

Partial Hessian Vibrational Analysis (PHVA)的原理、方法及在地质学中的应用

原杰, 刘耘

(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, 贵州 贵阳 550002)

PHVA在简化模型大小, 提高计算效率在计算科学有重要的地位。应用 PHVA方法可以求分子簇模型兴趣区的简谐频率, 可以用来研究超大分子或矿物的局部振动性质, 可用于化学反应动力学及同位素分馏系数计算等。

这种方法的原始思想由 Pacchione等 (1992) 提出并首先应用于表面吸附态的振动分析。Head(1994)在研究 H₂O在 Al(111)表面的振动时正式命名。随后, Head(1997)又将该方法进一步的拓展至表面吸附分子 Fermi能级的研究。Li和 Jensen (2002)将其推广至化学反应的振动熵和焓的计算中, 并且首先将该方法写入了 GAMESS程序。Ghysels等 (2007)把该方法发展成为用来精确优化超大体系局域结构及频率性质的 mobile block Hessian(MBH)方法。Emi和 Jing (2007)在 Q-Chem中实现了兴趣区电子积分的 PHVA方法。

1 PHVA方法的主要思想和理论依据

该方法的主要思想就是从体系的能量二阶导(力常数)矩阵中计算兴趣区原子的简谐频率, 以较精确地获得与频率有关的局域物理化学参数。

任何软件中, 就算频率的过程都可简单分为 ①优化电子结构, 得到一组电子的 Slater行列式, ②以 Slater行列式为基础, 求得能量对位移的二阶导数的力常数矩阵, ③对角化力常数矩阵, 获得频率。

在 GAMESS和 Q-Chem软件应用 PHVA来获得频率时, 有两种不同的算法。首先来看 GAMESS中的算法 (Li和 Jensen, 2001)。设有一个体系 A, 将其中原子分别归属 B(兴趣区)和 C两个区, 则其力常数矩阵 K为:

$$K_A = \begin{pmatrix} K_{BB} & K_{BC} \\ K_{CB} & K_{CC} \end{pmatrix}$$

其中, $K_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}$ 为质权坐标。

将 BB(区内)相关的力常数矩阵保留, BC(区间)相关和 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:

$$K_A = \begin{pmatrix} K_{BB} & 0 \\ 0 & K_{CC} \end{pmatrix}$$

其中, $K_{CC} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \vdots & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix}$, $\epsilon = 10^{-8}$ au

然后用差分法求得 $3N_B - 3$ (N_B 为 B区内原子数)个主要与 B区原子相关的简谐频率。

在 Q-Chem中的算法 (Emi和 Jing, 2007)是直接对 Slater行列式中的 BB区的电子进行积分得到能量。电子积分的 Slater行列式可表示为:

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

然后再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 $3N_B - 3$ 个主要与 B区原子相关的简谐频率。

由于原子数相对于整体变少, 因此在用 PHVA计算频率时, 有显著节省机时和成本的优点 (Li和 Jensen, 2002)。易见两种算法之间是有差别的: ①两种算法是在不同的计算步骤上进行了 PHVA计算; ②两种算法给出的频率个数是不同的。

2 讨论

PHVA得到的频率结果有时能够符合 Urey模型要求, 近年来已有对重要地质体系的应用。碳全球循环的研究始终是热点, Rustad等 (2008) a

b)用 PHVA方法得到几种碳酸盐晶体同其它含碳气、液相体系间的^{13/12}C分馏系数。Rustad和 Yin(2009)用该 PHVA方法研究了不同自旋态对下地幔中^{57/54}Fe分馏系数的影响。结果显示,下地幔上部高自旋态富集重同位素,下部低自旋态

富集重同位素(图 1)。并认为研究地球内部的铁同位素分布,可以用来限制地球及行星的加积过程、地球核幔分异史、地幔柱的深度,对地球圈层演化及行星地质学的研究有重要意义。

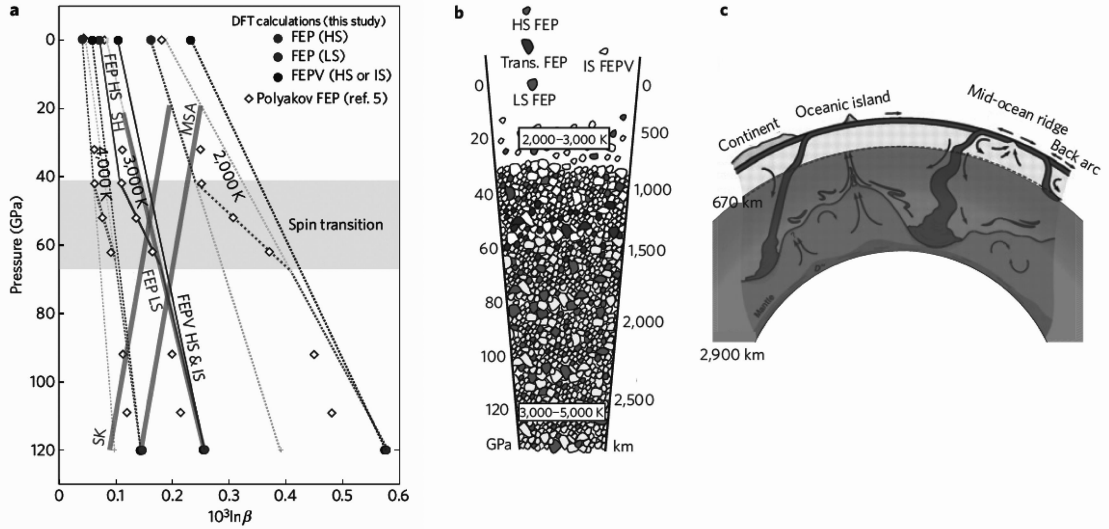


图 1 自旋态对下地幔铁同位素的影响(据 Rustad and Yin 2009)

但是 PHVA给出的结果也有如下缺点: ① Ruggiero等(2004)指出,在应用 PHVA的结果做同位素分馏系数计算时, $3NB-3$ 个频率不符合 Redlich-Teller公式中频率须有 $3NB-6$ 个的要求; 同样, Q_{chem} 给出的结果也将不符合 Redlich-Teller公式。② Pople等(1981)指出在差分法求频率时,每个特定频率都会给出体系中所有原子

对应的振幅。PHVA给出的任一频率下 C区和 B区的原子都有不为零的振幅。理论上,PHVA可能因 C区不为零振幅(可视为与 B区间小的耦合作用)和其理论思想自相矛盾,存在一些近似误差。

PHVA在计算同位素分馏系数中是一种关键的方法。