

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.192

АППРОКСИМАЦИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА
В АЛЮМОФОСФАТАХ

© 2005 г. А. В. Ларин*, Д. Н. Трубников*, Д. П. Веркаутерен**

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносов, химический факультет

**Университет Нотр-Дам, Бельгия, г. Намюра

E-mail: NaSGO@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.06.2004 г.

Обсуждена возможность количественного описания электростатического потенциала в алюмофосфатах с соотношением $Al : P = 1$ на основе известной геометрии и предварительного расчета электронной плотности для сит, обладающих малым размером кристаллической ячейки. Проанализированы элементы схемы, более аккуратное решение для которых позволило бы повысить точность оценки электростатического потенциала в ситах произвольной геометрии и того же самого химического состава. Показано, что наиболее важным для такой оценки является расчет дипольных моментов атомов кислорода.

Развитие комбинированного квантовомеханического/молекулярно-механического (КМ/ММ) метода для решения задач о взаимодействии молекул внутри кристаллов пористой структуры, включающих каналы и полости, с самим кристаллом, предполагает наличие методов аккуратной оценки электростатического потенциала (ЭПО) внутри выбранного центрального кластера, включающего взаимодействующие с кристаллом молекулы и рассматриваемого на КМ-уровне [1]. Одно из возможных решений, предложенных Сокальским методом куммулятивных атомных мультипольных моментов (АММ) метод для изолированных молекул связано с построением системы АММ на серии центров, включая и центры связей, с учетом элементов матрицы плотности [2]. Для кристаллов интерес представляют системы, которые в силу неупорядоченного распределения атомов обладают большим периодом решетки и для которых матрица плотности не может быть рассчитана. Поэтому расширение подхода [2] для проведения расчетов КМ/ММ-типа с произвольной системой, для которой известна лишь геометрия, невозможно. Возможности строгого решения пакетом CRYSTAL [3] далеко не использованы в этом направлении.

Как показано ранее, АММ, рассчитанные в рамках решений с периодическими условиями методами Хартри–Фока (ПХФ) [4] и функционала плотности (ПФП) [5], допускают аппроксимацию относительно переменной, далее именуемой как “кумулятивная координата” (КК) [4]. Идея КК основана на применении уравнения Стоуна, изначально предложенного для изолированных молекул [6] и требующего знания геометрии системы и зарядов ее атомов. Последние могут быть аппроксимированы для того же класса объектов, если

ограничиться расчетами для систем с малым размером ячейки [4]. Достоинство и отличие КК-подхода в том, что рассматривается переносимость не АММ, обсуждаемая, например, для случая органических молекул [7], а КК-зависимостей, переносимых между аналогичными системами на уровне одной теории и одного базиса. По нашему мнению, сами АММ едва ли являются переносимыми, будучи зависимы от геометрии положения соседей, изменяющегося от системы к системе [5]. Показано, что КК-схема подходит как для АММ, полученных по малликеновской схеме распределения электронной плотности [4], так и для аппроксимации диполей и квадрупольей атомов кислорода в ситах [8], рассчитанных по бэйдеровской схеме распределения электронной плотности с пакетом TOPOND [9]. К сожалению, АММ более высокого порядка, чем квадрупольи, не рассчитываются этой программой.

В данной работе объединены два взаимосвязанных этапа, необходимых для аппроксимации ЭПО по результатам предварительного расчета в рамках решения с периодическими условиями методами ПХФ [4] и ПФП [8]. Для электронной плотности, рассчитанной ПФП-методами, были ранее получены и КК-зависимости [8], и эмпирические соотношения для зарядов [10]. Последние функции, параметры и аналитический вид которых подобраны из расчетов для систем с малым размером ячейки на соответствующем уровне теории [10], используются на первом этапе для расчета зарядов. На втором этапе используется аппроксимация АММ по оцененным зарядам и зависимостям, основанным на КК-методе. Рассчитываемый потенциал сравнивается с аппроксимирующим.

Анализ мультипольных моментов

Использованная в данной работе схема распределенного мультипольного анализа [11] является продолжением малликеновской схемы распределения электронной плотности. Как показано в [4], выражение Стоуна (1)

$$Q_L^m(A) = \sum_{i=1}^N \sum_{S=0}^L \sum_{P=-S}^S a_{LmSP} Q_S^P(i) R_{L-S}^{m-P}(A, i) = \sum_{i=1}^N a_{Lm00} Q_0^0(i) R_L^m(A, i) + \dots \quad (1)$$

(где $a_{LmSP} = \left[\binom{L+m}{S+P} \binom{L-m}{S-P} \right]^{1/2}$, индекс i нумерует

ближайших соседей атома А, $Q_0^0(i)$ – Малликеновской заряд соседа i , $R_L^m(A, i)$ есть полином Лежандра, зависящий от вектора, направленного от рассматриваемого атома А к соседнему атому i) для изолированной молекулы [6] позволяет получить простые аналитические выражения для атомных мультипольных моментов $Q_L^m(A)$ данного кристаллографически независимого атома А в периодической бесконечной решетке (L и m являются порядком гармоники и проекции АММ соответственно). Рассмотрим только первые члены полного выражения Стоуна (средняя часть выражения (1)) для $Q_L^m(A)$, что соответствует представлению $Q_L^m(A)$ через заряды и геометрию соответствующих ближайших N соседних атомов [4] (правая часть выражения (1)).

Укороченное разложение в правой части можно преобразовать так, что в случае ненормированных гармоник $X_L^m(A, i)$, используемых в пакете CRYSTAL [3] вместо нормированных $R_L^m(A, i)$ в выражении Стоуна, получаем

$$Q_L^m(A) = a_{Lm00}^m R_L^m(A) + b_{Lm00}, \quad (2)$$

где a_{Lm00} и b_{Lm00} можно рассматривать как подгоночные параметры, а функция $R_L^m(A)$ (выделена жирным шрифтом) записывается следующим образом:

$$R_L^m(A) = \sum_{i=1}^N Q_0^0(i) X_L^m(A, i). \quad (3)$$

Выполненная подгонка с выражением (2) показала, что полученные коэффициенты a_{Lm00} и для малликеновской [4, 8], и для бэйдеровской схемы [8] совпадают для всех m , так что a_{Lm00} относятся только к порядку L и могут быть обозначены ни-

же как a_L (b_L можно всегда считать нулем в пределах ошибки определения этого члена).

Как мы обсуждали ранее [4], выражение (2) было модифицировано. Мы использовали форму $R_L^m(A)$, масштабированную по расстоянию $d_{iA} = ((X_i - X_A)^2 + (Y_i - Y_A)^2 + (Z_i - Z_A)^2)^{1/2}$ между атомами А и i

$$R_L^m(A) = \sum_{i=1}^N Q_0^0(i) X_L^m(A, i) d_{iA}^{-K}, \quad (4)$$

где параметр K был эмпирически выбран равным $2L + 1$. Выражения для X_L^m могут быть найдены в [12].

Анализ зарядов

Для аппроксимации зарядов Т-атомов, Т = Al либо Р, в тетраэдрической координации в зависимости от расположения соседей ближайшего окружения вместе со средними расстояниями R , ранее анализированными в [13], мы сравнивали две других переменных [10]. Первая из них соответствует разнице ΔR между максимальным и средним расстоянием до атомов ближайшего окружения, а вторая характеризует максимальное отклонение от тетраэдрической симметрии. Эта более точная форма соответствует комбинации строк α_{ijkl} деформационного колебания, преобразующейся по неприводимому представлению F_2 группы симметрии T_d [14]

$$R_{Td} = (\sum_{(ij)(kl)} |\alpha_{ijkl}|) / 3, \quad (5)$$

где $\alpha_{ijkl} = \beta_{ij} - \beta_{kl}$, а β_{ij} является $O_T-O_T-O_j$ -углом. Следует отметить, что адекватность описания с помощью R_{Td} (обозначенной как ϕ в [15]) ранее была показана для постоянных квадруполь-квадрупольного взаимодействия атомов ^{27}Al в тетраэдрах AlO_4 водородных форм алюмосиликатов [15]. Для аппроксимации зарядов Т-атомов, Т = Al, Р, в тетраэдрической координации в зависимости от величин зарядов соседей ближайшего окружения, мы также сравнивали две переменных [10]. Первая и наиболее точная из них является средним зарядом $Q_{\text{сред}} = (\sum_{i=1}^N Q_i) / N$ соседей ближайшего окружения, где $N = 4$ для Т-атомов и 2 – для кислородов, а вторая из них соответствует отношению максимального из всех зарядов Q_{max} к среднему, т.е., $R_{\text{max}} = Q_{\text{max}} / Q_{\text{сред}}$. Конечное выражение для зарядов Т-атомов имеет вид

$$Q_0^0(R, R_1, R_2) = a_1 e^{a_2(R-R_0)} + a_3 e^{a_4(R_1-R_0)} + a_6 e^{a_7 R_2}, \quad (6)$$

где R_1 – либо R_{Td} , или ΔR , R_2 – либо $Q_{\text{сред}}$, или R_{max} , a_i и R_0 – подгоночные параметры.

Число атомов на элементарную ячейку (N), число различных типов Al, P ($n_p = n_{Al}$), и O атомов, число атомных орбиталей на элементарную ячейку (N') и группа симметрии рассмотренных в работе [20] сит, все из которых соответствуют Al : P = 1

Название	Символ	N	n_{Al}/n_O	N' (6-21G**)	Группа симметрии
AlPO ₄ -41	AFO	60	4/13	920	$Cmc2_1$
AlPO ₄ -18	AEI	72	3/12	1040	$C2/c$
AlPO ₄ -5	AFI	72	1/4	1104	$P6cc$
AlPO ₄ -H2	АНТ	36	2/7	552	$Cmc2_1$
AlPO ₄ -31	АТО	36	1/4	552	$R3$
MeAPO-39	АТН	24	1/4	432	$I4$
Берлинит [21]	–	18	1/4	276	$P3_121$

Для атомов кислорода использована 8-параметрическая зависимость [10]

$$Q_0^0(R, \vartheta, \Delta R, R_2) = a_1 e^{a_2 R} + a_3 e^{a_4(\Delta R - a_5)} \cos(\vartheta - \vartheta_0) + a_6 e^{a_7 R_2}, \quad (7)$$

где ϑ – Т–О–Т'-угол, R , ΔR и R_2 определены так же, как и для атомов Т, a_i и ϑ_0 – подгоночные параметры. Учет только геометрии (без зарядов) соседей ближайшего окружения достигался с помощью усеченного выражения (7) без последнего слагаемого в правой части. Ранее подобное выражение было оценено как вполне удовлетворительное для зарядов кислорода в кремниевых цеолитах [16, 17], водородных формах алюмосиликатов [18], ситах [19]. Наборы подогнанных параметров уравнений (6) и (7) даны в [10].

Методика расчета

Все алюмофосфатные сита (таблица) оптимизированы с силовым полем Катлоу [22, 23] пакетом GULP [24]. По результатам предварительного анализа [25] мы можем заключить, что данное силовое поле наиболее оптимально для данных систем, поскольку оно приводит к наименьшим энергиям ПХФ и ПФП относительно энергий других структур, геометрия которых была оптимизирована с другими силовыми полями. Электронная плотность рассчитана пакетом CRYSTAL [3] с использованием серии функционалов PBE, PW91, B3LYP [8], из которых только последний выбран для построения электростатического потенциала. B3LYP дает, как правило, тот же результат, что и PW91, при этом несущественно отличаясь от PBE [8]. Рассмотрены базисы STO-3G, 3-21G, 6-21G** и 8-511G*(Al)/8-521G*(P)/8-411G*(O). Параметры двух первых базисов – стандартные [3], для двух последних даны в [8].

Заряды рассчитывались по итерационной процедуре, на первом этапе которой использовались зависимости зарядов только от геометрии, а на втором и следующих учитывалась также зависи-

мость от среднего заряда окружающих соседей ближайшего окружения [8]. Для получения полностью “нейтральной” ячейки после применения данных зависимостей выбирался наименьший (по абсолютной величине) заряд ячейки, достигнутый в рамках данной итерационной процедуры, и этот заряд (обычно ~ 0.07–0.01 e) был распределен по атомам ячейки таким образом, чтобы достичь нейтральности с точностью 10^{-8} e. Контроль за качеством аппроксимации зарядов выполнялся из сравнения ЭПО, создаваемого только рассчитанными или только аппроксимированными зарядами. Разница между соответствующими ЭПО, например, в области пространства сита АТО-типа, доступного молекулам (рис. 1), не превышала 1%. Для построения ЭПО в последнем случае использовался пакет CRYSTAL [3], в подпрограмме POLGEN которого обращались в ноль все АММ, кроме зарядов, найденных из аппроксимации или расчета. Аналогично проводилось сравнение потенциалов, построенных из ряда точных или аппроксимированных АММ.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показано в трехмерном виде (а) и с помощью эквипотенциальных сечений поверхности σ (б) положение атомов в плоскости, в которой рассчитывался σ , создаваемый только точными (рассчитанными с CRYSTAL [3]) АММ. Три атома в верхнем левом углу служили как опорные точки для построения плоскости, в которой сравнивались величины σ в виде

$$\Delta(\sigma) = (1 - \sigma_a/\sigma_p)100\%, \quad (8)$$

где σ_a, σ_p – величины, полученные аппроксимацией расчетным путем.

Для иллюстрации схемы был выбран базис 3-21G, приводящий к наиболее высокой ионности системы, относительно соответствующих базисам 6-21G** (наименьшая) и STO-3G (промежуточная ионность) [8]. Ионность отвечает суммарному заряду атомов одного знака, входящих в

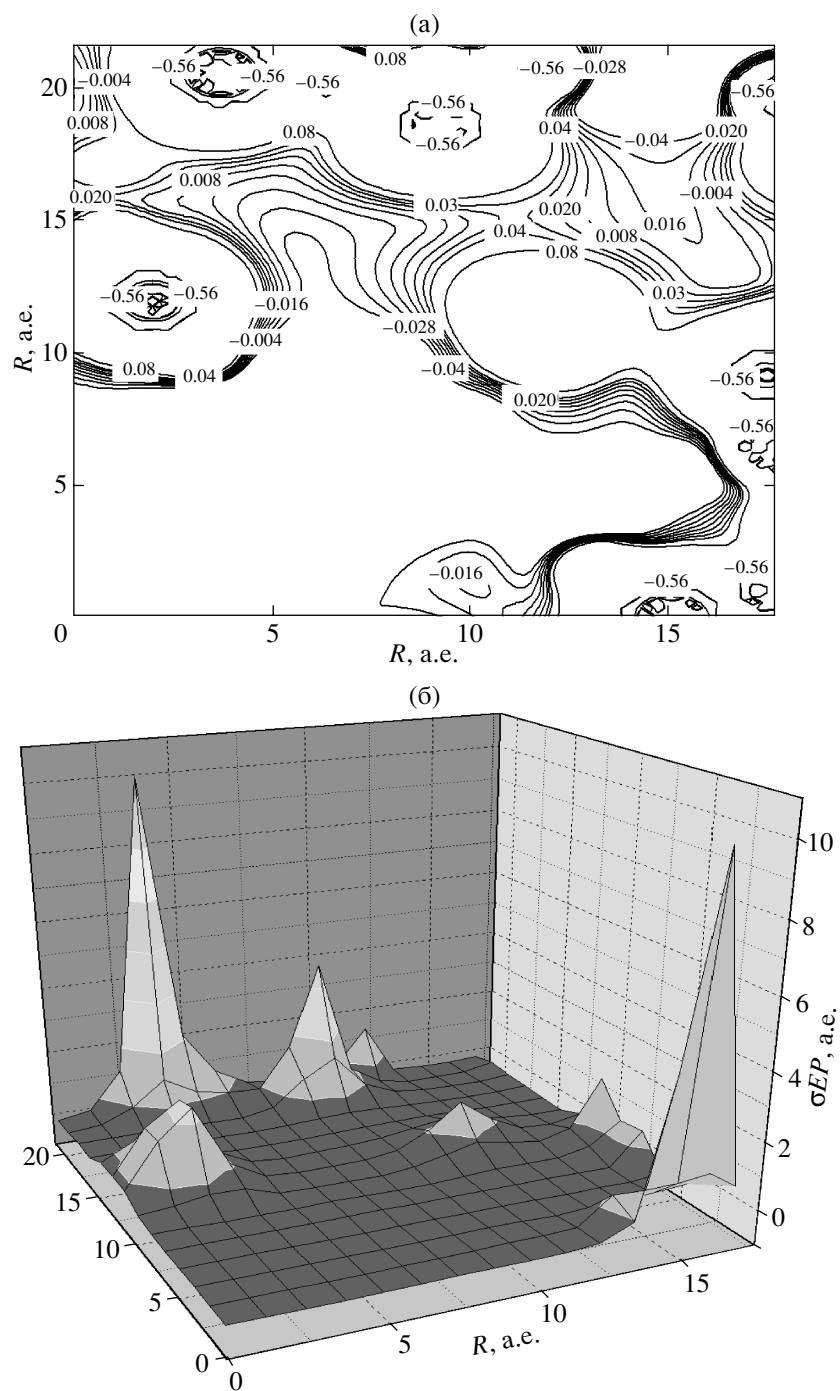


Рис. 1. Поверхность ЭПО (а) и ее эквипотенциальные сечения (б) внутри АТО-сита, рассчитанная с пакетом CRYSTAL [3] на уровне V3LYP/3-21G. Три атома в верхнем левом углу служили как опорные точки для построения плоскости (расстояния и σ даны в а.е.).

формульную единицу сита, например, $Q_0^0(\text{Al}) + Q_0^0(\text{P}) = 2|(Q_0^0(\text{O}_1) + Q_0^0(\text{O}_2))|$ для берлинита, включающего два типа O_1 и O_2 атомов кислорода. Для базиса 3-21G ионность близка к величинам, полученным для сит с базисами Коры, Катлоу и др. как с численными базисами для DMOL³ [26],

так и с использованием пакета CRYSTAL [26, 27]. Вместе с тем, следует отметить, что подобный выбор не является строго обоснованным, поскольку статическая деформационная плотность [26] не совпала с соответствующей экспериментальной для берлинита [21]. Не располагая набором сит, рассчитанных с базисом 8-511G*(Al)/8-

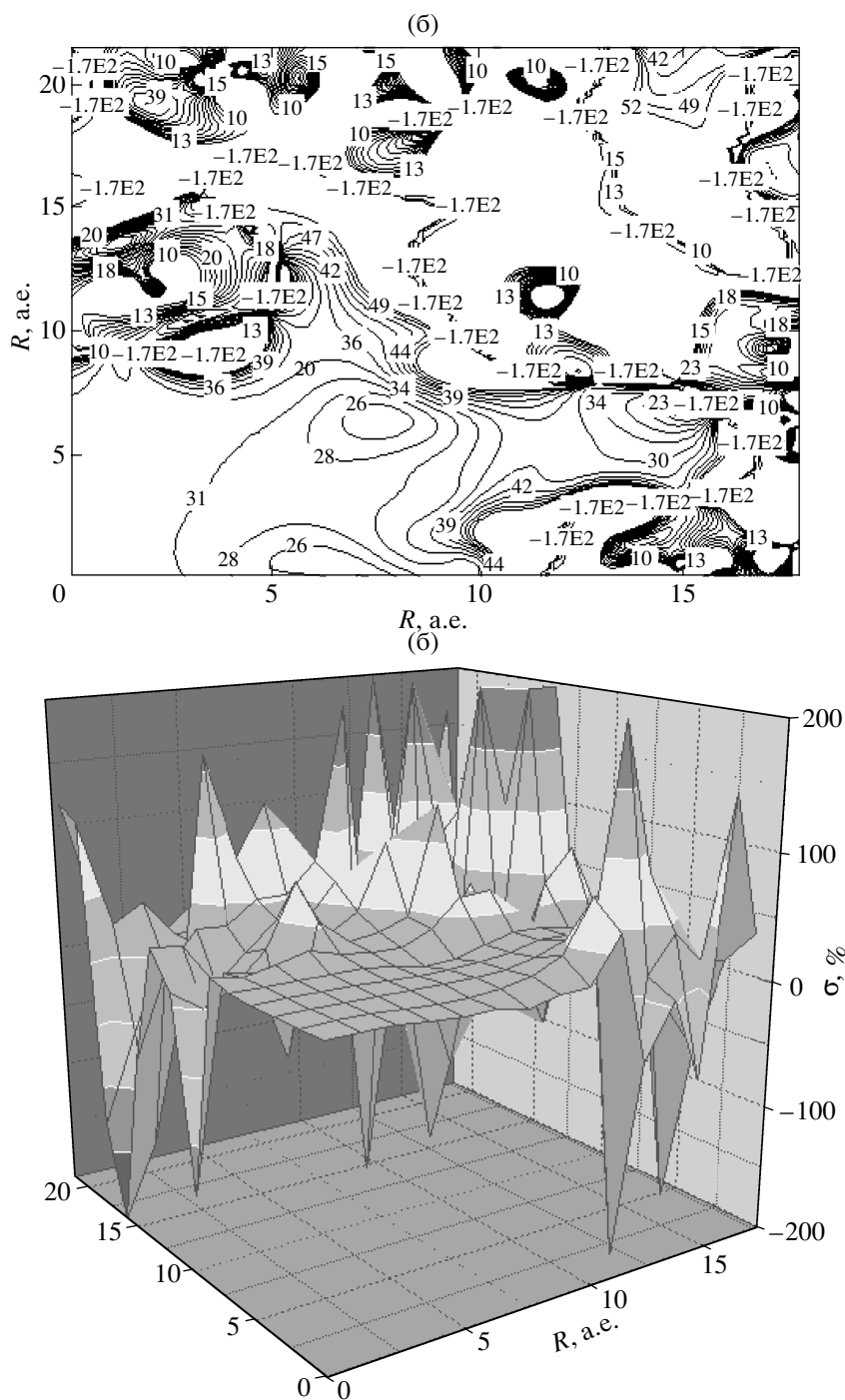


Рис. 2. Эквипотенциальные сечения поверхности $\Delta(\sigma)$ отношения (8), аппроксимированного и рассчитанного с пакетом CRYSTAL [3] на уровне ВЗЛР/3-21G, (а) и сама поверхность (8) (б) внутри АТО-сита. Аппроксимации в виде (3), (6) и (8) применены к $Q_0^0(T)$, $Q_0^0(O)$, $Q_1^m(O)$, $Q_2^m(O)$ и $Q_3^m(T)$, где $T = Al, P$, все остальные АММ не учитываются. Расстояния даны в а.е.

521G*(P)/8-411G*(O), и достаточным для подгонки аппроксимирующих выражений (6) и (8) для зарядов, мы не могли сравнить $\Delta(\sigma)$ для данного базиса, на самом деле очень “близкого” по соответствующей ионности к базису STO-3G [8].

Нас интересует аппроксимация σ в нижнем левом углу плоскости, которая доступна адсорбированным молекулам. Разница (8) составила 31% в центре рассматриваемого участка пространства с незначительным увеличением при приближении к

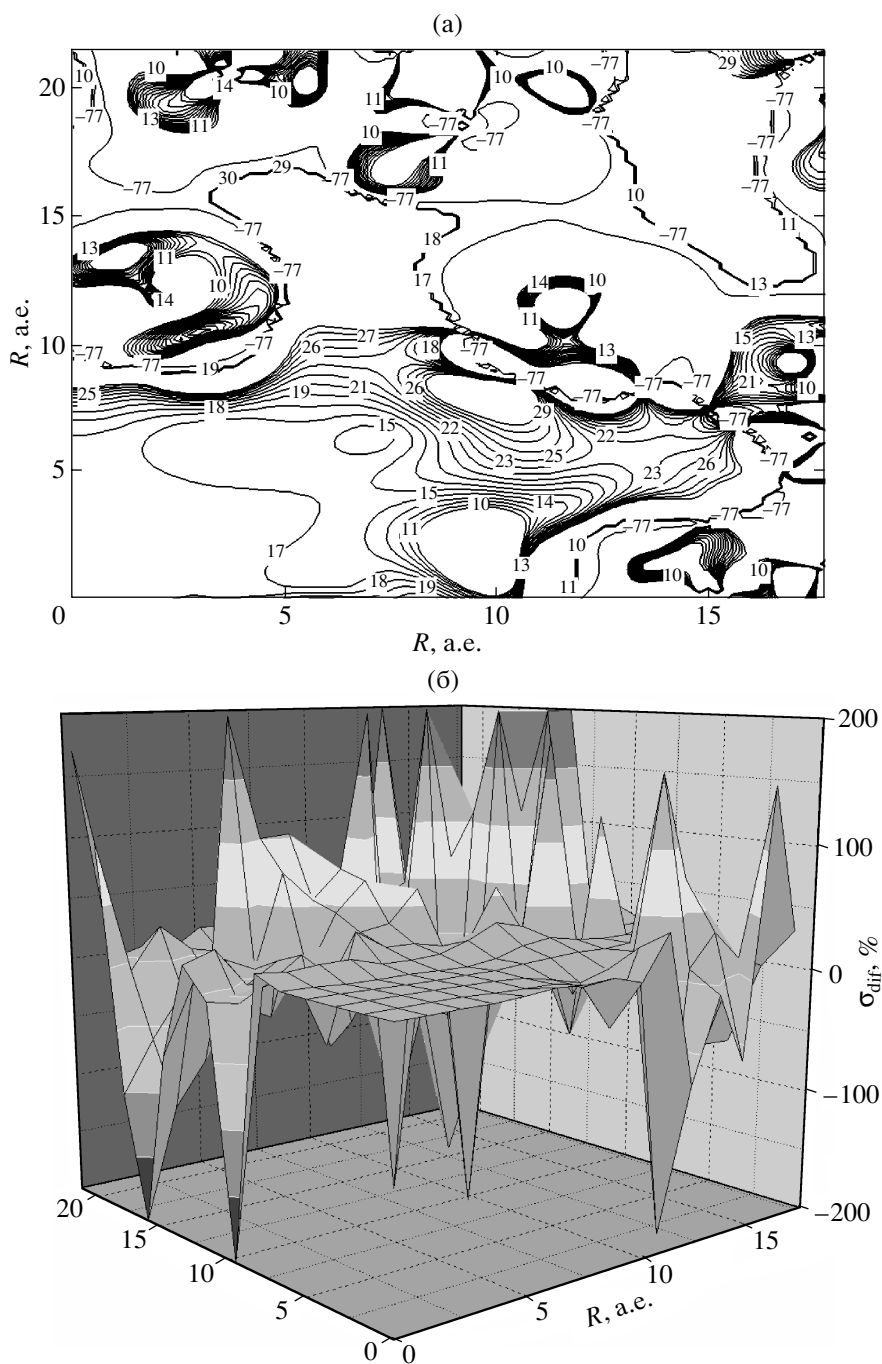


Рис. 3. Эквипотенциальные сечения поверхности $\Delta(\sigma)$ отношения (8), аппроксимированного и рассчитанного с пакетом CRYSTAL [3] на уровне V3LYP/3-21G, (а) и сама поверхность (8) (б) внутри АТО-сита. Аппроксимации в виде (3), (6) и (8) применены к $Q_0^0(T)$, $Q_0^0(O)$, $Q_2^m(O)$ и $Q_3^m(T)$, где $T = Al, P$, для $Q_1^m(O)$ используются точные выражения, все остальные АММ не учитываются. Расстояния даны в а.е.

атомам (рис. 2). Как показывает сравнение рис. 2 и 3, существенная доля ошибки связана с использованием КК-выражения для диполя кислорода. Ошибка уменьшается до 17% в центре полости, если рассматриваются точные величины диполей (рис. 3). Аналогичная замена $Q_L^3(T)$ и $Q_2^m(O)$, где

$T = Al, P$, точными величинами не приводит к существенному исправлению ситуации и здесь не иллюстрируется.

Уменьшение ошибки от 31 до 17% указывает, по нашему мнению, на недостаточную аккуратность КК-метода для низших АММ (диполей кис-

лорода) при учете только атомов ближайшего окружения, хотя для АММ высших порядков учет ближайших атомов является достаточным. Такое различие в необходимом числе соседей для точности аппроксимации низших и высших АММ не выглядит физически неожиданным и требует расширения числа соседей, учитываемых в выражении (3). Аналогичная ситуация встречается в случае подгонки параметров выражений (6) для зарядов атомов Si в серии водородных форм алюмосиликатов, когда требуется раздельное описание типов Si атомов, отличающихся атомами вторичного окружения как 4Si, 3SiAl, 2Si2Al и т.д. [25].

Другим рычагом повышения точности аппроксимации должно стать использование полного разложения Стоуна (1), которое может помочь для случая АММ, начиная с квадруполь Т и О атомов, которые для Т атомов появляются вследствие искажения тетраэдрической симметрии окружения и не учитываются в рамках данного разложения.

Следует заметить, что полученная точность ~20% в описании ЭПО близка, по-видимому, к предельной на сегодня из-за ограничения в точности описания электронной плотности теоретическими методами Хартри–Фока и функционала плотности. Ранее [28] нами были изучены параметры критических точек связей Al–O, P–O и H...O в рамках периодического решения пакетом CRYSTAL [3] с последующим анализом критических точек электронной плотности пакетом TOPOND [9]. Проведено сравнение с соответствующими параметрами критических точек соответствующих связей в молекулярном сите $AlPO_4-15$, для которого выполнен анализ экспериментальной электронной плотности [29]. Показано, что лучшее соответствие между экспериментальной и теоретической электронной плотности в месте положения критических точек связей наблюдается для Al–O и O...H по сравнению с разницей в 20% между параметрами P–O-связи. Последняя соответствует базису 8-511G*(Al)/8-521G*(P)/8-411G*(O) и функционалу PBE. При подобной ошибке в электронной плотности трудно надеяться на более аккуратные оценки ЭПО, чем 20%.

Сравнение величины σ выполнено на том же АТО-сайте, которое было использовано для параметризации КК-выражений для АММ. Причиной является ограниченность набора систем, для которых возможен расчет на одном уровне теории и которые обладают внутренним пространством, доступным адсорбированным молекулам. Но, очевидно, такое использование является вполне достаточным на данном этапе, поскольку позволяет не только показать возможность количественного описания ЭПО, но и выделить наиболее критический компонент схемы, который должен быть скорректирован для повышения точности аппроксимации ЭПО. Как мы обнаружили ранее, совмест-

ное использование “открытых” и плотных (как правило, с меньшими или отсутствующими полостями) сит является оправданным для определения параметров функций (3), так как они практически совпадают для атомов тех и других типов [25]. Развитие подобного метода позволило бы проводить оценки в ситах произвольной геометрии без проведения точного квантовомеханического расчета.

Таким образом, в данной работе впервые показана возможность количественного описания ЭПО в алюмофосфатах с соотношением Al : P = 1 на основе известной геометрии и предварительного расчета электронной плотности методами ПФП с ситами, обладающими малым размером кристаллической ячейки. Показано, что в ограничении только разложением (1) по зарядам ближайших атомов можно добиться точности ~30% в величине σ . Наименее точным элементом КК-схемы является описание диполей кислорода, ограниченное только атомами первого окружения, исправление которого требует, по крайней мере, включения атомов во втором окружении.

Авторы выражают признательность вычислительному центру (SCF) Университета Нотр-Дам г. Намюра (Бельгия) и межуниверситетской бельгийской программе “Quantum Size Effects in Nanostructural Materials” (PAI/IUAP 5/01) за частичную финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sauer J., Sierka M. // J. Comp. Chem. 2000. V. 21. P. 1470.
2. Sokalski W.A., Sawaryn A. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 526.
3. Saunders V.R., Dovesi R., Roetti C. et al. // CRYSTAL98 1.0, User's Manual. Torino, 1999.
4. Larin A.V., Vercauteren D.P. // Int. J. Quant. Chem. 2001. V. 83. P. 70.
5. Koch U., Stone A.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1996. V. 92. P. 1701.
6. Stone A.J. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 83. P. 233.
7. Price S.L., Stone A.J. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 2859.
8. Larin A.V., Parbuzin V.S., Vercauteren D.P. // Int. J. Quant. Chem. DFT-053. In print.
9. Gatti C. TOPOND-96: an electron density topological program for systems periodic in N ($N = 0-3$) dimensions, User's Manual, CNR-CSRSRC. Milano, 1996.
10. Larin A.V., Mortier W.J., Vercauteren D.P. // Int. J. Quant. Chem. In print.
11. Saunders V.R., Freyria-Fava C., Dovesi V. et al. // Mol. Phys. 1992. V. 77. P. 629.
12. Pisani C., Dovesi R., Roetti C. Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems. N. Y., Springer-Verlag, 1988.
13. Larin A.V., Vercauteren D.P. // Int. J. Inorg. Mater. 1999. V. 1. P. 201.

14. *Wilson E.B.Jr., Decius J.C., Cross P.C.* Molecular Vibrations. N. Y.: Mc-Graw Hill, 1955.
15. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // Int. J. Quant. Chem. 2001. V. 82. P. 182.
16. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // Ibid. 1998. V. 70. P. 993.
17. *Larin A.V., Leherste L., Vercauteren D.P.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 287. P. 169.
18. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // J. Mol. Cat. A. 2001. V. 168. P. 123.
19. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // Ibid. 2001. V. 166. P. 73.
20. Atlas of zeolite framework types / Ed. by Ch. Baelecher, W.M. Meier, D.H. Olson. 1st Revised Ed. Amsterdam: Elsevier, 2001.
21. *Porcher F., Larin A.V., Aubert E. et al.* Euroconf. on Isomorphous Substitution by Trans. Metals, 15–20.3.2002, Obernai, France, P. 19.
22. *Schröder K.P., Sauer J., Leslie M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 188. P. 320.
23. *Gale J.D., Henson N.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 3175.
24. *Gale J.D.*, GULP 1.3, Royal Institution/Imperial College, UK, 1992/1994.
25. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // J. Anant. Chem. In press.
26. *Corá F., Catlow C.R.A., D'Ercole A.* // J. Mol. Cat. A. 2001. V. 166. P. 87.
27. *Saadoune I., Corá F., Catlow C.R.A., D'Ercole A.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 3003.
28. *Larin A.V., Porcher F., Aubert E. et al.* Proc. 14th Int. Zeol. Conf., Capetown, South Africa, 25–30.4.2004, C-407-A-OP.
29. *Aubert E., Porcher F., Souhassou M., Lecomte C.* // Acta Cryst. 2003. V. B59. P. 687.