

- **Тема работы:** Тестирование точности явно коррелированных CCSD(T)-F12 процедур для расчетов активационных барьеров реакций термического разложения алифатических нитросоединений.

- **Состав коллектива:** Киселев Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, ст. преп. кафедры химической и биологической физики ФФ НГУ, с.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН.

- **Научное содержание работы:**

1. **Постановка задачи.** Протестировать точность явно коррелированных CCSD(T)-F12 процедур и широко используемых функционалов DFT по сравнению с современным стандартом термохимических расчетов - CCSD(T), экстраполированным к бесконечному базисному набору.

2. **Современное состояние проблемы.** Применение модификаций высокоточного квантовохимического метода CCSD(T) с явным учетом электронной корреляции (CCSD(T)-F12) позволяет значительно уменьшить размер базисного набора (а следовательно, и затраты времени/ресурсов) при сохранении «химической» точности расчетов (~ 1 ккал/моль). В данной работе исследована точность данного подхода в применении к реакциям термического разложения алифатических полинитросоединений – простых прототипов практически важных энергетических материалов.

3. **Подробное описание работы и основные результаты.** Для проверки точности различных квантовохимических процедур первоначально были проведены тестовые расчеты и сравнение с экстраполяцией к бесконечному базисному набору CCSD(T)/CBS (aVTZ:aVQZ), а также с широко используемыми функционалами DFT PBE0 и M06-2X. Такие методы являются «золотым стандартом» современной вычислительной термохимии и требуют значительных затрат вычислительных ресурсов. Результаты представлены в таблице 1. Видно, что результаты CCSD(T)-F12 расчетов с базисами VDZ-F12 и VTZ-F12 находятся в прекрасном согласии как между собой, так и с наиболее точными процедурами CCSD(T)/CBS.

**Таблица 1.** Энтальпии активации некоторых термических реакций полинитроалканов и нитроэтилена при температуре 298 К ( $\Delta^\ddagger H^0$ ), рассчитанные с помощью различных вариантов методов CCSD(T), CCSD(T)-F12 и DFT. Для безбарьерных реакций радикального распада в скобках приведены стандартные энтальпии реакций ( $\Delta_r H^0$ ). Все значения в ккал/моль.

Реакции	$\Delta^\ddagger H^0$ ( $\Delta^r H^0$ ), kcal/mol				
	CCSD(T)/ CBS(T,Q) <sup>a,b</sup>	CCSD(T)-F12/ CBS(D,T) <sup>a,b</sup>	CCSD(T)-F12/ VDZ-F12 <sup>b</sup>	PBE0 <sup>c</sup>	M06-2X <sup>d</sup>
$C_3H_7C(NO_2)_3 \rightarrow \bullet C_3H_7C(NO_2)_2 + \bullet NO_2$ (R1) <sup>e</sup>			(44.0)	(35.0)	(44.0)
$C_3H_7C(NO_2)_3 \rightarrow C_3H_6=C(NO_2)_2 + HONO$ (R3) <sup>e</sup>			42.7	37.9	41.7
$C_3H_7C(NO_2)_3 \rightarrow C_3H_7C(NO_2)_2ONO$ (R2) <sup>e</sup>			59.5	59.2	62.1
$CH(NO_2)_3 \rightarrow \bullet CH(NO_2)_2 + \bullet NO_2$		(46.5)	(46.0)	(38.9)	(46.1)
$CH(NO_2)_3 \rightarrow C(NO_2)_2N(O)OH$		50.4	50.7	45.7	48.7
$CH(NO_2)_3 \rightarrow CH(NO_2)_2ONO$		61.1	60.5	60.6	62.8
$CH_3CH(NO_2)_2 \rightarrow \bullet CH_3CH(NO_2) + \bullet NO_2$		(48.5)	(47.8)	(41.1)	(47.4)
$CH_3CH(NO_2)_2 \rightarrow CH_2=CH(NO_2) + HONO$		44.4	45.0	41.3	43.6
$CH_2(NO_2)_2 \rightarrow \bullet CH_2(NO_2) + \bullet NO_2$	(49.1)	(49.3)	(48.6)	(44.3)	(48.8)
$CH_2(NO_2)_2 \rightarrow CH(NO_2)N(O)OH$	54.7	54.7	54.8	51.1	53.2
$CH_3CH_2NO_2 \rightarrow \bullet CH_3CH_2 + \bullet NO_2$ (NE1)	(61.0)	(61.1)	(60.2)	(57.5)	(62.1)
$CH_3CH_2NO_2 \rightarrow CH_2=CH_2 + HNO_2$ (NE2)	47.4	47.3	47.8	45.6	47.0

<sup>a</sup> Использована экстраполяция aVTZ:aVQZ. <sup>b</sup> Для расчета энергии методом CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ использована геометрия, оптимизированная методом M06-2X/6-311++G(2df,p). ZPE

и термические поправки к энергии рассчитаны этим же методом. <sup>с</sup> Д Использован метод PBE0/6-31+G(d). <sup>д</sup> Использован метод M06-2X/6-311++G(2df,p). <sup>е</sup> Обозначения реакций в соответствии с работой (Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 6614).

Таким образом, тестирование на наборе алифатических нитроалканов показало прекрасное (в пределах 1 ккал/моль) согласие результатов CCSD(T)-F12-расчетов даже с небольшим базисным набором (VDZ-F12) и наиболее точных и трудозатратных CCSD(T)/CBS(T,Q) вычислений. Сравнение полученных в данной работе CCSD(T)-F12/VDZ-F12 активационных барьеров первичных реакций термолита тринитробутана с результатами DFT-расчетов методом PBE0 недавней работы (G. Fayet, P. Rotureau, V. Minisini, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 6614) показало, что последние значительно занижены (ср. зеленые и красные величины в табл. 1). При этом расхождение между точными результатами и PBE0-расчетами растет по мере увеличения числа нитрогрупп в системе (табл. 1). В то же время, функционал M06-2X позволяет получить результаты с неплохой средней точностью (около 2 ккал/моль) при сравнительно небольших затратах ресурсов. Установлено, что механическое применение метода PBE0 для исследования кинетики термолита полинитроалканов приводит к существенным искажениям расчетных соотношений констант скорости различных каналов и завышает константы скорости радикальных реакций.

- **Использование кластера:** все расчеты методами CCSD(T) и CCSD(T)-F12/aVTZ проведены на кластере с использованием пакета MOLPRO 2010. Эти расчеты играют ключевую роль в обсуждении результатов работы.
- **Перечень публикаций:** V.G. Kiselev, Comment on “Decomposition mechanisms of trinitroalkyl compounds: a theoretical study from aliphatic to aromatic nitro compounds” by G. Fayet, P. Rotureau, V. Minisini, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 6614. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 10283–10284. DOI: 10.1039/c4cp04999c. (импакт-фактор 4.493).