



宇际互影
Mutiin Scientific Service

离子风对凝胶表面热量、水分的影响

分子模拟和有限元仿真代算服务报告

项目编号: MUTIIN-2026-0223

报告日期: 2026 年 03 月 05 日

版本号: v1.0

上海宇际互影科技服务有限公司

www.mutiin.com

摘要

本案例基于用户提供的磷灰石结构信息构建了磷灰石晶体结构，计算了其中的氯元素逸出到环境的自由能和可能的逸出率。然后，按照客户给定的反应方程式计算了反应过渡态和能量势垒，进而计算了反应速率常数。在此基础上，构建了氯元素随时间变化的速率方程，得出在漫长的地质过程中氯元素的逸出量，所得结果与实验值基本对应。

关键词：磷灰石；自由能；DFT；速率方程；岩浆

目录

1 引言	2
2 模型与方法	2
2.1 模型与方法	2
3 结果与分析	3
3.1 磷灰石模型的选用	3
3.2 总结	3
A 附录：更多细节	3

1 引言

在漫长的地质时期，氯元素在岩浆生成的岩石中的含量会不断发生变化，这里通过检测岩石在不同条件下的元素丰度，得到了相对应的成分含量。然后通过理论计算，探究了其内在运作机制。

2 模型与方法

2.1 模型与方法

本案例基于客户提供的磷灰石结构信息构建了磷灰石的晶体结构, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ 。该晶体属于六方晶系，空间群为 $P 6_3/m$ ，由 PO_4^{3-} 四面体形成的框架和 Ca^{2+} 离子组成， F^- 、 Cl^- 和 OH^- 在磷灰石中占据六方通道的中心位置。由于磷灰石结晶环境的不同，其 F^- 、 Cl^- 、 OH^- 会出现不同程度的相互置换。这里构建了三种不同的结构用于筛选。

本案例的所有模拟计算均基于 CASTEP 软件包进行，通过密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）研究目标材料的电子结构与晶体结构。为实现计算效率与精度的最佳平衡，采用了 PBE 泛函（Perdew-Burke-Ernzerhof）[1]，该泛函属于广义梯度近似（Generalized Gradient Approximation, GGA），在描述晶体材料的电子结构时展现了优异的性能。所有原子均使用 OTFG 超软赝势 [2]，有效减少了计算的资源需求，并确保了对金属元素体系的准确描述。为了保证计算精度，平面波能量截断设置为 489.8 eV，该值被选定为平衡计算时间与能量收敛性的合理标准。在自洽场计算中，能量收敛准则被设定为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ ，并设置最大 SCF 迭代次数，以确保充分的电子收敛。在晶体结构优化方面，采用了基于力的优化算法 [3]，并对优化过程中设置了严格的收敛准则。具体而言，最大力收敛准则为 $0.05 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ，最大位移收敛准则为 0.002 \AA ，最大应力收敛准则为 0.1 GPa。为了进一步改进范德瓦尔斯力的描述，本研究使用了 TS 色散修正方法 [4]，该方法基于 DFT-D 色散修正模型，在低维材料和分子间相互作用的处理上表现出显著优势。在电子结构计算时，考虑到了自旋极化效应，初始自旋被设定为 2.0，旨在模拟可能存在的磁性现象。所有计算均采用了 $2 \times 2 \times 4$ 的 k-point 网格 [5]，在保证计算精度的同时，提高计算效率。为进一步优化 SCF 过程，使用了密度混合方法 [6]，同时在标准密度的 FFT 网格上执行计算，确保了高效的计算资源利用与高精度的数值结果。

3 结果与分析

3.1 磷灰石模型的选用

3.2 总结

本案例的主要内容为从方程式??中的能量势垒出发，构建氯元素的消耗速率方程；通过氯元素从岩浆中的逸出模型，推测了氯元素逸出的速率方程。最后，将两者组合到一起得到氯元素从岩浆中消除的速率方程。但真实情况十分复杂，方程在推导过程中用到了较多的近似，考虑欠充分的地方可能还很多，所得结论仅供参考。

A 附录：更多细节

见附件。

参考文献

- [1] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- [2] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892–7895 (1990).
- [3] Pfrommer, B. G., Côté, M., Louie, S. G. & Cohen, M. L. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. *J. Comput. Phys.* **131**, 233–240 (1997).
- [4] Tkatchenko, A. & Scheffler, M. Accurate molecular Van Der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073005 (2009).
- [5] Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
- [6] Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996).