

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

імені В. Н. Каразіна  
Кафедра фізичної хімії

МІНІСТЕРСТВО ВИЩОЇ ОСВІТИ І НАУКИ ГЕРМАНІЇ  
ГАЙДЕЛЬБЕРЗЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Гайдельберзький Інститут Теоретичних Досліджень (ХІТС гГмбХ), група  
Обчислювальної Хімії Карбону

УДК 535.33/.34+541.151.11

До захисту допускаю



" 15" травня 2023 р.

В. о. завідувача кафедри

к.х.н., доц. О.В. Лебідь

**Визначення окисно-відновного потенціалу активних сполук в  
електродах метал-іонних батарей за допомогою методів теорії  
функціонала густини**

Кваліфікаційна робота  
магістра  
студентки гр. ХМ-64  
хімічного факультету  
**НІГЕЙ АНАСТАСІЇ  
ВОЛОДИМИРІВНИ**



Наукові керівники  
к.х.н., доцент  
Керівник молодшої групи, PhD



О. В. Лебідь  
Г. В. Гриньова

ХАРКІВ 2023

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

V.N. KARAZIN KHARKIV NATIONAL UNIVERSITY

Department of physical chemistry

MINISTRY OF HIGHER EDUCATION AND SCIENCE OF GERMANY

HEIDELBERG UNIVERSITY

Heidelberg Institute for Theoretical Studies (HITS gGmbH), Computational Carbon  
Chemistry group

UDK 541.35

Admit to defense



«15» May 2023

Head of the Department  
Assistant professor, PhD  
O. V. Lebid

**Determination of the redox potential of electrode-active compounds  
in metal-ion batteries using Density Functional Theory methods**

Master thesis of 2nd year student  
of the School of Chemistry



**Nihei Anastasiia**

Supervisors  
Assistant professor, PhD  
Junior group leader, PhD



O.V. Lebid  
A. Gryn'ova

KHARKIV 2023

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра містить 36 сторінок, 2 розділи, 15 ілюстрацій та 28 джерел.

**Об'єкт дослідження:** Електрод-активні сполуки у метал-іонних батареях.

**Аппаратура:** програми ORCA 5, Chem3D, Gaussian 16, Chemcraft, Avogadro, PYTHON.

**Метою** роботи було знайти кращий метод в рамках теорії функціонала густини для комп'ютерного обчислення окисно-відновного потенціалу електрод-активних сполук у метал-іонних батареях на основі даних експериментальних вимірювань окисно-відновного потенціалу.

**Актуальністю** даної роботи є можливість замінити дорогі та токсичні катодні матеріали у метал-іонних батареях органічними молекулами для покращення їх ефективності, позбавлення токсичності та зменшення собівартості.

В ході даної роботи було показано, що функціонал Міннесоти M062X з урахуванням корекції на дисперсію та базисним набором Альрікса для опису молекулярних орбіталей def2-TZVPD з включенням поляризаційних та дифузних функцій та модель сольватації SMD відтворює експериментальні дані на високому рівні з показниками кореляції  $R^2 = 0,934$  та MAE=0,22 і його може бути використано для комп'ютерних обчислень окисно-відновного потенціалу органічних молекул.

**Ключові слова:** МЕТАЛ-ІОННІ БАТАРЕЇ, ОКИСНО-ВІДНОВНИЙ ПОТЕНЦІАЛ, ЦИКЛ БОРНА-ГАБЕРА, СПОРІДНЕННІСТЬ ДО ЕЛЕКТРОНА, МЕТОД ФУНКЦІОНАЛА ГУСТИНИ, БАЗИСНИЙ НАБІР, НЕЯВНА МОДЕЛЬ СОЛЬВАТАЦІЇ.

## ABSTRACT

Master thesis contains 36 pages, 2 sections, 15 illustrations and 28 sources.

**Object of research:** Electrode-active molecules in metal-ion batteries.

**Hardware:** ORCA 5, Chem3D, Gaussian 16, Chemcraft, Avogadro, PYTHON.

**The purpose** of this work was to find a suitable method within density functional theory for the redox potential computations of electrode-active compounds in metal-ion batteries with a reliable correlation to experimental values.

**The relevance** of this work is the possibility of replacement of the expensive and toxic cathode materials in metal-ion batteries with organic molecules to improve their efficiency, reduce toxicity and cost of production.

In this work we show the method of computing redox potential with Minnesota functional M062X with dispersion correction and Ahlrichs basis set def2-TZVPD including polarization and diffuse functions together with SMD solvation model, which reproduces the experiment data with a high accuracy with  $R^2 = 0,934$ ; MAE=0,22. In this manner high accurate redox potential can be computed for electrode-active organic molecules.

**Key words:** METAL-ION BATTERIES, REDOX POTENTIAL, BORN-HABER CYCLE, ELECTRON AFFINITY, DENSITY FUNCTIONAL THEORY, BASIS SET, IMPLICIT SOLVATION MODEL.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	6
ВСТУП.....	7
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1. Метал-іонні батареї.....	8
1.1.1. Загальні поняття.....	8
1.1.2. Актуальність.....	8
1.1.3. Будова.....	10
1.1.4. Принцип дії.....	12
1.2. Проблематика.....	12
1.2.1. Електродні матеріали.....	12
1.2.2. Альтернативні катодні матеріали.....	13
1.3. Окисно-відновний потенціал.....	14
1.4. Методи обчислень.....	15
1.4.1. Термодинамічний цикл.....	15
1.4.2. Теорія функціонала густини.....	16
1.4.3. Функціонали густини.....	18
1.4.4. Базисний набір.....	19
1.4.5. Модель урахування розчинника.....	19
2. РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА.....	20
2.1. Методи обчислень.....	20
2.1.1. Спорідненість до електрону.....	20
2.1.2. Ефекти сольватації.....	22
2.2. Вхідні дані.....	24
2.3. Аналіз даних.....	25
2.4. Результати.....	26
ВИСНОВКИ.....	31
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....	32
ДОДАТОК .....	35

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І  
ТЕРМІНІВ

**DFT** - Теорія функціонала густини

**HF** – Гартрі-Фок

**MP** – Moller plesset perturbation theory

**STO** - орбіталь типу Слейтера

**GF** - гауссівські функції

**AO** - Атомні орбіталі

**SIE** – Помилка самовзаємодії

**BSSE** – Помилка суперпозиції базисного набору

## ВСТУП

Метал-іонні батареї знайшли широкого застосування в повсякденному житті як електрохімічні накопичувачі енергії. Таке їх застосування та широке виробництво базується на високих електрохімічних показниках, таких як струмовіддача, кількість циклів заряду-розряду, компактність, легкість у обслуговуванні та інші.

Однак, наразі у виробництві батарей задіяно велику кількість хімічних матеріалів, а ефективність все ще не досягла свого максимуму, тому багато вчених зараз працюють над удосконаленням системи, зокрема, над покращенням електродних матеріалів.

Останні дослідження показали, що використання в катоді, який на даний момент виготовляють з оксиду літію, електрод-активних органічних матеріалів дозволяє знизити токсичність, скоротити витрати, а також підвищити ефективність батареї. Цього можна досягти за допомогою використання певних класів молекул, різноманіття яких дозволяє селективно встановлювати необхідний у батареї потенціал, який контролюється реакцією на катоді між іонами літію та електрод-активною молекулою.

Однак перед сучасними вченими стоїть лабораторна задача у виборі правильної сполуки, що відповідає основним критеріям, та яку надзвичайно складно виявити експериментальним шляхом. У цій роботі детально описано метод обчислення головної властивості електрод-активних сполук – окисно-відновного потенціалу за допомогою квантово-механічних комп'ютерних обчислень, базованих на методі функціонала густини, які полегшать вибір сполук для катодних матеріалів. Метою роботи було знайти кращий метод в рамках теорії функціонала густини для комп'ютерного обчислення окисно-відновного потенціалу електрод-активних сполук у метал-іонних батареях на основі даних експериментальних вимірювань окисно-відновного потенціалу

## 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1. Метал-іонні батареї

#### 1.1.1. Загальні поняття

Метал-іонні батареї вважаються найбільш перспективним технологічним вибором для зберігання електроенергії. Величезних удосконалень у розробці високопродуктивних метал-іонних акумуляторів було досягнуто після багатьох років інтенсивних зусиль. Розрізняють чотири основних види метал-іонних акумуляторів. Найбільшого застосування зазнав літій-іонний акумулятор. Подібним до нього є літій-іонний полімерний акумулятор, який, незважаючи на схожі з літій-іонним акумулятором властивості, виділяють як окремий тип. Окрім того, існують ще алюміній-іонний (Al-ion) та натрій-іонний (Na-ion) акумулятори. Основні відмінності між ними полягають у складі електродів, електроліту та іонів, які є активними носіями заряду батареї. Незважаючи на те, що в різних системах акумуляторів було досягнуто численних успіхів, такі проблеми, як висока вартість виробництва та недостатня ефективність, все ще потребують вирішення.

#### 1.1.2. Актуальність

Метал-іонні батареї широко використовуються в електронних пристроях, зокрема в смартфонах, планшетах, ноутбуках та інших портативних пристроях (Рис.1) [1]. У промисловості вони використовуються як джерела енергії для бездротових мереж, що дозволяє підвищити продуктивність та ефективність процесів виробництва. Вони набули широкого застосування завдяки їхнім привабливим експлуатаційним властивостям, включаючи високу енергоефективність, відсутність ефекту пам'яті, тривалий термін служби, високу густину енергії та високу густину потужності. Ці переваги дозволяють їм бути меншими за масою та розмірами за інші звичайні акумуляторні батареї, такі як свинцево-кислотні батареї, нікель-кадмієві батареї (Ni-Cd) та нікель-металгідридні батареї (Ni-MH).

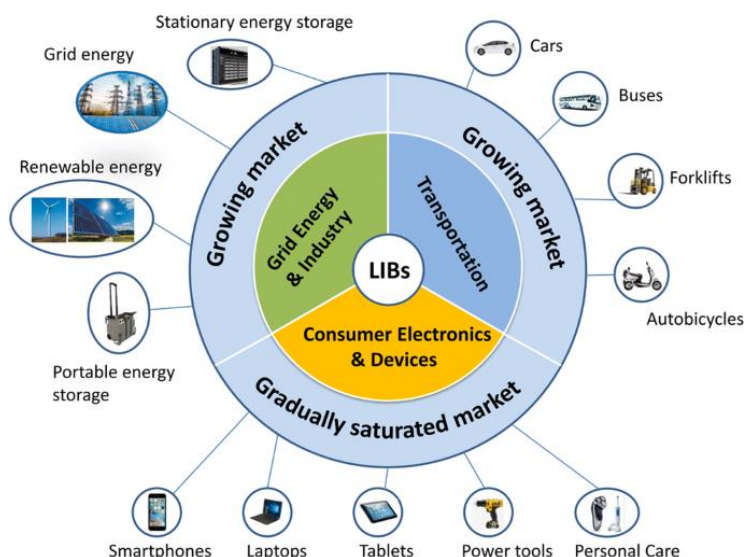


Рис. 1.1 Сфери застосування літій-іонних батарей

Загалом, метал-іонні батареї є важливим елементом в багатьох галузях, оскільки вони забезпечують енергетичну незалежність та забезпечують надійне джерело енергії для різних пристроїв та систем. Водночас, наукові дослідження в цій галузі продовжуються, що відкриває нові можливості для поліпшення якості та ефективності метал-іонних батарей в майбутньому. Прогнози щодо споживання акумуляторів протягом майбутніх років показують, що швидке зростання популярності електронних пристроїв на основі метал-іонних батарей призведе до стрімкого зростання попиту на літій-іонні акумулятори протягом наступного десятиліття (Рис.2) [2].

## Global demand for lithium-ion batteries will be over 3,100 GWh in 2030

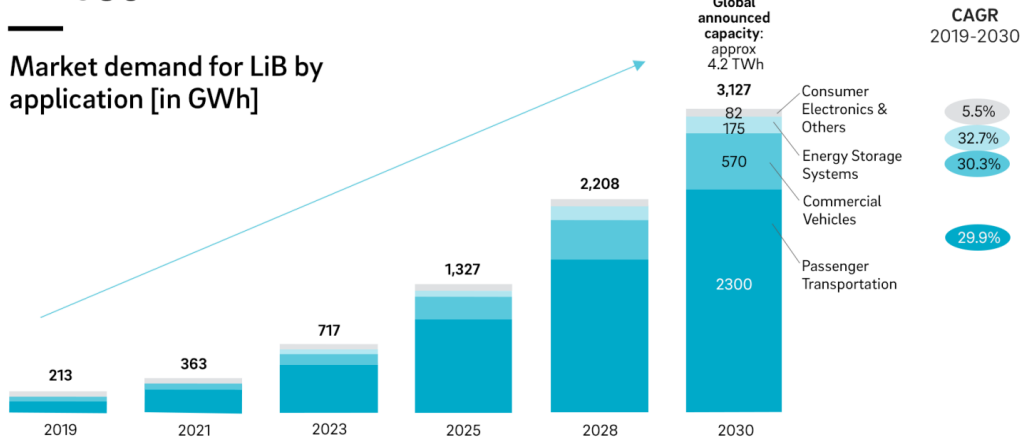


Рис. 1.2 Прогноз щодо споживання літій-іонних батарей на майбутні роки

Незважаючи на наявність передових технологій, вартість комерційного виробництва батарей наразі не дозволяє задовільнити всі потреби споживачів через високу ціну даного процесу.

### 1.1.3. Будова

Для більш глибокого розуміння проблеми виробництва метал-іонних акумуляторів треба дослідити їхню будову та проаналізувати собівартість матеріалів, що витрачаються під час виробництва. Кожна метал-іонна батарея складається з двох електродів (анода та катода), електроліту, сепаратора (мембрани) та зовнішньої електронної схеми [3].

Літій-іонні батареї часто мають катод на основі літію, який може бути виготовлений з оксиду літію, багат шарового оксиду літію або поліаніонного матеріалу. Анод заснований на вуглеці, але матеріали можуть відрізнятися. Давнім варіантом є графіт, але з тих пір в останніх розробках використовується графен і гібридні електроди як графен-графіт. Електролітом виступає розчинена літієва сіль, яка ефективно переносить іони літію. Електроліт є складною сумішшю різних органічних і неводних компонентів, таких як етиленкарбонат (або діетиленкарбонат) з аніонними солями  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$  або  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Літій-іонні батареї є найбільш ефективними, оскільки іони літію можуть проникати з електроліту в електрод, і навпаки, та ефективно вступати в електрохімічні реакції. Це робить цикли заряду та розряду батареї більш ефективними.

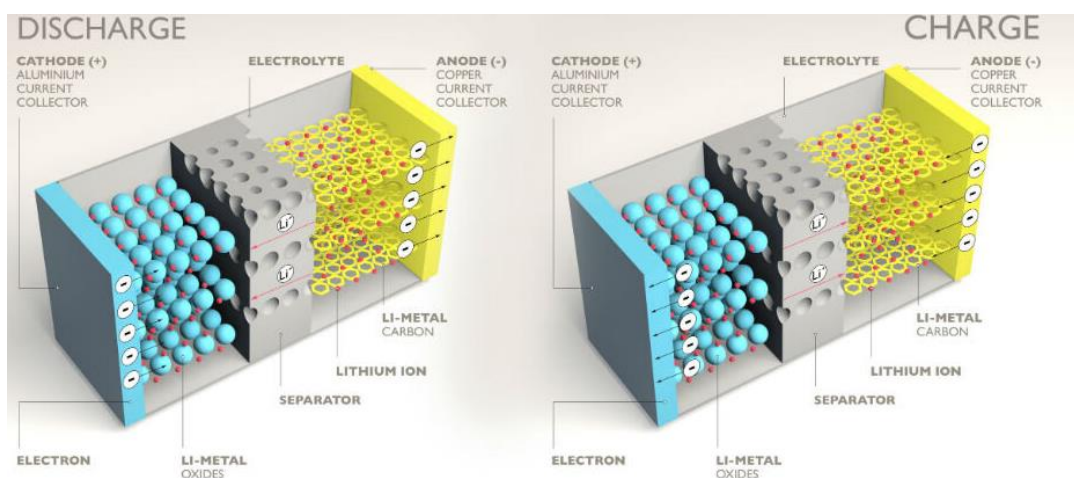


Рис.1.3 Будова літій-іонного акумулятора

Батарея LiPo насправді є різновидом звичайної літій-іонної батареї. Обидва електроди виготовлені з тих же матеріалів, що і в літій-іонних акумуляторах, але основна відмінність полягає в електроліті. Електроліт складається не з неводної рідини, а з полімеру, тому він має гелеподібну (напівтверду) консистенцію, але при цьому залишається рідким для перенесення іонів літію. Більшість електролітів, що використовуються в батареях LiPo, складаються з твердих полімерів, таких як полі(етиленоксид) (PEO), полі(акрилонітрил) (PAN), полі(метилметакрилат) (PMMA) або полі(вініліденфторид) (PVdF). ), які були дисперговані в органічному розчиннику для надання йому необхідної гелеподібної консистенції.

Склад натрій-іонних акумуляторів не сильно відрізняється від літій-іонних акумуляторів, оскільки обидва активні іони мають один позитивний заряд. У натрій-іонних батареях носіями заряду є іони натрію, катодами виступають композитні матеріали, виготовлені з оксидів перехідних металів натрію, а аноди зазвичай виготовляються з аморфного вуглецю. Електроліти можуть бути водними або неводними за своєю природою, але найбільш широко використовуються натрієві сольові аніонні електроліти (навідміну від літєвих електролітів в літій-іонних акумуляторах), причому зазвичай вибирають  $\text{NaPF}_6$ .

Al-іонні акумулятори не так добре зарекомендували себе, але мають великі перспективи. Основна причина, через яку вони потребують досліджень, полягає в тому, що алюміній несе три заряди в порівнянні з одним зарядом літію, тому він має потенціал для зберігання набагато більшої кількості енергії. Але великий ефективний заряд іонів алюмінію ускладнює їх вихід з електродів після того, як вони зазнали електрохімічних реакцій, і тому алюміній-іонні акумулятори ще не зазнали комерційного використання. Матеріали на основі алюмінію та графіту, як правило, складають анод і катод відповідно, а електроліт являє собою рідину, що складається з різних видів хлориду алюмінію, але електродні матеріали в даний час знаходяться в стадії розробки і можуть змінитися, оскільки нові дослідження дають більш ефективні матеріали та впроваджують різноманітність хімічних речовин.

#### 1.1.4. Принцип дії

Основний робочий механізм однаковий в більшості металоіонних акумуляторів. Літій-іонні батареї вважаються найкращим прикладом, але принципи функціонування алюмінієво-іонних та натрій-іонних батарей є аналогічними, за умови заміни іонів літію на іони алюмінію та натрію відповідно. Варто відзначити, що електрохімічні реакції, що відбуваються на аноді та катоді, можуть відрізнятися у різних типах акумуляторів і кожен тип акумулятора слід розглядати окремо.

Існує два основних взаємопов'язані процеси в батареї, що перезаряджається: зарядка і розрядка. Механізм заряджання – це процес, за допомогою якого батарея накопичує енергію, а розрядка – процес вивільнення енергії при використанні пристрою. Під час зарядки, електрони від джерела живлення, що заряджає акумулятор, з'єднуються з іонами літію в катоді. Такий процес призводить до руху іонів через електроліт та сепаратор до анода, куди вони входять через молекулярні отвори у матеріалі анода – процес, відомий як інтеркаляція. Коли пристрій, що утримує батарею, ввімкнено, на аноді відбувається реакція окислення, в результаті якої іони літію залишають анод і переміщуються до катода і впроваджуються в нього. Під час розрядки вивільняються електрони, що призводить до генерації електричного струму, що живить пристрій. Якщо батарея не використовується або не заряджається, іони літію десорбуються в електролітне середовище між електродами.

## 1.2. Проблематика

### 1.2.1. Електродні матеріали

Незважаючи на великий успіх літій-іонних батарей для використання в різних галузях, особливо для портативних електронних пристроїв, безпрецедентному використанню літій-іонних акумуляторів було перешкоджено за рахунок використання в катоді рідкісних металів, таких як кобальт, та загальної собівартості використання катодних матеріалів. Крім того, низьку дифузійну швидкість літію в звичайному електроді на основі матеріалів з перехідних металів було відзначено як обмежуючий фактор, відповідальний за малу потужність. Тому для того, щоб подолати такі перешкоди у сучасній технології літій-іонних акумуляторів важливо розглянути всі

можливі матеріали, щоб виокремити перспективні, які володіють більшою стійкістю і підвищеною продуктивністю.

Серед різноманітних матеріалів-кандидатів органічні матеріали мають ряд переваг порівняно зі звичайними матеріалами для електродів. По-перше, органічні матеріали складаються з великої кількості відносно простих елементів, такі як вуглець, кисень, сірка, водень і азот. По-друге, органічні молекули, здатні до окисно-відновних реакцій, такі як хінони, коронени, коранулени та графенові плівки, пропонують вищу потужність порівняно зі звичайними матеріалами. По-третє, органічні електродні матеріали мають вищі структурні ступені свободи, дозволяючи варіювання їхніх електрохімічних властивостей. Крім того, ці органічні матеріали можуть поєднуватись з вуглецевими наноматеріалами, такими як графен/графітові похідні, щоб надати ще більше можливостей у матеріальному дизайні з більш високою продуктивністю. [4]

### 1.2.2. Альтернативні катодні матеріали

Серед досліджених на даний момент класів органічних матеріалів перспективними кандидатами в якості альтернативних катодних матеріалів є супряжені карбоніли, широко вивчені через їх регульовані структури та властивості, пов'язані з акумулятором.

Хінони, які є широким підкласом супряжених карбонілів, привернули величезну увагу дослідницької спільноти, особливо через їхню здатність вступати в електрохімічні реакції з іонами  $Li$ . Окисно-відновні властивості хінонів можна пояснити здатністю до переходу карбонільної групи в енольну форму [4]. Однак, основним недоліком сполук на основі хінону є висока розчинність в органічних електролітах, і їхні окисно-відновні властивості вимагають подальшої оптимізації для практичного застосування в якості електродних матеріалів.

Різні модифікації, такі як функціоналізація хімічними групами, заміщення гетероатомів, злиття ароматичних кілець та збільшення числа карбонільних груп, були використані для покращення електрохімічної продуктивності органічних матеріалів.. Враховуючи великий хімічний і конфігураційний простір електрод-активних сполук, високопродуктивний обчислювальний скринінг є перспективною

стратегією для створення віртуальних бібліотек різноманітних електрод-активних сполук, прогнозування їх продуктивності шляхом обчислення дескрипторів і виявлення найбільш перспективних кандидатів для подальшої перевірки.

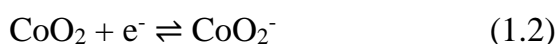
### 1.3. Окисно-відновний потенціал

Для визначення молекулярних властивостей, які підлягають дослідженню, необхідно побудувати модель розрахунку електродного потенціалу реакції на катоді між іоном літію та електрод-активною молекулою. Таку модель можна схематично виразити за допомогою реакції оксиду кобальта (класичним катодним матеріалом) з іоном літію (Рів.1):



Оскільки процес перенесення заряду відбувається між твердою поверхнею катода і розчином електроліту, максимально наближеною до експерименту є модель, що розглядає взаємодію молекул на твердій поверхні на межі з шаром електроліту. Однак, слід зазначити, що наближені до реальної моделі розрахунки у твердому стані потребують дуже великих обчислювальних витрат лише для того, щоб знайти мінімальну енергію та оптимальну структуру.

Враховуючи факт, що при подальшому літіюванні структур складність розрахунків у разі збільшиться через наявність різноманітних однаково ймовірних аморфних структур навіть для однієї сполуки, яким властиві різні зарядні ємності та значення потенціалу, на даний момент твердофазний розрахунок провести неможливо. Крім того, у першому наближенні слід розраховувати окисно-відновний потенціал для електрод-активної молекули, оскільки він досить сильно корелює з потенціалом реакції літіювання, проте значно знижує обчислювальні витрати. В результаті, об'єктом досліджень виступає реакція одноелектронного відновлення катодного матеріалу:



А при заміщенні оксиду кобальта органічною молекулою M:



Окисно-відновний потенціал, який також називається потенціалом реакції одноелектронного відновлення, можна визначити експериментальним шляхом. За останні роки було опубліковано кілька статей, у яких наведено результати експериментів з вимірювання потенціалу реакції для різних хінонів та поліциклічних ароматичних сполук[5-9]. За допомогою вищевказаних досліджень можна розробити точний метод квантово-хімічного обчислення потенціалу реакції та порівняти отримані результати з експериментальними даними.

#### 1.4. Методи обчислень

##### 1.4.1. Термодинамічний цикл

Можливість прогнозування окисно-відновних потенціалів наразі має велике значення. Існує декілька протоколів для теоретичного передбачення стандартних окисно-відновних потенціалів. Одним з найбільш популярних методів є використання цикла Борна-Габера (показаний на Рис.4), де вільна енергія Гіббса окисно-відновної напівреакції в розчиннику складається зі зміни вільної енергії в газовій фазі та вільної енергії сольватації окислених і відновлених форм. (Рів.5,6 ).

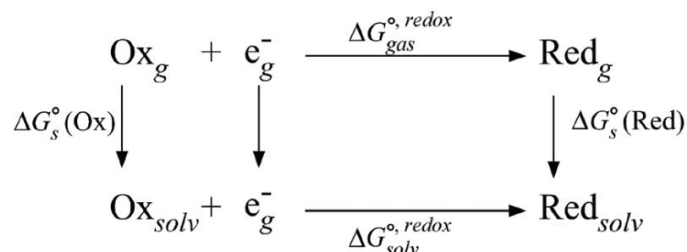


Рис. 1.4 Термодинамічний цикл Борна-Габера

$$\Delta G_s^{\text{red}} = \Delta G_{\text{vac}}^{\text{red}} + \Delta G_s^{\text{R}^-} - \Delta G_s^{\text{R}} \quad (1.5)$$

$$\Delta G_s^{\text{red}} = -nFE \quad (1.6)$$

##### 1.4.2. Теорія функціонала густини

Нині за допомогою методів квантової хімії можливо передбачити багато особливостей реакцій і також властивостей молекул, зокрема енергію та структуру молекул, їхню стабільність, енергію та структуру перехідних станів, енергію зв'язку, мультипольні моменти, поляризованість та гіперполяризованість, термохімічні властивості, реакційну здатність до різних реакцій та багатьом іншим. У цій роботі,

використовуючи сучасні квантово-хімічні методи, було обчислено окисно-відновний потенціал для ряду органічних електрод-активних сполук.

Усі квантово-хімічні методи базуються на розв'язанні незалежного від часу рівняння Шредінгера (Рів.7), де  $\hat{H}$  – це оператор, який відтворює загальну енергію системи як суму потенціальної та кінетичної енергії (рів.8):

$$\hat{H}\Psi(\{x_e\}, \{R_n\}) = E\Psi(\{x_e\}, \{R_n\}) \quad (1.7)$$

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (1.8)$$

Де  $\hat{H}$  – оператор Гамільтона,  $\Psi$  – хвильова функція,  $x$  – координати електронів,  $R$  – координати ядер,  $T$  – кінетична енергія,  $V$  – потенційна енергія.

Однак через відсутність аналітичного рішення рівняння Шредінгера для багатоелектронних систем, з'являється необхідність у введенні наближень, для врахування яких була розроблена низка квантово-хімічних методів з різними параметрами точності та обчислювальних витрат. Першим наближенням вважається наближення Борна-Оппенгеймера, в якому припускається, що через порівняно велику масу, ядра атомів рухаються набагато повільніше, ніж електрони, тому ядра атомів можна вважати нерухомими. Тоді кінетична енергія ядер атомів прирівнюється до нуля, а потенціальна енергія взаємодії ядер один з одним виражається сталою величиною. Далі наближення методів хвильової функції відрізняються від наближення методу DFT (DFT - Density Functional Theory).

В даній роботі як основний розрахунковий метод дослідження було обрано метод функціонала густини DFT, оскільки він є одним із найбільш популярних методів [10]. Популярність пов'язана з тим, що його використання не вимагає великих комп'ютерних витрат, результати обчислень мають гарну згоду з експериментальними даними, а їхня точність не поступається, а найчастіше й перевершує точність результатів обчислень з використанням таких ab initio методів, як Гартрі-Фок та деяких пост-Гартрі-Фок методів. Головна відмінна риса DFT від Гартрі-Фока в тому, що моделі DFT враховують ефект електронної кореляції. Наближення Гартрі-Фока також, якоюсь мірою, враховує ці кореляції при розрахунку енергії взаємодії електрона з усередненим самоузгодженим полем, спричиненим іншими електронами, тоді як методи, що включають електронні

кореляції, обчислюють миттєву взаємодію пар електронів з протилежними спінами. Це наближення призводить до того, що розрахунки за Гартрі-Фоком виявляються менш точними для певних типів молекулярних систем. Таким чином, методи DFT мають переваги перед більш ресурсномісткими методами *ab initio*.

Усі обчислення за допомогою методу DFT проводяться в рамках так званого формалізму Кона-Шема. Традиційний метод DFT у формулюванні Кона-Шема визначається через теореми Гоенберга-Кона та існування системи невзаємодіючих частинок, електронна густина якої ідентична електронній густині реальної системи взаємодіючих частинок [11, 12].

Перша теорема Гоенберга-Кона встановлює взаємно-однозначну відповідність між точною електронною густиною  $\rho(\mathbf{r})$  і точним зовнішнім потенціалом [13]. Оскільки зовнішній потенціал визначає точну хвильову функцію основного стану  $\Psi(\mathbf{r})$  [13], можна зробити висновок, що точна хвильова функція основного стану є функціоналом електронної густини.

Друга теорема Гоенберга-Кона гарантує існування варіаційного принципу такого, що обчислювальна енергія електронів системи з пробною електронною густиною завжди вища за повну енергію, одержувану з точною електронною густиною [13,14]. Обидві теореми Гоенберга-Кона дають змогу побудувати теорію багатьох тіл, що використовує електронну густина як основну величину для обчислень. Використання того факту, що електронна густина основного електронного стану системи невзаємодіючих електронів точно дорівнює електронній густині реальної системи, призводить до отримання рівнянь Кона-Шема. За гарної апроксимації обмінно-кореляційного функціонала можна адекватно враховувати обмінно-кореляційну енергію і розв'язати рівняння Кона-Шема самоузгоджено. Отриману електронну густина в результаті розв'язання можна використовувати для обчислення повної енергії системи.

#### 1.4.3. Обмінно-кореляційні функціонали

Обмінно-кореляційні функціонали є ключовою частиною методу функціонала густини (DFT). Вони описують електронну кореляцію та обмін між електронами в молекулах. Обмінна енергія виникає з того, що два електрони зі схожими

квантовими числами не можуть знаходитись в одному місці в тому ж квантовому стані (принцип Паулі), тому вони взаємодіють, змінюючи свої положення або взаємну відстань один від одного. Кореляційна енергія виникає з того, що електрони взаємодіють один з одним через електричне поле, яке вони створюють разом. Обмінно-кореляційні взаємодії важко описати аналітично, тому використовують функціонали для їх опису у рамках DFT.

Наразі обмінно-кореляційні функціонали можна розділити на три класи за ступенем уточнення [15]: локальні функціонали (в основі використовується модель електронного газу), функціонали з градієнтною корекцією (враховується градієнт електронної густини) і метаградієнтні (враховується залежність від другої похідної електронної густини). За ступенем урахування нелокальної або Гартрі-Фоковської (HF) обмінної взаємодії [15]: чисті, гібридні, з поправкою на далекодію, подвійні гібридні з урахуванням HF обміну та врахування кореляції за допомогою теорії MP.

#### 1.4.4.Базисний набір

Базисний набір - набір функцій, який використовується для побудови молекулярних орбіталей, що виражаються як лінійна комбінація функції атомних орбіталей з певними вагами або коефіцієнтами.

$$\Psi_i = C_{i1}\varphi_1 + C_{i2}\varphi_2 + \dots + C_{in}\varphi_n, \quad (1.9)$$

де  $\Psi_i$  молекулярна орбіталь, функції  $\varphi_j$  деякого базисного набору атомних орбіталей. Коефіцієнти розкладання  $C_{ij}$  для  $i = 1, 2, \dots, n$ , ( $n$  - число функцій базисного набору) - це варіаційні параметри, які знаходяться шляхом розв'язання відповідних рівнянь самоузгодженого поля. У найпростішому випадку,  $\varphi_j$  в розкладанні являють собою хвильові функції атомних орбіталей, зайнятих електронами в основному стані. Такий базисний набір називається мінімальним базисом. Базис називається розширеним, якщо він включає додатково атомні орбіталі, не зайняті в основному стані атома. Найширшої популярності набули два типи базисних функцій - атомні орбіталі Слейтерівського типу (Slater type orbital - STO) і функції гауссового типу (Gaussian Functions - GF).

#### 1.4.5. Модель урхування розчинника

Для підрахунку вільної енергії сольватації необхідно побудувати модель розчинника. Це можна зробити явно - шляхом розгляду розчинника як набору великої кількості молекул. Однак цей метод при моделюванні вимагає порівняно великих витрат обчислювальних ресурсів, оскільки при обчисленні необхідних властивостей потрібно провести усереднення за станом молекул розчинника. Тому частіше використовують неявні (їх часто називають континуальними) моделі розчинника, у яких розчинник розглядають як безперервне (континуальне) середовище із заданими властивостями, зокрема із заданою діелектричною проникністю [16-18].

## 2. РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА

### 2.1. Методи обчислень

Для того, щоб якомога точніше передбачати окислювально-відновний потенціал, потрібно підібрати правильний метод розрахунку, ґрунтуючись на об'єкті обчислень, а саме на типі молекул, якими в даній роботі є органічні сполуки, переважно хінони, ароматичні сполуки з функціональними групами та поліциклічні ароматичні вуглеводні. Ці класи сполук мають ароматичні кільця, що складаються з плоских циклічних систем із сполученою системою електронів, делокалізованою електронною густиною та кон'югованими подвійними зв'язками, які надають їм стабільності. Теорія функціонала густини є доволі точним методом для розрахунку електрохімічних характеристик подібних систем.

#### 2.1.1. Спорідненість до електрону

При виборі функціонала для обчислень енергії станів молекули ми ґрунтувалися на статтях, у яких вже проводили розрахунок окисно-відновного потенціалу для електрод-активних молекул. Ми зупинилися на трьох функціоналах, один з яких – функціонал Міннесоти M062X, який був розроблений групою дослідників з Університету Міннесоти і представляє собою комбінацію методів градієнтної функціональної теорії (GGA) та гібридних функціоналів. Він відомий своєю універсальністю та підходить для обчислень органічних молекул, а також ефективністю у плані швидкості проведення розрахунків та включенням корекції на дисперсію[19]. Корекція на дисперсію [20,21] враховує нековалентні міжмолекулярні взаємодії, спричинені індукованими диполями, що збільшує точність розрахунків. Вона також допомагає уникнути помилок самовзаємодії та відсутності довгострокових кореляційних ефектів, спричинених Лондонівською дисперсією.

Таким чином, ми також враховували корекцію дисперсії (D3) для гібридного функціонала PBE0, який також є універсальним і відносно точним завдяки поправці на обмін Гартрі-Фока.

Функціонал PBE0 [22] - це гібридний функціонал, який комбінує в собі функціонали обміну та кореляції PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) з функціоналом обміну Гартрі-Фока (HF). Цей підхід дає змогу детальніше вивчити електронну структуру молекул, включаючи їх дипольні та мультипольні моменти, а також енергетичні спектри. Функціонал PBE, що використовується для розрахунку обмінної та кореляційної енергій, використовує локальну гутину стану (LSDA). Цей підхід ефективний для більшості молекулярних систем, але не завжди дозволяє точно описати взаємодію електронів в системах зі складною електронною структурою, наприклад, в системах з високим ступенем кореляції. Натомість, функціонал обміну Гартрі-Фока, який базується на повній гартрівській густині стану, дозволяє точно описати кореляційну енергію в таких системах, але є дуже обчислювально складним для більших молекулярних систем.

Гібридний функціонал PBE0 поєднує в собі переваги обох підходів. Він використовує функціонал обміну PBE для обчислення обмінної енергії та функціонал обміну Гартрі-Фока для кореляційної енергії. Цей підхід дозволяє досягти достатньої точності результатів при розумній швидкості обчислень.

Після аналізу великої бази даних [23] обчисленого потенціалу для органічних молекул за допомогою функціонала B3LYP, ми вирішили включити цей функціонал для обчислень потенціалу для набору даних молекул з відомими експериментальними значеннями потенціалу.

Функціонал B3LYP (Becke, 3 параметри; Lee, Yang, Parr) є одним з найбільш популярних функціоналів у квантовій хімії. Він є гібридним функціоналом, що комбінує в собі функціонал обміну та функціонал кореляції. Функціонал B3LYP показує задовільну точність у порівнянні з експериментальними даними. Проте, має також свої обмеження. Основним недоліком функціонала B3LYP є його чутливість до вибору базисного набору [24]. Відповідність результатів може значно залежати від того, який базисний набір використовується, і використання різних базисних наборів може привести до різних результатів.

До функціонала B3LYP ми не стали додавати корекцію на дисперсію, щоб мати змогу порівняти точність результатів із розрахунками великої бази даних [23]. З тією ж метою ми вибрали базисний набір 6-311G(d,p) для B3LYP, але вирішили

використовувати базисний набір def2TZVPD для обчислень у двох інших функціоналах. Цей вибір обумовлений оптимальним співвідношенням точності та часу розрахунків, а також широким діапазоном елементів, для яких прописаний базисний набір. В обох випадках у базисному наборі включені поляризаційні функції для всіх типів атомів, що дозволяє враховувати поляризацію електронної густини біля ядра. Базисний набір Альрікса при цьому включає також дифузні функції s, p і d типу, що дозволяє описувати електронну густину далеко від ядра. Включення дифузних функцій є особливо важливим для оптимізації геометрії аніонних станів, і тому необхідно для розрахунків окисно-відновного потенціалу нашої моделі.

### 2.1.2. Ефекти сольватації

Описані вище кроки відносяться в основному до розрахунку спорідненості до електрона. Однак, у циклі Борна Габера крім енергій аніонного та нейтрального станів у вакуумі потрібно також провести обчислення енергій сольватації для двох форм. Енергію сольватації для розрахунків у функціоналі PBE0 і B3LYP обчислювали за допомогою неявної моделі сольватації CPCM, а для функціонала M062X вибрали SMD, тому що це найчастіше застосовувані в цих умовах моделі сольватації, які, до того ж, були параметризовані під вищезазначені функціонали. [25, 26]. В якості розчинника був обраний ацетонітрил як один з можливих електролітів, що використовуються у метал-іонних батареях.

Модель CPCM-UAKS була розроблена спеціально для прогнозування вільної енергії сольватації у воді, хоча були спроби поширити ці моделі на неводні розчинники шляхом варіювання інших параметрів моделі розчинника, таких як коефіцієнт масштабування ( $\alpha$ ), що визначає порожнину, недоступну для розчинника. У роботах із застосування моделей розчинника SMD і CPCM [27] було досліджено, як на розраховану вільну енергію Гіббса сольватації впливає значення електростатичного коефіцієнта масштабування для радіусів сфер UAKS у поєднанні з методом CPCM/B3LYP-6/31G(d). Електростатичний коефіцієнт масштабування застосовується до радіусів обраної моделі для формування розчинника, що виключає поверхню навколо молекули розчиненої речовини (тобто для утворення супермолекули), і впливає насамперед на електростатичний внесок у вільну енергію сольватації. Цей фактор компенсує ефекти, що виникають через відмінність

поверхні, доступної для розчинника з поверхнею, що описується радіусами атомів розчиненої молекули. Здатність молекул розчинника досягати поверхні залежить від її розміру, типу використовуваних радіусів  $i$ , меншою мірою, від типу молекули розчиненої речовини (особливо від її заряду).

Таким чином, CPCM була імплементована у програмі Gaussian16 з `dovac, self` ключами, у SCRF відділі (пояснення ключів у додатку). Використовуючи таку модель сольватації, ми розглядаємо молекулу в розчині, оточену реакційним полем розчинника, який має певну діелектричну проникність. При цьому сама молекула знаходиться у порожнині певної форми, розміри якої визначались за допомогою UAKS моделі для атомних радіусів. Також використовували коефіцієнт масштабування, що дорівнює 1.45 [27].

SMD - універсальна модель сольватації, заснована на квантово-механічній зарядній густині розчиненої молекули, що взаємодіє із середовищем, заданим параметрами розчинника. Модель сольватації SMD також здатна обчислювати вільну енергію сольватації в багатьох розчинниках, як для заряджених, так і для незаряджених систем. В даній роботі SMD була імплементована у програмі Gaussian16 з `dovac, self` ключами, у SCRF відділі (пояснення ключів в додатку) та фактором масштабування 1.45.

Після виконання обчислень спорідненості до електрону та енергії сольватації останнім кроком у обчисленні відновлювального потенціалу є правильний аналіз результатів та перерахунок енергії у необхідні одиниці виміру. Спорідненість до електрона, отриману як різниця енергії аніонного та нейтрального станів, підсумовуємо з перерахованої на одиниці Гартрі енергією сольватації аніону і віднімаємо перераховану на одиниці Гартрі енергію стану нейтральної форми. Таким чином отримуємо енергію відновлення у розчиннику в одиницях обчислень – Гартрі. Потім з Гартрі потрібно перевести обчислення у Джоуль/моль, з наступним поділом на константу Фарадея і умовну кількість електронів в реакції. Від отриманого значення варто відняти абсолютний потенціал водневого електрода SHE, а потім перерахувати отриманий потенціал до потенціалів щодо інших електродів використовуючи таблицю перерахунку [28].

Для розрахунків відносного потенціалу для порівняння з експериментальними даними додавали абсолютне значення електрода  $-4,52$  eV [28], який використовувався у вимірюваннях.

Набір молекул для обчислень був взятий з 5 статей [5-9]. В результаті комбінування обчислень енергій станів та енергій сольватації були розраховані окисно-відновні потенціали, значення яких будуть обговорені далі.

## 2.2. Вхідні дані

Для запуску обчислень спорідненості до електрону у програмі ORCA 5 створили вхідні файли для молекул з ключовими словами та параметрами (Рис. 1). (Пояснення ключів викладені в додатку)

```
! M062X TIGHTSCF TIGHTOPT FREQ def2-TZVPD
! defgrid3
%pal
nprocs 16
end
%maxcore 10000
%base "2optt"
* xyzfile -1 2 2opt.xyz

$new_job

!M062X TIGHTSCF def2-TZVPD MORead
%pal
nprocs 16
end
%maxcore 10000
%molinp "2optt.gbw"
%scf
  Stabperform true
end
* xyzfile -1 2 2optt.xyz
```

Рис.2.1 Приклад вхідного файлу для програми ORCA5 для обчислення енергії стану молекули №2 у функціоналі M062X

Для запуску обчислень енергій сольватації у програмі Gaussian 16 створили вхідні файли для молекул з ключовими словами та параметрами (Рис.2):

```

%chk=2solv.chk
%mem=5000Mb
%nProcShare=8
#M062X/cc-pVTZ 6D SCF=Tight IOP(2/17=4) SCRF=(SMD,Solvent=acetonitrile,Read,dovac,self) INT(grid=ultrafine)

2

-1 2
N 3.59066035892406 0.21227923789215 0.71428520895720
C 2.44637213138905 0.14418293730229 0.48883418072332
C 1.08012257274716 0.06401463090205 0.21513414376360
C 0.48715041146826 -1.13479674585195 -0.32033413917185
C -0.85503966283595 -1.19903924980513 -0.58217155016939
C -1.71740136212103 -0.10172196333948 -0.34173997028371
C -1.14250259630286 1.08088061223398 0.18437218638622
C 0.19589419074667 1.17538585590362 0.45611990522506
H 1.12268017607271 -1.99068307597725 -0.51435697158779
H -1.26365169897747 -2.12051928122380 -0.98559148324051
H -2.77615481602293 -0.16423737041597 -0.55269893809892
H -1.77580756184756 1.94082717269956 0.37984324134335
H 0.60767985675988 2.09342823967993 0.85830718615343

surface=sas
rsolv=0

```

Рис. 2.2 Приклад вхідного файлу для програми Gaussian 16 для обчислення енергії сольватації молекули №2 у функціоналі M062X с моделлю сольватації SMD

### 2.3. Аналіз даних

Для аналізу результатів з обчислених в програмі ORCA5 файлів було взято вільну енергію Гіббса молекул (Рис.3):

```

-----
GIBBS FREE ENERGY
-----

The Gibbs free energy is G = H - T*S

Total enthalpy          ... -324.37284625 Eh
Total entropy correction ... -0.03864526 Eh -24.25 kcal/mol
-----
Final Gibbs free energy ... -324.41149151 Eh

```

Рис. 2.3 Екстракція значення вільної енергії Гіббсу з файлу з результатами обчислень в програмі ORCA5

Для знаходження енергій сольватації було проаналізовано файли, обчислені в програмі Gaussian 16 (Рис.4):

```

-----
SMD-CDS (non-electrostatic) energy (kcal/mol) = -0.41
Total non electrostatic (kcal/mol) = -0.41
DeltaG (solv) (kcal/mol) = -54.35
-----

```

Рис. 2.4 Екстракція значення енергії сольватації з файлу з результатами обчислень в програмі Gaussian 16

## 2.4. Результати

Приклади молекул з наборів даних можна побачити на Рис.5. Серед них є представники хінонів, функціоналізованих галогенами, гідроксі- та ціано- групами, поліциклічні ароматичні сполуки, а також гетероцикли.

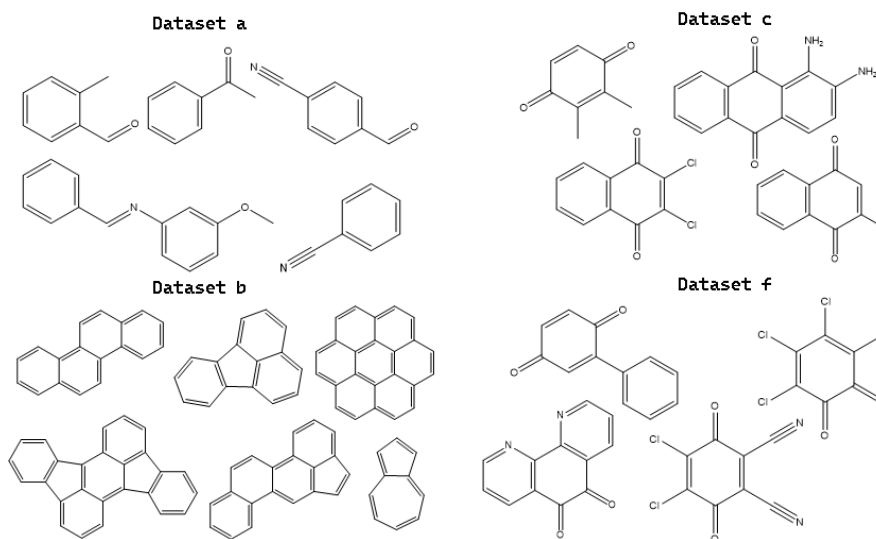


Рис. 2.5 Молекули з експериментально визначеним окисно-відновним потенціалом, для яких за допомогою DFT обчислено окисно-відновний потенціал

Порівняння обчислень з експериментальними даними на прикладі обчислень з функціоналом PBE0 наведено на Рис. 6 :

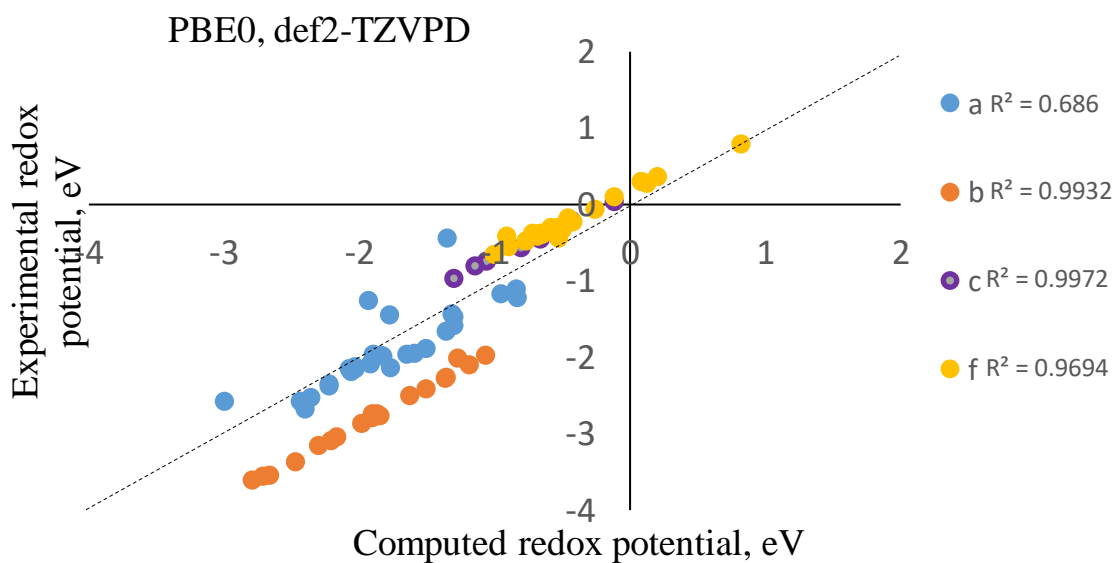


Рис. 2.6 Порівняння обчислених даних з експериментальними даними

Переходячи до аналізу результатів слід зазначити високу кореляцію та наближеність обчислених даних до експериментально вимірених окисно-відновних потенціалів. Для набору даних «а», зображеному на Рис.10 наявні випадючі точки, що належать аліфатичним ангідридам, що може означати неправильно обрану модель сольватації (в нашій роботі використовувалась модель неявної сольватації) та недосконалість методу обчислення саме для цього класу сполук (великі значення SIE та BSSE). Виходячи з того, що при попередніх розрахунках спорідненості до електрона молекули ангідридів також не підпадали під загальну кореляцію, можна зробити висновок, що цей клас сполук треба обчислювати за допомогою інших квантово-хімічних методів.

Окрім випадючих точок набору даних «а» можна помітити завищені значення для всього набору «б» (Рис.6), всі значення якого відрізняються приблизно на величину 0,8 eV. Важливо зазначити, що обчислені окисно-відновні потенціали зі статті Девіса А. [6] відрізняються від експериментальних даних окисно-відновного потенціалу для тих самих сполук, також наведених в статті (Рис.7), з чого був зроблений висновок, що значення, яке додавали автори для переведення значень потенціалу відносно одного електроду до іншого, було взято неправильно.

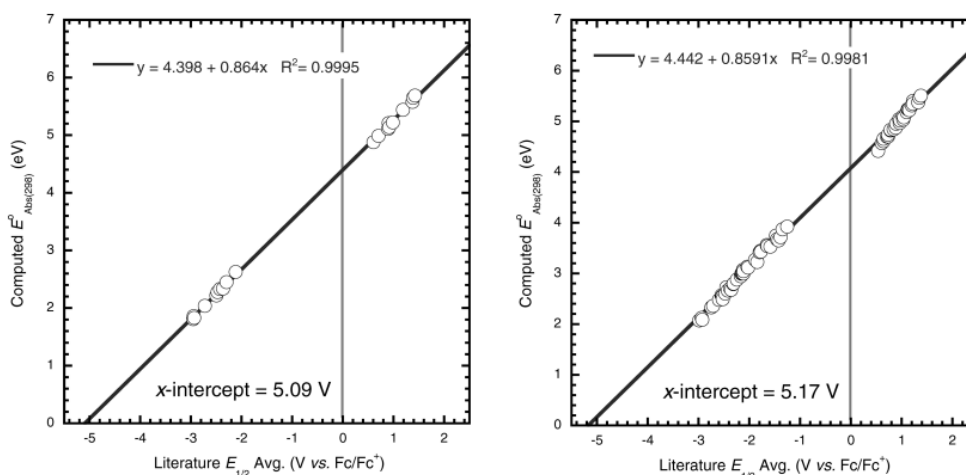


Рис. 2.7 Порівняння квантово-хімічних обчислень з експериментальними даними [6]

Ми звернулись до інших статей в пошуках альтернативних експериментальних даних і віднайшли результати Юджина Дж. та ін.[9], в яких була

певна кількість молекул з обраного нами набору, тож ми були в змозі порівняти експериментальні дані з різних джерел і отримали наступну кореляцію (Рис. 8)

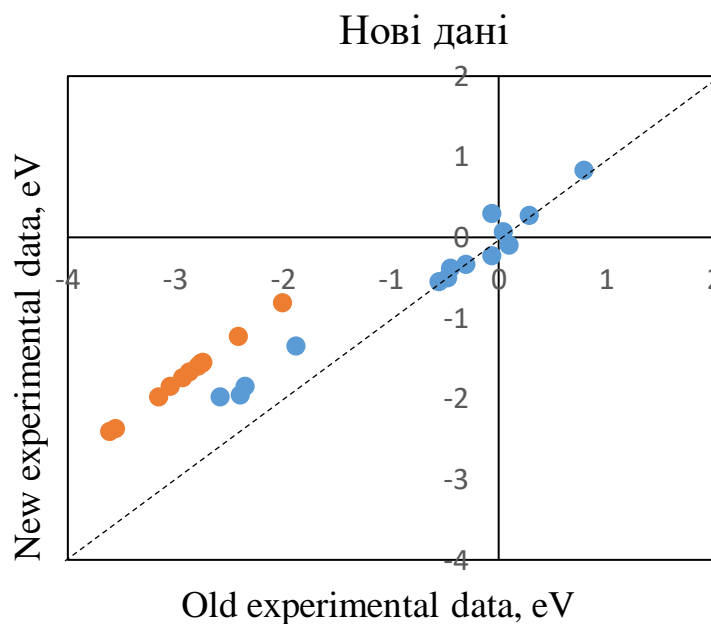


Рис. 2.8 Порівняння експериментальних даних з різних статей

З рисунку видно, що поліциклічні ароматичні сполуки (виділені помаранчевим кольором) знов відрізняються від загальної кореляції. Співставлення нових та старих експериментальних даних з обчисленими значеннями представлено на Рис. 9, на якому зображено різницю між вимірними значеннями приблизно в 1,2 eV.

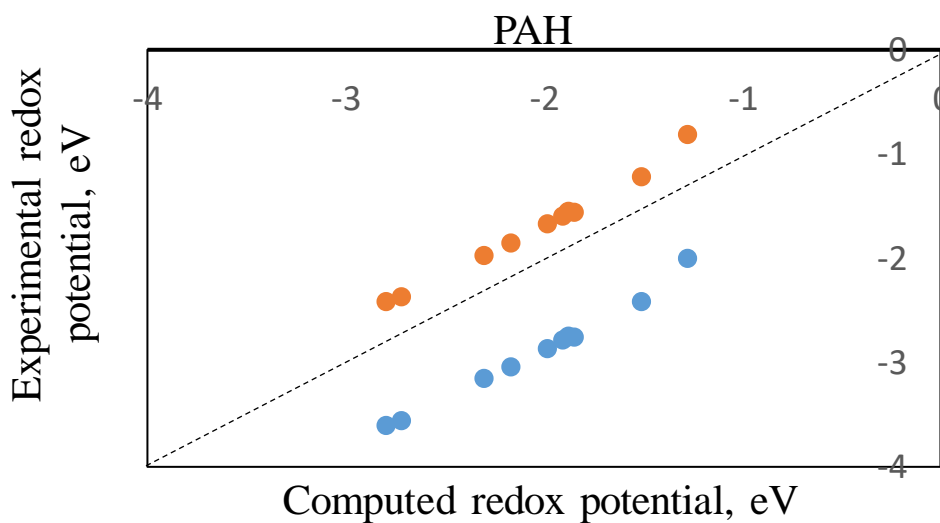


Рис. 2.9 Співставлення експериментальних даних з різних джерел

Замінивши попередній набір експериментальних даних поліциклічних ароматичних сполук на більш коректний, отримали нову кореляцію, в якій всі обчислені окисно-відновні потенціали молекул добре корелюють один з одним та з експериментальними даними (Рис. 10).

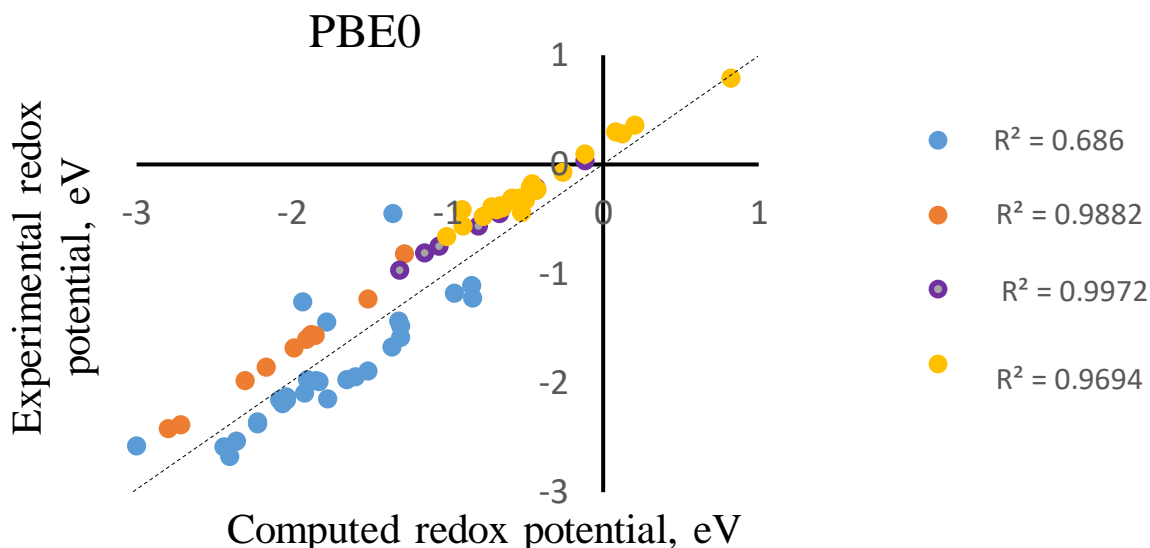


Рис. 2.10 Порівняння обчислених даних з виправленими експериментальними даними на прикладі обчислень з функціоналом PBE0

Зробивши подібні маніпуляції з результатами обчислень у трьох функціоналах можемо навести графік для порівняння усіх трьох рівнів теорії (Рис. 11):

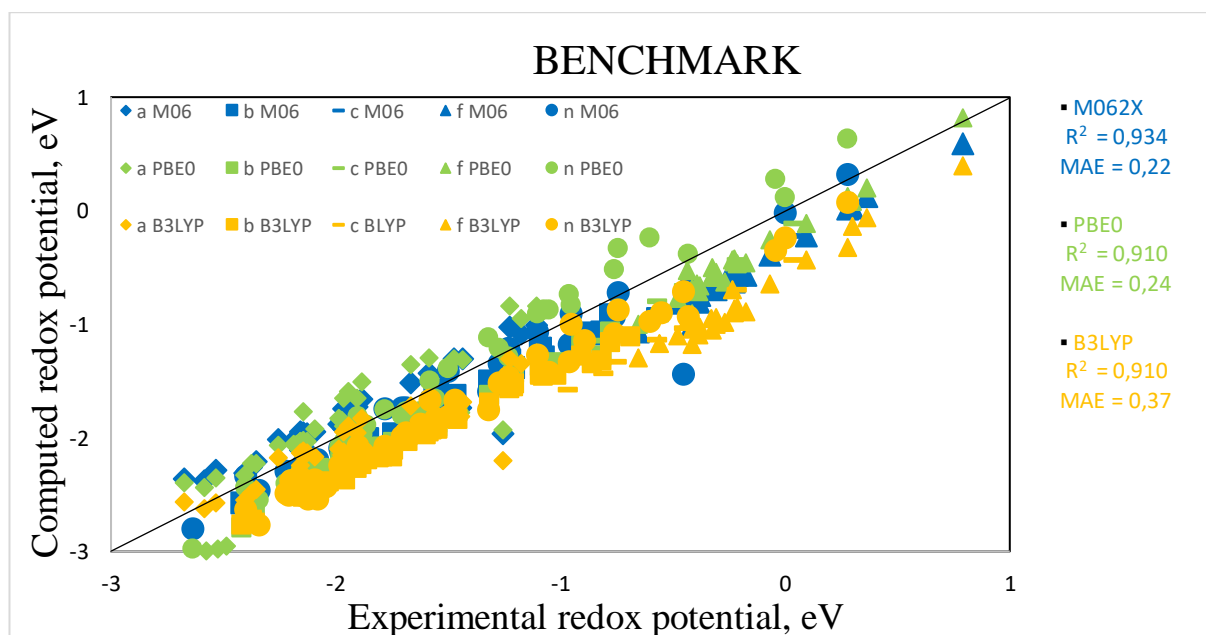


Рис. 2.11 Порівняння результатів квантово-хімічних обчислень з експериментальними даними у трьох рівнях теорії

На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що функціонал M062X здатен передбачати окисно-відновний потенціал з високою точністю, та з кращими коефіцієнтами кореляції з обраних функціоналів. При цьому PBE0 також має задовільну кореляцію, але більші похибки для окремо взятих молекул, при тому середня абсолютна помилка все ще не перевищує помилки експериментальних вимірювань (MAE = 0,25 eV для експериментальних вимірювань). Щодо B3LYP, усі результати помітно занижені, що свідчить про наявність помилки самовзаємодії (SIE), яка виникає за рахунок відсутності корекції на дисперсію.

## ВИСНОВКИ

1. В ході даної кваліфікаційної роботи було розглянуто катодні матеріали для метал-іонних батарей. Було проведено огляд існуючих методів обчислення головної властивості електрод-активних матеріалів – окисно-відновного потенціалу та запропоновано метод квантово-хімічного обчислення потенціалу з використанням трьох функціоналів густини.
2. В результаті аналізу отриманих даних було скоректовано вихідний набір експериментальних даних а також пояснено випадуючі точки на залежності кореляції обчислених даних з експериментальними. Випадуючі точки на графіку належать аліфатичним ангідридам, для яких спостерігається наявність помилок функціоналу та базисного набору, такі як SIE та BSSE.
3. Попри випадуючі точки обчислення в усіх трьох рівнях теорії корелюють на високому рівні з експериментальними даними з задовільними параметрами кореляції. Порівнюючи три рівні теорії між собою можна прийти до висновку, що функціонал M062X в комбінації з моделлю урахування розчинника SMD відтворюють результати з найменшим значенням середньої абсолютної помилки і краще за інших підходить для передбачення окисно-відновного потенціалу електрод-активних матеріалів.
4. Обраний метод квантово-хімічних обчислень окисно-відновного потенціалу для ароматичних органічних молекул може набути подальшого застосування не лише для покращення катодних матеріалів метал-іонних батарей, але й в інших напрямках досліджень електрохімічних властивостей органічних молекул.



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ding Y., Cano Z.P., Yu A., Lu J., Chen Z. Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives. *Electrochem. Energ. Rev.* **2019**; 2: pp 1–28.
2. Wolfgang Bernhart. DIGGING DEEPER: HOW TO MANAGE SUPPLY CHAIN RISK FOR LITHIUM-ION BATTERIES, [Онлайн], **2020**.  
<https://www.rolandberger.com/en/Insights/Publications/Digging-deeper-How-to-manage-supply-chain-risk-for-lithium-ion-batteries.html>
3. Peter Warzynsk. Creating the next generation of Li ion batteries, [Онлайн], **2020**.  
<https://techxplore.com/news/2020-12-li-ion-batteries.html>
4. Allam O., Kuramshin R., Stoichev Z., Cho B.W., Lee S.W., Jang S.S. Molecular structure–redox potential relationship for organic electrode materials: density functional theory–Machine learning approach. *Materials Today Energy* **2020**; 17: p. 100482.
5. Nicewicz D., Roth H., Romero N. Experimental and Calculated Electrochemical Potentials of Common Organic Molecules for Applications to Single-Electron Redox Chemistry. *Synlett* **2015**; 27:714–23.
6. Davis A.P., Fry A.J. Experimental and Computed Absolute Redox Potentials of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons are Highly Linearly Correlated Over a Wide Range of Structures and Potentials. *J. Phys. Chem. A* **2010**; 114:12299–304.
7. Namazian M., Coote M.L. Accurate Calculation of Absolute One-Electron Redox Potentials of Some para-Quinone Derivatives in Acetonitrile. *J. Phys. Chem. A* **2007**; 111: 7227–32.
8. Zhou X., Khetan A., Er S. Evaluation of Computational Chemistry Methods for Predicting Redox Potentials of Quinone-Based Cathodes for Li-Ion Batteries. *Batteries* **2021**; 7: p. 71.
9. Lynch E.J., Speelman A.L., Curry B.A., Murillo C.S., Gillmore J.G. Expanding and Testing a Computational Method for Predicting the Ground State Reduction Potentials of Organic Molecules on the Basis of Empirical Correlation to Experiment. *J. Org. Chem.* **2012**; 77: 6423–30.

10. Neese F. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange coupling *J. Coord. Chem. Rev.* **2009**; 253. № 5.: pp 526-563.
11. Parr R. G., Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, In *Density functional theory*, New York: Oxford Science Publication, **1989**; p. 52.
12. Dreizler R M., Gross E. K. Density functional theory, In *Orbital Functionals: Optimized Potential Method*, Germany: Springer-Verlag, **1995**; p. 300.
13. Koch W. A., Holthausen M. C. Chemist's Guide to Density Functional Theory, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**; pp 31-36.
14. Leeuwen R. V. Key Concepts in Time-Dependent Density-Functional Theory, *Int. J. of M. Phys. B.* **2001**; 15. - № 14: pp 1969-2023.
15. Dreuw A., Head-Gordon M. Single-Reference Ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules *J. Chem. Rev.* **2005**;105. - № 11: pp 4009-4037.
16. Tomasi J., Persico M. Molecular interactions in solution: an overview of method based on continuous distributions of the solvent *J. Chem. Rev.* **1999**; 99: pp 2161-2200
17. Cramer C., Truhlar D. Implicit solvation models: equilibria, structure, spectra, and dynamics *J. Chem. Rev.* **1999**; 99: pp 2161-2200.
18. Onufriev A. Continuum electrostatics solvent modeling with the generalized Born model, *J. Modeling Solvent Environments. Applications to Simulations of Biomolecules.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. **2010**; pp 127-166.
19. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Account.* **2007**; 120: pp 215–41
20. Grimme S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.* **2004**; 25: 1463–73.

21. Bursch M., Mewes J-M., Hansen A., Grimme S. Best Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry. ChemRxiv. *Cambridge: Cambridge Open Engage*; **2022**.
22. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics* **1999**; 110: 6158–70.
23. Carvalho R.P., Marchiori C.F.N., Brandell D., Araujo C.M. Artificial intelligence driven in-silico discovery of novel organic lithium-ion battery cathodes. *Energy Storage Materials* **2022**; 44: 313–25
24. Mardirossian N., Head-Gordon M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular Physics* **2017**; 115: 2315–72
25. Zhang J., Zhang H., Wu T., Wang Q., van der Spoel D. Comparison of Implicit and Explicit Solvent Models for the Calculation of Solvation Free Energy in Organic Solvents. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**; 13: 1034–43.
26. Ole Hammerich, Bernd Speiser. Techniques For Studies Of Electrochemical Reactions In Solution. *Organic Electrochemistry* **2015**; 117–88.
27. Gryn'ova G., Barakat J.M., Blinco J.P., Bottle S.E., Coote M.L. Computational Design of Cyclic Nitroxides as Efficient Redox Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry A European J.* **2012**; 18: 7582–93.
28. Pavlishchuk V.V., Addison A.W. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C. *Inorganica Chimica Acta* **2000**; 298: pp 97–102.

## ДОДАТОК 1

## Ключі в вихідних файлах для обчислення редокс потенціалу

## Keywords in the ORCA input file:

M062X	--- level of theory
TIGHT/VERYTIGHTSCF	--- tightly SCF Convergence
TIGHT/VERYTIGHTOPT	--- tightly optimized geometry
FREQ	--- for computing frequencies
def2-TZVPD	--- basis set
defgrid3/1/2	--- DFT integration grid (2 by default)
*Notrah/NOSOSCF/KDIIS	--- for solving SCF convergence
%pal nprocs 16 end	--- number of processes
%maxcore 2000	--- memory for 1 process
%base "ioptt"	--- name for the input in the second job
*xyzfile 0/-1 1/2 path	--- xyz block with charge and multiplicity
MORead	--- Read molecular orbitals
%moinp	--- input for MORead
%scf Stabperform true	---- stability analysis of wavefunction

## Keywords in submit file:

N	--- number of nodes
n	--- number of processes
mem	--- overall memory
t	--- computational time
molecule	

## Keywords for Gaussian input file:

%chk=	--- name of the checkpoint file
%mem=	--- amount of memory
%NProcSare	--- number of processes
#M062x/cc-pVTZ	--- level of theory/basis set
6D --- instead of the 5D	--- one more basis set for each d-orbitals
SCF=TIGHT	--- tightly SCF convergence

IOP(2/17=4)	--- Tolerance for distance comparisons in symmetry determination.
SCRF	--- section for the solvent parameters
SMD	--- solvation model
Acetonitrile	--- solvent
Read,dovac,self	--- computing the solvation energy
INT(grid=ultrafine)	--- a pruned grid
Surfaces=sas	--- solvent accessible surface
Rsolv=0	--- the molecular radius of the desirable solvent in Angstrom

For the reduction potential:

Electron affinity:  $EA = E_a - E_n$

Reduction potential in Hartree:  $RP = EA + (E_aACN - E_nACN) / 627,5$

Reduction potential J/mol vs. SHE:  $RP_{KJ} = -RP * 262500 / 96500 - 4,52$  (262500 – Hartree to J; 96500 – Faraday constant; 4,52 – Absolute value of SHE)