

Отчёт о проделанной работе

1. Аннотация

Для способной к значительному пластическому изгибу α -формы и хрупкой δ -формы 2-пиразинкарбоксамида рассчитаны энергии связывания возможных молекулярных слоёв скольжения, а также проведено моделирование скольжения слоев методами ТФП. Выяснилось, что сравнений энергий скольжения и связывания слоёв по отдельности не позволяет выявить гнущуюся форму, однако сопоставление результатов расчётов энергий связывания и скольжения слоёв позволяет объяснить различие в проявляемые механические свойства этих двух форм. Предложена модель для предсказания новых гнущихся кристаллов, учитывающая как связывание, так и скольжение молекулярных слоёв.

2. Тема работы

Исследование молекулярных кристаллов, способных к значительной пластической деформации, расчётными методами на примере полиморфных модификаций 2-пиразинкарбоксамида

3. Состав коллектива

Дубок Александр Сергеевич, лаборант-исследователь, Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, исполнитель

В составе группы с.н.с. ИХТТМ СО РАН, к.х.н. Рычкова Дениса Александровича.

4. Информация о гранте

РНФ № 21-73-00094 “Разработка расчетных методов и подходов для определения и предсказания молекулярных кристаллов, способных к значительной пластической деформации” (2021 – 2023 годы). Руководитель – к.х.н. Рычков Денис Александрович

5. Научное содержание работы

5.1. Постановка задачи

Данный проект направлен на достижение “голубой мечты” химика-материаловеда: предсказанию механических свойств материалов исходя из их структуры, в частности – способности молекулярных кристаллов органических веществ (далее – органические кристаллы) к значительному пластическому изгибу. Органические кристаллы, способные к значительному пластическому изгибу (далее – гнущиеся кристаллы или ГК) имеют ряд потенциальных практических применений (фотоника, фармацевтика). Однако основной интерес к ним лежит в области фундаментальной науки, так как в виду очень малого количества известных примеров ГК (не более 0.01% от базы данных CCDC) это явление среди органических кристаллов можно назвать феноменом.

В рамках данного проекта мы сконцентрировались на выявлении расчётных подходов, позволяющих объяснить различие в проявляемых механических свойствах полиморфных модификаций 2-пиразинкарбоксамида: гнущейся α -формы и хрупкой δ -формы. Подходы, которые включали себя расчёты методом ТФП с помощью пакета Vienna ab initio package: расчёты энергий связывания слоёв, построение поверхностей потенциальной энергий (далее – ППЭ) скольжения слоёв, расчёт тензоров упругости методом конечных приращений. Кроме того, для валидации

нашей расчётной модели были изучены термодинамические стабильности α -, β -, γ - и δ - полиморфных модификаций 2-пиразинкабоксамида: построены расчётные кривые температурных зависимостей термодинамических потенциалов, и сравнены расчётные и экспериментальные энтальпии фазовых переходов $\alpha \rightarrow \gamma$ и $\delta \rightarrow \gamma$.

5.2. Современное состояние проблемы

Молекулярные кристаллы органических веществ являются перспективными материалами будущего для фотоники, молекулярной электроники и многих других направлений [1–4]. При разработке устройств на основе таких материалов, важно учитывать их функциональные характеристики, в том числе – механические свойства. Кроме того, органические кристаллы используются в производстве фармацевтических препаратов в виде таблеток и порошков, потому исследование их механических свойств (для предсказания таблетирруемости, например) является востребованной задачей уже в наши дни [5,6].

Долгое время преобладала точка зрения, согласно которой органические кристаллы являются хрупкими материалами, пока в двухтысячные годы не появились сообщения об органических кристаллах, способных к значительным пластическим деформациям [7]. В дальнейшем были открыты соединения, обладающие памятью формы, “скручивающиеся”, “выющиеся” и “скачущие” кристаллы под воздействием излучения или внешней силы [8]. Феноменальным классом материалов с нетипичными механическими свойствами являются органические кристаллы, способные к значительному пластическому изгибу при внешнем механическом воздействии, (далее - гнущиеся кристаллы, ГК) вплоть до радиусов кривизны, превышающие длину этих кристаллов. Ч. Малла Редди и др. [7,9], первооткрыватели ГК на основании анализа выборки из 20 обнаруженных ГК выделили у них общие структурные мотивы, и предложили модель для описания и предсказания ГК [10], которую обычно формулируют следующим образом:

1. ГК обладают слоистой структурой;
2. При изгибе эти слои скользят друг относительно друга;
3. Такое скольжение возможно, если взаимодействия между молекулами из одного слоя значительно сильнее чем межмолекулярные взаимодействия, связывающие слои друг с другом.

Однако у модели Ч. Малла Редди есть ряд ограничений. Во-первых, критерии этой модели недостаточно точные: на данный момент известно всего не более 100 примеров ГК (0.0001% от CCDC), тогда как слоистые структуры и анизотропия сил межмолекулярных взаимодействий среди органических кристаллов довольно распространены. Кроме того, известны примеры практически изотропных гнущихся кристаллов [11]. Во-вторых, данная модель является качественной, и опирается на визуальный анализ, при выполнении которого могут получаться неоднозначные результаты для одних и тех же систем. Таким образом, проблема предсказания ГК не является в полной мере решенной, как и не объяснена феноменальность таких свойств.

Механические свойства ГК исследовали различными физическими методами, такими как ИК спектроскопия и рентгеновская дифракция (в том числе с использованием СИ), СЭМ и АСМ, наноиндентирование и др. [12]. Тем не менее, установление механизма деформации таких кристаллов экспериментальными методами оказалось затруднительным. Методы расчётной

химии являются перспективными для изучения проблемы ГК: с одной стороны, они позволяют моделировать и исследовать процесс на труднодоступных современным приборам атомном и молекулярном уровнях, а с другой - дают количественное описание, которого недостает общепринятой модели Ч. Малла Редди. Несмотря на то, что на текущий день были попытки применения расчетных методов к проблеме гнущихся кристаллов [11,13,14], новой модели на их основе до сих пор не выработано.

5.3. Описание работы

Все расчеты методом ТФП с периодическими граничными условиями были выполнены с помощью пакета *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP 5.4.4) [15] с использованием функционала Пердью, Берка и Эрнцерхофа (PBE) [16], плоско-волнового базисного набора с отсечкой кинетической энергии в 550 эВ и атомных псевдо-потенциалов с дополненной волной проектора (PAW) [17,18]. Сетки k-точек Монкхорст-Пака [19] размером $5 \times 2 \times 1$ и $4 \times 4 \times 2$ были использованы для α - и δ -форм, соответственно. В ходе подбора параметра отчески кинетической энергии и плотности сетки k-точек использовался типичный критерий сходимости по энергии равный 0,1 мэВ/атом и дополнительный критерий в 0.1 кДж/моль для более высокой точности. Было выбрано сглаживание методом Гаусса (ISMEAR = 0) с шириной сглаживания в 0.1 эВ (SIGMA = 0,1 эВ). Для расчетов электронной структуры использовался метод коррекции дисперсии С. Гримме (D3) с функцией затухания Беке-Джонсона (D3BJ) [20] для функционала PBE.

Обе структуры были полностью оптимизированы (параметры ячейки и положение ионов, ISIF = 3) как с сохранением симметрии (ISYM = 1), так и без неё (ISYM = 0). Полученные геометрии в формате CONTCAR переводились в формат .cif с помощью пакета VASP2CIF [21] и использовались при подготовке входных геометрий для дальнейших расчётов методом ТФП с периодическими граничными условиями.

Для расчётов энергий связываний слоёв и энергий скольжения слоёв использовались расчёты как без оптимизации геометрии (IBRION = -1), так и с оптимизацией позиций ионов (IBRION = 1, ISIF = 2). Для расчётов тензоров упругости и частот фононных колебаний использовался метод конечных приращений (IBRION = 6).

5.4. Полученные результаты

Мы получили зависимости термодинамических потенциалов от температуры. Рассчитанные энтальпии $\delta \rightarrow \gamma$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ переходов при экспериментальных температурах переходов оказались близки (разница в 0.1 кДж/моль) к значениям, полученных методом ДСК [22]. Фазовый переход δ -формы наблюдался в экспериментах по измельчению, тепловые эффекты не измерялись. Для перехода $\beta \rightarrow \gamma$ нет точных данных по его энтальпии, так-как эксперименты проводились в смеси β - и γ -форм. Таким образом, показано хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных значений энтальпий фазовых переходов, что говорит о применимости данной расчётной модели к полиморфным модификациям 2-пиразинкарбоксиамида.

Таблица 1. Данные ДСК и расчётные данные по фазовым переходам форм 2-пиразинкарбоксиамида

Результаты ДСК	$\delta \rightarrow \alpha$	$\beta (+\gamma) \rightarrow \gamma$	$\delta \rightarrow \gamma$	$\alpha \rightarrow \gamma$
$^1T_{trans}, K$	293 *	372	404	428
$^1\Delta H, \text{кДж/моль}$ (Эксперимент)	-	0.8 ***	1.7	1.3
$\Delta H, \text{кДж/моль}$ (Расчёт)	- **	4.5	1.6	1.2

Затем мы рассчитали энергии связывания и скольжения (поверхности потенциальной энергии скольжения слоёв $\alpha(001)$, $\delta(001)$ и $\delta(102)$ приведен на **Рисунке 1.**) слоёв используя метод теории функционала плотности для предсказания и объяснения механических свойств. Результаты расчётных методов вместе с экспериментальными данными по изгибу α - и δ - форм пиразинамида приведены в **Табл. 2.**

Таблица 2. Основные результаты данной работы

	$\alpha(001)$	$\delta(001)$	$\delta(102)$
Энергии ассоциации слоёв (ТФП)			
$-E_{св.}, \text{кДж/моль}$	21.4	18.8	42.2
Энергии скольжения слоёв (ТФП)			
$E_{сколж.}, \text{кДж/моль}$	6.2	34.8	8.2
Направление	[100]	[100]	[010]
Эксперимент			
Механические свойства	гнется	хрупкий	
Грань	(001) ¹	(001)	
Направление	[100] ¹	[100]	

¹ Данные, полученные Ч. Малла Редди и др. [10].

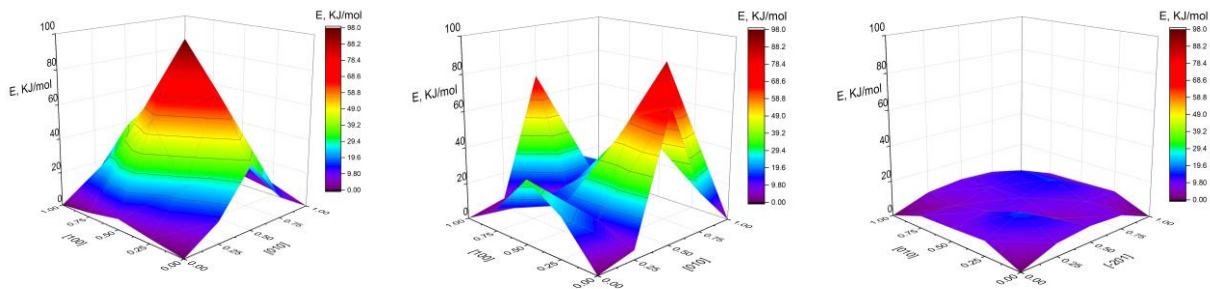


Рисунок 1. ППЭ скольжения слоёв (ТФП): слева для $\alpha(002)$, посередине для $\delta(001)$, справа для $\delta(102)$

Попытка воплотить третий критерий Редди в виде количественного подхода с применением $E_{св}$ показала несостоятельность этого критерия как единственного, так как хрупкая форма обладает даже меньшей энергией ассоциации слоя в как в абсолютных, так и относительных (% от энергии решётки) величинах и слои (001) хрупкой формы связаны еще слабее, чем слои пластичной формы.

Что касается моделирования скольжения слоёв, экспериментальное направление изгиба для α -формы хорошо соответствует наименьшему энергетическому барьеру скольжения слоёв в этом направлении (с применением обоих подходов), следовательно такая модель имеет предсказательную силу в этом случае. С другой стороны, одно только моделирование скольжения слоёв не позволяет однозначно выявить гнущуюся форму, так как высоты барьеров для $\delta(102)$ и $\alpha(001)$ близки. Однако при сопоставлении результатов, полученных расчётами энергий связывания и энергий скольжения слоёв становится возможным объяснить различия механических свойств α - и δ - форм пиразинамида: видно, что только для α -формы относительно низка как энергия связывания слоёв, так и энергия скольжения этих слоёв, в то время как для слоёв δ -формы справедливо либо первое, либо второе утверждение.

Таким образом, мы выдвигаем следующую гипотезу: гнущиеся кристаллы обладают одновременно достаточно низкой энергией скольжения и достаточно низкой энергией связывания слоёв. Данная гипотеза во многом перекликается с моделью Ч. Малла Редди, но в отличие от неё не постулирует зависимость энергии скольжения от энергии связывания: как мы видели в случае δ -формы пиразинамида, энергия скольжения может быть относительно большой, а энергия связывания – низкой, и наоборот.

В то время, как установить точные критерии, насколько малыми должны быть энергии скольжения и связывания из полученных данных невозможно по причине недостаточности размера выборки, проведенные эксперименты по трехточечному изгибу и индексации граней δ -формы вместе с аналогичными данными для α -формы, представленные у Ч. Малла Редди и др. [10] проливают свет на причины выявленной закономерности. Выяснилось, что кристаллы δ -формы хрупко разрушаются при изгибе на главной грани, которой является грань (001). Эти результаты хорошо согласуются как с высокими энергиями скольжения слоёв $\delta(001)$, так и с низкой энергией связывания этих слоёв: грани с наиболее низкой энергией связывания слоёв имеют меньшую морфологическую значимость [23]. Получается, что в данном случае энергии скольжения и энергии связывания слоёв определяют два фактора, необходимых для того, чтобы кристалл гнулся: легкость скольжения слоёв и морфологическую значимость нужной грани соответственно.

Как видно из вышеперечисленного, **цель** данной работы – объяснить различие механических свойств в отдельно взятой системе полиморфных модификаций - была выполнена несмотря на очевидную сложность. Более того, это исследование образует прочный фундамент для дальнейших исследований феномена гнущихся кристаллов автором данной работы.

1. Clark J., Lanzani G. Organic photonics for communications // Nature Photonics. 2010. Vol. 4, № 7. P. 438–446.
2. Shi Y.L. et al. Two-Dimensional Organic Semiconductor Crystals for Photonics Applications // ACS Applied Nano Materials. American Chemical Society, 2020. Vol. 3, № 2. P. 1080–1097.
3. Gershenson M.E., Podzorov V., Morpurgo A.F. Colloquium: Electronic transport in single-crystal organic transistors // Rev Mod Phys. 2006. Vol. 78, № 3. P. 973–989.
4. Schwoerer M., Wolf H.C. Organic Molecular Solids. Wiley, 2006.
5. Sun C.C., Hou H. Improving mechanical properties of caffeine and methyl gallate crystals by cocrystallization // Cryst Growth Des. 2008. Vol. 8, № 5. P. 1575–1579.
6. Wang C. et al. Relationships among Crystal Structures, Mechanical Properties, and Tableting Performance Probed Using Four Salts of Diphenhydramine // Cryst Growth Des. American Chemical Society, 2017. Vol. 17, № 11. P. 6030–6040.
7. Reddy C.M., Basavoju S., Desiraju G.R. Sorting of polymorphs based on mechanical properties. Trimorphs of 6-chloro-2,4-dinitroaniline // Chemical Communications. 2005. № 19. P. 2439.
8. Naumov P. et al. Mechanically Responsive Molecular Crystals // Chem Rev. 2015. Vol. 115, № 22. P. 12440–12490.
9. Reddy C.M. et al. Structural basis for bending of organic crystals // Chemical Communications. 2005. Vol. 1, № 31. P. 3945–3947.
10. Reddy C.M., Padmanabhan K.A., Desiraju G.R. Structure–Property Correlations in Bending and Brittle Organic Crystals // Cryst Growth Des. 2006. Vol. 6, № 12. P. 2720–2731.
11. Thomas S.P. et al. The Elusive Structural Origin of Plastic Bending in Dimethyl Sulfone Crystals with Quasi-isotropic Crystal Packing // Angewandte Chemie International Edition. 2017. Vol. 56, № 29. P. 8468–8472.
12. Panda M.K. et al. Spatially resolved analysis of short-range structure perturbations in a plastically bent molecular crystal // Nat Chem. 2015. Vol. 7, № 1. P. 65–72.
13. Wang C., Sun C.C. Computational Techniques for Predicting Mechanical Properties of Organic Crystals: A Systematic Evaluation // Mol Pharm. 2019. Vol. 16, № 4. P. 1732–1741.
14. Matveychuk Y. V., Bartashevich E. V., Tsirelson V.G. How the H-Bond Layout Determines Mechanical Properties of Crystalline Amino Acid Hydrogen Maleates // Cryst Growth Des. 2018. Vol. 18, № 6. P. 3366–3375.
15. Hafner J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond // J Comput Chem. John Wiley & Sons, Ltd, 2008. Vol. 29, № 13. P. 2044–2078.

16. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys Rev Lett. 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
17. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys Rev B. 1994. Vol. 50, № 24. P. 17953–17979.
18. Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys Rev B Condens Matter Mater Phys. 1999. Vol. 59, № 3. P. 1758–1775.
19. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys Rev B. 1976. Vol. 13, № 12. P. 5188–5192.
20. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // J Comput Chem. 2011. Vol. 32, № 7. P. 1456–1465.
21. GitHub - egpliar/vasp2cif: A program that converts VASP POSCAR files to crystallographic information file format (CIF) [Electronic resource]. URL: <https://github.com/egpliar/vasp2cif> (accessed: 02.06.2023).
22. Cherukuvada S., Thakuria R., Nangia A. Pyrazinamide polymorphs: Relative stability and vibrational spectroscopy // Cryst Growth Des. 2010. Vol. 10, № 9. P. 3931–3941.
23. Docherty R. et al. I Donnay-Harker, attachment energy I and king models to predicting and I understanding the morphology 04 1 molecular crystals // J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. Vol. 24. 89–99 p.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Расчёты методом ТФП с использованием пакета VASP на стационарном ПК являются крайне неэффективными, потому выполнялись с использованием многопроцессорных суперкомпьютеров ИВЦ НГУ. Весь первичный этап (подбор сетки k-точек и энергии отсечки базиса плоских волн, оптимизация стартовых геометрий форм пиразинамида) а также расчёт энергий связывания и скольжения слоёв без оптимизаций геометрии выполнялись с использованием оборудования ИВЦ НГУ. Эти результаты неочень ценны, так как показали, что с применением используемых нами расчётных подходов цель является достижимой. Дальнейшие расчёты, для которых требования к вычислительным ресурсам возросли (расчёты с использованием суперячеек, метода конечных приращений, которые требовали гораздо больше шагов ионной релаксации) позволили развить нашу модель и предложить метод для предсказания гнущихся кристаллов. Таким образом, использование кластера ИВЦ НГУ позволило успешно завершить данный проект в установленный срок.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Dubok, A.S.; Rychkov, D.A. *Relative Stability of Pyrazinamide Polymorphs Revisited: A Computational Study of Bending and Brittle Forms Phase Transitions in a Broad Temperature Range. Crystals* **2023**, *13*, 617. <https://doi.org/10.3390/cryst13040617>