

Отчёт о проделанной работе

1. Аннотация

Данная работа направлена на разработку вычислительных подходов для предсказания механических свойств органических кристаллов, в частности их способности к пластической и упругой деформации. На примере полиморфных модификаций пиразинамида, кумарина и 6-хлор-2,4-динитроанилина методами теории функционала плотности (ТФП) и молекулярной механики (ММ) проведён комплексный расчёт ключевых параметров: энергий связывания и скольжения слоёв, тензоров упругости и поверхностей потенциальной энергии. Установлено, что сопоставление энергий связывания и скольжения слоёв позволяет выявить прогнозировать пластичность, что было подтверждено на тестовой системе пиразинамида и апробировано на других соединениях. Разработанный протокол закладывает основу для целенаправленного дизайна новых функциональных материалов с заданными механическими характеристиками.

2. Тема работы

Исследование молекулярных кристаллов, способных к значительной пластической или эластической деформации, расчётными методами

3. Состав коллектива

Дубок Александр Сергеевич, м.н.с., 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 № 23-73-10142 “Разработка подходов определения и предсказания органических материалов нового поколения, способных к значительной механической деформации, современными расчетными методами” (с 2023 года). Руководитель – к.х.н. Рычков Денис Александрович

5. Научное содержание работы

5.1. Постановка задачи

Ключевой задачей в материаловедении является предсказание механических свойств материала на основе его атомной структуры. Особый интерес в этом контексте представляют пластичные молекулярные кристаллы органических соединений, способные к значительной пластической или эластической деформации, так как их существование бросает вызов традиционным представлениям о хрупкости органических кристаллов. Несмотря на потенциальное применение в фотонике и фармацевтике, такие материалы являются исключительной редкостью (менее 0.01% в базе данных CCDC), что делает фундаментальное изучение их природы актуальной научной проблемой.

Целью данной работы было выявление вычислительных дескрипторов, позволяющих объяснить и предсказать различие в механических свойствах на примере полиморфных модификаций пиразинамида, кумарина и 6-хлор-2,4-динитроанилина. Для её достижения требовалось решить следующие задачи:

Оптимизировать и валидировать расчётные подходы на основе теории функционала плотности (ТФП) с использованием пакета VASP. Это включало подбор параметров расчёта (функционал, сетка k-точек, энергия отсечки базиса плоских волн) и последующую проверку адекватности методов путём сравнения рассчитанных и экспериментальных термодинамических свойств (относительной стабильности и энтальпий переходов) для α , β , γ и δ -форм пиразинамида.

Провести комплексный анализ механических свойств для α - и δ -форм пиразинамида с использованием валидированных методов. В круг задач вошли:

1. Расчёт энергий связывания и скольжения слоёв кристаллов.
2. Построение поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) для скольжения слоёв.
3. Расчёт тензоров упругости методом конечных приращений.

Установить корреляцию между вычислительными дескрипторами и наблюдаемыми механическими свойствами, чтобы разработать метод для предсказания пластичности кристаллов.

Апробировать разработанный протокол на других системах (полиморфы кумарина и 6-хлор-2,4-динитроанилина) для проверки его предсказательной силы и универсальности.

Решение этих задач позволило не только объяснить различие в свойствах полиморфов пиразинамида, но и создать основу для предсказательного дизайна новых функциональных материалов с заданными механическими характеристиками.

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 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 и эластическим деформациям [7]. В дальнейшем были открыты соединения, обладающие памятью формы, “скручивающиеся”, “вьющиеся” и “скачущие” кристаллы под воздействием излучения или внешней силы [8].

Кристаллы, способные к значительным пластическим и эластическим деформациям исследовали рядом физико-химических экспериментальных методов [9], однако установление механизма деформации с помощью таких методов в ряде случаев оказывается затруднительным. Методы расчётной химии (квантовая химия, молекулярная механика) являются перспективными для изучения кристаллов с необычными механическими свойствами, так как позволяют моделировать и исследовать процессы на труднодоступных современным приборам атомном и молекулярном уровнях. Кроме того, они хорошо подходят для создания количественных моделей для предсказания проявления необычных механических свойств. Хотя есть ряд примеров применения расчётных методов к обсуждаемой проблеме [10–12], общепринятых подходов к их применению

для многих типов деформаций выработано не было. Именно на решение данной задачи направлено исследование в рамках 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. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.5.3.

5.3 Описание работы

Для расчётов методом ТФП с базисом из плоских волн решено использовать программный пакет VASP 5.4.4, для расчётов методом ММ выбор пал на пакет CrystalExplorer 21; эти пакеты отлично зарекомендовали себя в исследовательской практике. Для вычислений с помощью пакета VASP привлекались вычислительные мощности ИВЦ НГУ.

Среди нескольких удовлетворяющих поставленным требованиям систем из стартовой базы данных, в качестве тестовой системы была выбрана система полиморфных модификаций 2-пипразинкарбоксамиды, обладающая изгибающейся α -формой и хрупкой δ -формой, а также две другие формы с неизвестными на сегодняшний день механическими свойствами.

Все расчеты методом ТФП с проводились с использованием Vienna ab initio simulation package (VASP 5.4.4) с функционалом Пердью, Берка и Эрнзерхофа (PBE) и атомными псевдопотенциалами с проекционным дополнением (PAW). Для расчетов с α - β - γ - и δ - формами пиразинамида подобраны следующие параметры: отсечка кинетической энергии в 550 эВ для плосковолнового базиса и плотные k-точечные сетки Монкхорста-Пака размером $5 \times 2 \times 1$, $1 \times 6 \times 2$, $3 \times 5 \times 2$ и $4 \times 4 \times 2$, соответственно, удовлетворяющие типичному критерию сходимости 0.1 мэВ/атом. Было выбрано гауссово сглаживание (ISMEAR = 0) с шириной сглаживания в 0,1 эВ (SIGMA = 0,1). Для расчетов электронной структуры использовалась дисперсионная поправка Гримма D3 с функцией затухания Беке-Джонсона (D3BJ). Все четыре структуры были полностью оптимизированы, причем в ходе оптимизации геометрий фиксировались как элементарная ячейка, так и положения ионов (ISIF = 3, IBRION = 1).

Работа включала в себя следующие этапы:

1. Выбор расчётных методов и подходов для изучения механических свойств органических кристаллов
2. Выбор «тестовой» системы полиморфных модификаций, содержащей как гнущуюся, так и хрупкую формы, для проверки ряда расчётных методов и подходов. Подбор параметров для проведения вычислений расчетными системы.
3. Поиск дескрипторов используя выбранные расчётные подходы с тестовой системой. Выбор оптимальных настроек для этих расчётных подходов. Получение первичных выводов о возможности использования этих подходов для определения гнущихся кристаллов.
4. Выбор ряда систем полиморфных модификаций, содержащих кристаллы с различными типами проявляемых механических свойств. Подбор параметров расчётных методов для этих систем, а затем – расчёт необходимые характеристики расчётными подходами с настройками, выбранными в предыдущем пункте.
5. Обработка данных и определение дескрипторов и расчётных подходов, позволяющих определить тип проявляемых механических свойств органических кристаллов в исследуемой выборке.

5.4. Полученные результаты

Была проведена работа по выявлению влияния настроек метода ТФП (выбор элементарной ячейки, подход к расчёту вторых производных, функционал) на точность получаемых термодинамических параметров для α , β , γ и δ форм пиразинамида. Установлено, что применение используемых нами ранее настроек даёт оптимальное соотношение точности и эффективности расчётов. Таким образом, мы определились с набором методов и расчётных подходов для дальнейшей работы и валидировали, их сопоставляя экспериментальные механические свойства (α , δ) и относительные термодинамические стабильности (α , β , γ и δ) полиморфных модификаций пиразинамида с рассчитанными нами параметрами и дескрипторами. Таким образом, мы готовы перенести отработанный нами протокол на дальнейшие исследования других систем полиморфных модификаций.

Выполнен расчёт энергий связывания слоёв для α - и δ - форм пиразинамида методами ММ и ТФП. Установлено, что величины энергии связывания слоёв, полученные методами ММ ТФП хорошо коррелируют друг с другом. Показано, что, используя одни только энергии связывания слоёв соотнести кристаллические структуры и механические свойства α - и δ - форм пиразинамида не удается.

Проведён расчёт энергий скольжения слоёв для α - и δ - форм пиразинамида методами ММ и ТФП. Установлено, что значения, полученные этими двумя методами, не сходятся в абсолютных значениях, однако демонстрируют схожие тренды. Показано, что, используя рассчитанные большинством методик энергии скольжения слоёв невозможно однозначно указать на пластичную форму, в то время как сопоставление результатов полученных расчётом энергий связывания и энергий скольжения слоёв позволяет соотнести кристаллические структуры и механические свойства α - и δ - форм пиразинамида. При этом, значение энергии скольжения слоёв, рассчитанное методом ТФП с релаксацией позиций атомов для слоя скольжения пластичной формы оказалось значительно меньше других значений в выборке.

Выполнен расчёт тензоров упругости для α - и δ - форм пиразинамида методом ТФП, показано, что модули сдвига хорошо коррелируют с соответствующим энергиям скольжения слоёв, однако в меньшей степени соотносятся с механическими свойствами форм.

Проведены пробные виртуальные тесты на сжатие/растяжение α - и δ - форм пиразинамида методом ТФП.

Выполнен подбор параметров DFT и ММ для новой системы из I и II полиморфных модификаций кумарина (COUMAR) а также полиморфных модификаций 6-хлор 2,4-динитроанилина. Выполнен расчёт упругих тензоров и модулей для полиморфных модификаций кумарина 6-хлор 2,4-динитроанилина. Частично рассчитаны энергии связывания и скольжения слоёв на различных уровнях теории.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Проведение ресурсоёмких расчётов методом функционала плотности (ТФП) с использованием пакета VASP было бы невозможно на стационарных ПК в разумные сроки. В связи с этим все вычисления, от первичного этапа (подбор базовых параметров и оптимизация геометрий полиморфов пиразинамида) до расчёта энергий связывания и скольжения слоёв, выполнялись на многопроцессорных узлах суперкомпьютера ИВЦ НГУ. Это позволило оперативно валидировать наши расчётные подходы, показав их состоятельность для достижения поставленных целей.

Мощности кластера оказались критически важны для наиболее требовательных задач, таких как расчёты с суперячейками, методом конечных приращений и ионные релаксации. Именно эти вычисления легли в основу ключевых результатов работы: выявления дескриптора пластичности на основе совместного анализа энергий связывания и скольжения, а также расчёта тензоров упругости. Кроме того, вычислительные ресурсы ИВЦ НГУ позволили успешно применить отработанный протокол к новым системам — полиморфам кумарина и 6-хлор-2,4-динитроанилина. Таким образом, использование кластера ИВЦ НГУ стало залогом не только успешного завершения проекта в установленный срок, но и получения фундаментальных научных результатов, закладывающих основу для предсказательного моделирования механических свойств кристаллов.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. 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>
2. Дубок А.С., Рычков Д.А. Deformcell: a python script to simplify and fasten mechanical properties calculations of molecular crystals in VASP package for research and teaching purposes *Журнал структурной химии (Journal of Structural Chemistry)* (год публикации - 2024) 10.26902/JSC_id132571
3. Дубок А.С., Рычков Д.А. What Is More Important When Calculating the Thermodynamic Properties of Organic Crystals, Density Functional, Supercell, or Energy Second-Order Derivative Method Choice *Crystals (MDPI), Crystals* 2025, 15(3), 274 (год публикации - 2025) 10.3390/cryst15030274