

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ РАСЧЕТА р-ФАКТОРОВ КРИСТАЛЛОВ

**А.В. БОЧКАРЕВ, к.х.н.; Н.Ф. БОБРОВ*, к.х.н.; С.Н. СМАРЫГИН, к.х.н.;
А.Н. ТРЕФИЛОВА, соиск.; Н.А. ЦУРКОВ, асп.**

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

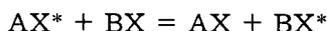
Методы теории функционала плотности применены для неэмпирического квантово-химического расчета колебательных частот (плотности фононных состояний) и отношения приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм кристаллических веществ (MgO, CaO, NaCl). Полученные результаты находятся в согласии с результатами, полученными ранее с помощью моделей силового поля кристаллов. Это позволяет рассматривать расчетные методы теории функционала плотности как универсальный подход к изучению изотопных свойств кристаллических минералов.

Изучение изотопного состава биогенных элементов в природных экосистемах и их фракционирования в ходе природных процессов является важнейшим методом исследования в биологии, агрохимии и геохимии. Изотопные методы позволяют выявлять закономерности процессов образования минералов, почв и особенности миграции биогенных элементов в био- и геоценозах. С этой целью давно и с привлечением большого числа исследователей ведется изучение изотопного состава и закономерностей фракционирования ряда биогенных элементов (углерода, кислорода, серы) в природных ценозах, в т. ч. в почвах и минералах биологического происхождения [4].

Вместе с тем эти исследования сдерживаются сложностью расчета изотопных свойств ((3-факторов) кристаллов. Это приводит к отставанию теоретической базы, с помощью которой можно было бы интерпретировать экспериментальные данные о изотопном составе природных объектов. Ис-

пользование изотопных эффектов как средства исследования должно опираться на теоретическую базу процессов фракционирования изотопов в природе, особенно в биологических процессах и при кристаллизации минералов.

Как известно из термодинамики химического изотопного обмена [12], при реакции



обмена изотопом элемента X коэффициент разделения изотопов $\alpha_{X^*/X}$ (X^* — тяжелый изотоп элемента X), равный по определению

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\{X^*/\{X\}\}_{in A}}{\{X^*/\{X\}\}_{in B}},$$

может быть рассчитан как

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\beta(A)}{\beta(B)}.$$

Здесь [X] и [X*] — концентрации изотопов в соответствующем веществе;

* РХТУ им. Д.И. Менделеева, кафедра квантовой химии.

$\rho(A)$ и $[3(B)]$ так называемые «приведенные отношения статистических сумм по состояниям изотопных форм» или « β -факторы»¹, представляющие собой отношение квантовых статистических сумм для изотопных форм данного вещества, деленное на такое же отношение для классических статистических сумм. Таким образом, для расчета равновесного (термодинамического) коэффициента разделения изотопов при кристаллизации необходимо рассчитать величины β -факторов растворенного вещества и β -фактор кристалла.

На практике удобнее иметь дело не с самим β -фактором, а с его логарифмом. В гармоническом приближении β -фактор определяется только колебательными частотами изотопных форм молекулы или кристалла и рассчитывается по формуле [8, 3]:

$$\ln \beta = \frac{1}{N_{\text{atoms}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{freq}}} \ln \left\{ \frac{\text{sh}[u_j/2]}{\text{sh}[u_j^*/2]} \cdot \left[\frac{u_j}{u_j^*} \right] \right\} \quad (1)$$

В этой формуле N_{atoms} — число эквивалентных атомов в молекуле, замещаемых на изотоп; N_{freq} — число колебательных частот; $u_j = hc\nu_j/kT$ — безразмерные так называемые приведенные частоты; ν_j — колебательные частоты в cm^{-1} ; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; c — скорость света; T — абсолютная температура. Видно, что для расчета ρ -фактора необходимо знать полный набор колебательных частот (функцию плотности фоннных состояний) как для легкой, так и для тяжелой изотопных форм кристалла. Экспериментально полный фоннный спектр определить невозможно, а расчет наталкивается на серьезные трудности.

Поэтому расчет β -факторов кристаллов на сегодня проводится с использо-

ванием упрощенных моделей силового поля. Главным недостатком такого подхода является отсутствие универсальности — каждая модель применима лишь к узкому классу минералов, имеющих, как правило, одинаковое строение кристаллической решетки. Существует множество подходов к расчету фоннного спектра кристаллов, основанных на тех или иных модельных представлениях о межатомных взаимодействиях, наиболее часто используется модель оболочек [10]. Точность расчета ρ -факторов кристаллов на основании модельных представлений невысока, однако даже если она была бы достижима, при рассмотрении изотопного равновесия кристалл — раствор всегда присутствует принципиальная трудность. β -фактор иона, расположенного в приповерхностной зоне (где именно и происходит изотопный обмен), отличается от ρ -факторов ионов во внутреннем пространстве кристалла [2]. Поэтому избыточно высокая точность при расчете ρ -факторов кристаллов не имеет смысла.

Представляется, что единственно последовательным подходом к расчету частот колебаний как молекул, так и твердых тел является использование неэмпирических квантово-химических методов, не связанных ни с какими искусственно вводимыми модельными представлениями.

Поэтому в настоящей работе делается попытка применения универсального квантово-химического подхода для расчета изотопных свойств кристаллов, что позволит анализировать возникновение изотопных эффектов биогенных элементов и тем самым использовать измеряемые изотопные эффекты как средство исследования.

В то время как расчет ρ -факторов молекул квантово-химическими мето-

¹ Для этих величин в литературе часто используется также обозначение ОССИФ

или $\left(\frac{s}{s'} \right) f$.

дами можно считать отработанной процедурой, для расчета (3-факторов кристаллов квантово-химические методы пока не применяли. Это связано с тем, что расчет частот колебаний кристаллов методами Хартри — Фока для произвольных значений волнового вектора весьма затруднителен. В частности, основной программный комплекс, реализующий методы Хартри — Фока для кристаллов (программный комплекс CRYSTALL [11]), на сегодняшний день не предоставляет возможности такого расчета.

Поэтому расчеты фононного спектра кристаллов проводятся главным образом с использованием другого формализма квантовой химии — теории функционала плотности. Обычно при таких расчетах применяется базис плоских волн. Эти методы реализованы во многих программах, в частности, нами в настоящей работе использовался программный комплекс PWSCF (Plane-Wave Self-Consistent Field) [7].

К сожалению, серьезным недостатком расчетов с использованием методов теории функционала плотности по сравнению с методами Хартри — Фока является то обстоятельство, что не существует прямого очевидного пути улучшить качество расчета, которое дает тот или иной конкретный метод (конкретный вид функционала). Действительно, в методе Хартри — Фока использование более широкого базисного набора, введение учета корреляции электронов с помощью теории возмущений (способ MP2) заведомо улучшают результат. В методах же функционала плотности используется заданный вид функционала, и невозможно заранее сказать, в каких конкретных случаях тот или иной функционал дает хорошие, а в каких — неудовлетворительные результаты. Как следствие, оценить ошибку расчета можно не иначе, как сравнивая результат расчета с результатами, полученными другими независимыми методами.

Тем не менее это не отменяет главного преимущества квантово-химических методов над модельными — его теоретической обоснованности, универсальности и возможности дальнейшего совершенствования. Поэтому, с нашей точки зрения, расчеты колебательных частот и изотопных свойств кристаллов на основании моделей силового поля со временем неизбежно должны уступить место неэмпирическим квантово-химическим методам. На сегодняшний день квантово-химические расчеты частот колебаний кристаллов приводят к результатам, хорошо согласующимся с данными эксперимента. В частности, расчет частот колебаний MgO и CaO методом теории функционала плотности выполнен в работе [16].

Расчет (3-факторов кристаллов MgO, CaO, NaCl проводился нами с помощью программного комплекса PWSCF [7]. Данные об использованных потенциалах приведены в табл. 1. Рассчитывались силовые постоянные, после чего с использованием программы MATDYN, входящей в состав программного комплекса PWSCF, рассчитывались частоты колебаний изотопных форм кристалла для 10000 точек, равномерно распределенных (случайным образом) в первой зоне Бриллюэна. Затем величина \ln (3 рассчитывалась по формуле (1). В ходе расчета проводился поиск оптимальных значений геометрических параметров кристалла, для чего минимизировалась

Т а б л и ц а 1
Потенциалы, использованные нами при расчете α -факторов методом теории функционала плотности

Атом	Потенциал	Литературный источник
Mg	Mg.pw91-np-van.UPF	[7]
Ca	Ca.pw91-nsp-van.UPF	[7]
O	O.pw91-van-ak.UPF	[7]
Na	Na.pw91-n-mt.UPF	[7]
Cl	Cl.pw91-mt.UPF	[7]

сумма квадратов разностей экспериментальных и расчетных значений частот колебаний для тех значений волнового вектора, для которых имеются экспериментальные данные. Кроме того, учитывалось то обстоятельство, что ошибка величины $\ln P$ зависит не от всех частот, а главным образом от тех частот, которые велики по абсолютной величине и сильно изменяются при изотопном замещении. Поэтому дополнительно проводилась оптимизация исходя из формулы для расчета максимальной погрешности величины $\ln p$ [6]

$$\Delta \ln \beta = \frac{1}{N_{\text{atoms}}} \sum_i^{N_{\text{freq}}} \left(\left| \frac{\partial \ln \beta}{\partial u_i} \right| |\Delta u_i| + \left| \frac{\partial \ln \beta}{\partial u_i - u_i^*} \right| |\Delta(u_i - u_i^*)| \right), \quad (2)$$

u_i и u_i^* — приведенные частоты для легкой и тяжелой изотопных форм; N_{freq} — число колебательных частот, применяемых при этой оценке; N_{atoms} — соответствующее число замещаемых атомов (для исследованных нами кристаллов $N_{\text{atoms}} = N_{\text{freq}}/6$). В формуле (2) вторым членом мы пренебрегали, поскольку ошибка изотопной разности частот существенно меньше ошибки расчета самой частоты, величина $u_i - u_i^*$

оценивалась по расчетным данным, а величина Δu_i — оценивалась как разность экспериментальной и расчетной частот. Экспериментальные данные о частотах колебаний решетки для NaCl взяты из [9, 13], для CaO — из [15], для MgO — из [14].

Результаты расчета в сравнении с данными, полученными другими методами, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, расчет P-фактора методом функционала плотности дает результаты, совпадающие с результатами расчетов другими методами. Единственным исключением является результат расчета β -фактора CaO при замещении по кислороду, однако полученный нами в настоящей работе результат лучше согласуется с результатом при замещении по кальцию, чем соответствующие результаты, полученные с помощью моделей силового поля в нашей работе [1]. По-видимому, в работе [1] нами при моделировании силового поля CaO допущена ошибка, и наиболее точным значением $\beta^{16\text{O}/16\text{O}}$ -Фактора CaO является значение 0,03879, полученное в настоящей работе методом теории функционала плотности.

Таким образом, квантово-химический расчет р-факторов для кристаллов, так же как для молекул, является вполне оправданной процедурой и

Т а б л и ц а 2

Значения $\ln p$ ионных кристаллов, рассчитанные методом DFT, в сравнении с результатами, полученными другими методами (T=300K)

Соль	$\ln \beta$ (модель Келлермана) [1]	$\ln \beta$ (кластерный метод) [1]	$\ln \beta$ (по теплотемкости) [5]	DFT
		$^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$		
MgO	0,02949	0,03027	0,0289	0,02811
		$^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$		
CaO	0,01757	0,01792		0,01903
		$^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$		
NaCl	0,00303	0,003216		0,003332
		$^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$		
MgO	0,06296	0,06461		0,06401
CaO	0,05246	0,05348		0,03879

может применяться для расчета изотопных равновесий. Это открывает возможность расчета изотопных равновесий с участием кристаллов, в т. ч. геохимических равновесий для минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Бобров М.Ф. Расчет отношений приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм р-факторов для ионных кристаллов // Журнал физической химии, 2003. Т. 77. № 8. С. 1351 — 1359. — 2. Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Бобров М.Ф., Цурков Н.А. Разделение изотопов в процессе роста ионных кристаллов из раствора // Журнал физической химии, 2003. Т. 77. № 11. С. 2075-2080. — 3. Варавацкий Я.М., Вайсберг С.Э. Термодинамические и кинетические особенности реакций изотопного обмена водорода // Успехи химии, 1957. Т. 26. № 12. С. 1434-1468. — 4. Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981. — 5. Князев Д.А., Бочкарев А.В. Новый метод расчета Р-факторов кристаллов // Журнал физической химии, 1999. Т. 73. № 5. С. 875-879. — 6. Князев Д.А., Мясоедов Н.Ф., Бочкарев А.В. Теория равновесных изотопных эффектов водорода // Успехи химии, 1992. Т. 61. № 2. С. 384-414. — 7. Baroni S., Dal Corso A., de Gironcoli S., Giannozzi P., Cavazzoni C., Ballabio G., Scandolo S., Chiarotti G., Focher P., Pasquarello A., Laasonen K., Trave A., Car R., Marzari N., Kokalj A. — <http://www.pwscf.org/>. — 8. Bigeleisen J., Mayer M.G. Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Ex-

change Reactions // J. Chem. Phys., 1947. Vol. 15, no. 5. Pp. 261-267. — 9. Buyers W.J., Smith T. X-Ray Study of the Lattice Dynamics of Sodium Chloride // Physical Review, 1966. Vol. 150, no. 2. Pp. 758-765. — 10. Dick B.G. A22. Shell and exchange charge models of interatomic interactions in solids // Wallis R.F., ed., LATTICE DYNAMICS: Proc. of the International Conference held at Copenhagen, Denmark, Aug. 5-9, 1963. Oxford: Pergamon Press, 1965. Pp. 159-174. — 11. Dovesi R., Orlando R., Civalleri B., Roetti C., Saunders V.R., Zicovich-Wilson C.M. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals // Zeitschrift für Kristallographie, 2005. Vol. 220, no. 5-6. Pp. 571 — 573. — <http://www.crystal.unito.it>. — 12. Knyazev D.A., Bochkarev A.V., Myasoe-dov N.F. Quantum-Statistical and phenomenological analysis of equilibrium isotope effects // Separation Science and Technology, 2001. Vol. 36, no. 8-9. Pp. 1595—1675. — 13. Raunio G., Almqvist L., Stedman R. Phonon Dispersion Relations in NaCl // Physical Review, 1969. Vol. 178, no. 3. Pp. 1496-1501. — 14. Sangster Peckham G., Saunderson D.H. Lattice dynamics of magnesium oxide // Journal of Physics C: Solid State Physics, 1970. Vol. 3, no. 5. Pp. 1026-1036. — 15. Saunderson D.H., Peckham G. Lattice dynamics of calcium oxide // Journal of Physics C: Solid State Physics, 1971. Vol. 4, no. 14. Pp. 2009-2016. — 16. Schutt O., Pavone P., Windl W., Karch K., Strauch D. Ab initio lattice dynamics and charge fluctuations in alkaline-earth oxides // Physical Review B, 1994. Vol. 50, no. 6. Pp. 3746-3756.

SUMMARY

Density functional theory method has been used for *ab initio* calculations of vibrational frequencies (phonon density of state) and isotopic reduced partition function ratios (P-factors) of crystalline MgO, CaO, and NaCl. The results are in correspond to the results given by various model force field approaches. This result makes it possible to consider the method of density functional theory as a universal method for study of isotopic properties of crystalline minerals.