

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ТЕТРАЗИНОВ*

© 2021 В.М. Волохов¹, Е.С. Амосова¹, А.В. Волохов¹, Т.С. Зюбина¹,
Д.Б. Лемперт¹, Л.С. Яновский^{1,2,3}, Д.А. Варламов¹

¹Институт проблем химической физики РАН

(142432 Московская обл., Черноголовка, пр. им. акад.Семенова, д. 1),

²Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова

(111116 Москва, ул. Авиамоторная, д. 2),

³Московский авиационный институт

(125993 Москва, Волоколамское шоссе, д. 4)

E-mail: {vvt, aes, vav, zhubin, lempert, Yanovskiy, dima}@icp.ac.ru

Поступила в редакцию: 11.05.2021

В статье приведены результаты расчетов структурных и термодинамических характеристик ряда потенциально высокоэнергетических соединений: $C_2N_6O_4$, $C_2N_6O_5$, $C_2N_6O_6$, $C_2H_2N_6O_4$, $C_3HN_7O_6$, $C_3HN_7O_4F_2$, $C_4N_{10}O_{12}$, $C_3HN_6O_4F$, $C_4N_{10}O_8F_4$, $C_4N_8O_8F_2$ с использованием квантово-химических *ab initio* методов. Квантово-химическое моделирование выполнено с применением прикладного программного комплекса GAUSSIAN 09. С использованием гибридного функционала плотности B3LYP проведен поиск оптимальной геометрии молекул, рассчитаны ИК-спектры поглощения, структурные параметры и смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний. Методом атомизации получены величины энтальпий образования (ЭО). Расчеты выполнены с использованием комбинированных методов G4(MP2) и G4. Продемонстрирована зависимость ЭО от структуры молекулы. Приведены примеры использованных вычислительных конфигураций на базе нескольких вычислительных ресурсов, описаны некоторые особенности проведенных расчетов. Сделано сопоставление временных затрат и погрешностей при использовании разных методов на одинаковых структурах.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, пакет Gaussian, энтальпия образования, высокоэнергетические вещества, ИК-спектры газообразных молекул, комбинированные методы G4 и G4(MP2).

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Волохов В.М., Амосова Е.С., Волохов А.В., Зюбина Т.С., Лемперт Д.Б., Яновский Л.С., Варламов Д.А. Квантово-химическое моделирование термодинамических свойств молекул высокоэнергетических тетразинов // Вестник ЮУрГУ. Серия: Вычислительная математика и информатика. 2021. Т. 10, № 2. С. 82–96. DOI: 10.14529/cmse210206.

Введение

Большой интерес к созданию высокоэнергетических материалов различного назначения стимулируется бурно развивающимися новыми технологиями, особенно в области двигателей перспективных летательных аппаратов. В последнее время в создании новых материалов с определенными свойствами все более важную роль играют современные компьютерные технологии [1–3].

Поскольку одним из основных критериев энергоемкости химического соединения является величина его стандартной энтальпии образования ΔH_f° , то определение этой

* Статья рекомендована к публикации программным комитетом Международной научной конференции «Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ) 2021»

величины, как экспериментальной, так и расчетной, становится ключевой задачей для оценки эффективности применения того или иного вещества как компонента высокоэнергетических материалов. В задачах термодинамики важно знать, как меняется энтальпия образования (ЭО) вещества при некоторых изменениях структуры. Одним из наиболее надежных методов исследования описанных выше зависимостей ЭО от различных параметров, характеризующих молекулы, является квантово-химические *ab initio* расчеты с использованием высокоточных составных методов, таких как G4 и G4(MP2), входящих в состав пакета Gaussian 09 (<https://gaussian.com>).

Настоящая работа посвящена определению квантово-химическим методом ΔH_f° ряда высокоэнтальпийных производных с общим строением, показанным на рис. 1.

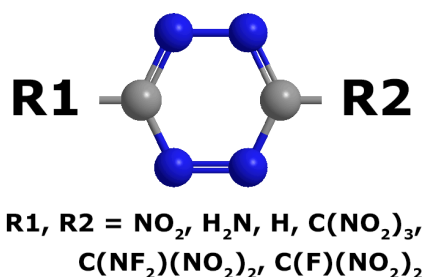


Рис. 1. Структура исследуемых молекул

Статья организована следующим образом. В разделе 1 рассмотрена методика моделирования структурных и термодинамических свойств изученных веществ в целом и описаны способы расчета конкретных параметров. В разделе 2 приведены основные результаты моделирования и сделано их обсуждение, в разделе 3 освещены основные аспекты собственно вычислительных процедур и описаны ресурсы, на которых проводились расчеты. В Заключении сформулированы основные выводы как теоретического, так и практического характера, и приводится краткая сводка результатов работы.

1. Методика расчета

Расчет энтальпии образования исследуемых газообразных молекул был проведен методом атомизации аналогично предыдущим работам авторов [4, 5]. Моделирование было выполнено в рамках программного комплекса GAUSSIAN 09 [6]: поиск оптимальной геометрии и расчет ИК-спектров производился с использованием хорошо зарекомендовавшего себя в молекулярных расчетах гибридного функционала плотности B3LYP [7, 8] с базисом 6-311+G(2d,p), а для дальнейшего расчета энтальпии образования были использованы комбинированные методы G4(MP2) и G4 [9, 10]. Метод G4 из серии методов Gaussian-N (Gn), разработанной специально для термодинамических расчетов, был представлен в 2007 году Кертиссом и коллегами [9]. Для аппроксимации энергий более точных расчетов в комбинированном методе G4 используются 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. В методе G4(MP2), представляющем собой модификацию метода G4, расчет MP4 заменяется на MP2, что делает данный метод существенно менее требовательным к компьютерным ресурсам.

Ниже приведены основные этапы расчета энтальпии образования соединения с общей формулой $C_wH_xN_yO_zF_r$ методом атомизации:

1. Расчет энергии атомизации в нерелятивистском приближении

$$\sum D_0 = wE_0(C) + xE_0(H) + yE_0(N) + zE_0(O) + pE_0(F) - E_0(C_wH_xN_yO_zF_p)$$

где $E_0(C)$, $E_0(H)$, $E_0(N)$, $E_0(O)$, $E_0(F)$ — рассчитанные полные энергии атомов. Полную энергию молекулы $E_0(C_wH_xN_yO_zF_p)$ рассчитывали по формуле $E_0(C_wH_xN_yO_zF_p) = \varepsilon_0 + ZPE$, где ε_0 — полная энергия молекулы, а ZPE — сумма энергий нулевых колебаний всех колебательных мод молекулы.

2. Расчет энтальпии образования при 0 К

$\Delta H_f^0(C_wH_xN_yO_zF_p, 0K) = w\Delta H_f^0(C, 0K) + x\Delta H_f^0(H, 0K) + y\Delta H_f^0(N, 0K) + z\Delta H_f^0(O, 0K) + p\Delta H_f^0(F, 0K) - \sum D_0$
Первые пять слагаемых — это энтальпии образования газообразных атомных компонент, известные из эксперимента.

3. Расчет энтальпии образования при 298.15 К

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(C_wH_xN_yO_zF_p, 298K) = & \Delta H_f^0(C_wH_xN_yO_zF_p, 0K) + (H^0(C_wH_xN_yO_zF_p, 298K) - H^0(C_wH_xN_yO_zF_p, 0K)) - \\ & - w(H^0(C, 298K) - H^0(C, 0K)) - x(H^0(H, 298K) - H^0(H, 0K)) - \\ & - y(H^0(N, 298K) - H^0(N, 0K)) - z(H^0(O, 298K) - H^0(O, 0K)) - \\ & - p(H^0(F, 298K) - H^0(F, 0K)) \end{aligned}$$

Второе слагаемое получается из расчета молекулы. С третьего по седьмой члены в последнем уравнении известны из эксперимента (или рассчитаны по экспериментальным молекулярным постоянным). Значения энтальпии образования газообразных атомов и термические поправки могут быть взяты из различных справочников или литературных источников, например [11–15].

В настоящей работе мы использовали экспериментальные атомные энтальпии образования из термодинамических таблиц NIST-JANAF [12]. Поскольку теоретический расчет систематически завышает величины частот нулевых колебаний, делается коррекция частот с использованием эмпирически подобранных коэффициентов. Для получения более точных частот необходимо корректировать частоты колебаний при расчете поправок ZPE и поправки ($H^0(C_wH_xN_yO_zF_p, 298K) - H^0(C_wH_xN_yO_zF_p, 0K)$). Для этого используются значения масштабирующих множителей, рекомендуемые в литературе для различных методов расчетов и различных базисных наборов [6].

2. Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены структуры рассчитанных молекул, молекулярные веса, коэффициент насыщенности вещества окислителем (альфа), энтальпии образования (в ккал/моль, кДж/моль, кДж/кг), полученные на разных уровнях расчета: G4(MP2) и G4. На рис. 2 приведен график изменения энтальпий образования рассчитанных газообразных молекул. Из рис. 2 и табл. 1 видно, что использованные комбинированные методы расчета [G4(MP2), G4] дают близкие результаты. Значения энтальпии образования, полученные на уровне расчета G4(MP2), превышают значения, полученные на уровне G4, на 76–118 кДж/кг, что составляет от 3 до 8 % для структур 1–10 и 24 % для структуры 11. При этом временные затраты на расчеты на уровне G4 в 3–5 раз больше, чем на уровне G4(MP2).

Таблица 1

Структуры, структурная формула, молекулярные веса (M_w , в а.е.м.), энтальпии образования (ΔH_f) рассчитанных молекул (в ккал/моль — обычный шрифт, *кДж/моль* — курсив, **кДж/кг** — полужирный шрифт), полученные на уровне G4(MP2) и G4

N M_w	Структурная формула	G4(MP2)	G4
1 $C_2N_6O_4$ 172.06		132.23 <i>553.27</i> 3215.55	128.76 <i>538.74</i> 3131.12
2 $C_2N_6O_5$ 188.06		125.25 <i>524.04</i> 2786.57	120.84 <i>505.59</i> 2688.49
3 $C_2N_6O_6$ 204.06		127.83 <i>534.84</i> 2621.04	122.72 <i>513.47</i> 2516.30
4 $C_2H_2N_6O_4$ 174.07		101.89 <i>426.29</i> 2448.86	97.67 <i>408.66</i> 2347.59
5 $C_3HN_7O_6$ 231.08		130.41 <i>545.64</i> 2361.20	124.95 <i>522.76</i> 2262.36
6 $C_2H_2N_6O_4$ 174.07		95.52 <i>399.64</i> 2295.80	91.53 <i>382.95</i> 2199.92
7 $C_3HN_7O_4F_2$ 237.08		122.83 <i>513.94</i> 2167.77	118.04 <i>493.86</i> 2083.10
8 $C_4N_{10}O_{12}$ 380.1		149.26 <i>624.57</i> 1643.16	138.54 <i>579.64</i> 1524.97
9 $C_3HN_6O_4F$ 204.06		74.92 <i>313.47</i> 1536.05	71.18 <i>297.81</i> 1459.29
10 $C_4N_{10}O_8F_4$ 392.1		133.75 <i>559.62</i> 1427.24	124.29 <i>520.05</i> 1326.33
11 $C_4N_8O_8F_2$ 326.1		37.96 <i>158.81</i> 487.02	30.63 <i>128.14</i> 392.97

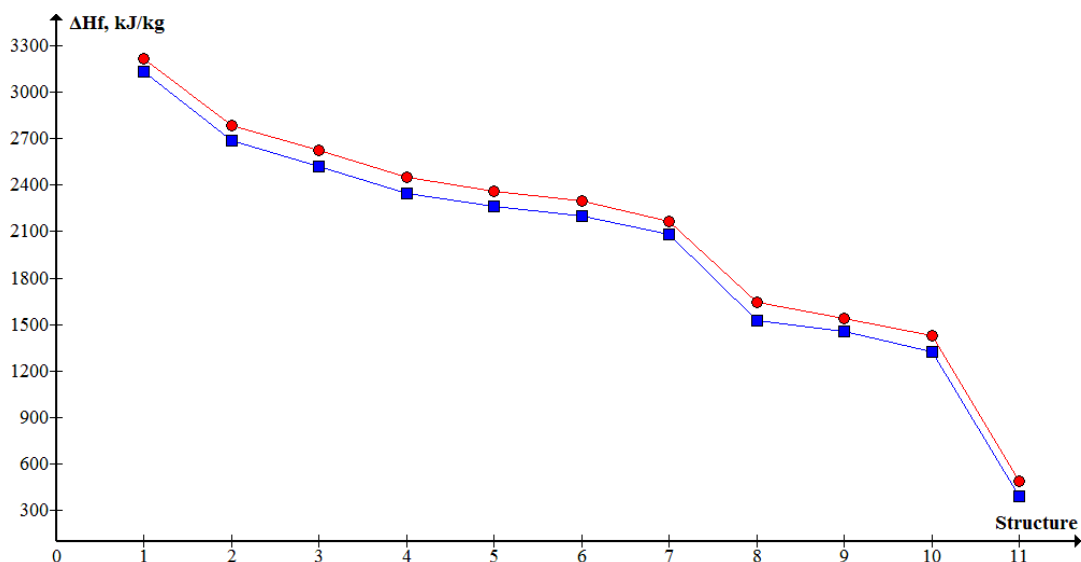


Рис. 2. Энтальпии образования структур 1–11 (ΔH_f , в кДж/кг).

Расчеты на уровне: G4(MP2) — красные круги, G4 — синие квадраты

Оттуда же видно, что рассмотренные в статье изменения в структуре **1** приводят к уменьшению энтальпии образования. Рассмотрим подробнее наблюдаемые в структурах **1–11** тенденции.

$C_2N_6O_4$. В ряду структур **1–3** смоделировано последовательное присоединение одного-двух атомов кислорода к кольцевой части структуры **1**. При этом энтальпия образования уменьшается последовательно на 429 и 594 кДж/кг, соответственно. При этом присоединение первого атома кислорода понижает энтальпию образования на 429, а второго — значительно меньше (на 166 кДж/кг).

Переход от структуры **3** к **4** путем замены одного из фрагментов NO_2 на NH_2 , приводит к уменьшению энтальпии образования на 172 кДж/кг.

В случае, когда атомы кислорода расположены противоположно друг другу (структура **4**), энтальпия образования больше (на 153 кДж/кг), чем для изомера со структурой **6**, где оба атома кислорода расположены вблизи NH_2 -фрагмента.

$C_3HN_7O_6$. Перестройка молекул в ряду от структуры **1** к структуре **5** осуществляется за счет замены одного фрагмента NO_2 на H, а другого — на $C(NO_2)_3$ и сопровождается уменьшением энтальпии образования на 854 кДж/кг. Замена в структуре **5** одного из фрагментов NO_2 на NF_2 (структура **7**) или F (структура **9**) приводит к уменьшению энтальпии образования на 193 кДж/кг и 825 кДж/кг, соответственно. Наличие двух противоположно расположенных групп $C(NO_2)_3$ в структуре **8** приводит к понижению энтальпии образования по сравнению со структурой **5** на 718 кДж/кг.

На рис. 3 приведены рассчитанные ИК-спектры поглощения исследуемых молекул. Смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний приведены на рис. 4–14.

Наиболее высокие частоты (от 1628 см^{-1} до 1670 см^{-1}) с заметной интенсивностью имеют группы NO_2 , входящие в состав фрагментов R1 и R2 практически во всех рассматриваемых структурах. Исключение составляют структуры **4** и **6** (рис. 7 и рис. 9), в которых наибольшие по интенсивности частоты — это 1457 см^{-1} для структуры **4** и 1398 см^{-1} для структуры **6**, отвечающие колебаниям связи N-O атомов азота в кольце.

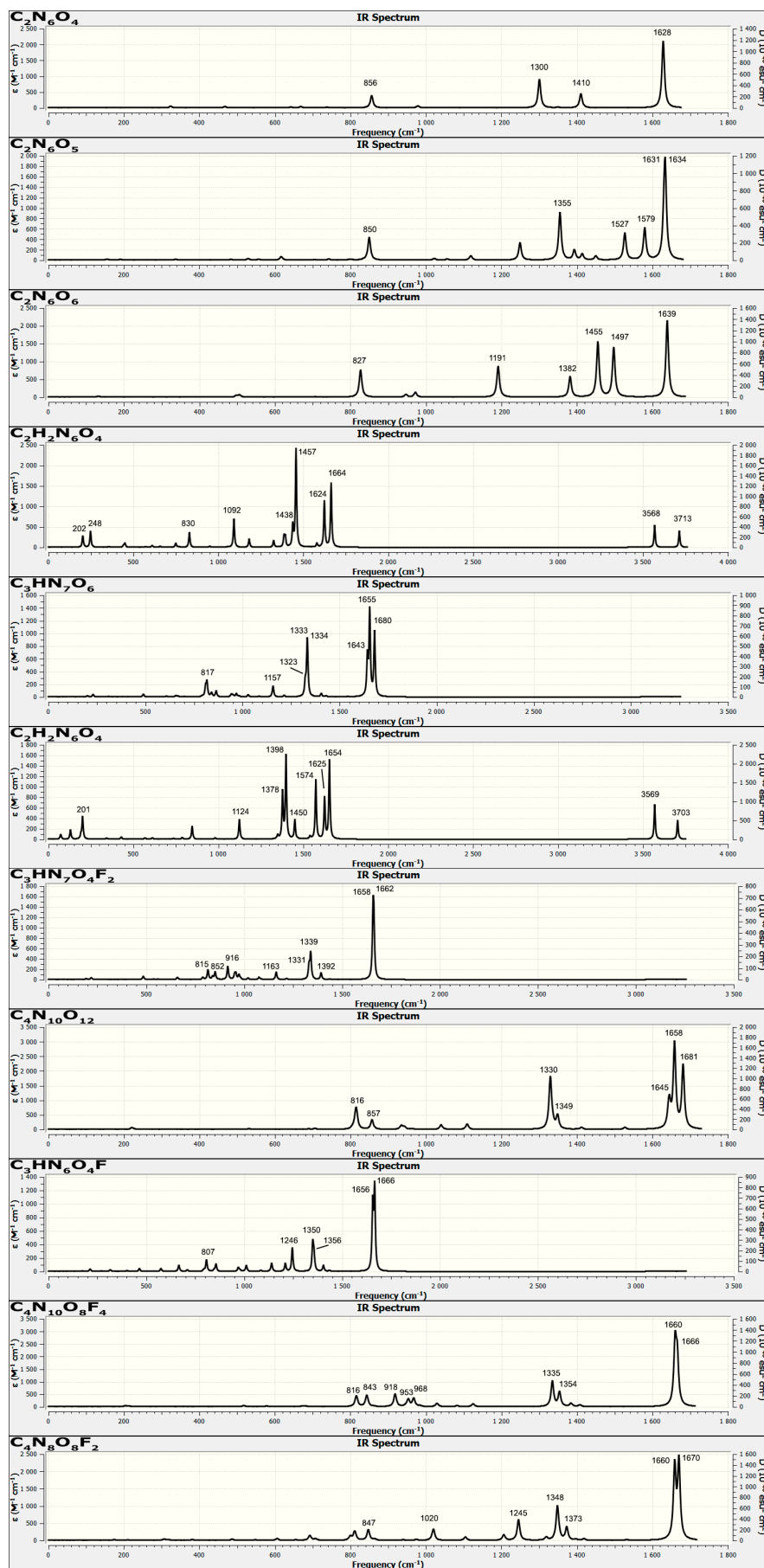


Рис. 3. ИК-спектры поглощения рассчитанных соединений

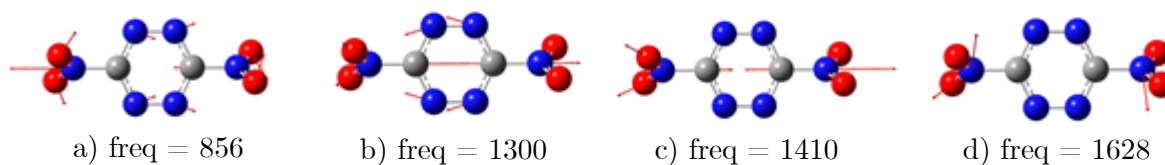


Рис. 4. Смещения атомов $C_2N_6O_4$ для указанных частот (структура 1)

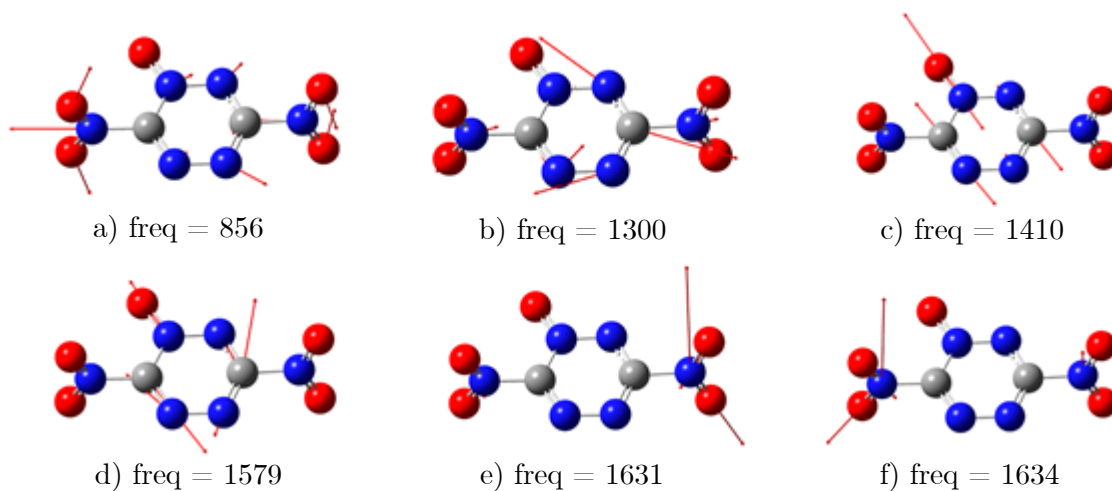


Рис. 5. Смещения атомов $C_2N_6O_5$ для указанных частот (структура 2)

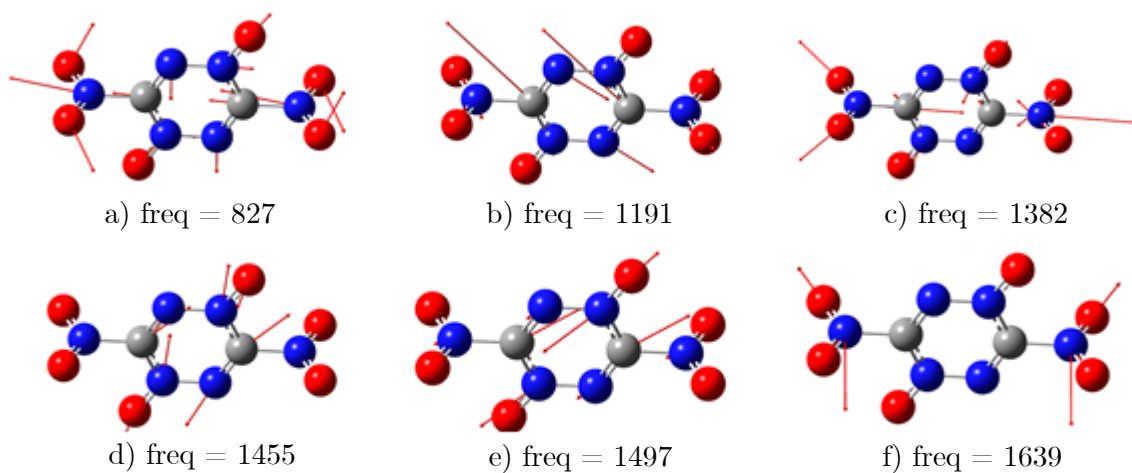


Рис. 6. Смещения атомов $C_2N_6O_6$ для указанных частот (структура 3)

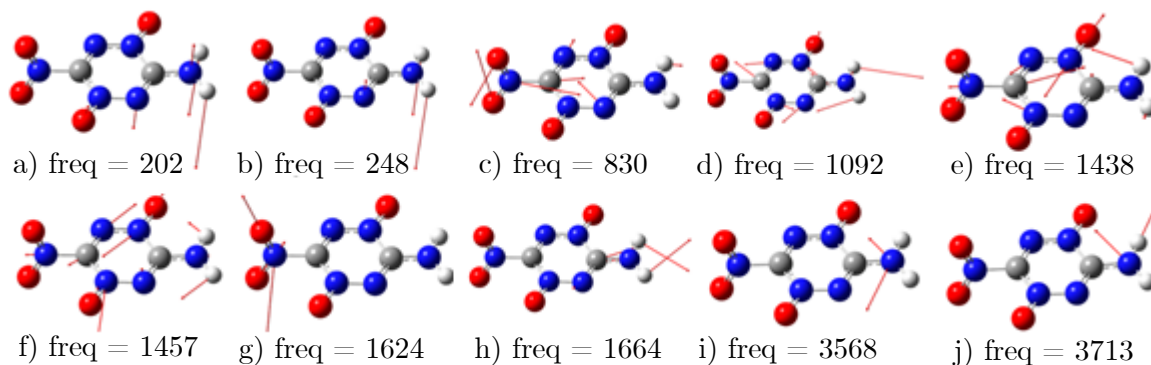


Рис. 7. Смещения атомов $C_2H_2N_6O_4$ для указанных частот (структура 4)

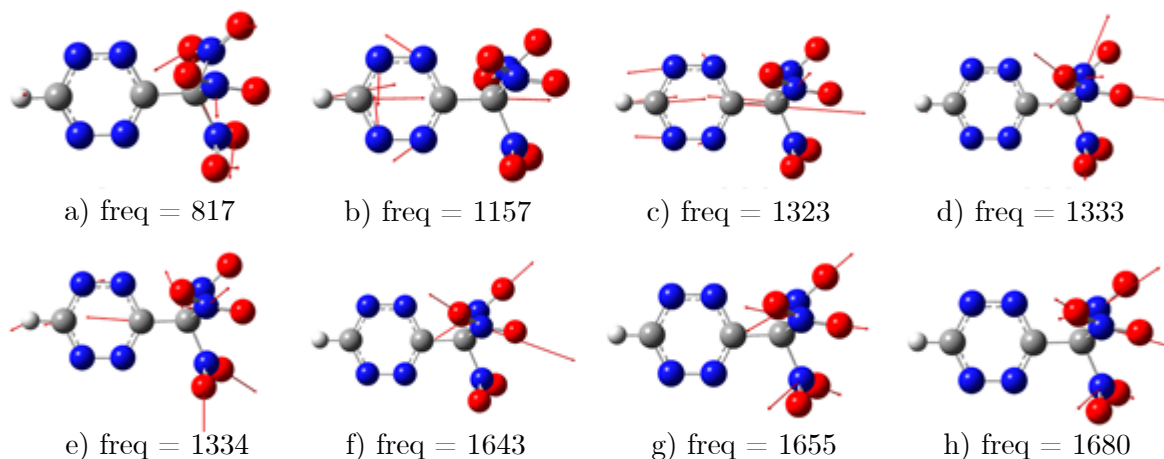


Рис. 8. Смещения атомов $C_3HN_7O_6$ для указанных частот (структура 5)

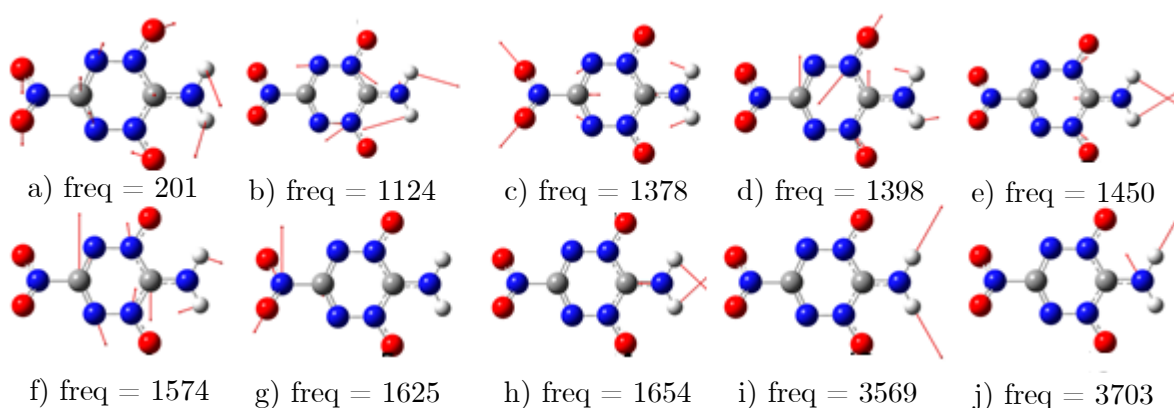


Рис. 9. Смещения атомов $C_2H_2N_6O_4$ для указанных частот (структура 6)

Колебания вдоль связи C-N атома азота, входящего в группу NO_2 , характеризуются частотами с меньшей интенсивностью: 1333 см^{-1} для структуры **5** (рис. 8), 1330 см^{-1} для структуры **8** (рис. 11), 1350 см^{-1} для структуры **9** (рис. 12), 1335 см^{-1} для структуры **10** (рис. 13) и 1348 см^{-1} для структуры **11** (рис. 14).

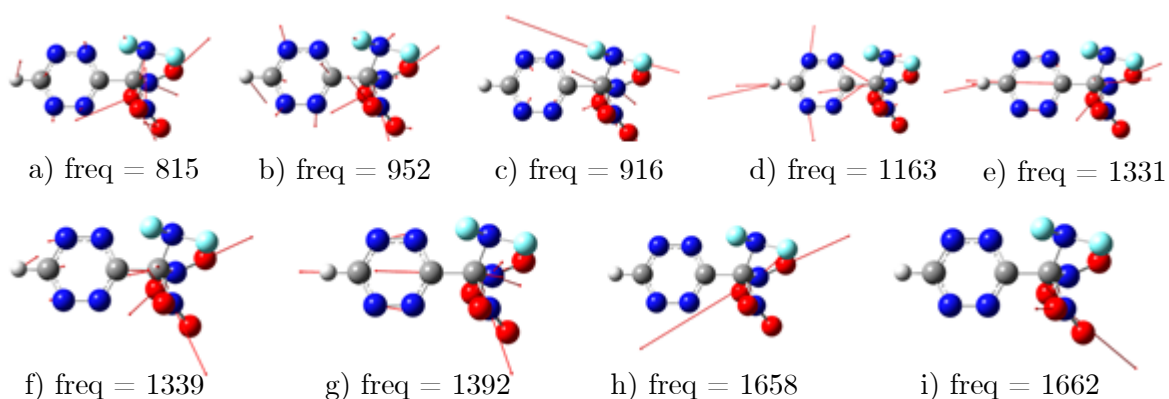


Рис. 10. Смещения атомов $C_3HN_7O_4F_2$ для указанных частот (структура 7)

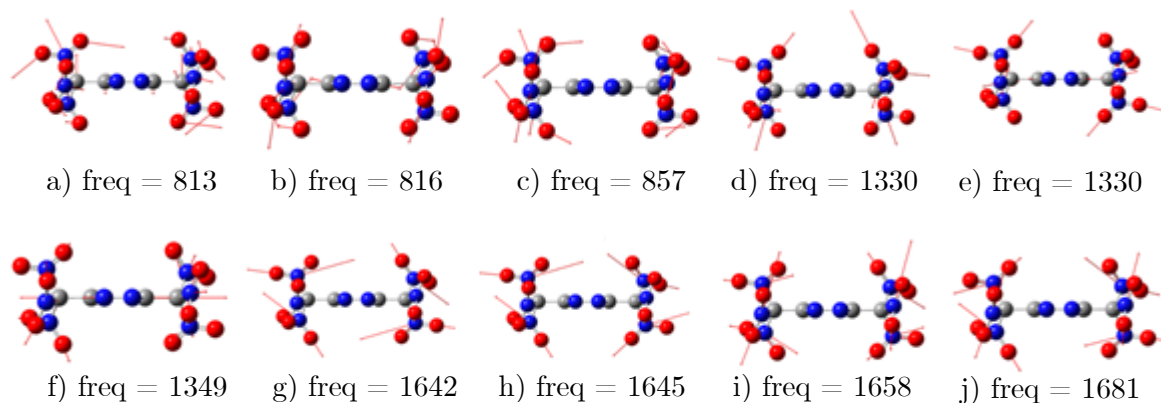


Рис. 11. Смещения атомов $C_4N_{10}O_{12}$ для указанных частот (структура 8)

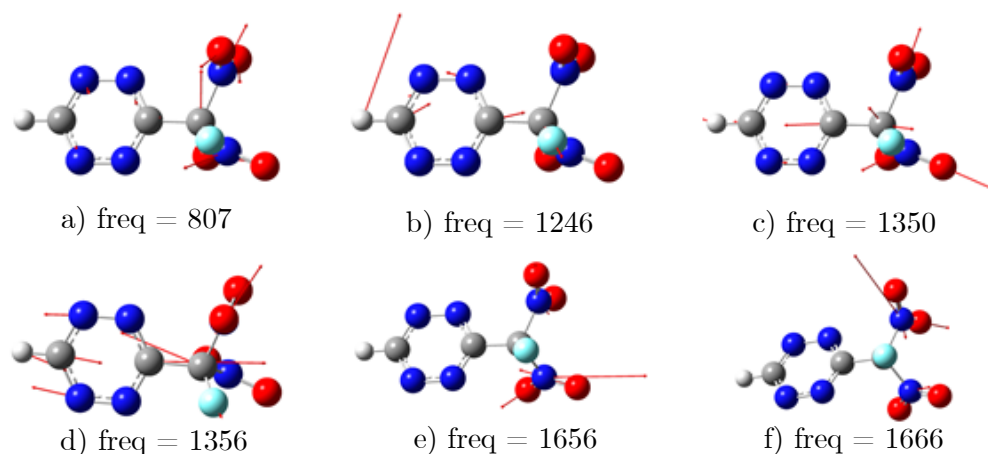


Рис. 12. Смещения атомов $C_3HN_6O_4F$ для указанных частот (структура 9)

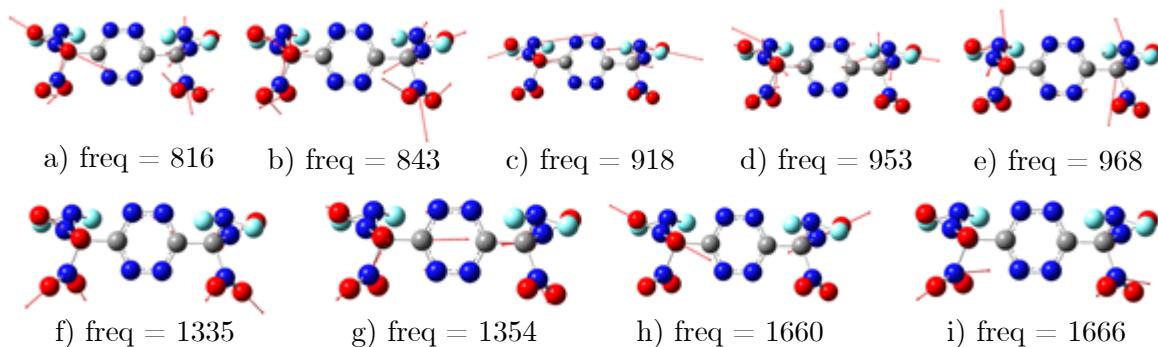


Рис. 13. Смещения атомов $C_4N_{10}O_8F_4$ для указанных частот (структура 10)

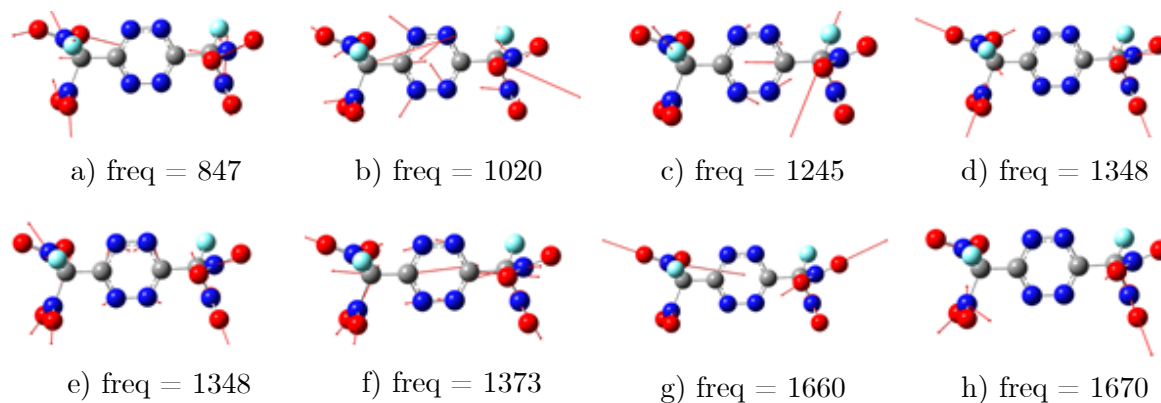


Рис. 14. Смещения атомов $C_4N_8O_8F_2$ для указанных частот (структура 11)

Заметной интенсивностью также характеризуются частоты, отвечающие асинхронным колебаниям атомов углерода и азота, входящих в кольцо: 1355 cm^{-1} для структуры **2** (рис. 5) и 1455 cm^{-1} для структуры **3** (рис. 6). Более подробная информация о наиболее интенсивных колебаниях приведена в табл. 2.

Таблица 2

Частоты и интенсивности колебаний

Frq.	Intens.	Frq.	Intens.	Frq.	Intensity	Frq.	Intensity	Frq.	Intensity	Frq.	Intensity
cm^{-1}	km/mol	cm^{-1}	km/mol	cm^{-1}	km/mol	cm^{-1}	km/mol	cm^{-1}	km/mol	cm^{-1}	km/mol
C₂N₆O₄		C₂N₆O₅		C₂N₆O₆		C₂H₂N₆O₄		C₃HN₇O₆		C₂H₂N₆O₄	
324	15.4	6167	19.9	506	17.7	202	83.5	809	45.7	72	27.9
856	113.1	850	127.1	827	221.9	248	116.3	817	66.7	130	52.2
979	18.9	1119	24.7	947	22.0	450	30.4	840	20.3	192	23.7
1300	261.1	1249	97.5	972	40.4	749	30.4	864	28.3	201	125.2
1410	130.5	1355	265.0	1191	252.4	830	107.1	968	16.1	846	73.7
1628	85.6	1393	55.3	1382	168.8	1092	200.7	1157	51.7	1124	111.1
1628	529.9	1414	33.5	1455	446.9	1181	59.5	1323	62.4	1349	19.8
		1450	22.5	1497	403.3	1325	49.2	1333	150.2	1378	259.3
		1527	150.2	1639	621.0	1387	74.7	1334	127.6	1398	460.4
		1579	177.3			1394	73.9	1405	16.4	1450	108.6
		1631	183.0			1438	152.5	1643	174.0	1540	16.5
		1634	444.3			1457	695.7	1655	387.2	1574	328.8
						1580	28.4	1680	293.4	1625	228.7
C₃HN₇O₄F₂		C₄N₁₀O₁₂		C₃HN₆O₄F		1624	329.6			1654	436.8
		221	16.8	666	27.1	1664	455.0			3569	191.8
484	20.1	814	101.3	807	50.9	3568	156.4			3703	106.3
814	56.5	816	115.7	855	32.2	3713	117.7	C₄N₈O₈F₂			
838	17.4	817	23.45	970	17.6			606	16.6		
852	43.4	857	95.8	1011	27.5	C₄N₁₀O₈F₄		693	42.6		
916	74.9	935	37.4	1140	37.3	814	35.7	800	33.8		
951	28.0	943	25.6	1210	34.8	816	95.2	811	50.8		
957	32.9	1040	46.3	1246	103.6	843	91.6	812	30.3		
973	27.7	1109	53.7	1350	118.0	844	43.4	847	90.1		
1163	43.6	1328	38.2	1356	71.1	918	143.9	1020	87.5		
1331	76.3	1328	40.7	1404	27.1	953	84.9	1104	30.3		
1339	146.6	1330	239.6	1656	276.7	968	81.3	1206	47.2		
1392	38.5	1330	210.9	1666	350.2	1029	39.0	1245	174.7		
1658	318.9	1337	27.0			1125	36.0	1319	26.0		
1662	276.5	1349	132.9			1335	146.8	1348	127.3		
		1412	20.2			1335	146.6	1348	138.4		
		1527	20.2			1354	166.8	1351	38.3		
		1643	138.5			1384	38.0	1373	109.3		
		1645	169.0			1408	21.3	1659	569.5		
		1658	804.8			1660	608.0	1660	42.9		
		1660	37.6			1660	99.8	1668	21.3		
		1681	620.4			1666	519.3	1670	630.2		

3. Особенности расчетов

При проведении квантово-химического моделирования был использован ряд вычислительных конфигураций (табл. 3) на базе различных модификаций процессоров Intel Xeon, предоставляемых пулов расчетных ядер, оперативной и дисковой памяти, наличия GPU, а также версий прикладного пакета Gaussian (<https://gaussian.com>).

Вычислительная сложность задач достаточно высока, для указанных структур в зависимости от использованного базиса и расчетных температур среднее время расчета варьирует от 20 часов до 30 дней (на конфигурации ИПХФ РАН, см. ниже), при использовании наиболее современных версий процессоров время расчетов падает, однако, для более сложных систем (до 30 атомов, например для $C_4N_{10}O_8F_4$) время расчетов на 24 ядерной рабочей станции в псевдооднозадачном режиме все же достигало 2.5 месяцев.

Критично к скорости расчетов поддержка используемыми процессорами инструкций **avx2** и **sse42**, особенно первой — на некоторых задачах при близкой тактовой частоте процессоров выигрыш может составлять 8–10 раз [16]. К сожалению, нам не удалось оценить возможности использования GPU ускорителей, т.к. Gaussian использует только графические ускорители серий K40, K80 и P100, которых не было в нашем распоряжении. Более старые ускорители не поддерживаются.

Таблица 3

Аппаратная платформа вычислительные конфигурации

Вычислительный ресурс	Процессоры/Число ядер/ RAM/GPU	Использование
Ломоносов-2«compute»	Intel Xeon® E5-2697 v3@2.60 ГГц, 14 ядер, 64 Гб, Tesla K40s	до 104 ядер, 64 Гб
Вычислительный кластер ИПХФ РАН	Intel Xeon® 5450 5670@ 3 ГГц, 4–6 ядер, 8 и 12 Гб RAM	от 1 до 50 CPU (до 200 ядер), от 1 до 12 Гб на узел
Рабочие станции ИПХФ РАН с GPU Tesla C2075	Intel Xeon® X5675@3.46 ГГц, 2x6 ядер, 48 Гб RAM, GPU Nvidia Tesla C2075	до 12 ядер
Рабочая станция ИЭМ РАН	Intel Xeon® E5-2690v3, 2x12 ядер, RAM 256 Гб, SSD+4 Тб HDD	1–24 ядра, 4–248 Гб RAM на задачу

примечание: приведено количество физических ядер без потоков (threads)

Крайне желательно проведение расчетов с использованием SSD или высокоскоростных SAS дисков с большим объемом выделяемой дисковой памяти, поскольку пакет создает в процессе вычислений гигантские промежуточные файлы до 2 Тб размером, запись которых может занимать до 30–35 минут на SSD диске и, естественно, существенно дольше на SATA массивах

Сильно влияет на скорость расчетов наличие последних версий пакета Gaussian по сравнению с g9 (установленной на кластере ИПХФ), которые в полной мере реализуют аппаратные возможности процессоров новых серий, давая ускорение расчетов для большинства использованных базисов до 7–8 раз. К сожалению, зачастую последние версии пакета даже не запускаются на процессорах старше 5–6 лет.

Перед авторами не ставилась задача провести детальный анализ степени параллелизации выполняемых расчетов (ввиду того, что пакет Gaussian использует свою собственную внутреннюю систему распараллеливания Linda), однако обычно наблюдается устойчивое ускорение на пулах до 12 ядер, далее эффект снижается. Это также зависит от объема выделяемой задаче памяти (при этом требуется не менее 4 Гб RAM на физическое ядро).

Заключение

В результате проведения высокоточных квантово-химических расчетов получены термодинамические данные высокоэнергетических соединений: $C_2N_6O_4$, $C_2N_6O_5$, $C_2N_6O_6$, $C_2H_2N_6O_4$, $C_3HN_7O_6$, $C_3HN_7O_4F_2$, $C_4N_{10}O_{12}$, $C_3HN_6O_4F$, $C_4N_{10}O_8F_4$, $C_4N_8O_8F_2$. Показано, что энтальпия образования уменьшается с усложнением строения молекул исследуемого ряда. Рассчитаны также ИК-спектры поглощения, структурные параметры и смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний. Расчеты выполнены с использованием комбинированных методов G4(MP2) и G4. Продемонстрировано, что использование уровня расчета G4(MP2) для выбранного класса молекул дает близкие (в пределах 8 %) относительно уровня G4 результаты и ведет к существенной (в 3–5 раз) экономии расчетного времени.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова (проект Enthalpy-2065) [17–19] и собственных вычислительных ресурсов ИПХФ РАН. Авторы также приносят благодарности группе компаний РСК и Институту экспериментальной минералогии РАН за предоставленные для части расчетов пулы вычислительных ресурсов. Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации 00892019-0017 [АААА-А19-119120690042-9], а также при поддержке РФФИ (проект №20-07-00319).

Литература

1. Hosseini S.G., Moeini K., Abdelbaky M.S.M., Garcia-Granda S. Synthesis, characterization, crystal structure, and thermal behavior of a new triazolium salt along with docking studies // J. Struct. Chem. 2020. Vol. 61, no. 3. P. 389–399. DOI: 10.26902/JSC_id52850.
2. Абдулов Х.Ш., Муллоев Н.У. Табаров С.Х., Ходиев М.Х. Квантово-химическое определение молекулярной структуры 1,2,4-триазола и расчет его инфракрасного спектра // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61, № 4. С. 540–544. DOI: 10.26902/JSC_id53992.
3. Lv G., Zhang D.-L., Wang D., Pan L., Liu Y. Synthesis, crystal structure, anti-bone cancer activity and molecular docking investigations of the heterocyclic compound 1-((2S,3S)-2-(benzyloxy)pentan-3-yl)-4-(4-(4-(4-hydroxyphenyl)piperazin-1-yl) phenyl)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-one // J. Struct. Chem. 2019. Vol. 60, no. 7. P. 1219–1225. DOI: 10.26902/JSC_id43057.
4. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. Квантово-химическое моделирование углеводородных соединений с высокой энтальпией образования // Химическая физика. 2021. Т. 40, № 1. С. 3–15. DOI: 10.31857/S0207401X21010131.
5. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. Предсказательное моделирование молекул высокоэнергетических гетероциклических веществ // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66, № 1. С. 69–80. DOI: 10.31857/S0044457X21010116.
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2010. 487 p.
7. Becke A.D. Density functional calculations of molecular bond energies // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. P. 4524. DOI: 10.1063/1.450025.
8. Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A. The performance of a family of density functional methods // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, no. 4. P. 5612. DOI: 10.1063/1.464906.

9. Curtiss L.A. Gaussian-4 theory // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126, no. 8. P. 084108. DOI: 10.1063/1.2436888.
10. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gn theory // Comput. Mol. Sci. 2011. Vol. 1. P. 810–825. DOI: 10.1002/wcms.59.
11. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Pople J.A. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106, no. 3. P. 1063. DOI: 10.1063/1.473182.
12. NIST-JANAF Thermochemical tables. URL: <https://janaf.nist.gov/> (дата обращения: 27.09.2020).
13. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. URL: <https://cccbdb.nist.gov/hf0k.asp> (дата обращения: 10.10.2020).
14. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
15. Гурвич Л.В. Энергии разрыва химических связей. М.: Наука, 1974. 351 с.
16. Grigorenko V., Mironov V., Polyakov I., Nemukhin A. Benchmarking quantum chemistry methods in calculations of electronic excitations // Supercomput. Front. Innov. 2019. Vol. 5, no. 4. P. 62–66. DOI: 10.14529/jsfi180405.
17. Voevodin V.I. et al. Supercomputer Lomonosov-2: large scale, deep monitoring and fine analytics for the user community // Supercomput. Front. Innov. 2019. Vol. 6, no. 2. P. 4–11. DOI: 10.14529/jsfi190201.
18. Воеводин В., Жуматий С., Соболев С., Антонов А., Брызгалов П., Никитенко Д., Стефанов К., Воеводин Вад. Практика суперкомпьютера «Ломоносов» // Открытые системы. 2012. Т. 7. С. 36–39.
19. Nikitenko D., Voevodin V., Zhumatiy S. Deep analysis of job state statistics on “Lomonosov-2” supercomputer // Supercomput. Front. Innov. 2019. Vol. 5, no. 2. P. 4–10. DOI: 10.14529/jsfi180201.

Волохов Вадим Маркович, д.ф.-м.н., профессор, г.н.с., Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка, Российская Федерация)

Амосова Елена Сергеевна, м.н.с., Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка, Российская Федерация)

Волохов Александр Вадимович, н.с., Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка, Российская Федерация)

Зюбина Татьяна Сергеевна, д.х.н., в.н.с., Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка, Российская Федерация)

Лемперт Давид Борисович, к.х.н., зав. лаб., Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка, Российская Федерация)

Яновский Леонид Самойлович, д.т.н., профессор, зав. лаб., Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка, Российская Федерация)

Варламов Дмитрий Анатольевич, с.н.с, Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка, Россия)

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF THERMOCHEMICAL PROPERTIES OF MOLECULES OF HIGH-ENERGY TETRAZINES

© 2021 V.M. Volokhov¹, E.S. Amosova¹, A.V. Volokhov¹, T.S. Zyubina¹,
D.B. Lempert¹, L.S. Yanovskiy^{1,2,3}, D.A. Varlamov¹

¹*Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences
(av. acaf. Semenov 1, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia),*

²*The P.I. Baranov Central Institute of Aviation Motor Development
(str. Aviamotornaya 2, Moscow, 111116 Russia),*

³*Moscow Aviation Institute (National Research University)
(av. Volokolamskoye 4, Moscow, 125993 Russia)*

E-mail: {vvm, aes, vav, zyubin, lempert, Yanovskiy, dima}@icp.ac.ru

Received: 11.05.2021

The article presents the results of calculations of structural and thermochemical characteristics of a number of potentially high-energy compounds $C_2N_6O_4$, $C_2N_6O_5$, $C_2N_6O_6$, $C_2H_2N_6O_4$, $C_3HN_7O_6$, $C_3HN_7O_4F_2$, $C_4N_{10}O_{12}$, $C_3HN_6O_4F$, $C_4N_{10}O_8F_4$, $C_4N_8O_8F_2$ using quantum chemical *ab initio* methods. Quantum-chemical modeling has been performed using the GAUSSIAN 09 applied software package. Using the B3LYP hybrid density functional, the search for the optimal molecular geometry has been carried out, the IR absorption spectra, structural parameters and atomic displacements for the most intense vibrations have been calculated. The enthalpies of formation (EO) have been obtained by the atomization method and are provided in the article. The calculations have been performed using the combined G4(MP2) and G4 methods within the Gaussian 09 application package. It is shown that the enthalpy of formation depends on the molecule structure. Examples of the used computational configurations based on several computational resources are given, some features of the calculations are described. Comparison of time costs and errors is made when using different methods on the same structures.

Keywords: quantum-chemical calculations, Gaussian package, enthalpy of formation, high-enthalpy compounds, IR spectra of gaseous molecules, combined G4 and G4(MP2) methods.

FOR CITATION

Volokhov V.M., Amosova E.S., Volokhov A.V., Zyubina T.S., Lempert D.B., Yanovskiy L.S., Varlamov D.A. Quantum-chemical Modeling of Thermochemical Properties of Molecules of High-energy Tetrazines. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Computational Mathematics and Software Engineering*. 2021. Vol. 10, no. 2. P. 82–96. (in Russian) DOI: 10.14529/cmse210206.

This paper is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 License which permits non-commercial use, reproduction and distribution of the work without further permission provided the original work is properly cited.

References

1. Hosseini S.G., Moeini K., Abdelbaky M.S.M., Garcia-Granda S. Synthesis, characterization, crystal structure, and thermal behavior of a new triazolium salt along with docking studies. *J. Struct. Chem.* 2020. Vol. 61, no. 3. P. 389–399. DOI: 10.26902/JSC_id52850.
2. Abdulov Kh.Sh., Mulloev N.U., Tabarov Kh.S., Khodiev M.Kh. Quantum Chemical Determination of the Molecular Structure of 1,2,4-Triazole and the Calculation of its Infrared Spectrum. *J. Struct. Chem.* 2020. Vol. 61, no. 4. P. 510–514. DOI: 10.1134/S0022476620040022.

3. Lv G., Zhang D.-L., Wang D., Pan L., Liu Y. Synthesis, crystal structure, anti-bone cancer activity and molecular docking investigations of the heterocyclic compound 1-((2S,3S)-2-(benzyloxy)pentan-3-yl)-4-(4-(4-(4-hydroxyphenyl)piperazin-1-yl) phenyl)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-one. *J. Struct. Chem.* 2019. Vol. 60, no. 7. P. 1219–1225. DOI: 10.26902/JSC_id43057.
4. Volokhov V.M., Zyubina T.S., Volokhov A.V., Amosova E.S., Varlamov D.A., Lempert D.B., Yanovskii L.S. Quantum Chemical Simulation of Hydrocarbon Compounds with High Enthalpy. *Russian Journal of Physical Chemistry B.* 2021. Vol. 15, no. 1. P. 12–24. DOI: 10.1134/S1990793121010127.
5. Volokhov V.M., Zyubina T.S., Volokhov A.V., Amosova E.S., Varlamov D.A., Lempert D.B., Yanovskii L.S. Predictive Modeling of Molecules of High-Energy Heterocyclic Compounds. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2021. Vol. 66, no. 1. P. 78–88. DOI: 10.1134/S0036023621010113.
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010. 487 p.
7. Becke A.D. Density functional calculations of molecular bond energies. *J. Chem. Phys.* 1986. Vol. 84. P. 4524 DOI: 10.1063/1.450025.
8. Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A. The performance of a family of density functional methods. *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, no. 4. P. 5612. DOI: 10.1063/1.464906.
9. Curtiss L.A. Gaussian-4 theory. *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 126, no. 8. P. 084108. DOI: 10.1063/1.2436888.
10. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. G3 theory. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2011. Vol. 1. P. 810–825. DOI: 10.1002/wcms.59.
11. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Pople J.A. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation. *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106, no. 3. P. 1063. DOI: 10.1063/1.473182.
12. NIST-JANAF Thermochemical tables URL: <https://janaf.nist.gov> (accessed: 27.09.2020)
13. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase URL: <https://cccbdb.nist.gov/hf0k.asp> (accessed: 10.10.2020).
14. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasilkova I.V. et al. Properties of inorganic compounds. Reference book. Khimiya, Leningrad. 1983. 392 p. (in Russian)
15. Gurvich L.V. Bond Dissociation Energies. Nauka, Moscow. 1974. 351 p. (in Russian)
16. Grigorenko B., Mironov V., Polyakov I., Nemukhin A. Benchmarking quantum chemistry methods in calculations of electronic excitations. *Supercomput. Front. Innov.* 2019. Vol. 5, no. 4. P. 62–66. DOI: 10.14529/jsfi180405.
17. Voevodin V.I., Antonov A.S., Nikitenko D.A., Shvets P.A., Sobolev S.I., Sidorov I.Yu., Stefanov K.S., Voevodin V.V., Zhumatiy S.A. Supercomputer Lomonosov-2: Large scale, deep monitoring and fine analytics for the user community. *Supercomput. Front. Innov.* 2019. Vol. 6, no. 2. P. 4–11. DOI: 10.14529/jsfi190201.
18. Voevodin V.V. et al. Practice of “Lomonosov” supercomputer. *Open Systems.* 2012. Vol. 7. P. 36–39. (in Russian)
19. Nikitenko D., Voevodin V., Zhumatiy S. Deep analysis of job state statistics on “Lomonosov-2” supercomputer. *Supercomput. Front. Innov.* 2019. Vol. 5, no. 2. P. 4–10. DOI: 10.14529/jsfi180201.