**Эффективный теоретический подход к предсказанию энтальпий образования**

***Носач Е.А.1,2, Розов Т.П.2,3, Отлётов А.А.2, Миненков Ю.В.2***

*Студент, 4 курс специалитета*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*2Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия*

*3Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: jegor.nosach@gmail.com*

Энтальпия образования является фундаментальной характеристикой вещества. Её экспериментальное определение для многих веществ является проблематичным, например, из-за сложности их синтеза или неустойчивости. Поэтому большой интерес представляют теоретические методы предсказания энтальпии образования.

Один из широко используемых подходов основывается на составлении реакций с участием целевого вещества и веществ с известными энтальпиями образования [1]. Для каждой из составленных реакций с помощью методов квантовой химии можно рассчитать изменение энтальпии ($∆\_{r}H^{°}$), и затем с помощью закона Гесса выразить энтальпию образования целевого вещества ($∆\_{f}H\_{0}^{°}$):

$$ν\_{0}∆\_{f}H\_{0}^{°}=∆\_{r}H^{°}-\sum\_{}^{}ν\_{i}∆\_{f}H\_{i}^{°}$$

Недостатком данного подхода является неопределенность в выборе модельных реакций, как правило, составляемых вручную. Данная работа продолжает наши усилия по автоматизации процесса [2], и позволяет избавиться от произвольности в выборе реакций. Для этого используется формальное описание задачи на языке линейной алгебры, в котором каждому веществу сопоставляется вектор $\vec{v}$ из его элементов. Тогда условие материального баланса записывается в виде системы уравнений:

$$\hat{A}\vec{c}=\vec{v\_{0}}, \hat{A}=\left[\vec{v\_{1}} \vec{v\_{2}}… \vec{v\_{n}}\right] (1)$$

Решения этой системы составляют аффинное пространство, каждая точка которого соответствует возможной реакции. Так как энтальпия образования не должна зависеть от реакции, используемой для расчета, направление ее градиента (постоянного во всем пространстве) позволяет выявить вещества, вносящие наибольшую ошибку в расчет, а величина позволяет судить о надежности полученного значения. Поэтапное исключение этих веществ из системы (1) позволяет уменьшить градиент. В качестве итогового значения энтальпии образования принимается ее значение в точке, полученной методом наименьших квадратов. Таким образом, задача поиска лучшей реакции сводится к задаче поиска оптимальных реагентов. Формулировка легко обобщается на изодесмические и другие типы реакций путем введения дополнительных условий в систему (1). Описанный метод был протестирован на выборке из 15 полициклических ароматических углеводородов. Средняя абсолютная ошибка (MUE) между предсказанными и экспериментальными значениями составила 1.3 кДж/моль, что находится в пределах химической точности (4.184 кДж/моль).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 24-23-00302). Авторы благодарят Межведомственный суперкомпьютерный центр РАН за предоставленные вычислительные ресурсы.*

**Литература**

1. Wheeler S.E., Houk K.N., Schleyer P.V., Allen W.D. A hierarchy of homodesmotic reactions for thermochemistry // J. Am. Chem. Soc. 2009, Vol. 131, I. 7, P. 2547–2560.

2. Minenkova I.V., Otlyotov A.A., Cavallo L., Minenkov Y.V. Gas-phase thermochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons: an approach integrating the quantum chemistry composite scheme and reaction generator // Phys. Chem. Chem. Phys., 2022, Vol. 24, P. 3163–-3181.