

一种重要的固体稳定同位素平衡分馏计算方法

——Partial Hessian Vibrational Analysis (PHVA) 方法

原 杰^{1,2}, 刘 耘¹

1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘 要: Partial Hessian Vibrational Analysis (PHVA), 中文翻译为“部分力常数矩阵振动分析(方)法”。本文综述了 PHVA 的思想、原理、数学表达、研究历史、实现及其在同位素分馏计算中的前沿研究成果及存在的争议。

关 键 词: PHVA; 同位素; 计算地球化学

中图分类号: P588.1 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2011)04-0472-05

An Important Method for Calculating Isotope Fractionation in the Solid State

——Partial Hessian Vibrational Analysis (PHVA)

YUAN Jie^{1,2}, LIU Yun¹

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The purpose of this paper is to introduce the principle and method of Partial Hessian Vibrational Analysis (PHVA) and its applications in computational isotopic Geochemistry. This paper systematically reviews the research history, the principle and the mathematical expression of PHVA, introduces the achievements of international frontiers in computational isotopic Geochemistry, and illustrates the disputes overt applying the method to predict isotope fractionations.

Key words: PHVA; isotope; computational Geochemistry

如何简化模型、提高计算效率并给出有效的预测结果,已经成为计算科学领域十分重要的课题。1992年, Pacchione 等^[1]指出,若只需要研究局域的振动频率,则可以通过移除系统中与研究区域不相关或者相关性不大的原子或者原子群的力常数,构建一个局域势能面来进行研究。基于此思想, Pacchione 对物质的表面吸附态的振动进行了分析,验证了理论的可行性。1994年, Jin 和 Head^[2]在研究 H₂O 在 Al(111)表面的振动时,正式将该方法命名为 Partial Hessian Vibrational Analysis (PHVA),中文译为“部分力常数矩阵振动分析(方)法”。自

此,这一方法开始流行。随后, Head 和 Shi^[3]又将该方法进一步深入拓展至表面吸附分子的 Fermi 能级研究。Li 和 Jensen^[4]将其推广至化学反应的振动熵和焓的计算中。2007年, Emil 和 Jing^[5]在 Q-Chem 中实现了对兴趣区电子进行积分的 PHVA 方法。随后, Ghysels 等^[6~13]发展了该方法,形成了可以用来精确优化超大体局域结构及频率性质的 Mobile Block Hessian (MBH)方法。

Bigeleisen-Mayer 公式^[14]或 Urey 模型^[15]指出物质间的同位素分馏直接与物质的振动频率相关。Stern 和 Wolfsberg^[16]的研究简化了大分子的同位

收稿日期: 2011-03-21 收到, 05-31 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40773005, 41073015); 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-EW-103)

第一作者简介: 原杰(1983—), 男, 博士研究生, 专业方向: 理论与计算地球化学. E-mail: xiaojie_hengyao@126.com.

通讯作者: 刘耘. E-mail: liuyun@mails.gyig.ac.cn, Tel: 0851-5890798.

素分馏计算,指出可以只研究与兴趣原子很近的几个化学键内的原子对兴趣原子的影响。因此,我们可以用 PHVA 方法来研究兴趣原子及其周围很小区域的振动实现对同位素分馏的预测。基于此,2008 年,Rustad 等^[17, 18]将该方法引入同位素分馏计算领域,实现了对^{13/12}C, ^{26/24}Mg, ^{44/40}Ca, ^{56/54}Fe 等同位素平衡分馏的预测。PHVA 方法和分子簇模型结合使用时需要考虑平动和转动的贡献^[19],应用 PHVA 和分子簇模型给出的同位素计算结果有不确定性^[20]。本文将详细叙述 PHVA 的思想、原理、数学表达、实现及其在同位素分馏计算中的前沿研究成果,并指出其中存在的争议。

1 PHVA 的思想、原理及实现

任何软件,获得频率的过程大致都可分为三个步骤:(1)优化电子结构,得到电子的 Slater 行列式;(2)Slater 行列式为基础,求得能量对位移的二阶导数,即力常数矩阵;(3)对角化力常数矩阵,获得频率,数学表示^[4]如下。

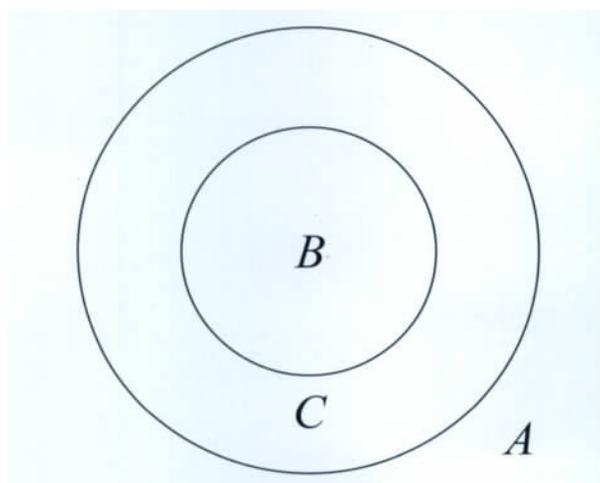


图 1 PHVA 原理示意图

Fig. 1 An illustration of the principle of PHVA method

设有一个经过自由优化的体系 A(图 1),其力常数矩阵 K 为

$$K_A = \begin{pmatrix} K_{1,1} & \cdots & K_{3N,1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ K_{1,3N} & \cdots & k_{3N,3N} \end{pmatrix}$$

其中, $K_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}$, q 为第 i 个自由度上的直角坐标。进一步通过下式获得质权 Hessian 矩阵

$$K'_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} K_{ij}$$

然后投影出平动和转动,

$$K'^P = PK'P'$$

对角化 K'^P 得到 $3N-6$ 个频率。

PHVA 方法的主要思想就是从体系的力常数矩阵中计算兴趣区原子的简谐频率,以及与频率有关的物理化学参数^[1]。现将图 1 中的体系 A 分成两个区:B 区和 C 区。B 区由兴趣原子或原子群构成;C 区由与 B 区不相关或相关性不大的原子或原子群构成。在做 PHVA 时,不同软件在实现步骤上略有差别,根据实现步骤可分为两种不同的算法。

Q-Chem 中的算法^[5]是在步骤 2 获得部分矩阵。将 Slater 行列式中的 BB 区的电子进行积分得到能量,

$$S_A = \begin{pmatrix} S_{BB} & S_{BC} \\ S_{CB} & S_{CC} \end{pmatrix}$$

BB(CC)和 BC(CB)对应 K_A 中的 ij ,分别表示“区内”相关和“区间”相关的原子对。然后对位移求二阶导数,得到力常数矩阵,进一步对角化得到频率。最终将会给出 $3N_B$ 个(N_B 为 B 区内原子数)主要与 B 区原子相关的简谐频率。

GAMESS 中的算法是在步骤 3 获得部分矩阵^[4]。将 K_A 中 BB 的力常数矩阵保留,BC 和 CB 的力常数设置为零,并将 CC 的力常数设置为 $\epsilon = 10^{-8} au$ 的对角阵。即:

$$K_A = \begin{pmatrix} K_{BB} & 0 \\ 0 & K_{CC}^\epsilon \end{pmatrix}; \text{其中, } K_{CC}^\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix}$$

$\epsilon = 10^{-8} au$ 。

然后用差分法求得 $3N_B-3$ 个主要与 B 区原子相关的简谐频率。

和 GAMESS 中的算法类似,PQS 中的算法将 BB 的力常数矩阵取出来计算获得 $3N_B$ 个主要与 B 区原子相关的简谐频率。之所以这样做,是因为在固体中不存在平动和转动,所以不需要做平动和转动的投影操作^[21]。

分析以上结果,可以发现不同软件给出的频率个数是不同的。但由于 B 区原子数相对于整体 A 较少,因此 PHVA 在计算频率时有显著节省机时和计算成本的优点^[4]。因此,该方法被广泛用来分析超大分子或矿物的局部振动性质,获得与频率相关的热力学性质,观测化学反应动力学中局部官能团的变化等,得到的结果与实验值吻合的很好^[4]。

2 PHVA 在同位素分馏计算中的应用

本节将主要综述 PHVA 在同位素分馏计算领域应用前沿。事实上,将 PHVA 得到的频率结果代

入 Bigeleisen-Mayer 公式^[14] 或 Urey 模型^[15], 求得分子的 RPF_R, 便可以获得分子间分馏系数 α_{1-2} ($= \text{RPF}_{R1}/\text{RPF}_{R2}$)。

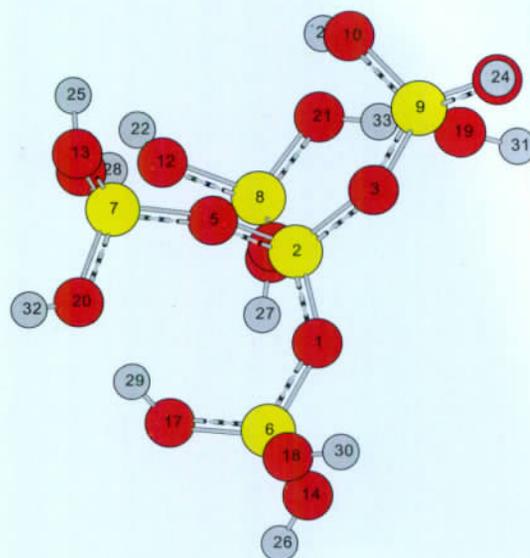
近两年来, Rustad 工作组及其合作者应用 PHVA 方法, 对许多重要地质体系中同位素的分馏做了大量的研究。Rustad 等^[17, 18] 用 PHVA 得到了固体碳酸盐 [CaCO_3 , MgCO_3 , $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$, CaCO_3 (文石)] 中 $^{13/12}\text{C}$ 的 RPF_R, 进一步得到与 CO_2 (g), CO_2 (l), HCO_3^- (l) 及不同固体之间的 $^{13/12}\text{C}$ 分馏系数, 相关结果与实验值相吻合, 从而验证了此方法的可行性 (误差 $< 3\%$)。文章给出的结果对全球碳循环和古气候重建工作有重要的意义。

Rustad 和 Yin^[22] 用该方法研究了不同自旋态对下地幔中 $^{57/54}\text{Fe}$ 分布的影响。结果显示, 下地幔上部, 铁主要以高自旋态存在, 相对富集 ^{57}Fe ; 下地幔中部, 存在一个自旋过渡的区域, 和下地幔上部相比较, ^{57}Fe 的含量逐渐降低, 而 ^{54}Fe 的含量则逐渐增高; 下地幔下部, 铁主要以低自旋态存在, 相对富集 ^{54}Fe 。该结果可以用来研究地球及行星的加积过程、地球核-幔分异史, 判别地幔柱深度等, 对地球圈层演化及行星地质学的研究提供了制约。

Rustad 和 Dixon^[21, 23] 用该方法研究了 $^{56/54}\text{Fe}$ 在水溶液和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之间的分馏效应, 得到了水溶液与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中的铁同位素分馏系数, 结果与基于 Mössbauer 波谱和 X 射线非弹性衍射波谱得到的结果非常接近。作者同时研究了完整晶体环境和晶体表面环境对同位素分馏系数的影响, 对比发现两种环境下给出的结果并无显著区别。

Rustad 等^[24] 研究了 $^{44/40}\text{Ca}$, $^{26/24}\text{Mg}$, $^{56/54}\text{Fe}$ 同位素在溶液和碳酸盐之间的同位素分馏。得到的结果和实验室及野外的实验数据有显著的差别, 认为这种结果是和不同物质之间的分馏系数计算过程有关, 即分子 RPF_R 与分母 RPF_R 之间的自然误差造成的, 需要进一步消除自然误差。

本文作者也应用 PHVA 方法计算了石英中 $^{30/28}\text{Si}$ 在的 RPF_R。石英的分子簇的分子式可表示为 $\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_{12}$, 共有 33 个原子, 如图 2。分子簇在 PQS 软件包中的 B3LYP/6-31G 水平下优化。计算用的校正因子 (Scaling Factor) 为 1.0。分子簇 RPF_R 的真实值由全优化的 33 个原子计算给出, PHVA 的结果由前 21 个原子计算得到^[17, 24], 结果见图 3。可以看出, 两者之间数值差别仅为 0.15% (0°C 左右), 这说明 PHVA 有较高的精度。产生这个误差的原因还在进一步分析中。



数字为分子簇内原子编号, 其中 2 号位原子是感兴趣的硅原子。黄色为硅原子, 红色为氧原子, 灰色为氢原子
All atoms (silicon yellow; oxygen red; hydrogen gray) are labeled and the 2nd atom is the interested silicon atom

图 2 五个硅氧四面体组成的石英分子簇
Fig. 2 Cluster for quartz with 5 silica tetrahedron

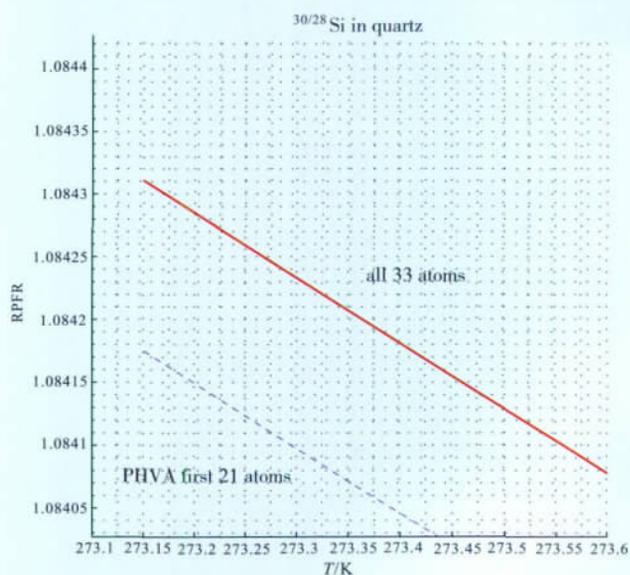


图 3 普通方法和 PHVA 给出的 $^{30/28}\text{Si}$ 在石英中的 RPF 的比较

Fig. 3 Comparison of RPF_R of $^{30/28}\text{Si}$ in quartz given by normal and PHVA method

3 PHVA 在计算同位素分馏系数过程中存在的主要问题

据第 1 节中所述的 PHVA 的特点和已发表的工作来看, PHVA 在同位素分馏系数计算的过程中

发挥了重大的作用,但是也存在以下问题:

(1)Urey 模型或 Bigeleisen-Mayer 公式对频率个数的要求与各种软件给出的频率个数不符合。计算 RPFR 的公式是基于 Redlich-Teller 公式得到的,要求频率有 $3N_B-6(5)$ 个。但是,Ruggiero 等^[25]指出 PHVA 给出的 $3N_B-3$ 个频率不符合 Redlich-Teller 公式对频率个数的要求;Q-Chem 和 Rustad^[23]给出的 $3N_B$ 个频率(尤其对固体)也不符合 Redlich-Teller 公式对频率个数的要求。

(2)在用分子簇模型解决固体问题的时候,Urey 模型或 Bigeleisen-Mayer 公式中要不要包含平动和转动的贡献。Rustad 等^[17, 18]在应用分子簇模型计算固体的时候,忽略平动、转动的贡献,认为固体中不存在这两项能量的贡献。原杰等^[19],Li 等^[26]建议,在使用分子簇模型计算同位素的时候,要包含平动和转动。因为模型本身已代表固体的环境,模型中平动和转动的贡献只有在分子簇相当大的时候才可以忽略。

(3)PHVA 给出的结果有某种不稳定性。在 25℃时,Rustad 等^[24]对水分子簇的计算结果略小于(约 2‰~3‰)Black 和 Rustad^[27]及 Schauble 给出的结果^[20]。对这种差别的解释,Rustad 等^[24]认为是由函数/基集、液相分子簇中的水分子个数造成的;而 Schauble^[20]认为如果考虑校正因子的话,或许会降低这种差别。上节中我们用 PHVA 计算的^{30/28}Si 在石英的 RPFR 也显示了因为原子数的差别导致的不稳定性。

(4)Schauble^[20]指出对校正因子的使用也存在疑惑。量子化学计算过程中,一般需要通过校正因子将频率结果校正到实验值上,这有利于评价软件计算出来的频率的质量^[20]。Rustad 等^[17, 18]在采用分子簇模型计算固体同位素分馏时,没有用校正因子。

4 未来研究机遇

从已发表的文章来看,PHVA 在同位素分馏计算领域已经展现出其特殊的作用。同时,PHVA 在同位素分馏计算中也存在一些问题。正是这些问题给我们提供了机遇,要求我们进一步的寻找原因,以减小计算过程中可能的误差,并最终提高计算结果的精度。

致 谢:文章修改过程中,得到了曹晓斌博士的帮助,在此表示感谢。

参考文献 (References):

- [1] Pacchione G, Bagus P S, Parmigiani F. Cluster models for surface and bulk phenomena[M]. New York: Plenum,1992, 251.
- [2] Jin S Q, Head J D. Theoretical investigation of molecular water-adsorption on the Al(111) surface[J]. Surface Science, 1994, 318(1-2): 204-216.
- [3] Head J D, Shi Y. Characterization of Fermi resonances in adsorbate vibrational spectra using cluster calculations: Methoxy adsorption on Al(111) and Cu(111)[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1999, 75(4-5): 815-820.
- [4] Li H, Jensen J H. Partial Hessian vibrational analysis: the localization of the molecular vibrational energy and entropy[J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2002, 107(4): 211-219.
- [5] Proynov E, Kong J. Improved meta-GGA correlation functional of the lap family[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2007, 3(3): 746-754.
- [6] Ghysels A, Van N D, Brooks B R, Van Speybroeck V, Waroquier M. Normal modes for large molecules with arbitrary link constraints in the mobile block Hessian approach[J]. Journal of Chemical Physics, 2009, 130(8): 84107-84118.
- [7] Ghysels A, Van Neck D, Van Speybroeck V, Verstraelen T, Waroquier M. Vibrational modes in partially optimized molecular systems [J]. Journal of Chemical Physics, 2007, 126(22): 224102-224114.
- [8] Ghysels A, Van Neck D, Waroquier M. Cartesian formulation of the mobile block Hessian approach to vibrational analysis in partially optimized systems[J]. Journal of Chemical Physics, 2007, 127(16): 164108-164116.
- [9] Ghysels A, Van Speybroeck V, Pauwels E, Catak S, Brooks B R, Van Neck D, Waroquier M. Comparative study of various normal mode analysis techniques based on partial Hessians [J]. Journal of Computational Chemistry, 2010, 31(5): 994-1007.
- [10] Ghysels A, Van Speybroeck V, Pauwels E, Van Neck D, Brooks B R, Waroquier M. Mobile block hessian approach with adjoined blocks: An efficient approach for the calculation of frequencies in macromolecules[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2009, 5(5): 1203-1215.
- [11] Ghysels A, Van S V, Verstraelen T, Van N D, Waroquier M. Calculating reaction rates with partial Hessians: Validation of the mobile block Hessian approach[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2008, 4(4): 614-625.
- [12] Ghysels A, Verstraelen T, Hemelsoet K, Waroquier M, Van S V. A versatile package for vibrational analysis and chemical kinetics[J]. Journal of Chemical Information and Modeling, 2010, 50(9): 1736-1750.
- [13] Ghysels A, Woodcock H L, Larkin J D, Miller B T, Shao Y H, Kong J, Van N D, Van S V, Waroquier M, Brooks B R. Efficient calculation of QM/MM frequencies with the mobile block hessian[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2011, 7(2): 496-514.

- [14] Bigeleisen J, Mayer M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1947, 15(5): 261–267.
- [15] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1947, (MAY): 562–581.
- [16] Stern M J, Wolfsberg M. Simplified procedure for theoretical calculation of isotope effects involving large molecules[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1966, 45(11): 4105–4124.
- [17] Rustad J R, Nelmes S L, Jackson V E, Dixon D A. Quantum-chemical calculations of carbon-isotope fractionation in $\text{CO}_2(\text{g})$, aqueous carbonate species, and carbonate minerals [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(3): 542–555.
- [18] Rustad J R, Zarzycki P. Calculation of site-specific carbon-isotope fractionation in pedogenic oxide minerals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(30): 10297–10301.
- [19] 原杰, 李雪芳, 唐茂, 刘耘. 用分子簇模型计算矿物的稳定同位素分馏的一个问题[J]. *矿物学报*, 2009, 29(2): 191–195.
Yuan Jie, Li Xuefang, Tang Mao, Liu Yun. One problem concerning stable isotope fractionation calculation by using the cluster model method [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2009, 29(2): 191–195. (in Chinese with English abstract)
- [20] Schauble E A. First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbonate and hexaaquamagnesium(2+) crystals [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, 75(3): 844–869.
- [21] Rustad J R, Dixon D A. Iron isotope fractionation at the hematite-water and goethite-water interface[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, 74(12): A894–A894.
- [22] Rustad J R, Yin Q Z. Iron isotope fractionation in the Earth's lower mantle[J]. *Nature Geoscience*, 2009, 2(7): 514–518.
- [23] Rustad J R, Dixon D A. Prediction of iron-isotope fractionation between hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and ferric and ferrous iron in aqueous solution from density functional theory[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(44): 12249–12255.
- [24] Rustad J R, Casey W H, Yin Q Z, Bylaska E J, Felmy A R, Bogatko S A, Jackson V E, Dixon D A. Isotopic fractionation of $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, and $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ with carbonate minerals[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(22): 6301–6323.
- [25] Ruggiero G D, Guy S J, Marti S, Moliner V, Williams I H. Vibrational analysis of the chorismate rearrangement: Relaxed force constants, isotope effects and activation entropies calculated for reaction in vacuum, water and the active site of chorismate mutase[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2004, 17(6–7): 592–601.
- [26] Li X F, Zhao H, Tang M, Liu Y. Theoretical prediction for several important equilibrium Ge isotope fractionation factors and geological implications[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 287(1–2): 1–11.
- [27] Black J R, Yin Q Z, Rustad J R, Casey W H. Magnesium isotopic equilibrium in chlorophylls[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(28): 8690–8691.