
**СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ**

УДК 544.18

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКОЙ ЭНТАЛЬПИЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ**

© 2021 г. В. М. Волохов^{1*}, Т. С. Зюбина¹, А. В. Волохов¹, Е. С. Амосова¹,
Д. А. Варламов¹, Д. Б. Лемперт¹, Л. С. Яновский^{1,2}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, Москва, Россия

*E-mail: vvm@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.09.2019;

после доработки 13.11.2019;

принята в печать 20.12.2019

В настоящее время активно развиваются новые подходы к созданию перспективных ракетных топлив нового поколения, отвечающих повышенным требованиям к энергосодержанию их компонентов. Один из таких подходов — это компьютерный дизайн новых веществ, как правило, еще не синтезированных, но по различным соображениям перспективных для создания компонентов новых топлив. В данной работе исследуются термодинамические свойства ряда веществ, близких по строению 1,4-диэтилбензолу (ДЭБ) $C_{10}H_6$: $C_{18}H_8$, $C_{26}H_{10}$, $C_{19}H_{10}$, $C_{16}H_8$. Были проведены квантовохимические расчеты термодинамических свойств с использованием программного комплекса Gaussian 09, который позволяет с высокой точностью получить энтальпии образования исследуемых веществ. В качестве основного метода расчета энтальпии образования молекул использовали комбинированный метод G4, входящий в состав Gaussian 09.

Ключевые слова: квантовохимические расчеты, высокоэнтальпийные вещества, энтальпия образования.

DOI: 10.31857/S0207401X21010131

ВВЕДЕНИЕ

Основным параметром, характеризующим энергоемкость вещества, является энтальпия образования (ΔH_f°) в том агрегатном состоянии, в котором исследуемое вещество намечено к применению. Эксплуатационные характеристики (удельный импульс топлив, дальность полета и другие) энергоемких соединений и композиций на их основе в широком диапазоне значений приблизительно линейно зависят от изменения ΔH_f° . Для получения наиболее достоверных результатов оценки перспективности того или иного соединения в энергетических составах различного назначения необходимо иметь как можно более точные величины ΔH_f° компонентов, особенно присутствующих в композиции в качестве основного вещества. Из экспериментальных методов определения ЭО в настоящее время практически единственным является сжигание вещества в калориметре: исследователи определяют удельную теплоту сгорания в кислороде, после чего рассчитывают ЭО. Калориметрическое измерение теплового эффекта на современном оборудовании осуществляется с высокой точностью при условии 100%-го сгорания вещества до воды, азота и CO_2 . Часто наряду с азотом в продуктах сгорания образуются

и оксиды азота, что требует их количественного определения и ввода поправки на теплоту их образования. Самые прецизионные эксперименты обычно дают средние величины ЭО с точностью 40–50 кДж/кг. Такая точность определения величины ЭО при расчете скорости детонации, например, октогена, позволяет оценить ошибку в ~0.2%, что несущественно. При применении октогена в качестве компонента топлива с 50%-ным содержанием указанное отклонение в величине ЭО приводит к изменению величины удельного импульса на 0.4 с, что уже является значимым. При экспериментальном определении ЭО большой проблемой является и недостаточно высокая чистота вещества. При этом, как правило, заранее неизвестно, какие микропримеси присутствуют в образце и каково их количество. Наличие примеси 0.1% воды при калориметрическом измерении ЭО октогена позволяет оценить ошибку в 9.5 кДж/кг (ЭО октогена — 295.15 кДж/кг). Если загрязнением является вещество с большей удельной теплотой сгорания, чем октоген, например, бензол, то каждый 0.1% примеси бензола повысит ЭО на 32.3 кДж/кг.

Приведенные выше примеры свидетельствуют о важности применения прямых методов расчета энергетических и термодинамических параметров высокоэнергетических веществ, таких как кван-

товохимические расчеты на основе *ab initio* подходов. Кроме того, квантовохимические методы позволяют осуществлять компьютерный дизайн и с высокой точностью рассчитывать предполагаемые термодинамические параметры гипотетических, еще не синтезированных соединений. Это дает возможность существенно сузить круг веществ, намеченных к синтезу, и ускорить процесс создания новых топлив. В работе [1] на основе расчетов 454 веществ приведено подробное сравнение точности метода G4 по сравнению с другими методами G2 и G3, а также с экспериментальными данными. Показано, что усредненное отклонение результатов расчетов методом G4 от экспериментальных данных составляет 0.83 ккал/моль.

В работе [2] комбинированным методом W4-17 рассчитаны реакции атомизации 200 молекул и радикалов, состоящих из атомов первого и второго ряда, в состав которых входит не более восьми неводородных атомов. Анализ рассмотренных соединений показал, что комбинированные методы G4, Wn, Wn-F12, WnX, ccCA-PS3 обеспечивают среднее квадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных в интервале от 2.3 до 4.0 кДж/моль, в то время как для G3, Gn(MP2) и CBS методов оно превышает 4.2 кДж/моль. Комбинированный метод G4 дает наилучшие результаты (среднеквадратичные отклонения (СКО) равны 4.0 кДж/моль), однако для высокофторированных и хлорированных систем (таких как SF₆, PF₅, PF₃, BF₃, CCl₄, C₂Cl₂, C₂Cl₄, и C₂Cl₆) эти отклонения достигают 4–20 кДж/моль. Из комбинированных методов типа Gn(MP2) метод расчета G4(MP2) является наиболее точным (среднеквадратичные отклонения равны 5.4 кДж/моль). Методы G4(MP2)-6X, ROG4(MP2)-6X, G3(MP2) и G3(MP2)V3 не так хороши, для них среднеквадратичные отклонения (СКО) находятся в интервале от 6.9 до 9.3 кДж/моль. Применение комбинированных методов типа CBS (CBS-QB3, ROCBS-QB3 и CBS-4M) приводит к среднеквадратичным отклонениям в интервале 8.5–17.7 кДж/моль, поэтому мы не использовали эти методы для расчета энергии атомизации. Метод ccCA-PS3 дает результаты, близкие к полученным методом G4 (среднеквадратичные отклонения равны 3.8 кДж/моль). Использование метода W1 приводит к снижению СКО до 3.1 кДж/моль. Методы W1-F12 и W1X-*n* дают сопоставимые с W1 результаты при значительно меньших временах расчета, а именно, они приводят к СКО в интервале 2.8 (W1X-1) и 3.3 (W1X-2) кДж/моль. Методы W2-типа с более высокими вычислительными затратами дают несколько лучшие результаты с СКО, равными 2.3 (W2-F12), 2.4 (W2) и 2.6 (W2X) кДж/моль. Однако методы типа Wn пока доступны лишь для малых молекул. Таким образом, в качестве рабочих мы выбрали комбинированные методы G4 и G4(MP2).

С использованием программного комплекса Gaussian 09 и G4 в качестве основного метода расчета энтальпии образования молекул были проведены квантовохимические расчеты термодинамических свойств веществ ряда высокоэнтальпийных этинильных углеводородов. Они позволяют с высокой точностью получить энтальпию образования исследуемых веществ, сделать предварительные оценки перспективности компонентов, а также разработать наиболее эффективную методику проведения дальнейших исследований.

В данной работе исследуются термодинамические свойства ряда веществ, близких по строению к 1,4-диэтинилбензолу (ДЭБ) C₁₀H₆, который, как было показано ранее [3], в качестве компонента топлива для прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД) позволяет увеличить дальность полета летательного аппарата. В работе также рассмотрены гомологи ДЭБ: C₁₈H₈, C₂₆H₁₀, C₁₉H₁₀, C₁₆H₈ (табл. 1), содержащие, как и ДЭБ, высокоэнтальпийные этинильные группы. Следует отметить, что в исследуемом ряду веществ все прочие, кроме ДЭБ, еще не синтезированы.

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ МЕТОДОМ РЕАКЦИИ АТОМИЗАЦИИ

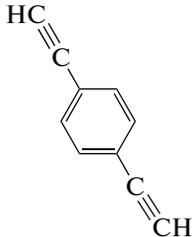
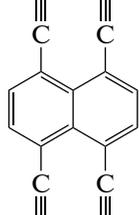
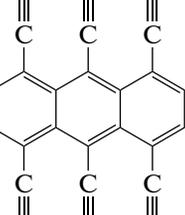
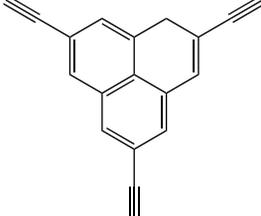
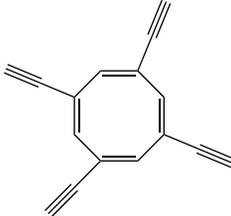
Большой интерес для оценки энергоемкости веществ представляет энтальпия образования твердой фазы. Самым эффективным путем ее определения является вычисление энтальпии образования молекулы в газовой фазе с внесением затем поправок на энергию сублимации.

Для расчета энтальпии образования ΔH_f^0 молекул существует несколько методов различной сложности и точности. Среди них эмпирические и полуэмпирические методы, основанные на предположении об аддитивности энтальпии образования сложной молекулы из групп атомов, энтальпии образования которых известны [4]. Также используются методы теории функционала плотности (DFT) [5, 6]. Расчеты на базе комбинированного метода G3 [7–9] (G3(MP2,CC)//V3LYP/6-311G(d, p)), приведенные в работах [10–21] при исследовании распада структур типа C_mH_n, предполагают точность воспроизведения сравнительных энергий в пределах 10 кДж/моль.

В данной работе расчет энтальпии образования ряда газообразных молекул группы ДЭБ (C₁₀H₆, C₁₈H₈, C₂₆H₁₀, C₁₉H₁₀, C₁₆H₈) был проведен методом атомизации исследуемых молекул с применением квантовохимической теории более высокого уровня, а именно G4 и G4(MP2) [1, 22] с использованием программного комплекса Gaussian 09.

Ниже изложены основные принципы расчета энтальпии образования методом атомизации исследуемых молекул [23]. При этом выполнялась

Таблица 1. Вещества группы ДЭБ

Химическая формула	Структурная формула	Название
$C_{10}H_6$		1,4-диэтинилбензол
$C_{18}H_8$		1,4,5,8-тетраэтинилнафталин
$C_{26}H_{10}$		1,4,5,8,9,10-гексаэтинилантрацен
$C_{19}H_{10}$		2,5,8-триэтинил-1Н-фенален
$C_{16}H_8$		1,3,5,7-тетраэтинилциклоокта-1,3,5,7-тетраен

наиболее естественная и удобная, на наш взгляд, последовательность расчетов. Приведенные ниже формулы справедливы для единичной молекулы и, соответственно, для атомов, из которых она состоит. При сравнении полученных значений энтальпий с экспериментальными данными или расчетными данными из других методов, необходимо это учитывать, например делать простой пересчет для энтальпии моля вещества.

На первом этапе рассчитывается энергия атомизации D_0 в нерелятивистском приближении

$$\sum D_0 = mE_e(C) + nE_e(H) - E_0(C_mH_n),$$

где $E_e(C)$, $E_e(H)$ – рассчитанные полные энергии атомов углерода и водорода. Полную энергию мо-

лекулы $E_0(C_mH_n)$ рассчитывают по формуле $E_0(C_mH_n) = \varepsilon_0 + ZPE$, где ε_0 – полная энергия молекулы, а ZPE – сумма энергий нулевых колебаний всех колебательных мод молекулы.

Энтальпия образования молекулы при 0 К рассчитывается по формуле

$$\Delta H_f^0(C_mH_n, 0 \text{ К}) = m\Delta H_f^0(C, 0 \text{ К}) + n\Delta H_f^0(H, 0 \text{ К}) - \sum D_0,$$

где первые два слагаемых – это энтальпии образования газообразных атомных компонентов, известные из эксперимента.

Энтальпия образования молекулы при 298.15 К вычисляется следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(C_m H_n, 298 \text{ K}) = & \Delta H_f^0(C_m H_n, 0 \text{ K}) + \\ & + (H^0(C_m H_n, 298 \text{ K}) - H^0(C_m H_n, 0 \text{ K})) - \\ & - m(H^0(\text{C}, 298 \text{ K}) - H^0(\text{C}, 0 \text{ K})) - \\ & - n(H^0(\text{H}, 298 \text{ K}) - H^0(\text{H}, 0 \text{ K})). \end{aligned}$$

Второе слагаемое получается из расчета молекулы. Третий и четвертый члены в уравнении известны из эксперимента или рассчитаны по экспериментальным молекулярным постоянным. Значения энтальпии образования газообразных атомов и термические поправки могут быть взяты из различных источников, например, [23–27].

Так как теоретический расчет систематически завышает величины частот нулевых колебаний, существует практика коррекции частот с использованием эмпирически подобранных коэффициентов. Так же как и при рассмотрении самих частот, для получения более точных результатов необходимо корректировать частоты колебаний при расчете поправок ZPE и $(H^0(C_m H_n, 298 \text{ K}) - H^0(C_m H_n, 0 \text{ K}))$. Для этого используются значения масштабирующих множителей, рекомендуемые в литературе [15, 16] для различных методов расчетов и различных базисных наборов.

Таким образом, метод реакции атомизации позволяет получить значения энтальпии веществ в газовой фазе. Однако описание энергий реакций требует использования теории высокого уровня, которая бы адекватно учитывала эффект электронной корреляции. В связи с этим особое внимание было уделено выбору наиболее эффективных методов квантовохимических расчетов, сочетающих точность расчетов и наиболее оптимальные временные затраты на вычисления.

Специально для термодинамических расчетов в последние несколько десятилетий был разработан и совершенствовались ряд комбинированных методов, из которых одними из наиболее известных являются методы семейства Gaussian- N (Gn) [22]. В них расчет высокого уровня аппроксимируется серией расчетов более низкого уровня с целью достижения высокой точности в предсказании термодинамических характеристик системы. В настоящей работе был использован метод G4 (Gaussian-4), представленный в 2007 году Кертисом и коллегами [1]. В этой работе на массиве из 454 веществ показано, что метод G4 по сравнению с G3 [7, 28] несколько улучшает среднеквадратичное отклонение от 1.13 ккал/моль для G3 до 0.83 ккал/моль для G4. Во многом это определило выбор данного метода для проведения наших квантовохимических расчетов.

Для аппроксимации энергий более точных расчетов в комбинированном методе G4 исполь-

зуются расчеты энергий как метода CCSD(T) с высоким уровнем корреляции электронов и базисным набором среднего размера (6–31G(d)), так и более низкого уровня (например, MP4 и MP2) с большими базисными наборами. Кроме того, в оценку оставшихся погрешностей включены несколько эмпирических поправок, не зависящих от изучаемой молекулы.

Существует несколько модификаций метода G4, из которых в настоящей работе использовался метод G4(MP2) [22]. В этом случае расчет MP4 заменяется на MP2. Метод G4(MP2) менее требователен к компьютерным ресурсам, поэтому он использовался в настоящей работе в тех случаях, когда расчет G4 не мог быть проведен из-за ограниченности вычислительных ресурсов. Этот метод имеет несколько меньшую точность по сравнению с методом G4. Для проверки его работоспособности использовали тестовый набор, содержащий 270 экспериментальных энтальпий образования. Общее среднее абсолютное отклонение (CAO) в этом тестовом наборе составляло 3.3 кДж/моль для G4 и 4.1 кДж/моль – для G4(MP2) метода. Хе с коллегами [29] в 2012 году представили результаты расчетов $\Delta_f H_{298}^0(\text{г})$ для 63 азотсодержащих соединений (амины, амиды, нитроэфиры, нитросоединения и др.). Стандартное отклонение в случае применения метода G4 составляло 3.1 кДж/моль. По данным работы [22] при расчете энтальпий для метода G4 CAO составляет 3.1 кДж/моль и для G4(MP2) – 3.9 кДж/моль. В настоящее время метод G4 позволяет получить наиболее надежные значения энтальпии образования методом реакций атомизации для крупных (более 10 неводородных атомов) органических молекул.

После выбора методов и базисов расчетов было проведено квантовохимическое моделирование исследуемых нами высокоэнергетических систем $C_m H_n$. Созданные модели показали хорошее соответствие экспериментальным данным и дали возможность расчета ряда энергетических параметров для ранее немоделируемых веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Энтальпии

В табл. 2 приведены результаты расчета энтальпий (в кДж/кг и кДж/моль) исследуемых соединений. Для ДЭБ указаны отклонения расчетного значения энтальпии образования от экспериментального: +79.88 кДж/кг на уровне G4(MP2) и +122.71 кДж/кг на уровне G4, что составляет 2 и 3% соответственно. На рис. 1 приведены энтальпии образования рассчитанных молекул, полученные на разных уровнях расчета (B3LYP/6-311+G(2d, p), G4(MP2), G4), и экспериментальное значение для ДЭБ.

Таблица 2. Значения энтальпии образования исследуемых соединений

Химическая формула	Метод расчета	Энтальпия	
		кДж/кг	кДж/моль
$C_{19}H_{10}$	B3LYP/6-311+G(2d,p)	4511.1	1074.9
	G4(MP2)	3750.0	893.6
	G4	3792.3	903.7
$C_{10}H_6$ (ДЭБ) Эксперимент: 4280.4 кДж/кг 540 кДж/моль [30]	B3LYP/6-311+G(2d,p)	4962.3 (+681.9)	626.0 (+86.0)
	G4(MP2)	4360.2 (+79.8)	550.1 (+10.1)
	G4	4403.1 (+122.7)	555.5 (+15.5)
$C_{18}H_8$	B3LYP/6-311+G(2d,p)	5783.3	1297.0
	G4(MP2)	5023.7	1127.0
	G4	5067.7	1136.5
$C_{26}H_{10}$	B3LYP/6-311+G(2d,p)	6194.0	1996.8
	G4(MP2)	5338.5	1721.0
	G4	5380.7	1734.6
$C_{16}H_8$	B3LYP/6-311+G(2d,p)	6922.0	1386.1
	G4(MP2)	6167.4	1235.0
	G4	6207.0	1242.9

Примечания. Для расчета использованы атомные энтальпии образования из работы [23]: $\Delta_f H_{298}^\circ = 716.68 \pm 0.45$ (С) и $\Delta_f H_{298}^\circ = 217.998 \pm 0.006$ (Н). Для ДЭБ в скобках приведены отклонения расчетных величин от экспериментальных. Молярные массы: $M(C_{19}H_{10}) = 0.238288$ кг/моль, $M(C_{10}H_6) = 0.126158$ кг/моль, $M(C_{18}H_8) = 0.224262$ кг/моль, $M(C_{26}H_{10}) = 0.322365$ кг/моль, $M(C_{16}H_8) = 0.200240$ кг/моль.

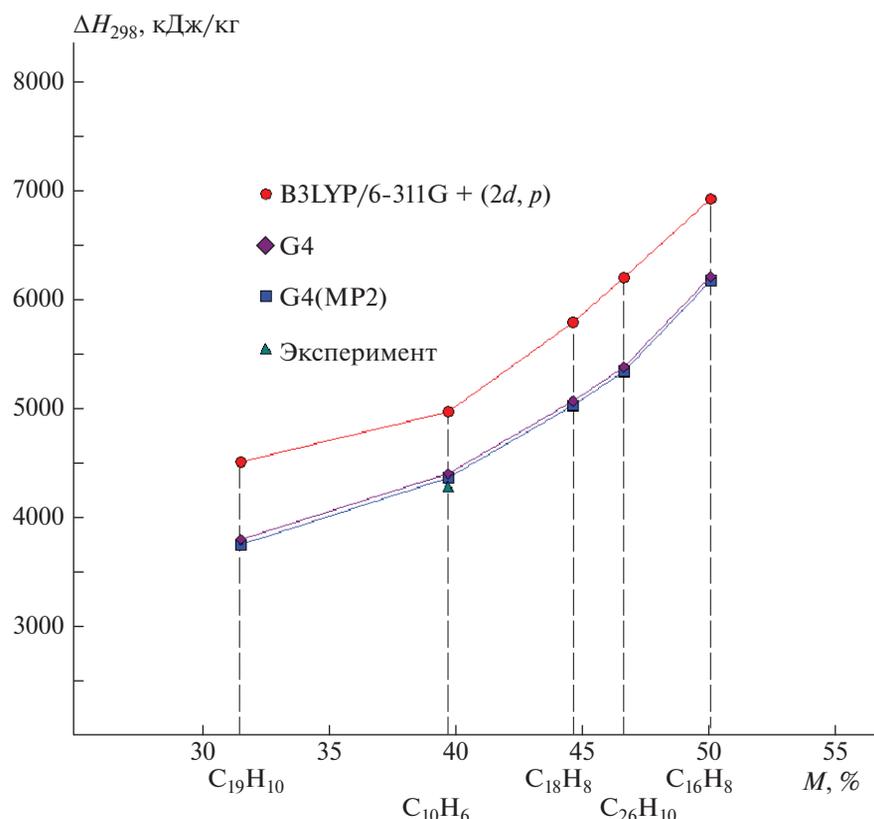


Рис. 1. Зависимость энтальпии образования (в кДж/кг) молекул исследуемых соединений в газовой фазе ($C_{19}H_{10}$, $C_{10}H_6$, $C_{18}H_8$, $C_{26}H_{10}$, $C_{16}H_8$) от массовой доли этинильных групп –С≡СН (M , в %): B3LYP/6-311+G(2d, p) – круги, G4(MP2) – квадраты, G4 – ромбы; экспериментальное значение для ДЭБ – треугольник.

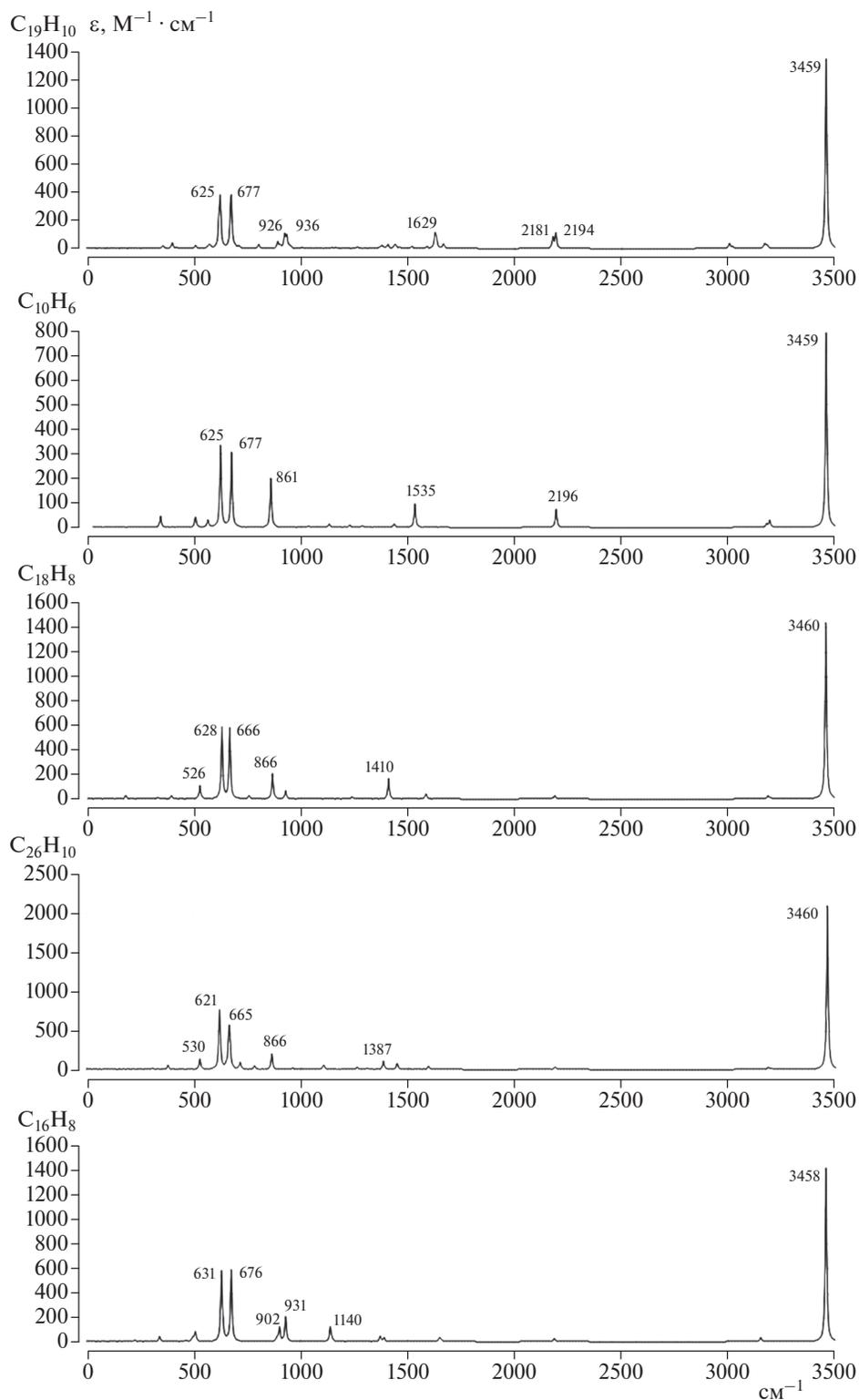


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения для рассчитанных соединений.

Из графика на рис. 1 и табл. 2 видно, что результаты, полученные на уровнях расчета G4(MP2) и G4, очень близки. Взятый для сравнения уровень расчета V3LYP/6-311+G(2d, p)

хотя и дает значительно завышенные значения (на 16%), демонстрирует тенденции роста энтальпии образования в ряду рассмотренных молекул.

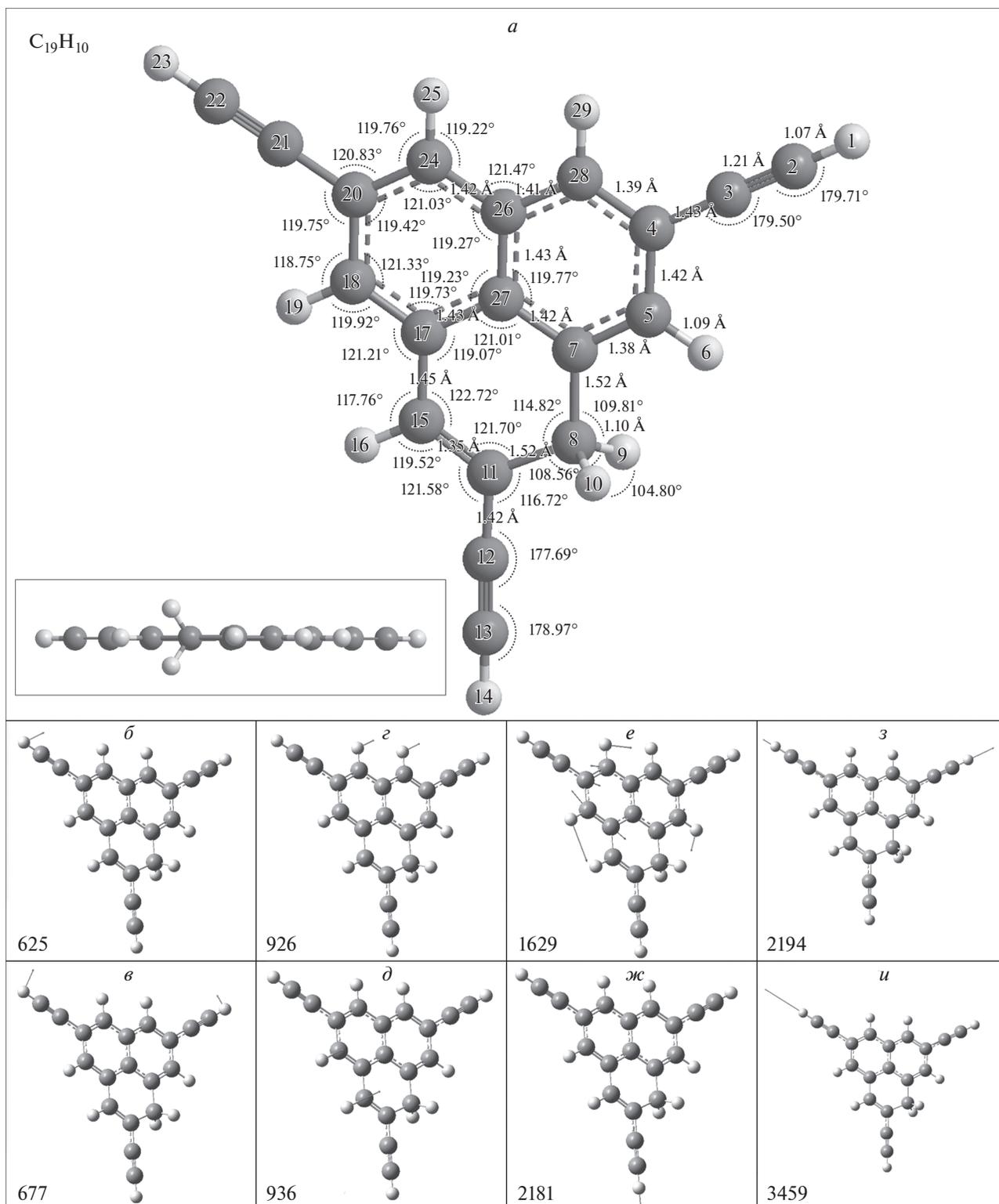


Рис. 3. а – Геометрические параметры $C_{19}H_{10}$; б–и – векторы смещений для указанных частот (цифры на рисунках).

**Структура и ИК-спектры
рассчитанных соединений**

На рис. 2 приведены спектры ИК-поглощения и коэффициенты молярного поглощения

рассчитанных соединений (уровень расчета V3LYP/6-311+G(2d, p)). На рис. 3–7 приведены виды молекулы в двух ракурсах, соответствующие геометрические параметры и смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний. Молекулы

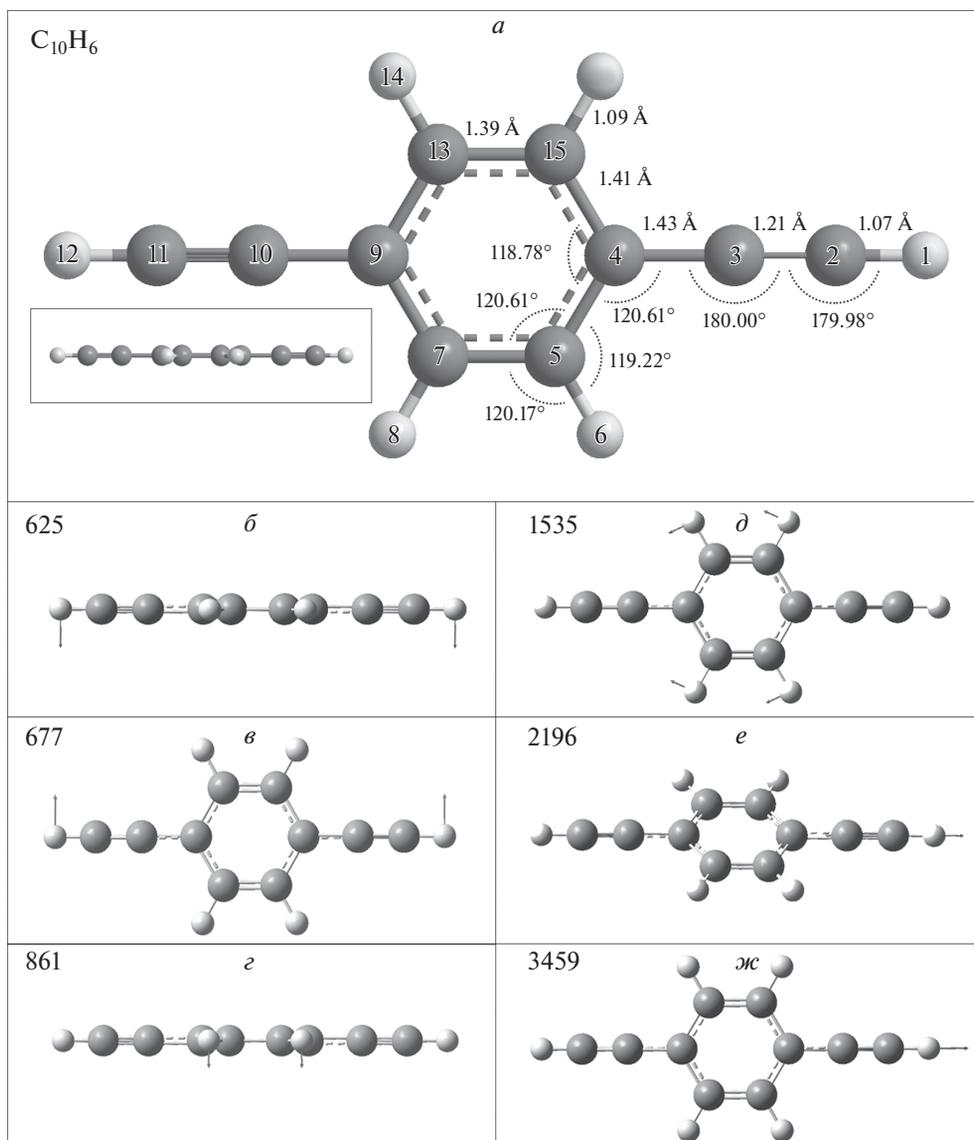


Рис. 4. *a* – Геометрические параметры $C_{10}H_6$; *б–ж* – векторы смещений для указанных частот (цифры на рисунках).

$C_{10}H_6$, $C_{18}H_8$ и $C_{19}H_{10}$ плоские (при том что группа CH_2 перпендикулярна остальной плоскости молекулы $C_{19}H_{10}$), центральные группы $-CCH$ молекулы $C_{26}H_{10}$ выходят из плоскости кольца, с которым они связаны, восьмичленное кольцо молекулы $C_{16}H_8$ не плоское и имеет форму “ванны”.

На всех спектрах наиболее интенсивные колебания с частотами 3458–3461 cm^{-1} отвечают смещениям концевых атомов водорода вдоль $-CCH$ -группы (рис. 3–7). В 1.4–2.4 раза для соединений $C_{10}H_6$, $C_{18}H_8$, $C_{26}H_{10}$, $C_{16}H_8$ (рис. 4–7) и в 3.5 раза для $C_{19}H_{10}$ (рис. 3) менее интенсивны колебания этих атомов, направленные перпендикулярно плоскости связанного с $-CCH$ -группой кольца. Эти колебания отвечают частотам 621–631 cm^{-1} . Приблизительно такова же интенсивность коле-

баний концевых атомов водорода, направленных в сторону от группы $-CCH$ в плоскости связанного с группой кольца и отвечающих частотам 665–677 cm^{-1} . Колебания атомов водорода, связанных с кольцами, малоинтенсивны и отвечают частотам 861–866 cm^{-1} (рис. 4–6), 902 cm^{-1} (рис. 7) и 927 cm^{-1} (рис. 3) для колебаний, перпендикулярных плоскости кольца. Колебания в области 2181–2196 cm^{-1} (рис. 3 и 4) отвечают асинхронным смещениям концевого атома водорода и соседнего с ним атома углерода вдоль группы $-CCH$. Асинхронные смещения атомов водорода и углерода вокруг центрального атома группы $-CCH$ характеризуются частотами 526–531 cm^{-1} с малыми интенсивностями. Колебания центральных атомов водорода в плоскости кольца (асинхронно со связанными с ними углеродными атомами кольца), отвечающие частотам

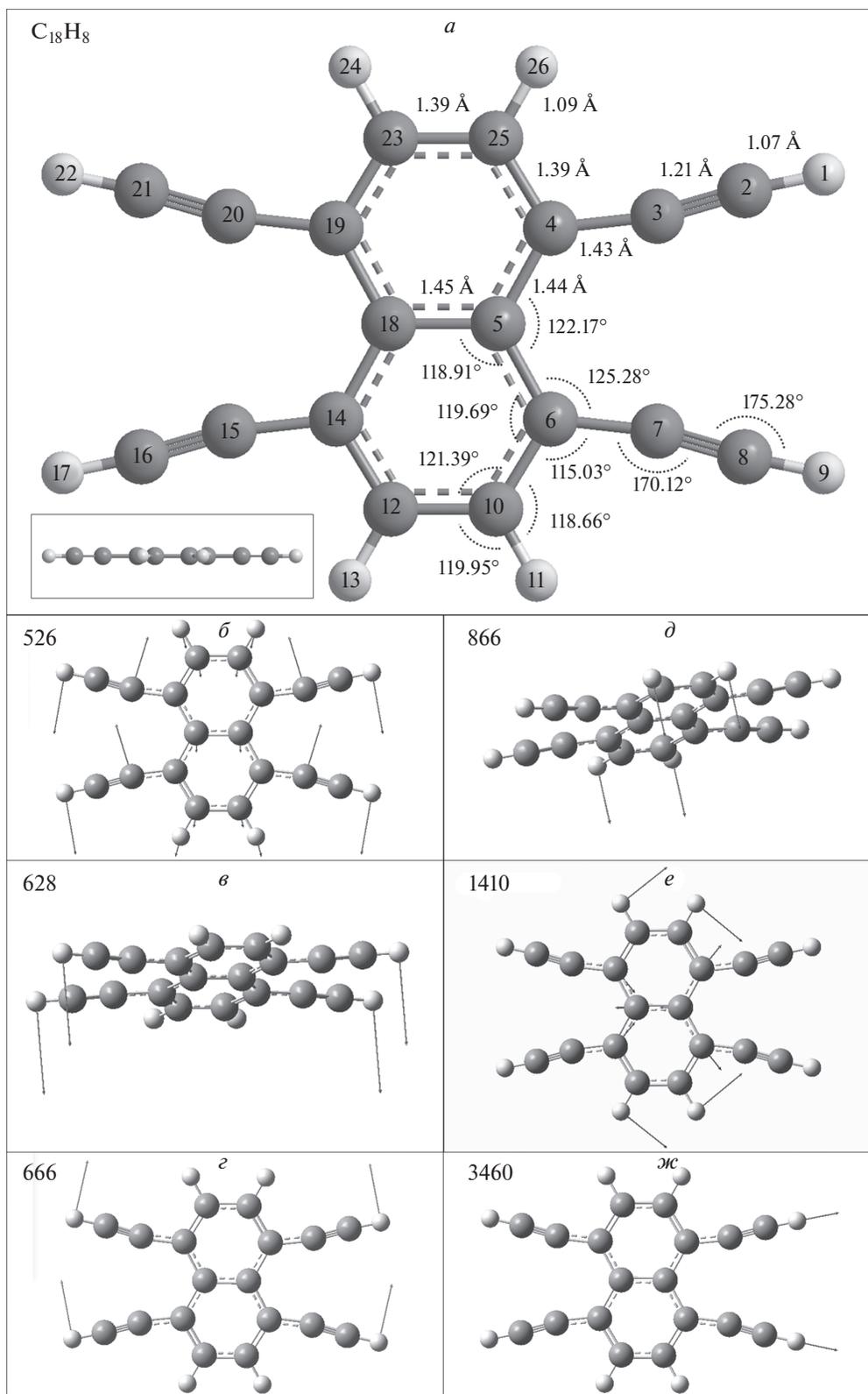


Рис. 5. *a* – Геометрические параметры $C_{18}H_8$; *б–жс* – векторы смещений для указанных частот (цифры на рисунках).

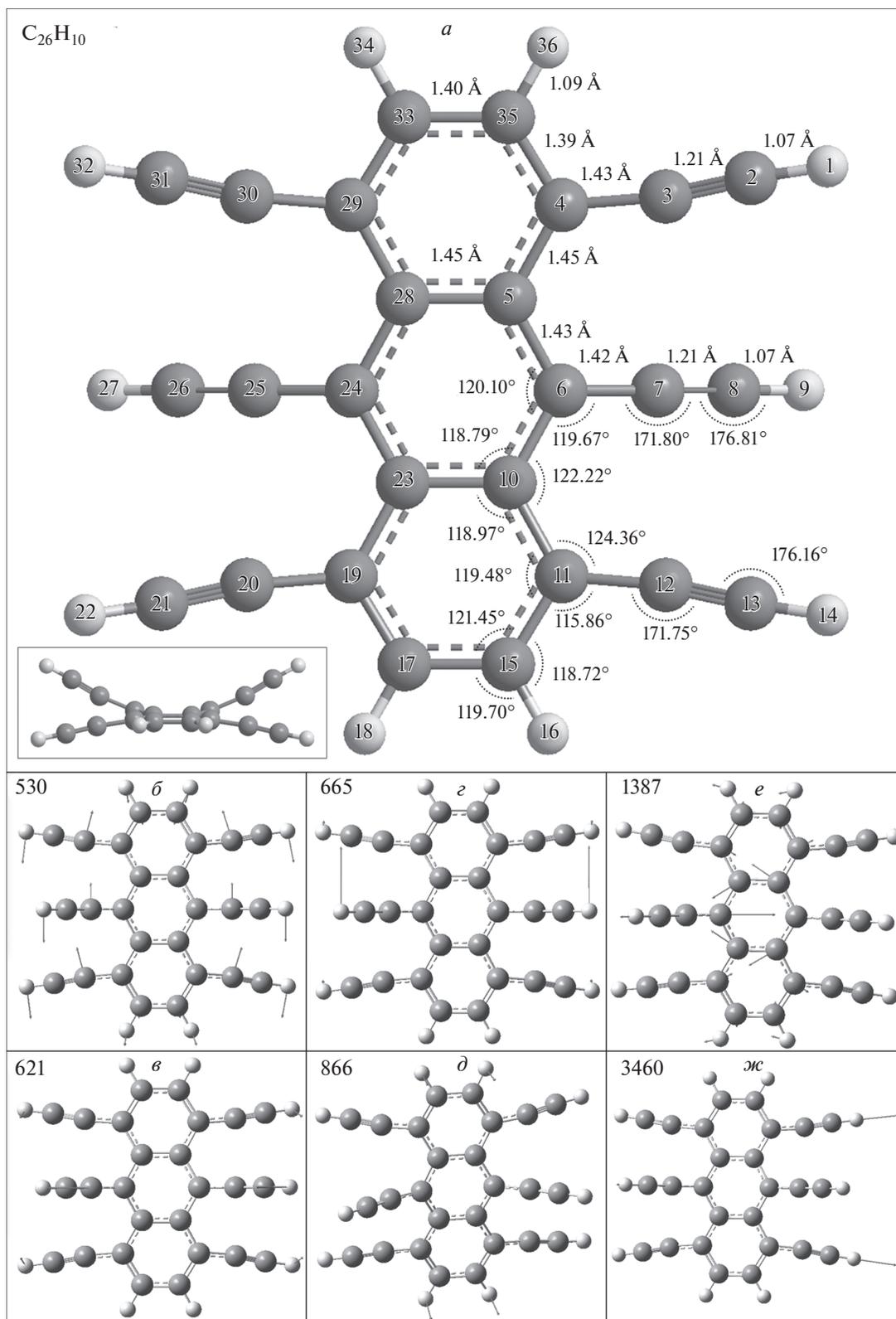


Рис. 6. *a* – Геометрические параметры $C_{26}H_{10}$; *б–ж* – векторы смещений для указанных частот (цифры на рисунках).

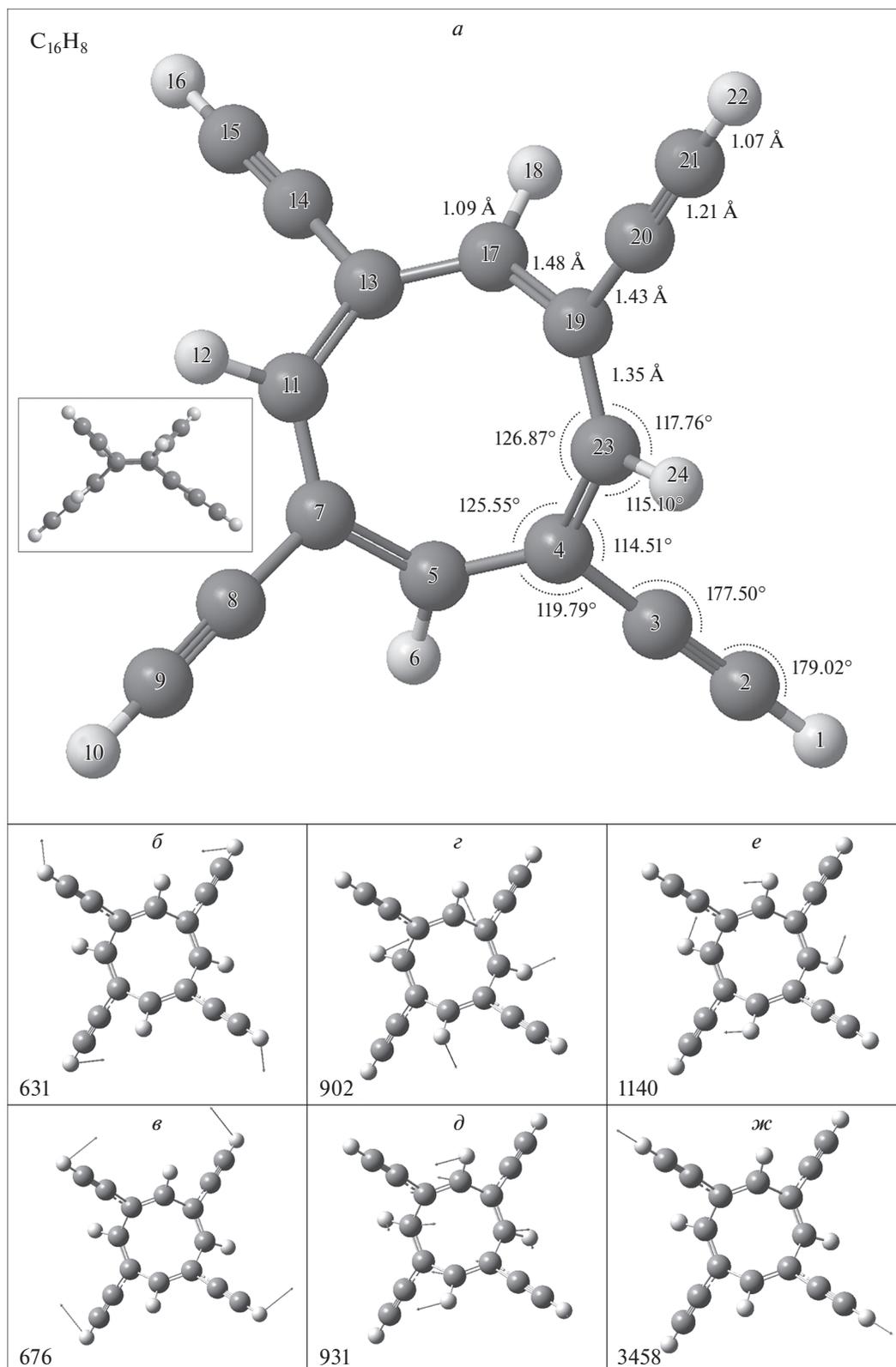


Рис. 7. *a* – Геометрические параметры $C_{16}H_8$; *б–ж* – векторы смещений для указанных частот (цифры на рисунках).

Таблица 3. Значения частот и интенсивностей колебаний исследуемых соединений

Частота, см ⁻¹					Интенсивность, км/моль				
C ₁₉ H ₁₀	C ₁₀ H ₆	C ₁₈ H ₈	C ₂₆ H ₁₀	C ₁₆ H ₈	C ₁₉ H ₁₀	C ₁₀ H ₆	C ₁₈ H ₈	C ₂₆ H ₁₀	C ₁₆ H ₈
401	345	526	381	496	11.3	13.5	31.3	17.3	10.9
619	509	628	530	508	44.9	12.6	168.9	41.4	12.2
625	625	666	621	630	58.5	96.2	167.3	176.2	37.1
625	677	866	622	631	38.0	88.0	61.3	12.2	92.7
673	861	927	624	638	51.3	58.1	19.1	45.3	10.1
677	1535	1410	652	676	65.5	27.8	49.6	11.2	66.6
677	2196	1585	665	677	16.2	21.8	13.2	109.9	36.9
893	3459	3460	670	902	13.9	228.3	30.1	103.3	17.4
926		3460	718	930	28.3		385.3	27.0	15.4
936			785	931	26.2			15.4	22.9
1629			866	1140	28.6			57.2	17.4
1636			1109	3458	19.1			18.4	101.8
1669			1387	3458	10.3			32.2	154.5
2181			1452		23.5			18.7	
2194			1596		23.9			12.7	
3007			3460		11.0			30.2	
3459			3460		164.2			291.9	
3459			3460		201.9			38.5	
3460			3461		28.4			241.4	
			3462					17.7	

1630–1140 см⁻¹ (рис. 3–7), автоматически приводят к удлинению расстояний от кольца до группы –ССН. Эти частоты уменьшаются в ряду C₁₉H₁₀–C₁₀H₆–C₁₈H₈–C₂₆H₁₀–C₁₆H₈ симбатно с увеличением массовой доли фрагментов –ССН. Более подробная информация о наиболее интенсивных колебаниях приведена в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантовохимическими расчетами на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p), G4(MP2) и G4 с использованием прикладного пакета Gaussian 09 на высокопроизводительных вычислительных ресурсах проведены оценки термодинамических свойств ряда газообразных веществ с формулой C_mH_n. Для ДЭБ показана хорошая (в пределах 3%) сопоставимость расчетных данных с имеющимися экспериментальными данными, что позволяет применять использованную методику для дальнейших квантовохимических расчетов. Для некоторых веществ в настоящей работе термодинамические данные были получены впервые. Эти данные позволяют выделить наиболее подходящие группы веществ для использования в качестве высокоэнергетических компонент перспективных топлив.

В работе установлено, что энтальпия образования высокоэнтальпийных полиэтиновых производных в ряду C₁₀H₆–C₁₈H₈–C₂₆H₁₀ растет с увеличением количества массовой доли фрагментов –ССН, а в рядах C₁₈H₈–C₁₆H₈ и C₁₀H₆–C₁₉H₁₀ – с уменьшением числа швов бензольных колец. Показано, что использование уровня расчета G4(MP2) для выбранного класса молекул дает очень близкие (в пределах 1%) относительно уровня G4 результаты и ведет к существенной (в 3–8 раз) экономии расчетного времени. В работе продемонстрирована возможность компьютерного дизайна еще не синтезированных молекул, что открывает новые перспективы для эффективного отбора интересных для исследования молекул.

Приносим благодарность группе компаний РСК и Институту экспериментальной минералогии РАН за предоставленные для части расчетов пулы вычислительных ресурсов. Работа проводилась с использованием оборудования Центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова (проект Enthalpy-2065) [31] и собственных вычислительных ресурсов ИПХФ РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания, регистрационный номер: АААА-А19-119120690042-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 084108.
2. *Karton A., Sylvetsky N., Martin J.M.L.* // *J. Comput. Chem.* 2017. V. 38. P. 2063.
3. *Lempert D., Kazakov A., Yanovskiy L.* // Proc. 22nd Intern. Sem. "New trends in research of energetic materials". University of Pardubice, Czech Rep. 2019. P. 527.
4. *Muthurajian H., Sivabalan R., Talavar M.B., Anniyappan M., Venugopalan S.* // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 133. P. 30.
5. *Ryce B.M., Hai S.V., Hare J.* // *Combust. Flame.* 1999. V. 118. P. 445.
6. *Byrd E.F.C., Ryce B.M.* // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 1005.
7. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Rassolov V., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 7764.
8. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Baboul A.G., Pople J.A.* // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 314. P. 101.
9. *Baboul A.G., Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 7650.
10. *Belisario-Lara D., Mebel A.M., Kaiser R.I.* // *J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 122. № 16. P. 3980; <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b01836>
11. *Morozov A.N., Mebel A.M., Kaiser R.I.* // *J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 122. № 22. P. 4920; <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b02934>
12. *Zhao L., Yang T., Kaiser R.I. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 15780.
13. *Zhang F.T., Kaiser R.I., Kislov V.V. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. № 14. P. 1731.
14. *Zhang F.T., Kaiser R.I., Golan A., Ahmed M., Hansen N.* // *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. P. 3541.
15. *Kaiser R.I., Belau L., Leone S.R. et al.* // *Chem. Phys. Chem.* 2007. V. 8. P. 1236.
16. *Kaiser R.I., Mebel A., Kostko O., Ahmed M.* // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 485. P. 281.
17. *Kaiser R.I., Maksyutenko P., Ennis C. et al.* // *Faraday Discuss.* 2010. V. 147. P. 429.
18. *Kaiser R.I., Sun B.J., Lin H.M. et al.* // *Astrophys. J.* 2010. V. 719. P. 1884.
19. *Kostko O., Zhou J., Sun B.J. et al.* // *Ibid.* 2010. V. 717. P. 674.
20. *Kaiser R.I., Krishtal S.P., Mebel A.M., Kostko O., Ahmed M.* // *Ibid.* 2012. V. 761. P. 178.
21. *Golan A., Ahmed M., Mebel A.M., Kaiser R.I.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 341.
22. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // *Wiley Interdiscipl. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2011. V. 1. P. 810.
23. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 3. P. 1063; <https://doi.org/10.1063/1.473182>
24. NIST-JANAF Thermochemical Tables; <https://janaf.nist.gov/> [Электронный ресурс: дата доступа 08.08.2019].
25. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database; <https://cccbdb.nist.gov/hf0k.asp> [Электронный ресурс: дата доступа 08.08.2019].
26. *Ефимов А.И. и др.* Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983.
27. *Гурвич Л.В.* Энергии разрыва химических связей. М.: Наука, 1974.
28. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P. 124107.
29. *He X., Zhang J., Gao H.* // *Intern. J. Quantum. Chem.* 2012. V. 112. P. 1688.
30. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F. et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. № 1. P. 421.
31. *Voevodin V., Antonov A., Nikitenko D. et al.* // *Supercomp. Front. Innov.* 2019. V. 6(2). P. 4; <https://doi.org/10.14529/jsfi190201>