

# Отчёт о проделанной работе

## 1. Аннотация

Для способной к значительному пластическому изгибу  $\alpha$ -формы и хрупкой  $\delta$ -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  $\alpha$ -формы и хрупкой  $\delta$ -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  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -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  $\alpha$ - и  $\delta$ -форм, соответственно. В ходе подбора параметра отсечки 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).

Для вычислений с помощью пакета VASP привлекались вычислительные мощности ИВЦ НГУ

### 5.4. Полученные результаты

Мы протестировали ряд параметров для расчётов методом ТФП и установили, что оптимальной является энергия отсечки базиса плоских волн в 550 эВ и  $5 \times 2 \times 1$  и  $4 \times 4 \times 2$  и сетки k-точек Монкхорст-Пака [19] размером  $5 \times 2 \times 1$  и  $4 \times 4 \times 2$  для  $\alpha$ - и  $\delta$ - форм, соответственно.

Затем, используя расчёты методом конечных приращений и ТФП мы установили температурные 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  $\delta$ -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  $\beta$ - и  $\gamma$ -форм. Таким образом, показано хорошее согласие всех измеренных на данный момент экспериментальных значений и рассчитанных нами величин энтальпий фазовых переходов в системе полиморфных

модификаций 2-пиазинкарбоксиаида, что говорит о применимости данной расчётной модели к этой системе.

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

Результаты ДСК	$\delta \rightarrow \alpha$	$\beta (+\gamma) \rightarrow \gamma$	$\delta \rightarrow \gamma$	$\alpha \rightarrow \gamma$
$^1 T_{trans}, K$	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

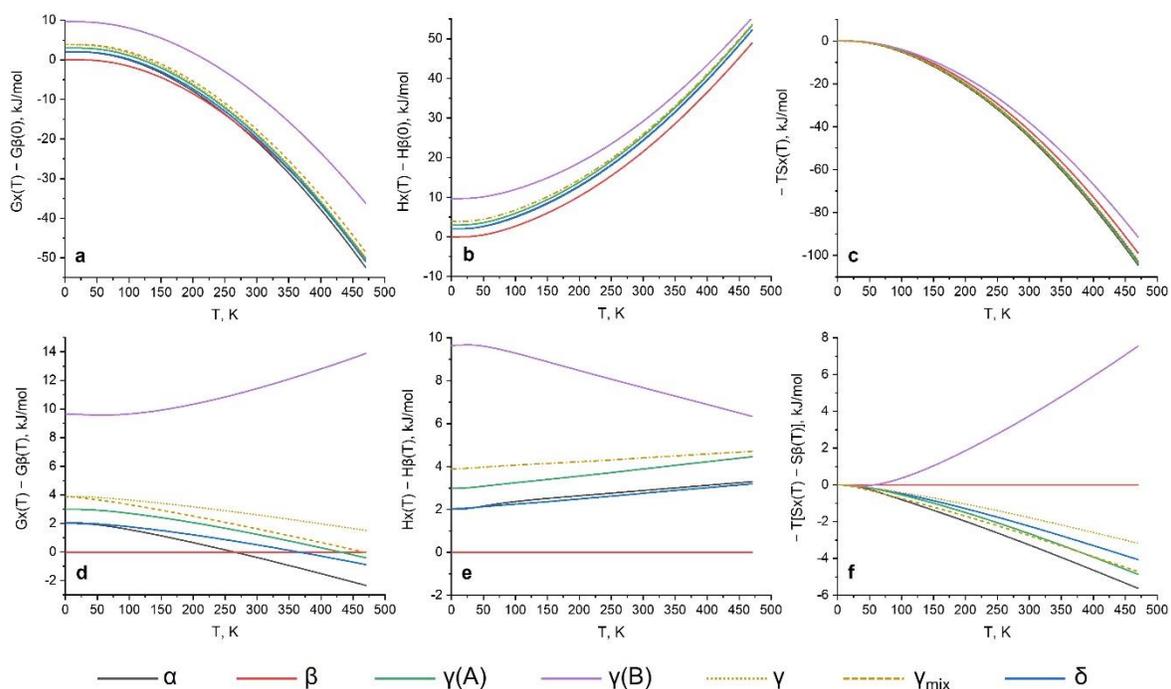


Рисунок 1. Рассчитанные термодинамические потенциалы полиморфных модификаций пиазинаида в зависимости от температуры (a, d) свободная энергия Гиббса; (b, e) энтальпия; (c, f) энтропия как член  $-T \times S$ . Энергии  $\beta$ -формы при 0 K в верхнем ряду приняты за нуль. В нижней части показаны разности потенциалов относительно значений  $\beta$ -формы, которая становится горизонтальной и равной 0.

Затем мы рассчитали энергии связывания и скольжения (поверхности потенциальной энергии скольжения слоёв  $\alpha(001)$ ,  $\delta(001)$  и  $\delta(102)$  приведен на Рисунке 2) слоёв используя метод теории функционала плотности. Полученные значения этих величин позволили объяснить различие в проявляемые механические свойства для гибкой  $\alpha$ -формы и хрупкой  $\delta$ -формы.

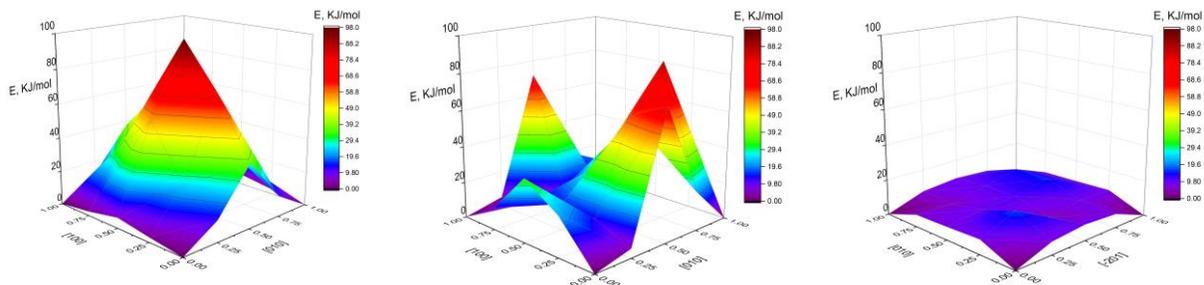


Рисунок 2. ППЭ скольжения слоёв (ТФП): слева для  $\alpha(002)$ , посередине для  $\delta(001)$ , справа для  $\delta(102)$

Полученные данные образуют хороший задел для дальнейшего изучения органических кристаллов, способных к значительным деформациям в рамках аспирантской работы и подготовки новых публикаций в научных журналах.

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 - egplar/vasp2cif: A program that converts VASP POSCAR files to crystallographic information file format (CIF) [Electronic resource]. URL: <https://github.com/egplar/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 of 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 неоченимы, 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>*