

Высокопроизводительные квантово-химические расчёты структуры и термодинамических свойств высокоэнергетических соединений на основе бис(тетразоло)-1,2,4-триазоло-1,2,4-триазинов

Секция: «Использование суперкомпьютеров в прикладных науках»

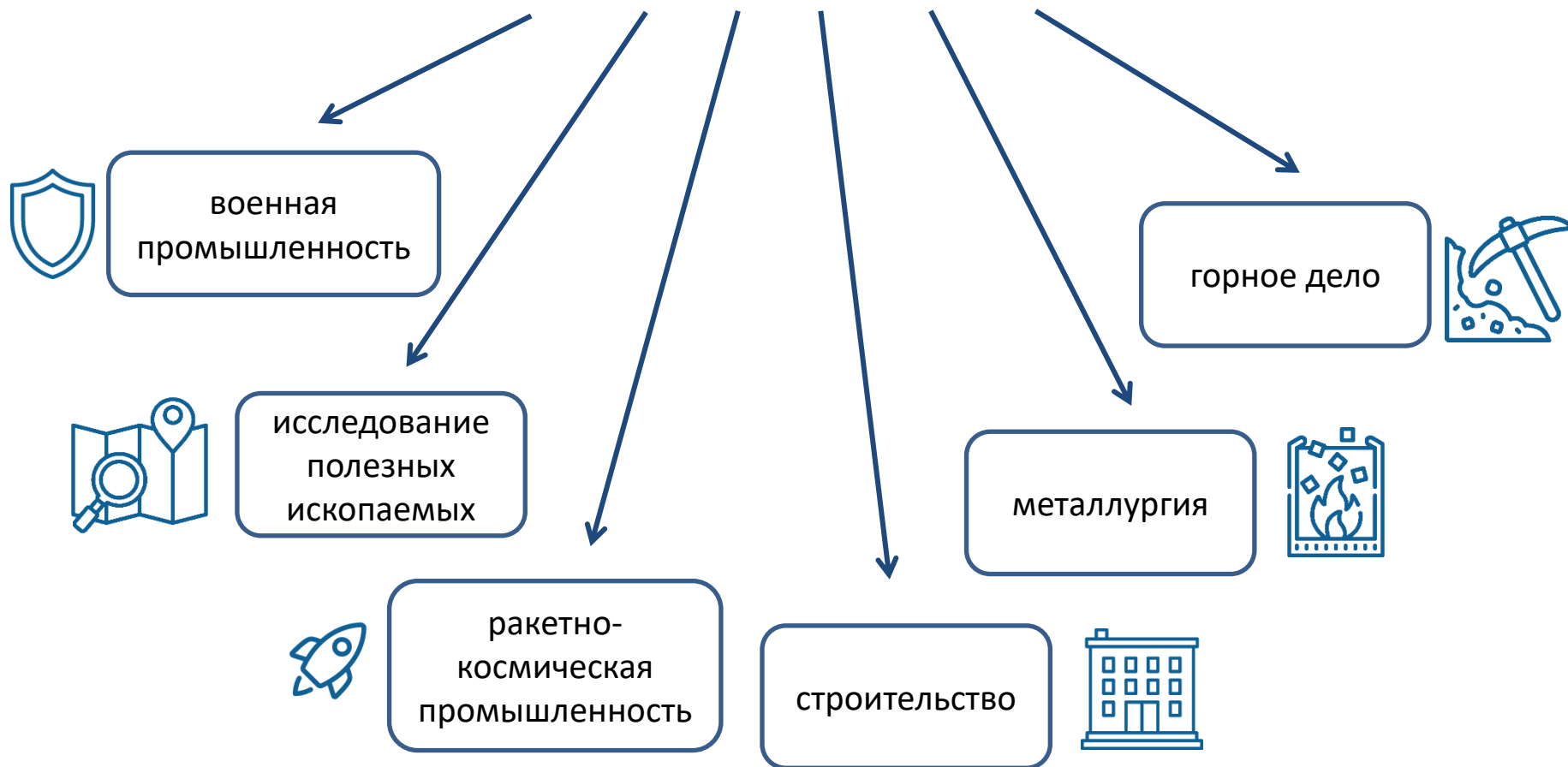
В. М. Волохов, В. В. Парахин, Е. С. Амосова, Д. Б. Лемперт,
О. А. Гончарова, В. В. Воеводин

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии,
Российская академия наук, Черноголовка, Россия*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Российская академия наук, Москва, Россия

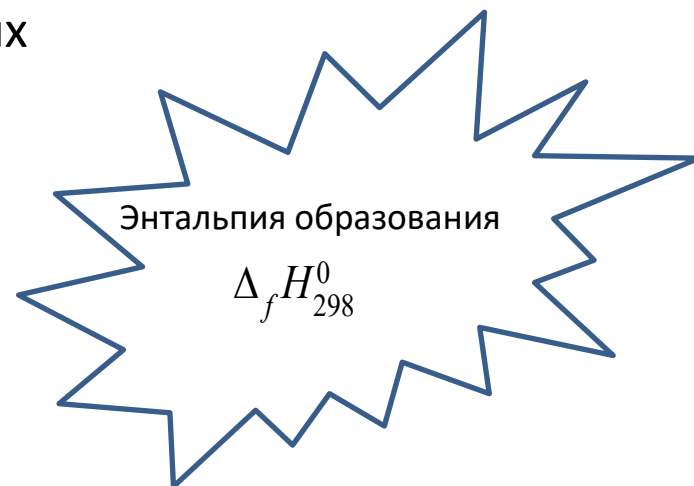
*Научно-исследовательский вычислительный центр Московского государственного
университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Высокоэнергетические материалы (ВЭМ)



Энтальпия образования (ΔH_f)

- Одна из главных характеристик, определяющих **энергоёмкость** и **стабильность** соединения
- Помогает оценить **потенциальные энергетические возможности** ВЭМ
- Определяется:
 - **Экспериментально** (напр., калориметрия)
 - **Квантово-химическими расчётами**



Расчёты перед синтезом!

Экспериментальное исследование таких соединений часто дорого, длительно и потенциально опасно

- Наш фокус – **теоретическая оценка** ΔH_f для новых, ещё не синтезированных соединений

Квантово-химический расчёт позволяет оценить свойства до синтеза и сузить круг перспективных структур

Квантово-химические программы: Gaussian и NWChem



Gaussian

- Широко используемое коммерческое квантово-химическое программное обеспечение
- Широкий выбор расчётных методов и базисных наборов
- Понятный интерфейс, подробная документация

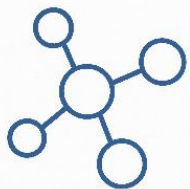


NWChem

- Программный пакет с открытым кодом
- Оптимизирован под высокопроизводительные вычисления
- Основан на модулях и скриптах, адаптируемый под условия

Обе программы рассчитывают **оптимизированные геометрии**, **электронные энергии** и **термодинамические свойства**, включая ΔH_f

Порядок проведения квантово-химических исследований



1. Оптимизация геометрии

– Поиск наиболее стабильной 3D структуры (с минимальной энергией)

2. Частотный анализ

– Подтверждение, что структура соответствует минимуму (отсутствие мнимых частот)

– Расчёт нулевой энергии и термических поправок

3. Расчёт энергии

– Использование квантово-химических методов более высокого уровня и оптимизированных геометрий

4. Расчёт энтальпии образования

– Расчёт ΔH_f с использованием схемы атомизации или схем реакций

А

Квантово-химические методы

Gaussian:

- Методы теории функционала плотности (DFT)
 - B3LYP/6-311+G(2d,p)
 - Быстрый, широко используется для оптимизации геометрии
 - Неплохое соотношение скорости и точности (~5 ккал/моль)
 - Часто используется как первый этап перед расчётами методами высокого уровня
 - B3LYP/cc-pVTZ
 - DFT с базисным набором с корреляционно-согласованной тройной- ζ
 - Более надёжные геометрии и колебательные частоты
 - Выше точность по сравнению с расщеплёнными валентными базисами
- G4MP2
 - Комбинированный метод на основе MP2 с поправками
 - Быстрее полного G4, но сохраняет высокую точность (~1–2 ккал/моль)
 - Подходит для серий соединений и ВЭМ

NWChem: специально разработанный модуль, воспроизводящий вычисления стандартного G4MP2 с использованием доступных методов и базисных наборов

Требования к вычислительному ресурсу

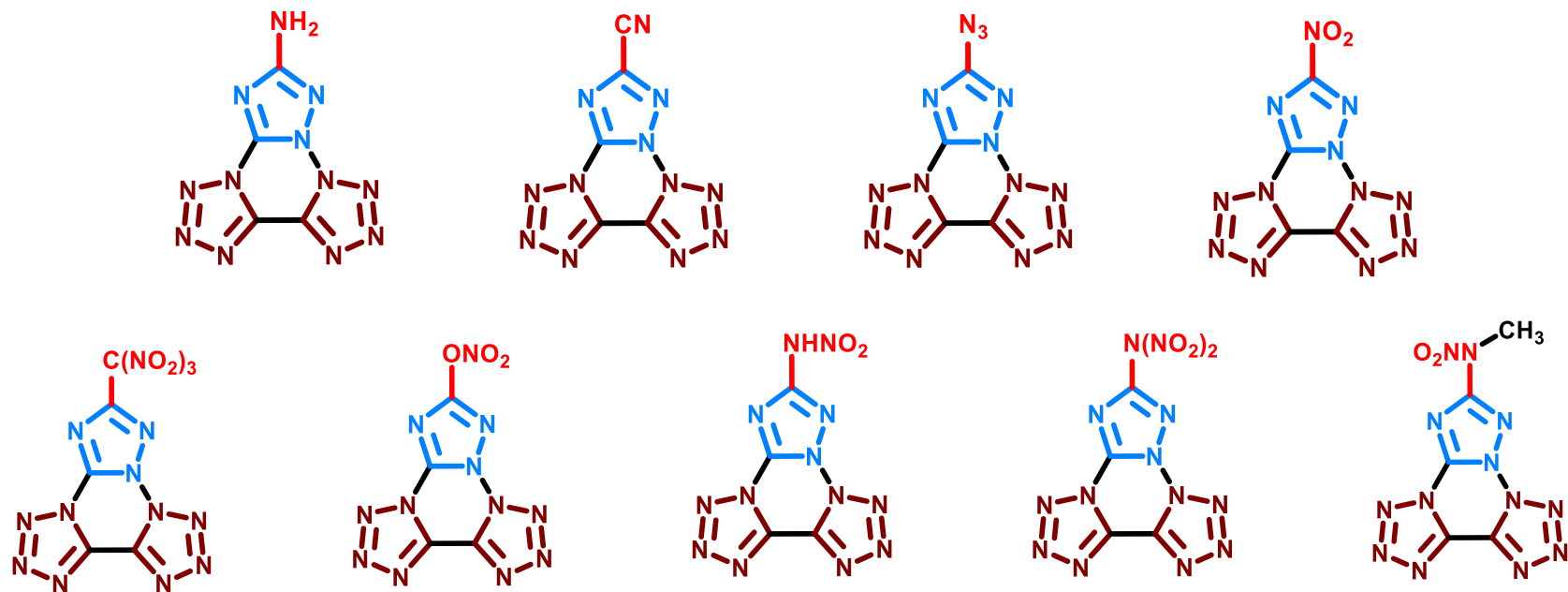
Частота процессора ≥ 3 ГГц

Память на ядро ≥ 32 Гб

Объём диска ≥ 2 Тб

Очень желательно: монопольное
использование ресурса

Объекты исследования

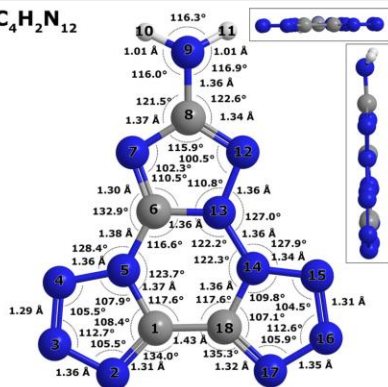


«Структура – Свойства»

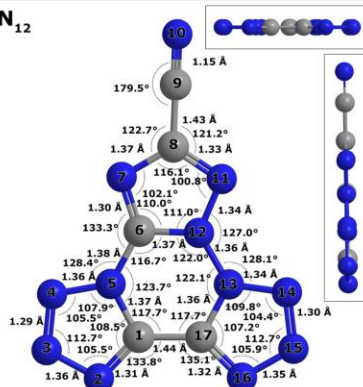
- Гипотетические бис(тетразоло)-триазины
- Центральное ядро **1,2,4-триазина** аннелировано двумя **тетразольными** и одним **1,2,4-триазольным** фрагментом
- В положении 10 варьируются заместители: NH_2 , CN , N_3 , NO_2 , $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, ONO_2 , NHNO_2 , $\text{N}(\text{NO}_2)_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$

Оптимизированные структуры

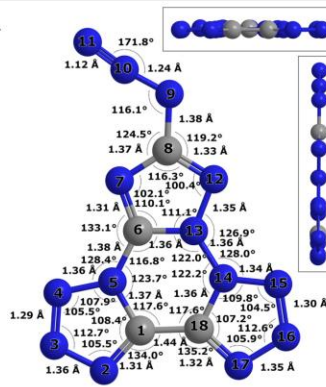
$C_4H_{12}N_{12}$



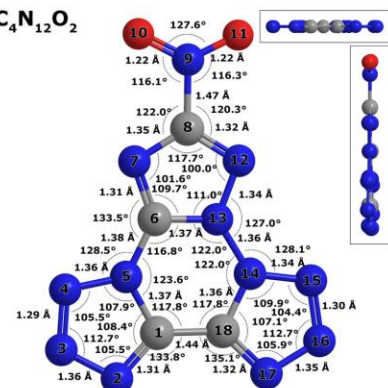
C_5N_{12}



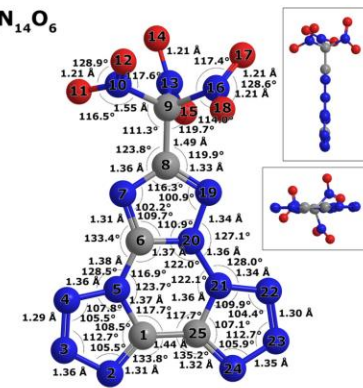
C_4N_{14}



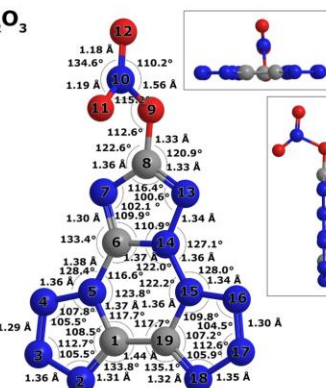
$C_4N_{12}O_2$



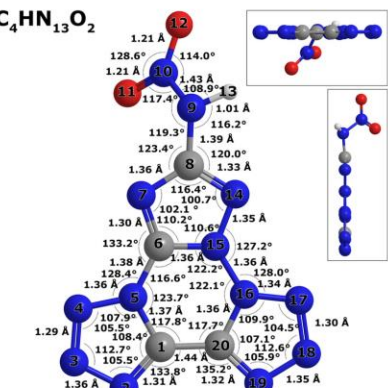
$C_5N_{14}O_6$



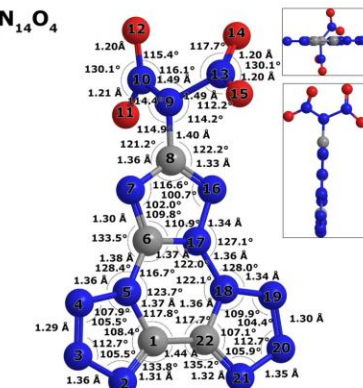
$C_4N_{12}O_3$



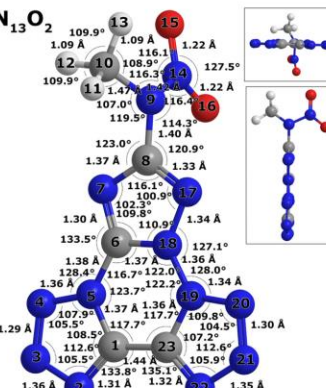
$C_4HN_{13}O_2$



$C_4N_{14}O_4$

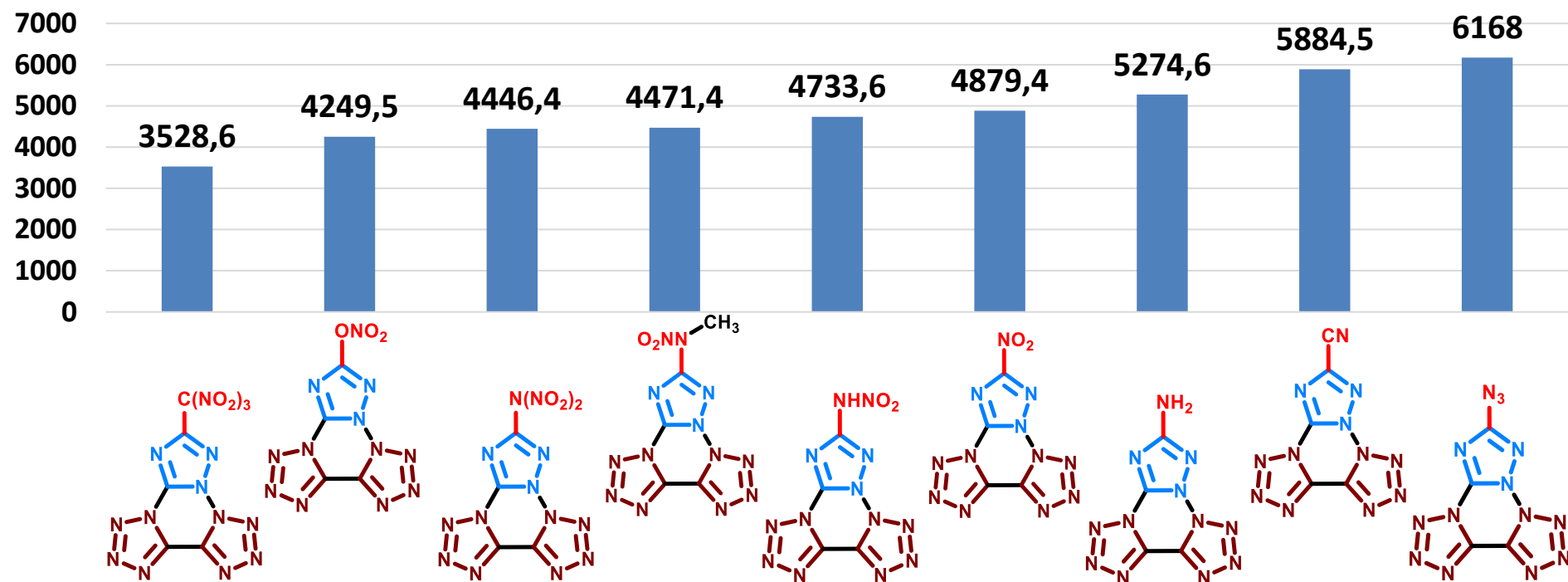


$C_5H_3N_{13}O_2$



Энтальпия образования и структура молекулы

Удельная энтальпия образования $\Delta H^{\circ}_f(g)$ кДж/кг, расчёт G2MP2



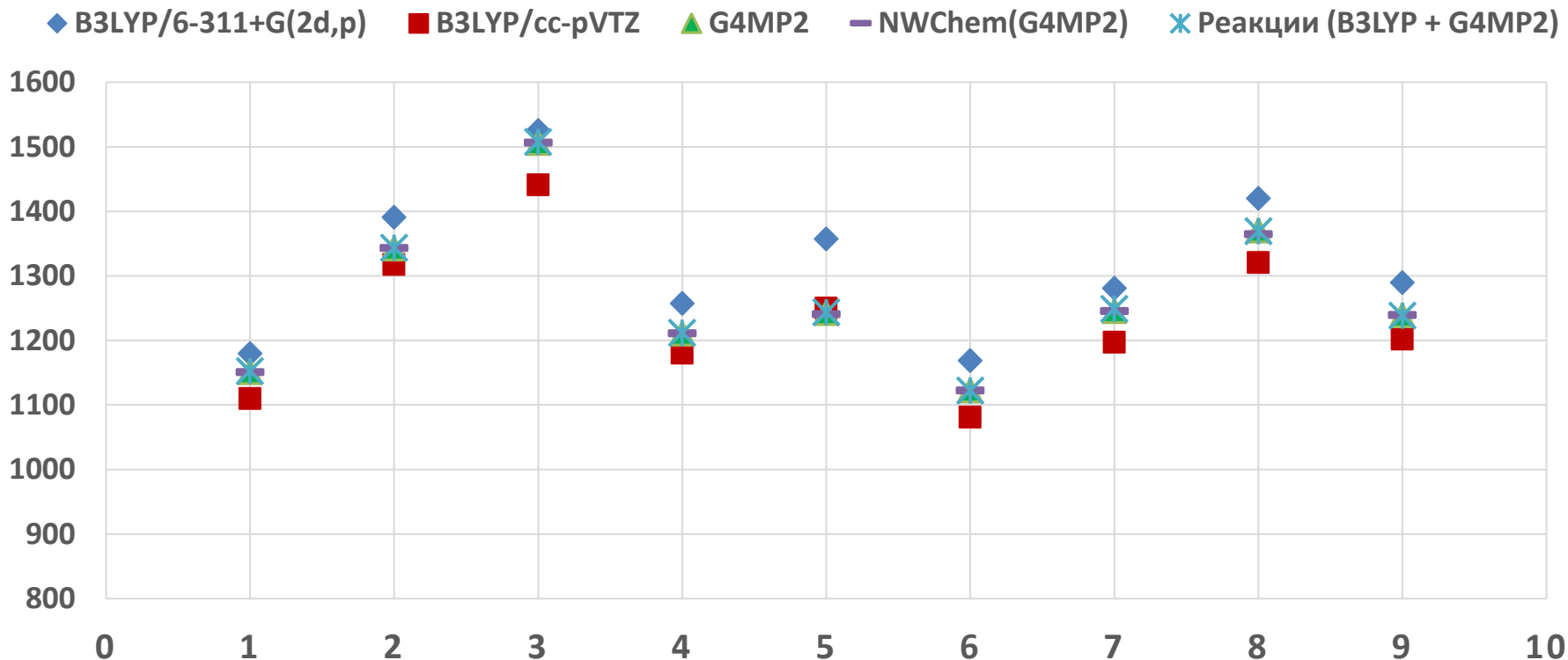
- азидо- и циано-группы повышают эндотермичность и удельную ЭО;
- нитро- и нитрамино-группы дают компромисс между ЭО и кислородным балансом;
- тринитрометильная группа увеличивает кислородный баланс, но снижает удельную ЭО из-за большой массы и содержания кислорода.

Наиболее сбалансированные кандидаты:



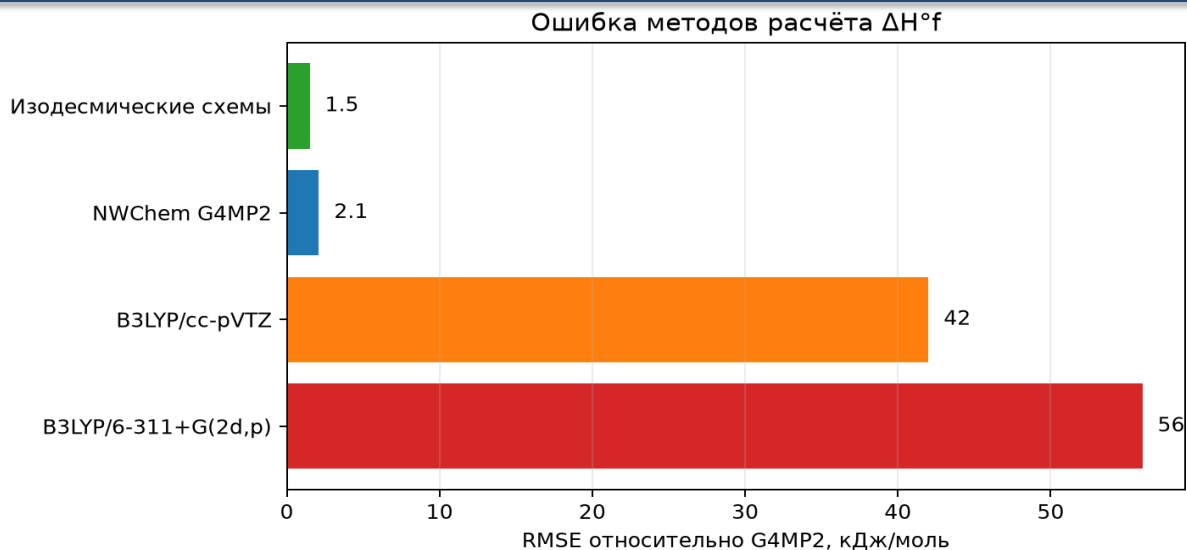
Энтальпии образования: сравнение методов

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, КДЖ/МОЛЬ

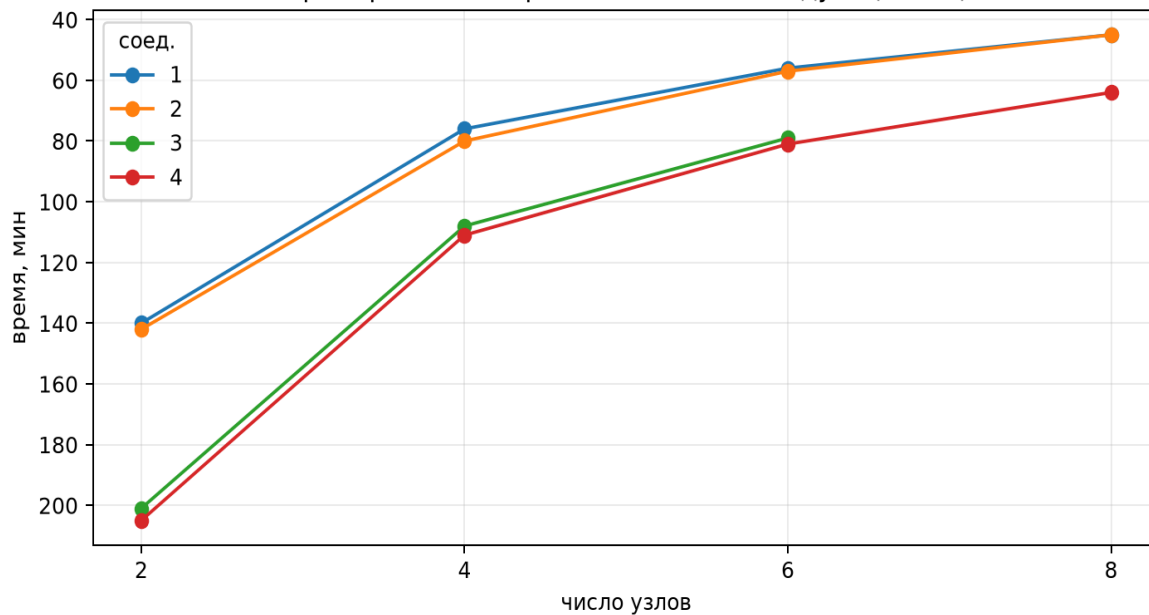


- **B3LYP/6-311+G(2d,p)** систематически даёт завышение относительно **G4MP2**
- **B3LYP/cc-pVTZ** – расхождение составляет десятки кДж/моль
- **ИзодеSMические** схемы почти совпадают с **G4MP2**
- **NWChem** воспроизводит референсные значения с малым отклонением

Точность и эффективность подходов

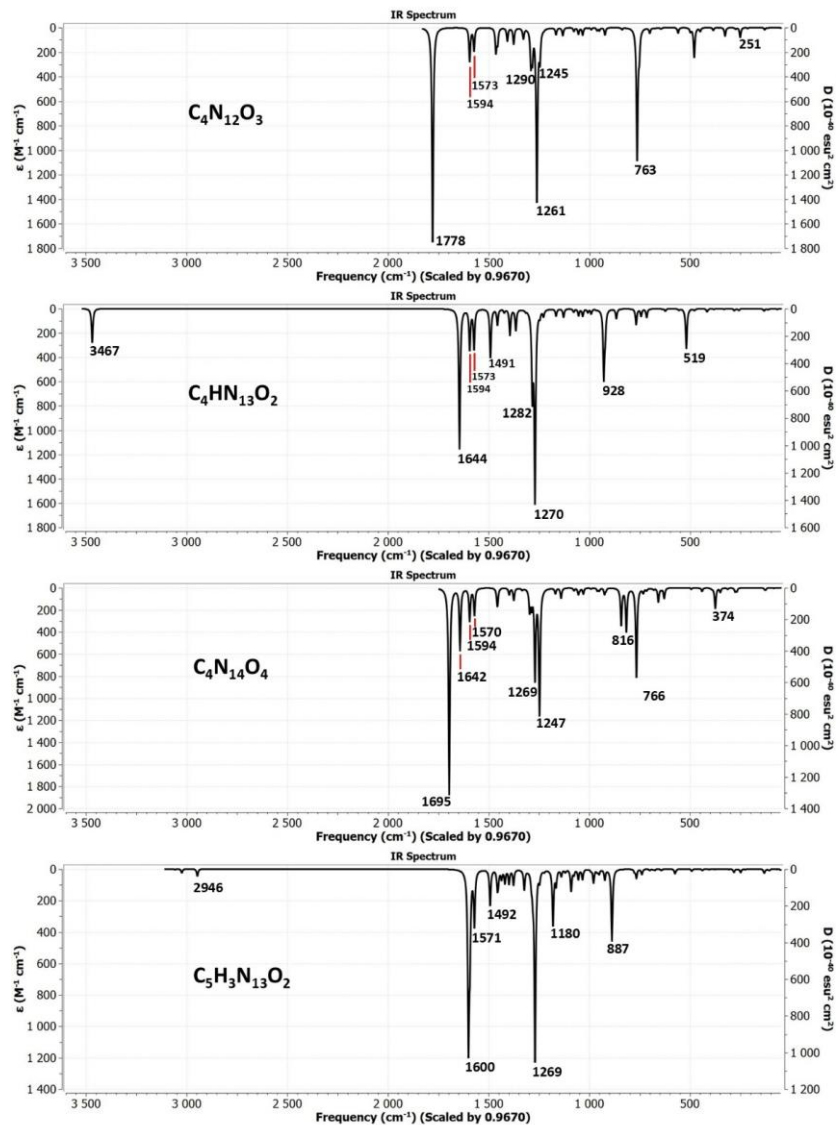
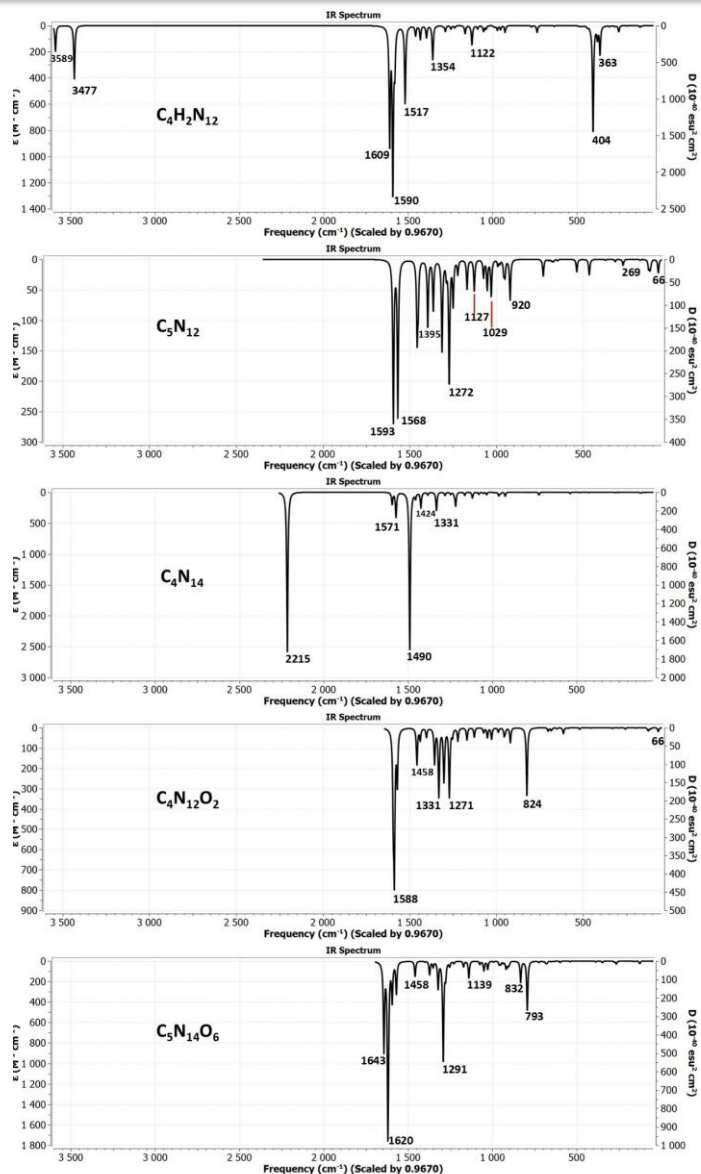


Пример масштабирования NWChem-модуля (volta1)



- Переход от 2 к 4–8 узлам сокращает время расчёта
- Для тяжёлых кислородных соединений важен объём памяти
- В volta1 часть задач падала на 2 узлах из-за ограничений памяти
- В volta2 за счёт большей памяти аналогичные расчёты устойчивее выполнялись на меньшем числе узлов

ИК-спектры: ориентиры для будущей экспериментальной идентификации



Результаты и выводы

- С использованием квантово-химического ПО выполнены расчёты оптимизированной структуры, ИК-спектров и энтальпии образования для ряда гипотетических гетероциклов;
- Для создания модели «**Структура – Свойства**» было проанализировано изменение энтальпии образования в зависимости от строения молекулы (содержания кислорода и азота);
- Рассчитаны ИК-спектры с характеристическими частотами поглощения, соответствующими структурным фрагментам молекул;
- Показано, что использование изодесмических реакций может существенно упростить расчёты;
- Проанализирована эффективность распараллеливания на volta1 и volta2;
- Показано, что эффективность квантово-химических расчётов энтальпии образования существенно зависит как от выбранного метода, так и от конфигурации вычислительного ресурса.

Спасибо за внимание!

Работа выполнена с использованием оборудования
суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М. В. Ломоносова,
проект 2312.

Поддержка: РФФ № 23-71-00005; государственные задания №
124013100856-9 и № 124020100045-5.