

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ ИХ РАЗМЕРА

И. К. Бакулин ^{a,b}, М. А. Орехов ^{b,c*}

^a Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия

^b Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия

^c Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
109028, Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 мая 2022 г.,
после переработки 13 мая 2022 г.
Принята к публикации 13 июня 2022 г.

Известно, что энергия ионизации молекул существенно зависит от их размера и числа атомов. Данная зависимость обычно описывается эмпирическими соотношениями. Проведен вывод аналитической формулы для описания зависимости энергии ионизации углеводородной молекулы от ее размера и химического состава. Предлагаемая модель основана на рассмотрении энергии молекулы в виде функционала от заряда атомов. Эта модель является уточненным вариантом существующих эмпирических зависимостей и отличается от них наличием физического смысла и более высокой точностью. Показано, что полученная формула позволяет описать экспериментальные данные на выборке из 667 молекул с погрешностью 0.5 эВ при общем диапазоне энергий от 7 до 12 эВ.

DOI: 10.31857/S0044451022110025
EDN: KYBBQR

1. ВВЕДЕНИЕ

Энергия ионизации является фундаментальным свойством молекул. Она оказывает определяющее влияние на химическую и фотоэлектронную активности молекулы. Ионизационные свойства органических молекул важны для систем электрохимического хранения энергии [1], таких как литий-ионные аккумуляторы и проточные редокс-батареи [2], и для трансформаторных систем [3]. Кроме того, ионизация важна для биотехнологии, генерации водорода, для модификации поверхности различных материалов [4].

Теоретические методы, используемые для описания энергий ионизации, можно условно разделить на высокоточные и упрощенные эмпирические модели. К высокоточным и вычислительно сложным относятся *ab initio* методы, такие как теория функ-

ционала электронной плотности [5] и теория возмущений MP2 [6]. Характерная точность этих методов составляет 0.2–0.3 эВ [5]. Для описания энергий ионизации используются методы машинного обучения [7–9]. Важной проблемой является необходимость больших выборок данных, которые обычно создаются на основе *ab initio* расчетов. Ошибка методов машинного обучения складывается из погрешности самого метода (0.2 эВ) [10, 11] и погрешности данных (0.3 эВ) [5] и, следовательно, может составлять до 0.4 эВ.

Возможно использование упрощенных эмпирических моделей. В отличие от методов машинного обучения, они содержат малое количество коэффициентов. С другой стороны, их точность обычно ограничена определенным классом молекул, для которых эти коэффициенты подобраны. Эмпирические модели энергии ионизации в основном рассматривают различные функции от размера молекулы. В частности, используется длина цепи в определенной группе молекул [3], суммарное число атомов в молекуле [12] или число атомов углерода [13]. Все эти модели дают зависимости вида $1/N$, где N —

* E-mail: mo2411@mail.ru

число атомов молекулы.

Для получения простых, имеющих физическое обоснование моделей можно использовать упрощенную версию теории функционала электронной плотности [14–17]. Этот подход предполагает существенное упрощение по сравнению с широко распространенной формулировкой Кона – Шэма. Предполагается, что электронная плотность описывается зарядами, которые находятся на атомах и энергию системы можно выразить простыми аналитическими формулами. Данный подход активно применяется для описания распределения заряда у нейтральных молекул [14–17].

В данной работе построена последовательность моделей, основанных на упрощенной форме теории функционала электронной плотности. В рамках этого подхода получены обобщения эмпирически наблюдаемой зависимости вида $1/N_C$, где N_C — число атомов углерода в молекуле. Показано, какая степень детализации модели является необходимой и достаточной для точного описания энергий ионизации. Предложенные модели верифицированы сравнением с экспериментальными данными по энергиям ионизации для 667 молекул из базы данных NIST [18].

В разд. 2 обсуждаются общие закономерности, обнаруженные при анализе экспериментальных данных из базы NIST. В разд. 3 приведены четыре модели ионизации молекул (M1–M4), расположенные по возрастанию сложности. В разд. 4 проводится сравнение предложенных моделей с экспериментом и обсуждение того, какой уровень детализации необходим для точного описания энергий ионизации.

2. АНАЛИЗ ИМЕЮЩИХСЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Из базы данных NIST [18] извлечены экспериментальные данные по энергиям ионизации углеводородов. Из полученных данных исключены радикалы. В результате получена выборка из 667 молекул. Проведено усреднение энергий ионизации для молекул с одинаковым числом атомов. На рис. 1 представлена зависимость средней энергии ионизации от числа атомов в молекуле. Приведенные ошибки соответствуют разбросу данных для разных молекул. Имеются два участка, описываемых зависимостью вида $1/N$. Они соответствуют молекулам с $N < 20$ и $N > 20$. В рамках ограниченного диапазона N возможно применение эмпирического закона

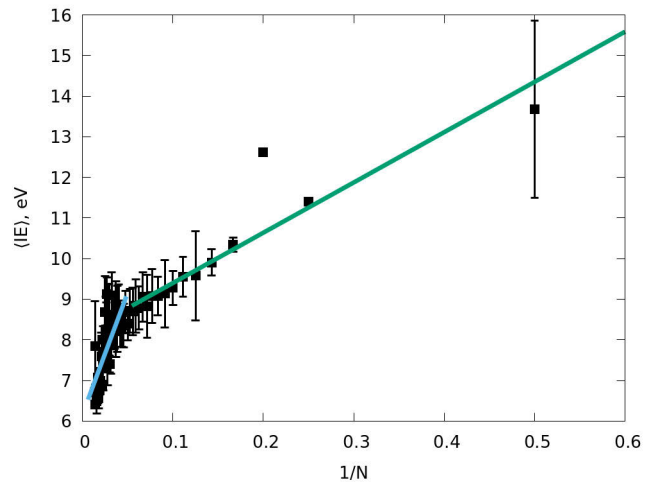


Рис. 1. Зависимость среднего значения экспериментально определенной энергии ионизации углеводородов из базы данных NIST от количества атомов в молекуле. Приведенные ошибки соответствуют разбросу данных для различных молекул с одинаковым количеством атомов N . Прямыми линиями показаны эмпирические аппроксимации вида $a + b/N$ для молекул с $N < 20$ и $N > 20$

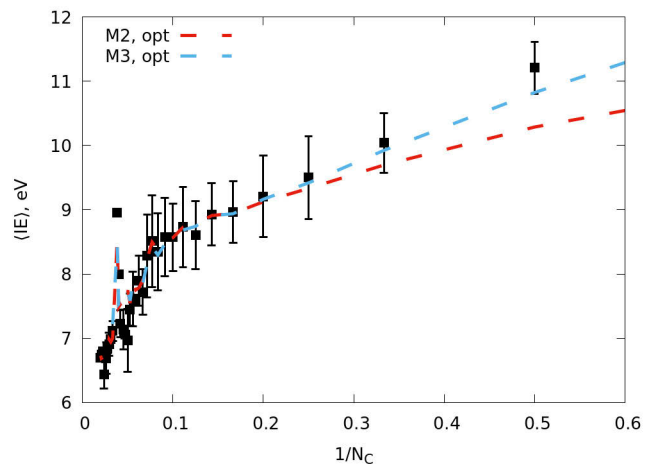


Рис. 2. Усредненные экспериментальные значения энергий ионизации углеводородов в зависимости от величины, обратной числу атомов углерода в молекуле N_C (значки). Штриховыми линиями показаны оценки энергий ионизации моделей M2, M3 с параметрами, подобранными методом минимизации среднеквадратичного отклонения от эксперимента (см. табл. 1)

$1/N$, однако он не может описать энергию ионизации во всем рассматриваемом диапазоне.

Аналогичная ситуация наблюдается и для зависимости средней энергии ионизации от количества атомов углерода в молекуле N_C (рис. 2). Видно, что

разброс точек существенно превышает размер приведенных ошибок. Таким образом, количество атомов углерода является достаточно хорошей величиной для предсказания энергии ионизации. На основе имеющихся данных об энергиях ионизации 667 молекул можно сделать вывод, что максимальная точность предсказания с использованием данных для N_C составляет 0.53 эВ. При использовании данных для N_H и N_C максимальная точность составляет 0.4 эВ. Эти данные получены на основе среднеквадратичного разброса энергий молекул с одинаковым химическим составом, но разной структурой.

3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ МОДЕЛЕЙ

Рассмотрим модели, основанные на функционале электронной плотности. Будем последовательно усложнять модель и анализировать, насколько улучшается точность описания массива экспериментальных данных.

3.1. Модель М1 — молекула с одинаковыми атомами

Зависимость вида $1/N$ может быть получена исходя из предположения, что молекула состоит из атомов, которые обладают абсолютно одинаковыми свойствами. В этом случае избыточный заряд $+1$ распределится равномерно по всем атомам. Заряд каждого атома будет равен $1/N$, где N — число атомов. Раскладывая энергию каждого i -го атома в ряд по заряду, получаем

$$E_i(q_i) = \alpha q_i + \beta q_i^2 = \alpha \frac{1}{N} + \beta \left(\frac{1}{N}\right)^2, \quad (1)$$

где α и β — коэффициенты разложения. Данные коэффициенты называются соответственно электроотрицательность (одно из определений) и химическая твердость. Полная энергия ионизации получается суммированием энергии по всем атомам:

$$IE = \sum_i \alpha q_i + \beta q_i^2 = N\alpha \frac{1}{N} + N\beta \left(\frac{1}{N}\right)^2 = \alpha + \beta \frac{1}{N}. \quad (2)$$

Таким образом, из предположения о равномерном распределении избыточного заряда и при упрощенном разложении энергии в ряд можно получить зависимость вида $1/N$, наблюдаемую экспериментально.

3.2. Модель М2 — равномерное распределение заряда по всем атомам

Следующим по точности будет приближение, предполагающее различные типы атомов в молекуле, которым будут соответствовать различные значения параметров α и β из разложения энергии в ряд (1). В таком случае для энергии ионизации получим оценку

$$IE = \sum_i [\alpha_H q_i + \beta_H q_i^2] + \sum_i [\alpha_C q_i + \beta_C q_i^2] = \\ = \alpha_H \frac{N_H}{N} + \beta_H \frac{N_H}{N^2} + \alpha_C \frac{N_C}{N} + \beta_C \frac{N_C}{N^2}, \quad (3)$$

где N_H — число атомов водорода в молекуле, N_C — число атомов углерода в молекуле, N — полное число атомов в молекуле, $q_i = 1/N$ — заряд атома с номером i . Введем переменную

$$x = \frac{N_H}{N_C}. \quad (4)$$

Эта переменная позволит учесть то, что в рамках одного класса молекул соотношение количества атомов углерода и водорода остается примерно постоянным. Например, у алканов, имеющих химическую формулу $C_{N_C}H_{2N_C+2}$, оно составляет $x_{Alkane} = 2 + 2/N_C$ и при увеличении длины цепи достаточно быстро выходит на постоянное значение 2. Рассматривая общий случай произвольного x и учитывая, что $N = N_H + N_C$ зависимость (3) можно переписать в виде

$$IE = \alpha_H \frac{x}{x+1} + \alpha_C \frac{1}{x+1} + \\ + \frac{1}{N_C} \beta_H \frac{x}{(x+1)^2} + \beta_C \frac{1}{N_C(x+1)^2}. \quad (5)$$

Таким образом, данное приближение позволяет получить обратную зависимость энергии ионизации от N_C . При этом количество параметров модели возрастает до четырех и учитывается влияние соотношения атомов углерода и водорода в молекуле.

3.3. Модель М3 — распределение заряда минимизирующее энергию системы

Наконец можно отказаться от предположения о том, что заряд распределяется равномерно по атомам. При этом можно воспользоваться методов выравнивания электроотрицательности [14, 17]. Идея метода состоит в минимизации полной энергии, представленной уравнением (3). При этом необходимо учесть, что энергия электронейтральной системы в таком приближении не будет нулевой. Это

связанно с тем, что различия в электротрицательности атомов приведут к перераспределению заряда и отрицательному значению полной энергии нейтральной системы. Отсюда следует следующая оценка для энергии ионизации:

$$IE = E(+1) - E(0), \quad (6)$$

где $E(+1)$ и $E(0)$ — энергии ионизированной и нейтральной молекул, которые определяются уравнениями

$$\begin{aligned} E(0) &= \min (N_H[\alpha_N q_H + \beta_N q_H^2] + N_C[\alpha_C q_C + \beta_C q_C^2]), \\ N_H q_H + N_C q_C &= 0, \\ E(+1) &= \min (N_H[\alpha_N q_H + \beta_N q_H^2] + N_C[\alpha_C q_C + \beta_C q_C^2]), \\ N_H q_H + N_C q_C &= 1. \end{aligned} \quad (7)$$

В формуле (7) q_C и q_H — заряды на атомах углерода и водорода. Условия минимизации энергии $N_H q_H + N_C q_C$ соответствуют полному заряду 0 и +1. Данная задача допускает аналитическое решение. В результате получаем оценку заряда атомов водорода:

$$q_H = \frac{2\beta_C \Delta}{N_C(2x\beta_C + 2\beta_H)} + \frac{\alpha_C - \alpha_H}{2x\beta_C + 2\beta_H}, \quad (8)$$

где $\Delta = 0$ для нейтральной системы и $\Delta = 1$ для заряженной системы. Изменение заряда при ионизации составляет

$$\Delta q = \frac{2\beta_C}{N_C(2x\beta_C + 2\beta_H)}. \quad (9)$$

Таким образом, избыточный заряд, получаемый атомами при ионизации молекулы, распределяется пропорционально $1/N_C$. Однако в данной формуле учтена и зависимость от доли атомов водорода (x) в молекуле. Энергия ионизации получается путем подстановки выражения для зарядов в уравнения (6) и (7).

Суммарный заряд, который приходится на атомы водорода, равен

$$\sum \Delta q = \frac{x}{x + \beta_H/\beta_C}. \quad (10)$$

Из формулы (10) видно, что избыточные заряды на атомах зависят только от параметра β и не зависят от параметра α . Например, чтобы получить одинаковые избыточные заряды на всех атомах, составляющие $1/N$, необходимо, чтобы $\beta_H = \beta_C$.

3.4. Модель М4 — учет взаимодействия зарядов на различных атомах

Следующим шагом по увеличению точности модели может быть явный учет взаимодействия заря-

дов на атомах. Это может быть сделано в предположении, что электронная плотность на атомах имеет форму функции Гаусса. Тогда энергия системы будет записана в виде [15]

$$E(q) = \sum [\alpha_N q_i + \beta_N q_i^2] + \sum [\alpha_C q_i + \beta_C q_i^2] + \sum \sum S_{ij}(r) \frac{q_i q_j}{r}, \quad (11)$$

где $S_{ij}(r)$ — коэффициент, описывающий перекрытие гауссовых функций атомов i и j . В данном случае явным образом вводится зависимость не только от количества атомов различных сортов, но и от геометрии молекулы. Чтобы вернуться к упрощенному рассмотрению задачи, можно провести усреднение последнего слагаемого по различным геометриям:

$$\left\langle S_{ij}(r) \frac{q_i q_j}{r} \right\rangle = S_{CC} q_C^2 + S_{CH} q_C q_H + S_{HH} q_H^2. \quad (12)$$

Здесь дополнительно проведено разделение суммы на вклады различных пар элементов. Величины $S_{CC} q_C^2$ и $S_{HH} q_H^2$, являясь квадратичными поправками, могут быть учтены увеличением параметров β_C и β_H . Учет этого эффекта может привести к изменению параметров β_H и β_C . Остается перекрестное произведение зарядов углерода и водорода, $S_{CH} q_C q_H$. Его учет требует введения в модель еще одного параметра γ . При этом данный параметр будет общим для обоих элементов. Будем учитывать только взаимодействие атомов углерода и водорода, имеющих химическую связь. Тогда количество слагаемых в сумме будет равно числу атомов водорода. Каждый атом водорода связан только с одним атомом углерода. Получаем формулу

$$E(q) = E_{M2}(q) + \gamma N_H q_H q_C. \quad (13)$$

Решая задачу минимизации энергии аналогично (6) и (7), получаем

$$q_H = \frac{2\beta_C \Delta}{N_C(2x\beta_C + 2\beta_H)} + \gamma x \frac{\alpha_C - \alpha_H}{2x\beta_C + 2\beta_H + x\gamma}. \quad (14)$$

Сравнивая с предыдущим приближением, видим, что различие заключается в поправке $x\gamma$, находящейся в знаменателе. Изменение суммарного заряда атомов водорода составит

$$\sum \Delta q = \frac{1}{1 + (2\beta_H + x\gamma)/x\beta_C}. \quad (15)$$

4. СРАВНЕНИЕ ПРЕДЛАГАЕМОЙ МОДЕЛИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Все рассматриваемые модели используют данные только о количестве атомов углерода и водоро-

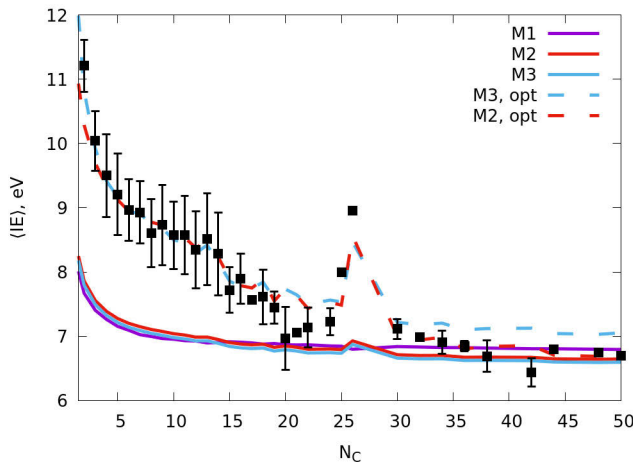


Рис. 3. Усредненные экспериментальные значения энергий ионизации углеводородов, содержащих N_C атомов углерода (значки). Сплошными линиями показаны оценки энергий ионизации моделей M1, M2, M3 с параметрами, основанными на энергиях ионизации атомов (см. табл. 2). Штриховые линии — оценки энергий ионизации моделей M2, M3 с параметрами, подобранными методом минимизации среднеквадратичного отклонения от эксперимента (см. табл. 1)

да. Это накладывает ограничения на максимальную достижимую точность. Согласно анализу экспериментальных данных, погрешность модели не может быть менее 0.4 эВ.

Для сравнения теории и эксперимента использовались два набора параметров моделей. Первый набор был получен исходя из энергий ионизации изолированных атомов водорода и углерода. Коэффициенты модели описываются формулами

$$\alpha = \frac{IE + EA}{2}, \quad (16)$$

$$\beta = \frac{IE - EA}{2},$$

где IE — энергия ионизации атома, EA — энергия сродства к электрону данного атома. Использовались экспериментальные значения энергий ионизации атомов углерода и водорода [19–21]

Второй набор параметров получен минимизацией среднеквадратичного отклонения предсказаний модели от экспериментальных значений энергии. Параметры представлены в табл. 1, 2.

На рис. 3 видно, что все модели позволяют корректно описать энергии ионизации больших молекул. При этом не требуется подгонки параметров

Таблица 1. Параметры моделей M2–M4, полученные оптимизацией среднеквадратичного отклонения от экспериментальных данных. Единицы измерения: α [эВ/е], β [эВ/е²]

	α_H	β_H	α_C	β_C	γ
M2	10.72	4.345	4.699	21.042	-
M3	12.8292	26.8379	6.092	7.283	-
M4	12.38	23.58	6.074	7.36675	0.75

Таблица 2. Параметры моделей M2–M3, полученные исходя из энергий ионизации атомов углерода и водорода, с использованием формул (16). Единицы измерения те же, что и в табл. 1

	α_H	β_H	α_C	β_C
M2/M3	7.1769	6.42	6.26	5

под данные. В моделях M1, M2 предельные значения энергии при больших размерах молекулы зависят только от параметров α . В модели M3 имеется слабая зависимость от параметра β через влияние на распределение заряда. Таким образом, значение электроотрицательности α позволяет описать предельные значения энергий ионизации при $N \rightarrow \infty$.

Дополнительно к корректному описанию ионизации крупных молекул, у моделей M2, M3 наблюдается небольшое увеличение энергии в области $N_C = 26$, которое совпадает с экспериментальной точкой, соответствующей молекуле с большим значением энергии ионизации. Особенностью этой точки является резкое увеличение доли атомов водорода по отношению к атомам углерода. Соседние с данной аномалией точки имеют $x = N_H/N_C \approx 0.7$, а при аномальном увеличении энергии $x = N_H/N_C = 1.8$.

На рис. 2 и 3 видно, что оптимизация параметров позволяет добиться хорошего согласия результатов моделей M2 и M3 с экспериментальными данными во всем диапазоне размеров молекул. Обе модели хорошо воспроизводят увеличение энергии при $N_C = 26$. При этом молекулы с $N_C = 25$ и $N_C = 26$ были специально исключены из выборки, которая использовалась для подгонки параметров. На рис. 2 видно, что модель M3 лучше воспроизводит как результаты для малых молекул, так и наклон зависимости вида $1/N_C$. С другой стороны, модель M2 несколько лучше воспроизводит значения энергии при больших N_C .

Среднеквадратичные погрешности по отношению ко всем 667 энергиям из выборки составили 0.5 эВ для моделей М2, М3, М4. Отклонение данных, полученных согласно модели М4, от результатов модели М3 составило 0.04 эВ. При этом значение параметра γ , отвечающего за поправку модели М4 по отношению к М3, оказалось равно 0.76, что много меньше значений параметров β_{H} и β_{C} (см. табл. 1). Таким образом, дальнейшее увеличение детализации модели не приводит к существенному повышению точности. Модели М2, М3 являются оптимальными для описания энергии ионизации.

5. ВЫВОДЫ

Проведен вывод и верификация аналитических формул, описывающих общие закономерности энергий ионизации органических молекул. Рассмотрена последовательность из четырех моделей нарастающей сложности. На основе сравнения их с экспериментом сделан вывод о степени детализации, которая необходима и достаточна для получения наибольшей точности описания зависимости энергии ионизации от размера и химического состава молекулы.

Показано, что предположение о том, что молекула состоит из абсолютно одинаковых, усредненных атомов, позволяет корректно описать предел энергий ионизации, который достигается при увеличении размера молекулы. Это приближение может быть использовано только для очень больших молекул с числом атомов углерода более 30. Предельное значение энергии ионизации крупных молекул может быть описано исходя из энергий ионизации атомов этой молекулы.

Предположение, что атомы разных сортов различаются, но заряд по молекуле распределяется равномерно, позволяет описать основные особенности зависимости энергии ионизации молекулы от ее состава и числа атомов. Такая модель дает лучшие результаты в случае крупных молекул. С другой стороны, корректный учет перераспределения заряда позволяет лучше описать энергии ионизации малых молекул. Точность данных приближений составляет около 0.5 эВ на выборке из 667 молекул при диапазоне энергий молекул от 6 до 12 эВ. При этом максимальная точность, которую можно получить на основе количества атомов в молекуле, составляет около 0.4 эВ. Данные приближения являются доста-

точными для получения высокой точности описания энергии ионизации.

Кроме того, получены формулы, позволяющие описать перераспределение избыточного заряда на молекуле при ионизации. В данном приближении распределение заряда зависит только от химической твердости атомов.

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (грант 21-79-00150).

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Yu, H. Wang, X. Kong et al., , Nature Energy **5**, 526 (2020).
2. E. Sánchez-Díez, E. Ventosa, M. Guarnieri et al., J. Power Sources **481**, 228804 (2021)
3. K. Wang, F. Wang, Z. Lou et al., Int. J. Mol. Sci. **21**, 974 (2020)
4. A. Wang, S. Kadam, H. Li, et al. npj Comput Mater **4**, 15 (2018).
5. S. McKechnie, G. H. Booth, A. J. Cohen, and J. M. Cole, J. Chem. Phys. **142**, 194114 (2015)
6. S. Smiga and I. Grabowski, J. Chem. Theory Comput. **14**, 4780 (2018)
7. R. Zubatyuk, J. S. Smith, B. T. Nebgen, et al., Nature Comm. **12**, 4870 (2021).
8. G. Montavon, M. Rupp, V. Gobre et al, New J. Phys. **15**, 095003 (2013).
9. H. A. Doan, G. Agarwal, H. Qian et al., Chem. Mat. **32**, 6338 (2020).
10. *Green Energy Materials Handbook*, ed. by Ming-Fa Lin and Wen-Dung Hsu, ISBN 9781138605916, CRC Press (2019).
11. *Lithium-Ion Batteries and Solar Cells Physical, Chemical, and Materials Properties*, ed. by Ming-Fa Lin, Wen-Dung Hsu, and Jow-Lay Huang, ISBN 9780367686239, CRC Press (2022).
12. J. L. Holmes and F. P. Lossing, Organic Mass Spectrom. **26**, 537 (1991).
13. G. Mallocia, G. Cappelliniab, G. Mulasb, and A. Mattonia, Chem. Phys. **384**, 19 (2011).
14. A. K. Rappé and W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. **95**, 8340 (1991) 3358–3363.
15. S. Naserifar, D. J. Brooks, W. A. Goddard III, and V. Cvicekb, J. Chem. Phys. **146**, 124117 (2017).

16. D. Ongari, P. G. Boyd, O. Kadioglu et al., *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 1 (2019)
17. T. Verstraelen, P. W. Ayers, V. Van Speybroeck, and M. Waroquier, *J. Chem. Phys.* **138**, 074108 (2013)
18. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, ed. by P. J. Linstrom and W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
19. R. L. Kelly, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, Suppl. 1 (1987).
20. R. C. Shiell, X. K. Hu, Q. C. J. Hu, and J. W. Hepburn, *Faraday Disc. Chem. Soc.* **115**, 331 (2000).
21. M. Scheer, R. C. Bilodeau, C. A. Brodie, H. K. Haugen, *Phys. Rev. A* **58**, 2844 (1998).