

УДК 544.225.22; 547.792.3; 546.24

Фізер М.М., к.х.н., доц.; Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.

ПІДБІР ОПТИМАЛЬНОГО БАЗИСНОГО НАБОРУ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ ГЕКСАБРОМОТЕЛУРАТ АНІОНУ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46; e-mail: max.fizer@uzhnu.edu.ua

Вступ

Проблеми й виклики останніх десятиріч, що постали у сферах збереження навколишнього середовища та ефективного використання відновлюваних енергетичних ресурсів, обумовили активний пошук, дослідження та розробку нових матеріалів, котрі проявляють високу ефективність у перетворенні сонячної енергії і водночас не містять високотоксичних елементів. Одним з найбільш перспективних напрямів такого роду наукових розробок вважається синтез та дослідження властивостей нових гібридних органічно-неорганічних сполук структурного сімейства перовскіту [1, 2]. До таких сполук, зокрема, відносяться й псевдотернарні дефектні перовскітні фази типу $A_2[TeBr_6]$ (де в ролі компоненту А виступає однозарядний органічний катіон), що за літературними відомостями проявляють фотоелектричні властивості [3]. Невід'ємним структурним фрагментом сполук вищезгаданого типу є доволі стійкий двозарядний октаедричний аніон $[TeBr_6]^{2-}$; однак, нещодавне наше дослідження показало, що в низці структур комплексні аніони $[TeBr_6]^{2-}$ [4] можуть характеризуватись значними деформаціями, викликаними, вочевидь, стереоактивністю неподіленої електронної пари $5s^2$ катіону Te^{4+} . З огляду на вищесказане, головними цілями цього дослідження стали (i) теоретичне моделювання геометричних характеристик ізольованого аніону $[TeBr_6]^{2-}$ та (ii) підбір оптимального базисного набору для моделювання цього аніону в подальших дослідженнях перовскітних фаз $A_2[TeBr_6]$.

Експериментальна частина

Розрахунки проведено в програмі PRIRODA 19 [5], з використанням GGA PBE

функціоналу теорії функціоналу густини (DFT) [6-8], та теорії збурень Меллера-Плессета (MP2) [9]. В розрахунках використовували базисні набори Д. Лайкова λXa (де $X = 1-4$) [10, 11] з дифузійними функціями. Так як досліджувана система містить порівняно важкі атоми, то необхідно враховувати релятивістські ефекти. Це було реалізовано за допомогою чотири-компонентного скалярно-релятивістського Гамільтоніана Дірака [12] та нового дво-компонентного Гамільтоніана AAA розробленого Д. Лайковим [13]. Для зменшення затрат часу на розрахунки було використано метод «розкладу одиниці» RI (resolution-of-identity) [14, 15]. Початкове моделювання та візуалізацію геометрії $[TeBr_6]^{2-}$ аніона проводили у програмі Avogadro [16, 17].

Обговорення результатів

Було проведено оптимізацію геометрії гексабромотелурат аніону, без будь-яких обмежень по симетрії. У всіх випадках оптимізована геометрія $[TeBr_6]^{2-}$ відповідає майже ідеальному октаедру. Тому, більш детально буде розглянуто середню довжину зв'язку $Te-Br$ (див. рис. 1).

Було досліджено вісім базисних наборів, чотири з яких розроблені для використання з чотири-компонентним скалярно-релятивістським Гамільтоніаном Дірака, а інші чотири – для використання з двокомпонентним скалярно-релятивістським Гамільтоніаном Лайкова AAA. Слід відмітити, що у випадку базисних наборів λXa (де $X = 1-4$), аніон $[TeBr_6]^{2-}$ описується різною кількістю базисних функцій: 261 у випадку дубль-дзета базисного набору $\lambda 1a$, 422 у випадку трипл-дзета $\lambda 2a$, та 660 і 989 у випадку базисних наборів $\lambda 3a$ і $\lambda 4a$ відповідно.

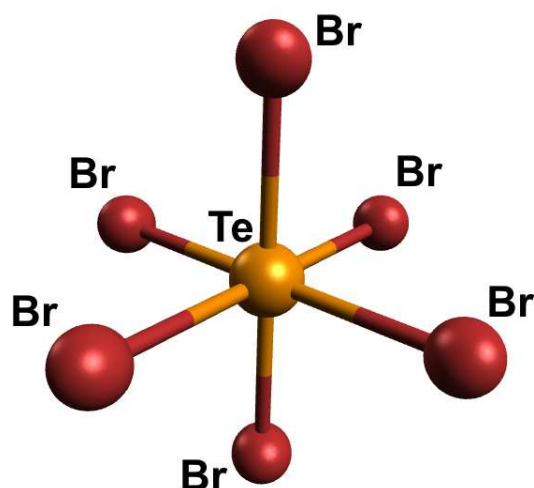


Рис. 1. Загальний вигляд структури $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ аніона.

У табл. 1 представлено довжини зв'язків отримані методом РВЕ/ λXa (де $\text{X} = 1-4$) з двома релятивістськими наближеннями. Як видно з таблиці, при збільшенні розміру базисного набору довжина зв'язку зменшується. Також легко помітити, що у випадку РВЕ функціоналу різниця між чотирикомпонентним та двокомпонентним релятивістськими наближеннями зростає при збільшенні базисного набору. Така різниця може бути пояснена тим, що двокомпонентний скалярно-релятивістський Гамільтоніан ААА було розроблено базуючись на пост-Хартрі-Фок наближеннях теорії Меллера-Плессета та теорії з'єднаних кластерів (coupled clusters) [13].

Таблиця 1. Довжини зв'язків Te-Br у гексабромотелурат аніоні (d) отримані методом РВЕ/ λXa (де $\text{X} = 1-4$) з чотирикомпонентним Гамільтоніаном Дірака (Д) та з двокомпонентного Гамільтоніаном Лайкова (ААА). Відхилення від довжини розрахованої з найбільшим базисом $\lambda 4a$ (Відх.) з Гамільтоніаном Дірака. Різниця між двома наближеннями ($\Delta(4-2)$). Всі значення приведені в \AA

Базис	Д		ААА		$\Delta(4-2)$
	d	Відх.	d	Відх.	
$\lambda 1a$	2.7997	0.0382	2.7990	0.0376	0.00063
$\lambda 2a$	2.7754	0.0140	2.7767	0.0153	-0.00133
$\lambda 3a$	2.7703	0.0089	2.7733	0.0118	-0.00291
$\lambda 4a$	2.7614	0.0000	2.7712	0.0098	-0.00978

Аналогічні розрахунки проведені методом MP2 представлено у табл. 2. Як і в попередньому випадку, збільшення розміру базисного набору веде до зменшення довжини зв'язку Te-Br . Також легко помітити, що у випадку методу MP2, різниця між чотирикомпонентним та двокомпонентним релятивістськими наближеннями зменшується при збільшенні базисного набору і проходить через мінімум для квадрупль-дзета базису $\lambda 3a$. Таким чином, у випадку пост-Хартрі-Фок наближень, таких як теорія збурень Меллера-Плессета, та теорія з'єднаних кластерів, співпадіння між обома релятивістськими наближеннями є хорошим, і двокомпонентний скалярно-релятивістський Гамільтоніан ААА, який є значно менш ресурсозатратним, є більш оптимальним у випадку «важких» і тривалих розрахунків на більш високих рівнях теорії.

Таблиця 2. Довжини зв'язків Te-Br у гексабромотелурат аніоні (d) отримані методом MP2/ λXa (де $\text{X} = 1-4$) з чотирикомпонентним Гамільтоніаном Дірака (Д) та з двокомпонентним Гамільтоніаном Лайкова (ААА). Відхилення від довжини розрахованої з найбільшим базисом $\lambda 4a$ (Відх.) з Гамільтоніаном Дірака. Різниця між двома наближеннями ($\Delta(4-2)$). Всі значення приведені в \AA

Базис	Д		ААА		$\Delta(4-2)$
	d	Відх.	d	Відх.	
$\lambda 1a$	2.7736	0.0600	2.7744	0.0608	-0.00083
$\lambda 2a$	2.7255	0.0119	2.7263	0.0127	-0.00079
$\lambda 3a$	2.7181	0.0045	2.7183	0.0047	-0.00019
$\lambda 4a$	2.7136	0.0000	2.7131	-0.0005	0.00048

Висновки

Таким чином, у даній роботі досліджено можливість використання нових скалярно-релятивістських базисних наборів для моделювання геометрії гексабромотелурат аніону. Встановлено, що обидва скалярно-релятивістські підходи дають близькі результати у випадку методу MP2, тоді як у випадку DFT РВЕ розрахунків, збільшення розміру базисного набору збільшує відхилення двокомпонентного Гамільтоніану ААА від більш точного чотирикомпонентного Гамільтоніану Дірака. У цілому, для MP2 розрахунків, відхилення у

довжинах зв'язків для квадрупль-дзета базисів, у порівнянні з найбільшим дослідженим пентупль-дзета базисом $\lambda 4a$, не перевищує 0.005 \AA . Проте, використання трипл-дзета базисного набору веде до відхилення близько 0.01 \AA . Отже, для моделювання геометрії гексабромотелурат аніону з точністю 0.01 \AA , ми рекомендуємо використовувати трипл-дзета базисний набір із скалярно-релятивістським Гамільтоніаном.

Список використаних джерел

1. Saporov B., Mitzi D.B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7), 4558–4596. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
2. Li W., Wang Z., Deschler F., Gao S., Friend R.H., Cheetham A.K. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites. *Nat Rev Mater.* 2017, 2, 16099(1–18). Doi: 10.1038/natrevmats.2016.99.
3. Cai Y., Xie W., Ding H., Chen Y., Thirumal K., Wong L.H., Mathews N., Mhaisalkar S.G., Sherburne M., Asta M. Computational study of halide perovskite-derived A_2BX_6 inorganic compounds: chemical trends in electronic structure and structural stability. *Chem. Mater.* 2017, 29, 7740–7749. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02013.
4. Fizer M., Slivka M., Sidey V., Baumer V., Mariychuk R. XRD, NMR, FT-IR and DFT structural characterization of a novel organic-inorganic hybrid perovskite-type hexabromotellurate material. *J. Mol. Struct.* 2021, 1235, 130227(1-11). Doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130227.
5. Laikov D.N., Ustynyuk A.Y. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russ. Chem. Bull.* 2005, 54, 820–826. Doi: 10.1007/s11172-005-0329-x.
6. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868. Doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

7. Ernzerhof M., Scuseria G.E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 5029–5036. Doi: 10.1063/1.478401.
8. Paier J., Hirschl R., Marsman M., Kresse G. The Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set. *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 234102. Doi: 10.1063/1.1926272.
9. Møller C., Plesset M.S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.* 1934, 46, 618–622. Doi: 10.1103/PhysRev.46.618.
10. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.* 2005, 416, 116–120. Doi: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.
11. Laikov D.N. Atomic basis functions for molecular electronic structure calculations. *Theor. Chem. Acc.* 2019, 138, 40. Doi: 10.1007/s00214-019-2432-3.
12. Dyllal K.G. An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the Dirac–Coulomb–Breit Hamiltonian. *J. Chem. Phys.* 1994, 100, 2118. Doi: 10.1063/1.466508.
13. Laikov D.N. Additive atomic approximation for relativistic effects: A two-component Hamiltonian for molecular electronic structure calculations. *J. Chem. Phys.* 2019, 150, 061103. Doi: 10.1063/1.5082231.
14. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.* 1997, 281, 151–156. Doi: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
15. Ren X., Rinke P., Blum V., Wieferink J., Tkatchenko A., Sanfilippo A., Reuter K., Scheffler M. Resolution-of-identity approach to Hartree–Fock, hybrid density functionals, RPA, MP2 and GW with numeric atom-centered orbital basis functions. *New J. Phys.* 2012, 14, 053020. Doi: 10.1088/1367-2630/14/5/053020.
16. Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.XX. <http://avogadro.openmolecules.net/>
17. Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminf.* 2012, 4, 1–17. Doi: 10.1186/1758-2946-4-17.

Стаття надійшла до редакції: 15.05.2021.

TESTING OF THE OPTIMUM BASIS SET FOR MODELING THE HEXABROMOTELURATE ANION

Fizer M.M., Sidey V.I.

*Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhgorod, 88000, Ukraine;
e-mail: max.fizer@uzhnu.edu.ua*

Using the PRIRODA 19 program, the bond lengths Te–Br have been calculated for the hexabromotellurate anion $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ within the frameworks of the GGA PBE density functional theory and the Møller–Plesset second order perturbation theory. In order to find the optimum basis set, the λXa (where X = 1–4) basis sets developed by D. Laikov, with diffusion functions, were tested. It must be noticed that in the case of the λXa (where X = 1–4) basis sets, the anion $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ is described by different numbers of basis functions: 261 for the double-zeta basic set $\lambda 1a$, 422 for the triple-zeta basic set $\lambda 2a$, 660 and 989 for the basis sets $\lambda 3a$ and $\lambda 4a$, respectively. As the system under investigation contains relatively heavy atoms, the relativistic effects were taken into account using the four-component scalar-relativistic Hamiltonian by Dirac and using the new two-component AAA Hamiltonian by Laikov.

The optimization of the geometric parameters of the hexabromotellurate anion was carried out with no symmetry restrictions. In all cases, the optimized $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ geometry corresponds to the nearly perfect octahedral symmetry; so the average Te–Br bond lengths have been considered. In the case of the PBE/ λXa method (where X = 1–4), an increase in the size of the basis set results in a shortening of the Te–Br bond lengths. It has been shown that the difference between the four-component and two-component relativistic approximations increases with an increase of the basic set used. In turn, in the case of the MP2 method, the difference between the four-component and two-component relativistic approximations decreases with an increase of the basic set, and goes through the minimum for the quadruple-zeta $\lambda 3a$ basis set. Thus, in the post-Hartree–Fock approach, such as the Møller–Plesset perturbation theory and the coupled clusters theory, the agreement between the above relativistic approximations is reasonably good, and the two-component scalar-relativistic AAA Hamiltonian by Laikov (which is characterized by much lesser recourse demands) is more optimal for a variety of «heavy» and time-consuming calculations at the higher levels of theory. For modeling the geometric parameters of hexabromotellurate anion with an accuracy of 0.01 Å, we recommend the use of the triple-zeta basis set with the scalar-relativistic Hamiltonian.

Keywords: hexabromotellurate; bond length; MP2; PBE.

References

1. Saparov B., Mitzi D.B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7), 4558–4596. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
2. Li W., Wang Z., Deschler F., Gao S., Friend R.H., Cheetham A.K. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites. *Nat Rev Mater.* 2017, 2, 16099(1–18). Doi: 10.1038/natrevmats.2016.99.
3. Cai Y., Xie W., Ding H., Chen Y., Thirumal K., Wong L.H., Mathews N., Mhaisalkar S.G., Sherburne M., Asta M. Computational study of halide perovskite-derived A_2BX_6 inorganic compounds: chemical trends in electronic structure and structural stability. *Chem. Mater.* 2017, 29, 7740–7749. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02013.
4. Fizer M., Slivka M., Sidey V., Baumer V., Mariychuk R. XRD, NMR, FT-IR and DFT structural characterization of a novel organic-inorganic hybrid perovskite-type hexabromotellurate material. *J. Mol. Struct.* 2021, 1235, 130227(1–11). Doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130227.
5. Laikov D.N., Ustynyuk A.Y. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russ. Chem. Bull.* 2005, 54, 820–826. Doi: 10.1007/s11172-005-0329-x.
6. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868. Doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
7. Ernzerhof M., Scuseria G.E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 5029–5036. Doi: 10.1063/1.478401.

8. Paier J., Hirschl R., Marsman M., Kresse G. The Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set. *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 234102. Doi: 10.1063/1.1926272.
9. Møller C., Plesset M.S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.* 1934, 46, 618–622. Doi: 10.1103/PhysRev.46.618.
10. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.* 2005, 416, 116–120. Doi: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.
11. Laikov D.N. Atomic basis functions for molecular electronic structure calculations. *Theor. Chem. Acc.* 2019, 138, 40. Doi: 10.1007/s00214-019-2432-3.
12. Dylla K.G. An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the Dirac–Coulomb–Breit Hamiltonian. *J. Chem. Phys.* 1994, 100, 2118. Doi: 10.1063/1.466508.
13. Laikov D.N. Additive atomic approximation for relativistic effects: A two-component Hamiltonian for molecular electronic structure calculations. *J. Chem. Phys.* 2019, 150, 061103. Doi: 10.1063/1.5082231.
14. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange–correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.* 1997, 281, 151–156. Doi: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
15. Ren X., Rinke P., Blum V., Wieferink J., Tkatchenko A., Sanfilippo A., Reuter K., Scheffler M. Resolution-of-identity approach to Hartree–Fock, hybrid density functionals, RPA, MP2 and GW with numeric atom-centered orbital basis functions. *New J. Phys.* 2012, 14, 053020. Doi: 10.1088/1367-2630/14/5/053020.
16. Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.XX. <http://avogadro.openmolecules.net/>
17. Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminf.* 2012, 4, 1–17. Doi: 10.1186/1758-2946-4-17.