

**Точные термодинамические характеристики соединений  
реалистичного размера в газовой фазе: интеллектуальный подход,  
объединяющий автоматический генератор реакций и современные  
методы квантовой химии**

А.А. Отлётков, А.Д. Мощенков, Т.П. Розов

*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.  
Семёнова РАН, г. Москва, Россия*

Энтальпии образования, энтропии и теплоёмкости являются фундаментальными характеристиками веществ и необходимы для моделирования и оптимизации промышленно важных процессов в газовой фазе, в частности, горения, используются в МО CVD и ряде других газофазных технологий. Экспериментальное определение этих величин ограничено термической стабильностью соединений, дороговизной оборудования и сложностями, связанными с синтезом/закупкой высокочистых веществ для исследований. Этих недостатков лишено квантово–химическое моделирование, которое является мощным альтернативным, а порой и единственным источником получения информации о термодинамических свойствах малоисследованных веществ.

В настоящий момент практически все теоретические подходы, используемые для предсказания энтальпий образования ( $\Delta H_f$ ) в газовой фазе, основаны на законе Гесса и составлении модельных химических реакций. Последние строятся таким образом, что энтальпия образования одного вещества, например, С, неизвестна, в то время как энтальпии образования для всех других соединений, А, В, и D в уравнении  $A + B \rightarrow C + D$  должны быть известны с большой точностью («опорные» соединения). Исходя из этого, энтальпия образования соединения С,  $\Delta H_f(C)$ , рассчитывается с помощью экспериментальных  $\Delta H_f$  для А, В и D и теоретической энтальпии реакции  $\Delta H_r$ . Однако, долгое время практическая применимость такого подхода

ограничивалась: а) необходимостью составления вручную химических реакций для каждого нового исследуемого соединения, а также субъективностью их выбора; б) отсутствием точных квантово-химических методов для расчета  $\Delta H_f$  для реакций, включающих соединения, содержащие 30 и более тяжелых атомов.

Целью настоящей работы стала разработка, программная реализация и тестирование универсального алгоритма, позволяющего в автоматическом режиме получать высокоточные термодинамические характеристики для произвольных органических и неорганических соединений. Были решены следующие задачи:

- 1) Разработан и программно реализован алгоритм, генерирующий для произвольной молекулы набор сбалансированных модельных химических реакций. В качестве участников реакции используются любые соединения с надежно известными энтальпиями образования.
- 2) Предложены критерии выбора наиболее оптимальных модельных реакций для расчета на их основе энтальпий образования исследуемых соединений.
- 3) Стандартное (вычислительно доступное лишь для небольших молекул) приближение CCSD(T) заменено на локальный вариант метода связанных кластеров DLPNO-CCSD(T), доступный для молекул содержащих до 250 – 300 атомов.
- 4) Разработанный подход успешно применен для предсказания энтальпий образования более 150 полициклических ароматических углеводородов, включающих до 42 атомов C, комплексов Fe(III) с  $\beta$ -дикетонами, а также ряда переходных металлов 10–12 групп с тетрафенилпорфирином.

Информация об авторах работы и их творческом вкладе в неё:

1) Отлётов Арсений Андреевич, к.х.н., с.н.с., группа квантово-химических расчетов отдела кинетики и катализа ФИЦ ХФ РАН:

Общая координация работы, вычисление энтальпий образования комплексов Fe(III) с  $\beta$ -дикетонами, подготовка публикаций по материалам исследований.

2) Мощенков Андрей Дмитриевич, аспирант 2-го года обучения, м.н.с., группа квантово-химических расчетов отдела кинетики и катализа ФИЦ ХФ РАН:

Подбор оптимального варианта протокола высокоуровневых квантово-химических расчетов, основанных на приближении DLPNO-CCSD(T), вычисление энтальпий образования комплексов переходных металлов 10–12 групп (Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd) с тетрафенилпорфирином.

3) Розов Тимофей Павлович, студент (5-й курс Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова), инженер, группа квантово-химических расчетов отдела кинетики и катализа ФИЦ ХФ РАН:

Разработка и программная реализация критериев для выбора наиболее оптимальных модельных реакций, вычисление энтальпий образования ряда полициклических ароматических углеводородов.

Цикл статей по тематике работы:

1. Minenkova, I.; Otyotov, A. A.; Cavallo, L.; Minenkov, Y. Gas-Phase Thermochemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: An Approach Integrating the Quantum Chemistry Composite Scheme and Reaction Generator. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24 (5), 3163–3181. <https://doi.org/10.1039/d1cp03702a>.

2. Otyotov, A. A.; Minenkov, Y.; Zaitsau, D. H.; Zherikova, K. V.; Verevkin, S. P. “In Vitro” and “In Vivo” Diagnostic Check for the Thermochemistry of

Metal–Organic Compounds. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (28), 10743–10755.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00959>.

3. Otlyotov, A. A.; Kurochkin, I. Y.; Minenkov, Y.; Trapp, P. C.; Lamm, J. H.; Girichev, G. V.; Mitzel, N. W. Gas-Phase Equilibrium Molecular Structures and Ab Initio Thermochemistry of Anthracene and Rubrene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24* (47), 29195–29204. <https://doi.org/10.1039/d2cp04215k>.

4. Otlyotov, A. A.; Minenkov, Y. Gas-Phase Thermochemistry of Noncovalent Ligand–Alkali Metal Ion Clusters: An Impact of Low Frequencies. *J. Comput. Chem.* **2023**, *44* (22), 1807–1816. <https://doi.org/10.1002/jcc.27129>.

5. Moshchenkov, A. D.; Otlyotov, A. A.; Minenkov, Y. Accurate Ab Initio Thermochemistry of the Groups 10–12 Difluorides, Dichlorides, Oxides and Sulfides. *J. Chem. Thermodyn.* **2023**, *187*, 107151.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2023.107151>.

6. Nosach, E. A.; Rozov, T. P.; Otlyotov, A. A.; Minenkov, Y. Efficient Reaction-Based Approaches for Gas-Phase Enthalpy of Formation Prediction and Their Application to Large (C<sub>32</sub>) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Adv. Theory Simulations* **2024**, *7*, 2400319.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adts.202400319>.

7. Otlyotov, A. A.; Moshchenkov, A. D.; Minenkov, Y. Ni, Cu, Zn, Pd, Ag and Cd Tetraphenylporphyrin Ab Initio Thermochemistry: Enthalpy of Formation of ZnTPP Revisited. *Inorg. Chem.* **2024**, *63* (22), 10230–10239.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c00662>.