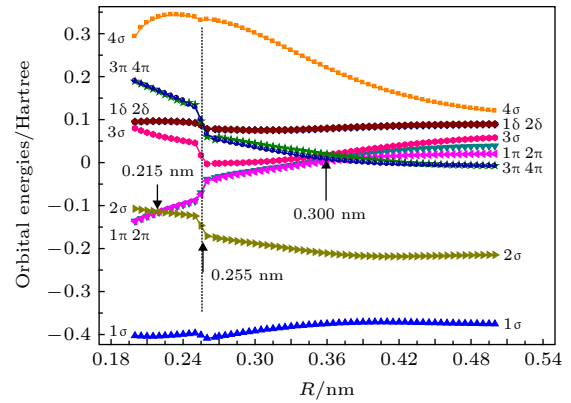


图 2 活动基轨道能量随核间距的变化

Fig. 2. Variation of CAS orbital energy with nuclear distance.

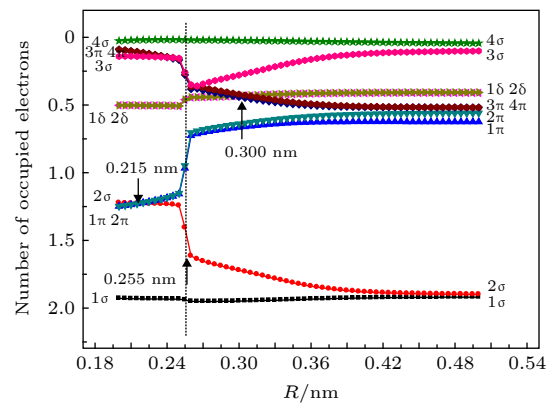


图 3 活动基轨道上电子占据数随核间距的变化

Fig. 3. Variation of occupied electrons in the CAS orbital with nuclear distance.

由图 2 和图 3 所示的结果可以看出, 在 $R = 0.255$ nm 前后, 轨道能级以及轨道上的电子占居数均发生“剧烈”变化.

1) 在 $R = 0.200—0.255$ nm 之间: 除了能量接近的轨道 (1σ) 和 $(1\pi)(2\pi)$ 在 $R = 0.215$ nm 处出现交叉外, 其余轨道能级次序均保持不变, 且电子占居数在该核间距范围内变化不大, 如在 $R = 0.210$ nm 和 $R = 0.240$ nm 处的电子占居数分布为:

$$R = 0.210 \text{ nm}, (1\sigma)^{1.93}(1\pi)^{1.24}(2\pi)^{1.24}(2\sigma)^{1.23}(1\delta)^{0.50}(2\delta)^{0.50}(3\sigma)^{0.14}(3\pi)^{0.10}(4\pi)^{0.10}(4\sigma)^{0.02};$$

$$R = 0.240 \text{ nm}, (1\sigma)^{1.93}(2\sigma)^{1.23}(1\pi)^{1.18}(2\pi)^{1.18}(1\delta)^{0.50}(2\delta)^{0.50}(3\sigma)^{0.14}(3\pi)^{0.15}(4\pi)^{0.15}(4\sigma)^{0.02}.$$

比较可发现, 电子占居数变化和轨道能级变化主要发生在轨道 $(1\pi)(2\pi)$ 和 $(3\pi)(4\pi)$ 之间. $(1\pi)(2\pi)$ 的轨道能随核间距增大在线性增加, 而 $(3\pi)(4\pi)$ 的轨道能在线性降低; 轨道 $(1\pi)(2\pi)$ 上的电子占居数从 1.24 减小为 1.18, 而轨道 $(3\pi)(4\pi)$ 上的电子数却从 0.10 增加为 0.15. 考虑到 $(1\pi)(2\pi)$ 等为简并轨道, 上面的电子占居分布可简化或等效为:

$$R = 0.210 \text{ nm}, (\sigma)^{1.93}(\pi)^{2.5}(\sigma)^{1.23}(\delta)^1, \text{ 近似为 } (\sigma)^2(\pi)^3(\sigma)^1(\delta)^1;$$

$$R = 0.240 \text{ nm}, (\sigma)^{1.93}(\sigma)^{1.23}(\pi)^{2.36}(\delta)^1, \text{ 近似为 } (\sigma)^2(\sigma)^1(\pi)^3(\delta)^1.$$

可见, 这里仅仅发生了第 2 个 σ 轨道与第 1 个 π 轨道的能级次序调换.

为了更清晰地了解这两组 π 轨道随核间距的变化, 围绕“特殊”点 $R = 0.255$ nm 前后选取了 4 个特征点, 即 $R = 0.200, 0.240, 0.280, 0.490$ nm, 从计算输出文件中提取出这 4 个点处这两组 π 轨道的主要原子轨道构成, 如表 2 所列, 与前面理论分析一样, 这两组 π 轨道均主要由 $\text{Ti}(3d_{xz}, 3d_{yz})$ 和

$\text{Al}(3p_x, 3p_y)$ 构成. 但随着核间距的变化, 原子轨道所占比例发生明显变化. 比如 $(1\pi)(2\pi)$ 轨道, 在 $R = 0.200$ 和 0.240 nm 处, $\text{Ti}(3d_{xz}, 3d_{yz})$ 的占比近似为 $\text{Al}(3p_x, 3p_y)$ 的 2 倍. 而且无论 $(1\pi)(2\pi)$ 还是 $(3\pi)(4\pi)$, 轨道占比以 $\text{Ti}(3d_{xz}, 3d_{yz})$ 为主.

2) 在 $R = 0.255—0.500$ nm 之间: 由图 2 可见, 轨道能级次序有多处交叉, 首先是 0.255 nm 处的 $(3\pi)(4\pi)$ 与 $(1\delta)(2\delta)$ 交叉, 然后是 0.300 nm 附近的 $(3\pi)(4\pi)$ 分别与 $(1\pi)(2\pi)$ 和 (3σ) 交叉. 从图 3 的电子占居数分析, (2σ) 轨道占居数明显增加, 且逐渐接近电子双占居. 而 $(1\pi)(2\pi)$ 电子占居数在 $R = 0.255$ nm 前后发生了急剧变化, 电子占居数几乎减半. 同时, $(3\pi)(4\pi)$ 与 $(1\pi)(2\pi)$ 恰好相反, 电子占居数急剧增加, 相当于轨道 $(1\pi)(2\pi)$ 上的电子有一半转移至 $(3\pi)(4\pi)$ 轨道上. 总之, 在该核间距段, $(1\pi)(2\pi)$, $(3\pi)(4\pi)$, $(1\delta)(2\delta)$ 上的电子占居数差距变小, 均趋向于占居数 0.5. 为便于观察比较, 下面列出 $R = 0.280$ nm 和 $R = 0.490$ nm 处的活动基分子轨道次序以及电子占居分布:

$$R = 0.280 \text{ nm}, (1\sigma)^{1.95}(2\sigma)^{1.68}(1\pi)^{0.69}(2\pi)^{0.66}(3\sigma)^{0.32}(3\pi)^{0.41}(4\pi)^{0.39}(1\delta)^{0.44}(2\delta)^{0.44}(4\sigma)^{0.02};$$

$$R = 0.490 \text{ nm}, (1\sigma)^{1.92}(2\sigma)^{1.90}(3\pi)^{0.52}(4\pi)^{0.52}(1\pi)^{0.62}(2\pi)^{0.56}(3\sigma)^{0.10}(1\delta)^{0.41}(2\delta)^{0.41}(4\sigma)^{0.04}.$$

同样, 考虑到 $(1\pi)(2\pi)$ 等为简并轨道, 上面的电子占居分布可简化或等效为:

$$R = 0.280 \text{ nm}, (\sigma)^{1.95}(\sigma)^{1.68}(\pi)^{1.35}(\sigma)^{0.32}(\pi)^{0.80}(\delta)^{0.88}, \text{ 近似为 } (\sigma)^2(\sigma)^2(\pi)^1(\pi)^1(\delta)^1;$$

$$R = 0.490 \text{ nm}, (\sigma)^{1.92}(\sigma)^{1.90}(\pi)^{1.0}(\pi)^{1.18}(1\delta)^{0.82}, \text{ 近似为 } (\sigma)^2(\sigma)^2(\pi)^1(\pi)^1(\delta)^1.$$

分析 $R = 0.490$ nm 处的活动基轨道组成, 见表 3, 其中编号 14—23 为活动基分子轨道, 主要电子占居分布可近似表示为 $(3s_{\text{Al}})^{1.92}(4s_{\text{Ti}})^{1.90}(3d_{\text{Ti}})^{0.62}$

表 2 两组 π 轨道的组成分析
Table 2. Composition analysis of two π orbits.

Orbital	$R = 0.200$ nm	$R = 0.240$ nm	$R = 0.280$ nm	$R = 0.490$ nm
$(1\pi)(2\pi)$	$\text{Ti}(3p_x, 3p_y)$ 7%	$\text{Ti}(3p_x, 3p_y)$ 7%	$\text{Ti}(3p_x, 3p_y)$ 3%	
	$\text{Ti}(3d_{xz}, 3d_{yz})$ 60%	$\text{Ti}(3d_{xz}, 3d_{yz})$ 57%	$\text{Ti}(3d_{xz}, 3d_{yz})$ 73%	$\text{Ti}(3d_{xz}, 3d_{yz})$ 100%
	$\text{Al}(3p_x, 3p_y)$ 28%	$\text{Al}(3p_x, 3p_y)$ 32%	$\text{Al}(3p_x, 3p_y)$ 21%	
$(3\pi)(4\pi)$	$\text{Ti}(3d_{xz}, 3d_{yz})$ 52%	$\text{Ti}(3d_{xz}, 3d_{yz})$ 52%	$\text{Ti}(3p_x, 3p_y)$ 12%	
	$\text{Al}(3p_x, 3p_y)$ 36%	$\text{Al}(3p_x, 3p_y)$ 40%	$\text{Ti}(3d_{xz}, 3d_{yz})$ 34%	$\text{Al}(3p_x, 3p_y)$ 99%
			$\text{Al}(3p_x, 3p_y)$ 52%	

表 3 $R = 0.490$ nm 处活动基分子轨道 MO14-MO23 组成
Table 3. Composition of CAS orbitals MO14-MO23 at $R = 0.490$ nm.

Orbital No	12	13	14	15	16	17
Energy/Hartree	-1.79778	-1.7976	-0.37486	-0.21513	0.02001	0.03822
Occupied electron	2.00000	2.0000	1.91976	1.89900	0.62463	0.55980
Ti s	0	0	2.8	94.5	0	0
Ti p _z	0	99.8	0.5	0	0	0
Ti p _x	55.7	0.1	0	0	0	0
Ti p _y	44.3	0	0	0	0	0
Ti d _{xz}	0	0	0	0	55.8	43.6
Ti d _{yz}	0	0	0	0	44.1	55.2
Al s	0	0	95.8	2.8	0	0

Orbital No	18	19	20	21	22	23
Energy/Hartree	-0.00791	-0.00682	0.0885	0.08979	0.05651	0.1227
Occupied electron	0.51786	0.51750	0.41058	0.40645	0.10159	0.04283
Ti p _z	0	0	0	0.0	91.4	5.3
Ti d _{x2y2}	0	0	1.4	98.6	0	0
Ti d _{xy}	0	0	98.4	1.4	0	0
Al p _z	0	0	0	0	7	92.7
Al p _x	55.3	43.3	0	0	0	0
Al p _y	43.7	54.8	0	0	0	0

$(3d_{Ti})^{0.56} (3p_{Al})^{0.52} (3p_{Al})^{0.52} (3d_{Ti})^{0.41} (3d_{Ti})^{0.41}$, 即 $(3s_{Al})^{1.92} (3p_{Al})^{0.93}, (4s_{Ti})^{1.90} (3d_{Ti})^{2.00}$, 近似为 $(3s_{Al})^2 (3p_{Al})^1, (4s_{Ti})^2 (3d_{Ti})^2$, 可见, 此时 TiAl 基本分解为两个中性原子, 这也恰好符合前面对 TiAl 最低离解的分析.

综上可知, 发生在 $R = 0.255$ nm 附近的“突变”现象, 可大致归结为电子占居轨道的突变, 即由 $(\sigma)^2(\pi)^3(\sigma)^1(\delta)^1$ 跳变为 $(\sigma)^2(\sigma)^2(\pi)^1(\pi)^1(\delta)^1$, 因而 $R = 0.255$ nm 两边的能态是不同的, 下面对能态进行分析标识.

3.3.3 电子态的标识

由图 1(b) 和图 1(c) 的势能曲线可得出, 在“突变”点 $R = 0.255$ nm 前后的电子态是不同的, 为此, 以 def2-TZVPP 基组下的计算结果为例, 即从图 1(b) 所示的计算输出文件中分别提取出 $R = 0.240$ nm 和 $R = 0.285$ nm 时各电子态的相应的组态以及由基态向激发态的跃迁偶极矩, 结果如表 4 所列.

1) $R = 0.285$ nm

由基电子组态 $\sigma^2\sigma^2\pi^2\delta^1\pi^0$ 可以推算出可能的四重态只有一个, 即 $^4\Delta$, 即基态为 $X^4\Delta$. 对于第一激发态的组态 $\sigma^2\sigma^2\pi^2\delta^0\pi^1$, 可能的四重态也只有一个,

即 $^4\Pi$, 将其标记为 $A^4\Pi$. 对于第二激发态的组态 $\sigma^2\sigma^2\pi^1\delta^1\pi^1$, 可能的四重态有四个, 即 $^4\Sigma, ^4\Delta(2), ^4\Gamma$, 考虑到势能曲线已经表明该态为二重简并态, 按照 Hund 定则, $^4\Gamma$ 的能量应该最低, 故第二激发态应该为 $^4\Gamma$ 态, 且基态 $X^4\Delta$ 到 $^4\Gamma$ 态的跃迁不符合跃迁规则, 这也符合表 4 中该跃迁偶极矩为 0 的计算结果, 将其标识为 $B^4\Gamma$. 图 4 给出了 SA-CAS (7, 10) 计算下的标识.

2) $R = 0.240$ nm

基态的电子组态和 $R = 0.285$ nm 时一样, 故基态为 $X^4\Delta$. 对于简并的第一激发态, 其主要组态为 $\sigma^2\sigma^1\pi^3\delta^1$, 可能的四重态只有 2 个, 即 $^4\Pi, ^4\Phi$. 按照 Hund 定则, $^4\Phi$ 的能量应该最低, 故该激发态应该为 $^4\Phi$ 态, 且基态 $X^4\Delta$ 到 $^4\Phi$ 态的跃迁符合跃迁规则, 这也符合表 4 中该跃迁偶极矩不为 0 的计算结果, 将其标识为 $A^4\Phi$. 对于第二和第三激发态, 虽然势能曲线没有能够重合, 但它们的主要电子组态和第一激发态的一样, 均为 $\sigma^2\sigma^1\pi^3\delta^1A$, 可能的四重态也只能为 $^4\Pi$ 和 $^4\Phi$, 且基态 $X^4\Delta$ 到它们的跃迁偶极矩也不为 0, 将其标识为 $B^4\Pi$. 同时注意到, 基态 $X^4\Delta$ 到 $A^4\Phi$ 和 $B^4\Pi$ 的跃迁偶极矩远小于 $X^4\Delta$ 到 $A^4\Pi$ 的值.

表 4 基态及最低激发态的组态及跃迁偶极矩

Table 4. Configuration and transition dipole moment of the ground state and the lowest excited state.

R/nm	state	Main configuration	Excitation energy/ cm^{-1}	Transition dipole moment T^2/Debye^2	Possible quartet state	Identified state
0.285	Ground state	$\sigma^2\sigma^2\pi^2\delta^1\pi^0$	0		$^4\Delta$	$X^4\Delta$
	1 st excited state	$\sigma^2\sigma^2\pi^2\delta^0\pi^1$	3212	0.034	$^4\Pi$	$A^4\Pi$
	2 nd excited state	$\sigma^2\sigma^2\pi^1\delta^1\pi^1$	3462	0	$^4\Sigma, ^4\Delta(2), ^4\Gamma$	$B^4\Gamma$
0.240	Ground state	$\sigma^2\sigma^2\pi^2\delta^1$	0		$^4\Delta$	$X^4\Delta$
	1 st excited state	$\sigma^2\sigma^1\pi^3\delta^1$	4140	0.00824	$^4\Pi, ^4\Phi$	$A^4\Phi$
	2 nd excited state	$\sigma^2\sigma^1\pi^3\delta^1$	4727	0.00869	$^4\Pi, ^4\Phi$	$B^4\Pi$
	3 rd excited state	$\sigma^2\sigma^1\pi^3\delta^1$	5074	0.00551	$^4\Pi, ^4\Phi$	$B^4\Pi$

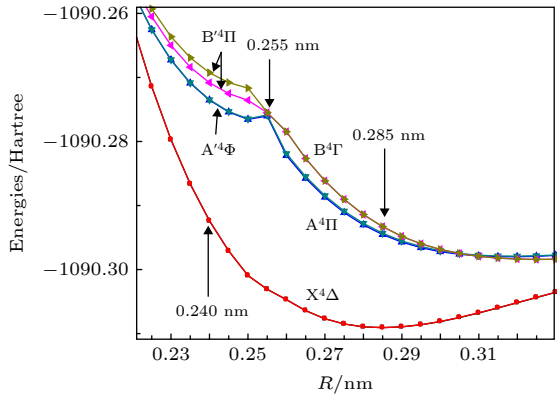


图 4 TiAl 最低四重电子态的标识 (SA-CAS 计算结果)

Fig. 4. Identification of the lowest quadruple electronic state of TiAl (SA-CAS calculation results).

3.3.4 动态相关修正计算

基于上面的 CAS 计算及其态的标识, 可将 TiAl 最低的三个四重态明确标识出来, 并在 CAS(7, 10) 计算的基础上, 进行了 SC-NEVPT2 动态相关修正计算, 图 5 给出了在 Karlsruhe 提供的最大基组 def2-QZVPP 下的计算结果. 为方便显示, 取基态势能曲线的最小值为能量参考点, 势能的相对能量用波数表示.

SC-NEVPT2 修正后的曲线与 SA-CAS (7, 10) 计算相比, 有以下 4 点不同.

1) 激发态出现明显双势阱. 对于激发态 $A^4\Pi$ 和 $B^4\Gamma$ 而言, CAS 计算显示只在“突变”点 $R = 0.255 \text{ nm}$ 右方, 即 $R = 0.26 - 0.50 \text{ nm}$ 之间出现势阱, 而 SC-NEVPT2 修正后, 在该点前后均存在极小值, 即出现双势阱, 两势阱之间的势垒高度大约为 2700 cm^{-1} .

2) 平衡核间距明显缩小. CAS 计算和 NEVPT2 修正计算给出基态 $X^4\Delta$ 的平衡核间距分别为 0.288 nm 和 0.266 nm , 即 NEVPT2 修正

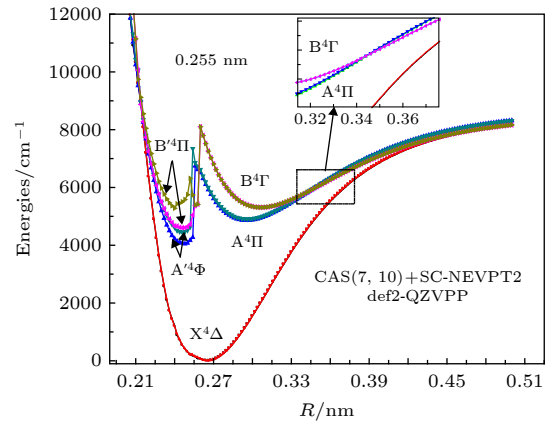


图 5 TiAl 电子态势能曲线的 SC-NEVPT2 动态相关修正计算

Fig. 5. Dynamic correlation correction calculation of SC-NEVPT2 for TiAl electronic potential energy curve.

后核间距明显减小了. 激发态的情形也类似, 如突变点右方的势阱, $A^4\Pi$ 的 R_e 由 0.320 nm (CAS) 减小为 0.296 nm (NEVPT2), $B^4\Gamma$ 态的相应变化为 0.324 nm (CAS) 和 0.306 nm (NEVPT2).

3) 束缚能增大. 以 $R = 0.500 \text{ nm}$ 处的能量作为参照, 基态 $X^4\Delta$ 的束缚能由 3016 cm^{-1} (CAS) 增大为 8151 cm^{-1} (NEVPT2). 激发态 $A^4\Pi$ 和 $B^4\Gamma$ 态的势阱深度也相应增加, 具体数值见表 5.

4) 在 $R < 0.255 \text{ nm}$ 区域, $A^4\Phi$ 和 $B^4\Pi$ 态的简并特征趋向于退简并. 这可能是由于核间距的缩小, 电子自旋与电子轨道的耦合得以加强, 使得简并趋于消除.

3.4 实验上观测不到 TiAl 光谱的解释

如果图 5 所示的势能曲线最为接近真实情况, 那么可以根据这一计算结果来解释为什么实验上没有能够观测到 TiAl 的光谱. TiAl 基态 $X^4\Delta$ 的平衡核间距为 $R_e = 0.266 \text{ nm}$ (考虑 NEVPT2 修

表 5 TiAl 最低 3 个四重态的结构参数
 Table 5. Structural parameters of the lowest three quadruple states of TiAl.

State	R_e/nm		D_e/cm^{-1}	
	CAS	NEVPT2	CAS	NEVPT2
$X^4\Delta$	0.288	0.266	3016	8151
$A^4\Pi$	0.320	$\left\{ \begin{array}{l} 0.248 \\ 0.296 \end{array} \right.$	796	$\left\{ \begin{array}{l} 3845 \\ 3406 \end{array} \right.$
$B^4\Gamma$	0.324	$\left\{ \begin{array}{l} 0.248 \\ 0.306 \end{array} \right.$	711	$\left\{ \begin{array}{l} 2884 \\ 3406 \end{array} \right.$

正), 而结构的“突变”点在 0.255 nm 附近, 非常靠近 R_e . 因而 TiAl 由基态的光跃迁可能存在不稳定, 或者吸收系数很小. 同时, 基态 $X^4\Delta$ 与共振激发态 $A^4\Pi$ 的平衡核间距差距也比较大, 即分别为 0.266 nm 和 0.296 nm, 因而 Franck-Condon 因子也应该偏小. 这些因素最终决定了实验上很难观测到 TiAl 的光谱. 同时从电子态的束缚能分析(仅依据 NEVPT2 修正后的计算结果), 如表 5 所列, TiAl 基态的束缚能 D_e 仅为 8151 cm^{-1} (约 1.01 eV). TiAl 由基态 $X^4\Delta$ ($R_e = 0.266 \text{ nm}$) 到共振激发态 $A^4\Pi$ 的垂直激发能和绝热激发能分别为 6001 cm^{-1} (0.74 eV) 和 4908 cm^{-1} (0.61 eV), 而 $A^4\Pi$ 的束缚能仅为 3406 cm^{-1} (0.42 eV). 如果 TiAl 被垂直激发到激发态 $A^4\Pi$, 其过剩的动能很容易跨越激发态 $A^4\Pi$ 的浅势阱, 从而导致 TiAl 离解. TiAl 电子结构上的这一特殊情形, 也可为理解 TiAl 合金表现出的脆性提供参考.

4 结 论

采用 CASSCF+NEVPT2 方法, 在 CAS (7, 10) 空间下完成了 TiAl 基态及最低两个激发态的势能曲线扫描计算. 这几个态均为束缚态, 且完全趋向于中性原子 Ti+Al 的离解极限. 根据电子组态特征、跃迁偶极矩大小等信息, 对这几个电子态进行了标识, 得出基态为 $^4\Delta$ 态, 并发现 $R = 0.255 \text{ nm}$ 附近可能存在一个电子态结构的“突变”点. 由于电子在分子轨道中的布局在该点处发生跳变, 导致该点前后的激发态不同. 在 $R > 0.255 \text{ nm}$ 区域, 基态和两个激发态分别为 $X^4\Delta$, $A^4\Pi$ 和 $B^4\Gamma$; 在 $R < 0.255 \text{ nm}$ 区域, 三个电子态变为 $X^4\Delta$, $A^4\Phi$ 和 $B^4\Pi$, 且存在激发态简并解除的现象. 通过对电子态平衡核间距、激发能、束缚能等特征参数的分析, 得出实验上观测不到 TiAl 电子跃迁光谱可能与激发态

结构存在“突变”有关, 且由于 Franck-Condon 因子偏小、激发态势阱太浅, 均容易导致 TiAl 被激发后容易发生解离.

参考文献

- [1] Lewandowski J J, Seifi M 2016 *Annu. Rev. Mater. Res.* **46** 151
- [2] Hug G, Loiseau A, Lasalmonie A 1986 *Philos. Mag. A* **54** 47
- [3] Hong T, Watsoyang T, Guo X, Freeman A, Oguchi T, Xu J 1990 *Phys. Rev. B* **41** 12462
- [4] Hall E L, Huang S C 1989 *J. Mater. Res.* **4** 595
- [5] Hussain A, Hayat S S, Choudhry M A 2011 *Physica B* **406** 1961
- [6] Yuan X, Yin S, Lian Y, Yan P Y, Xu H F, Yan B 2019 *Chin. Phys. B* **28** 043101
- [7] Zhao H Y, Ma H M, Wang J, Liu Y 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 108105
- [8] Tang F D, Du Q H, Petrovic C, Zhang W, He M Q, Zhang L Y 2019 *Chin. Phys. B* **28** 037104
- [9] Wan M J, Jin C G, Yu Y, Huang D H, Shao J X 2017 *Chin. Phys. B* **26** 033101
- [10] Chen G, Peng Y, Zheng G, Qi Z, Wand M, Yu H, Dong C, Liu C T 2016 *Nat. Mater.* **15** 876
- [11] Li X H, Yang S L 2011 *Mater. Reports* **25** 94 (in Chinese) [李兴华, 杨绍利 2011 材料导报 **25** 94]
- [12] Song C F, Fan X N, Li W, Liu Y L, Zhang L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 063104 (in Chinese) [宋成粉, 樊沁娜, 李蔚, 刘永利, 张林 2011 物理学报 **60** 063104]
- [13] Yan Y Q, Zhang Z Q 2000 *Mater. Reports* **14** 31 (in Chinese) [闫蕴琪, 张振祺 2000 材料导报 **14** 31]
- [14] Behm J M, Morse M D 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6500
- [15] Behm J M, Brugh D J, Morse M D 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6487
- [16] Behm J M, Arrington C A, Langenberg J D, Morse M D 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 6394
- [17] Song Q G, Qin G S, Yang B B, Jiang Q J, Hu X L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 046102 (in Chinese) [宋庆功, 秦国顺, 杨宝宝, 蒋清杰, 胡雪兰 2016 物理学报 **65** 046102]
- [18] Zope R R, Mishin Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 024102
- [19] Hu H, Ren Y S, Wu X Z, Liu W G, Luo J J 2019 *Int. J. Mod. Phys. B* **33** 1950097
- [20] Jeong B, Kim J, Lee T, Kim S W, Ryu S 2018 *Sci. Rep.* **8** 15200
- [21] Ouyang Y, Wang J, Liu F, Liu Y, Du Y, He Y 2009 *J. Mol. Struct. Theochem* **905** 106
- [22] Neese F 2012 *Comput. Mol. Sci.* **2** 73

- [23] Gerard H, Davidson E R, Eisenstein O 2002 *Mol. Phys.* **100** 533
- [24] Larsson S 2011 *Int. J. Quantum Chem.* **111** 3424
- [25] Zhang S D, Wand M X, Wand Z F, Xu K, Dong J P 2017 *J. Phys. Soc. Jpn.* **86** 074301
- [26] Weigend F, Ahlrichs R 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 3297
- [27] Barysz M 2016 *J. Chem. Theory Comput.* **12** 1614
- [28] NIST Standard Reference Database 78 <https://dx.doi.org/10.18434/T4W30F> [2019-9-4]
- [29] Smith E B 2014 *Basic Physical Chemistry: The Route to Understanding* (London: Imperial College Press)

Ab initio calculation of electronic state structure of TiAl*

Zhang Shu-Dong[†] Wang Chuan-Hang Tang Wei Sun Yang
Sun Ning-Ze Sun Zhao-Yu Xu Hui

(School of Physics and Physical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

(Received 5 September 2019; revised manuscript received 23 October 2019)

Abstract

The potential energy curves (PECs) of the low-lying electronic states of TiAl are calculated with the complete active space self-consistent field (CASSCF) method combined with the N -electron valence perturbation theory (NEVPT2) approximation. The complete active space is mainly composed of the $(3s^23p^1)$ valence orbital of Al and $(3d^24s^2)$ valence orbital of Ti. Moreover, the valence splitting all-electron basis set def2- n ZVPP ($n = T, Q$) proposed by Karlsruhe group is used in the calculation. On the basis of confirming that the ground state of TiAl is a quadruple state, the PECs of the ground state and the lowest two excited states of TiAl are obtained in a range of nuclear distance R of 0.200–0.500 nm, and the electronic states are identified. It is found that there is a “break” of the electronic structure near $R = 0.255$ nm. In the $R > 0.255$ nm region, the ground state and the two excited states are $X^4\Delta$, $A^4\Pi$ and $B^4\Gamma$ respectively; in the $R < 0.255$ nm region, the ground state is still $X^4\Delta$, but the two excited states become $A^4\Phi$ and $B^4\Pi$, and the degeneracy of the excited state tends to be eliminated. Based on the PECs of TiAl obtained by the dynamic correlation correction with NEVPT2, the characteristic parameters of three low-lying quadruple electronic states (such as equilibrium nuclear distance, binding energy, adiabatic excitation energy) and transition dipole moment, are obtained, and these parameters are used to explain the reason why the electronic transition spectrum of TiAl is not observed experimentally. The characteristic of “break” in the electronic state structure also provides a meaningful reference for analyzing and understanding the brittleness of TiAl alloy at room temperature.

Keywords: TiAl, excited state, potential energy curve, complete active space self-consistent field, N electronic valence perturbation theory approximation

PACS: 31.15.ae, 31.15.vn, 31.50.Bc, 31.50.Df

DOI: 10.7498/aps.68.20191341

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11705101).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangsd2@126.com