

# AB INITIO MP2 И DFT ИСПИТУВАЊЕ НА СТРУКТУРАТА, ХАРМОНИСКИТЕ ВИБРАЦИОНИ ФРЕКВЕНЦИИ И СПРЕЧЕНАТА ВНАТРЕШНА РОТАЦИЈА НА $\text{HPO}_4^{2-}$ АНИЈОНОТ

Bojan Soptrajanov i Ljupco Pejov

*Institut za hemija, PMF, Univerzitet "Sv. Kiril i Metodij",*

*P.Fah 162, 91001 Skopje, Makedonija*

*e-mail: bojan@robip.pmf.ukim.edu.mk*

**Апстракт.** Геометријата на  $\text{HPO}_4^{2-}$  анијонот е оптимизирана со примена на Møller-Plesset-овата теорија на пертурбации од втор ред и со примена на теоријата за функционал на густината. DFT испитувањата се изведени со примена на хибридната HF-DFT метода, односно применувајќи го Becke-ов тропараметарски хибриден функционал во комбинација со Lee-Yang-Parr корелациониот функционал (B3LYP). Релативно големиот 6-311++G(d,p) базисен сет е ползуван за решавање на конвенционалните SCF равенки или на Kohn-Sham-овите равенки. Изведени се нумерички хармониски вибрациони анализи за пресметаните минимума на хиперповршините на потенцијалната енергија. Дискутирана е важноста на вклучување на ефектите на динамичка електронска корелација на пресметаните молекуларни својства.

**Клучни зборови:** хидрогенфосфатен анијон, Møller-Plesset-ова теорија на пертурбации, теорија за функционал на густината, метод на Kohn-Sham, хармониска вибрациона анализа.

## 1. Вовед

Соединенијата кои во својот состав содржат хидрогенфосфатни анијони се доста испитувани, од различни аспекти [1-4]. Објавени се голем број спектроскопски студии на метални хидрогенфосфати кристалохидрати во цврста фаза [5-8]. Иако во голем дел од спектроскопските испитувања акцентот бил на спектарот на водородно сврзаните молекули вода, направени биле одредени обиди макар за парцијална асигнација на спектралните ленти кои се должат на  $\text{HPO}_4^{2-}$  анијонот [6-8]. Сепак, детална и теориски поткрепена вибрациона анализа на овој анијон не е направена. Целта на овој труд е токму квантно-механичка теориска студија на структурата и хармониските вибрациони фреквенции на овој молекуларен анијон.

## 2. Ползувани теориски и пресметковни методи

За теориските испитувања на хидрогенфосфатниот анијон се ползувани два метода: Møller-Plesset-овата теорија на пертурбации од втор ред, како и теоријата за функционал од електронската густина. Пертурбациониот третман е всушност базиран на теоријата на пертурбации за системи од повеќе честици [9]. Од друга страна, теоријата за функционал од електронската густина е применета ползувајќи го Kohn-Sham-овиот формализам [10, 11], кој овозможува сведување на корелациониот третман на стандардна SCF процедура. За решавање на стандардните SCF интегро-диференцијални равенки или на Kohn-Sham-овите равенки е ползуван 6-311++G(d,p) базисниот сет [12]. Овој базисен сет содржи дифузни функции [13] на сите атоми, за подобар опис на анијонската бранова функција, која има значителен дифузен карактер. Восдно, кон базисниот сет се додадени  $d$  функции на сите неводородни атоми, а пак  $p$  функции на водородните, ползувајќи ги стандардните оптимизирани експоненти имплементирани во SCF програмите. Во рамките на теоријата за функционал од електронската густина, ползувана е хибридната HF-DFT метода, односно применет е тропараметарскиот Becke-ов функционал на измена [14] во комбинација со корелациониот функционал на Lee, Yang i Parr [15] (овој метод е означен како B3LYP).

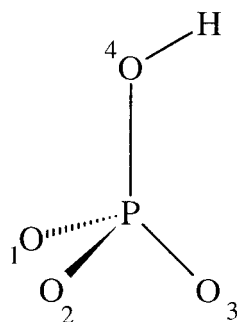
Геометријата на хидрогенфосфатниот анјон е оптимизирана (на претходно споменатите нивоа на теоријата) со примена на Verner-евиот алгоритам за оптимизација (пресметувајќи ги аналитички изводите на енергијата во однос на нуклеарните координати). Најдените стационарни точки на хиперповршините на молекуларната потенцијална енергија се карактеризирани со нумеричка хармониска вибрациона анализа, која воедно е ползувана и за пресметување на вибрационите фреквенции. Отсуството на имагинарни фреквенции, како и негативни сопствени вредности на матрицата на втори изводи, го потврди карактерот на овие точки (станува збор за вистински минимума, а не седловни точки). Сите пресметки се изведени со збирката програми Gaussian94w [16].

### 3. Резултати и дискусија

Оптимизираните геометриски параметри на хидрогенфосфатниот анјон на обете нивоа на теоријата се дадени во Табела 1. Според обата пристапа, постабилна е онаа конформација во која водородниот атом лежи во иста рамнина со еден од кислородните атоми (слика 1).

Табела 1. Оптимизирани параметри на хидрогенфосфатниот анјон пресметани со MP2 и B3LYP методите, применувајќи го 6-311++G(d,p) базисниот сет.

Параметар	MP2	B3LYP
$R(P-O1) / \text{pm}$	153,8	154,0
$R(P-O2) / \text{pm}$	153,8	154,0
$R(P-O3) / \text{pm}$	155,3	155,6
$R(P-O4) / \text{pm}$	177,3	178,6
$R(O4-H) / \text{pm}$	96,1	96,2
$\angle(O1PO2) / ^\circ$	115,3	115,2
$\angle(O1PO3) / ^\circ$	115,2	115,4
$\angle(O2PO3) / ^\circ$	115,2	115,4
$\angle(O1PO4) / ^\circ$	104,4	104,4
$\angle(PO4H) / ^\circ$	98,3	98,9



Слика 1. Оптимизирана геометрија на  $\text{HPO}_4^{2-}$  анјонот

Забележливо е дека теоријата за функционал на густината предвидува нешто поголеми должини на врските во споредба со Møller-Plesset-овата теорија. Хармониските вибрациони фреквенции, пресметани со дијагонализација на матрицата од пренормирани втори изводи на енергијата (добиеени со нумеричкиот метод за да се избегне неопходноста од тестирање на стабилноста на брановата функција) се претставени во Табела 2.

Табела 2. Хармониски вибрациони фреквенции на хидрогенфосфатниот анјон, пресметани со MP2 и B3LYP методите, применувајќи го 6-311++G(d,p) базисниот сет

MP2		B3LYP		Приближен опис на МОДОТ
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	
3895,3	13,8	3833,6	9,1	$\nu_{\text{OH}}$
1107,4	374,0	1097,6	330,9	$\nu_{\text{PO}} + \delta_{\text{POH}}$
1098,7	500,6	1081,9	466,8	$\nu_{\text{PO}}$
977,8	249,3	973,2	253,0	$\nu_{\text{PO}}$
915,7	61,2	897,7	61,8	$\gamma_{\text{POH}}$
605,5	342,6	587,1	322,5	$\delta_{\text{PO}}$
500,6	46,4	491,4	44,1	$\delta_{\text{PO}}$
481,0	43,3	472,1	39,3	$\delta_{\text{PO}}$
478,5	2,0	461,4	6,0	
336,0	4,9	326,6	5,2	
330,4	2,7	319,9	2,4	
94,3	53,8	144,1	50,2	$\tau_{\text{POH}}$

Како што се гледа од табела 2, добиените хармониски вибрациони фреквенции, особено во областа од  $1150 - 500 \text{ cm}^{-1}$ , се во добра целокупна согласност со предложените емпириски асигнации на лентите во инфрацрвените спектри на соединенијата кои во својата структура содржат  $\text{HPO}_4^{2-}$  анјони [5-8]. За квантитативна согласност, неопходно е воведување на емпириски фактори на скалирање за обата метода.

Што се однесува, пак, до потенцијалот на (спречена) внатрешна ротација кај овој анјон, според добиените енергетски параметри, тој е од обликот:

$$V = V_0 / 2 \cdot [1 - \cos(3\varphi)]$$

каде што со  $\varphi$  е означен торзиониот агол, додека пак вредноста на параметарот  $V_0$  зависи од применетото ниво на теорија (при што  $V_0 > 0$ ). Торзионите енергетски нивоа може да се добијат со дијагонализација на торзиониот Хамилтонијан во базис од сопствени функции на слободен еднодимензионален ротор. За случај на хидрогенфосфатен јон во кристал, експлицитниот облик на торзиониот потенцијал зависи и од локалната (ефективна) симетрија, како и од преобладавањето на интеракциите со кристалната околина.

**Abstract.** The geometry of the  $\text{HPO}_4^{2-}$  anion was optimized at Møller-Plesset second-order perturbation theoretical and density functional levels of theory. Within the DFT approach, Becke's three-parameter hybrid functional was used in combination with the Lee-Yang-Parr correlation one (B3LYP). The rather large 6-311++G(d,p) basis set was used to solve either the conventional SCF or the Kohn-Sham equations. Numerical harmonic vibrational analyses were carried out for the calculated minima on the anionic potential energy hypersurfaces. The internal torsional potential for this anion is described and discussed, on the basis of obtained energetic data. The importance of inclusion of the dynamical electron correlation effects on the calculated molecular properties is discussed.

#### 4. Referenci

- [1] V. V. Pechovskii, R. Y. Mel'nikova, E. D. Dzyuba, T. I. Barannikova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, 15 (1979) 957.
- [2] Y. Cudennec, A. Riou, Y. Geraut, *Acta Crystallogr.* C45 (1989) 1411.
- [3] A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 94 (1971) 556.
- [4] F. Abbona, R. Boistelle, R. Haser, *Acta Crystallogr.* B35 (1979) 2514.
- [5] B. Šoptrajanov, G. Jovanovski, V. Stefov, I. Kuzmanovski, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 111 (1996) 9.

- [6] B. Šoptrajanov, G. Jovanovski, I. Kuzmanovski, V. Stefov, *Spectrosc. Lett.*, 31 (1998) 1191.
- [7] B. Šoptrajanov, G. Jovanovski, I. Kuzmanovski, V. Stefov, *Spectrosc. Lett.*, to be submitted.
- [8] B. Šoptrajanov, V. Stefov, I. Kuzmanovski, G. Jovanovski, *J. Mol. Struct.*, 482-483 (1999) 103.
- [9] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 618.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136 (1964) 864.
- [11] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140 (1965) 1133.
- [12] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 650.
- [13] K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.*, 91 (1989) 1062.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [15] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [16] Gaussian 94 (Revision B.3), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995..