

Тема работы:

Моделирование различных физико-химических и механических свойств молекулярных кристаллов, в том числе при экстремальных условиях.

Состав коллектива:

Рычков Денис Александрович, к.х.н. , с.н.с. ИХТТМ СО РАН, ст.преп. НГУ (каф. ХМ ФЕН)

Дубок Александр Сергеевич, студент ФЕН НГУ

Пономарев Александр Андреевич, студент НГУ

Смирнова Валерия Юрьевна, студент НГУ

Скакунова Ксения Денисовна, студент НГУ (академ.отпуск)

Аннотация:

По средством квантово-химического моделирования в программных продуктах Gaussian16 (B3LYP/6-31G** и M06-2X/6-311G**) и VASP 5.4.4. (GGA PAW_PBE) были исследованы системы проявляющие уникальные механические свойства для молекулярных кристаллов – значительная пластическая деформация при механическом воздействии. Были получены данные о наиболее эффективных программах для исследования таких свойств и вычисления необходимых характеристик, начиная с энергий кристаллических решеток и заканчивая различными физическими/механическими модулями. Полученные результаты говорят о возможности уточнения существующей модели «гнущихся» органических кристаллов.

Информация о финансировании:

ГЗ FWUS-2021-0005 «Механохимия полимеров и низкомолекулярных веществ в составе биовозобновляемых ресурсов» лаборатория механохимии ИХТТМ СО РАН.

Грант РФФ 21-73-00094 «Разработка расчетных методов и подходов для определения и предсказания молекулярных кристаллов, способных к значительной пластической деформации»

Научное содержание работы:

1. Постановка задачи.

Научная проблема заключается в создании новых подходов по поиску, моделированию и получению уникальных материалов будущего. В данном случае – молекулярных кристаллов, способных к пластической деформации, в том числе в экстремальных условиях. В настоящее время такие системы очень редки (два-три десятка кристаллов из более миллиона известных структур) и их поиск осуществляется эмпирически, то есть фактически перебором. В данном проекте предлагается переход к цифровым технологиям прогнозирования данных систем и последующее расширение подхода для рационального создания материала с заданным свойством пластической деформации. Эти подходы опираются на проведение квантово-химических расчетов с использованием современных программных продуктов Gaussian16 и VASP 5.4.4.

Проект рассчитан на 2 года, поэтому часть формулировок относится к планируемым работам.

2. Современное состояние проблемы.

В данном разделе мы специально не указываем подробно работы в области предсказания кристаллических структур, в том числе с заданными (другими) свойствами, и расчетным методам в целом по причинам объемности данной области и учитывая ограниченное время на проверку заявки. Тем не менее, необходимо отметить, что в данной области работают такие специалисты как A.Oganov, M.Neumann, G.Day, Tkachenko, S.Price и другие. Также мы не будем описывать работы из смежной области фото и термомеханического эффекта, которые исследуются на протяжении десятилетий, но не являются релевантным именно для нашей задачи.

В качестве научных конкурентов (но и потенциальных партнеров) традиционно назовем специалистов (их группы) по пластической деформации молекулярных кристаллов:

1. C. Malla Reddy и Gautam R. Desiraju. Этому коллективу принадлежит обнаружение феномена пластической деформации молекулярных кристаллов и первый систематический поиск, и исследование таких систем. Коллектив предложил первую качественную модель изгиба монокристалла, а также регулярно дополняет массив данных и совершенствует свою описательную модель. Наиболее значимыми публикациями являются следующие:
2. Значительный вклад в развитие области экспериментального исследования гнущихся кристаллов внес коллектив под руководством Rance Naumov (далее приводим работы только с участием пластической деформации при физическом изгибе кристалла.
3. Коллектив под руководством нашего соотечественника и классика расчетных методов Владимира Григорьевича Цирельсона и Екатерины Барташевич также включился в работу.
4. Отдельные научные работы также появляются в различных коллективах по всему миру.

3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

онкретная задача заключается в разработке методологии исследования пластической деформации органических кристаллов на молекулярном уровне расчетными методами. Для решения этой задачи используются различные расчетные методы и соответствующие программные продукты.

1. Прежде всего, были подобраны системы, соответствующие условиям задачи – кристаллы органических веществ, проявляющие значительную пластическую деформацию при механическом изгибе. Для этого используются данные, полученные в нашей группе, а также ряд литературных данных, прежде всего, содержащих молекулярные кристаллы органических веществ одного ряда. Рассмотрен ряд систем, половина из которых проявляют свойство пластической деформации, а вторая – нет. Это системы на основе аминокислот (L-лейцин), галоген производные бензола, нитро произвольные бензальдегида и т.д., более точно определение будет доступно после

проведения подбора параметров расчета на основе оптимального соотношения сложности моделирования и вычислительных ресурсов. Выбор системы с учетом имеющихся ресурсов является важным этапом. В литературе показано, что данная стадия является критичной и в то же время нетривиальной, несмотря на кажущуюся простоту [1,2]. Так, при подборе условий расчета методом теории функционала плотности будет проще определить системы «первой очереди». Всего предполагается протестировать параметры для 10 систем, из которых часть будет использоваться сразу, а другие в качестве проверки полученной методологии по результатам проекта. В результате, объекты исследования будут относиться к различным классам органических веществ, что должно повысить универсальность разрабатываемого подхода.

2. После выбора объектов, для каждой системы будет (частично уже) проведен тщательный подбор окончательных параметров для симуляции структур стандартных условиях (атмосферное давление, температура ОК - стандарт для DFT для систем без явной зависимости от температуры). Для каждой системы будет выбран метод расчета, функционал, количество к-точек, отсечка по энергии и другие локальные параметры. Полученные в расчетах структуры будут тщательно сравнены с экспериментальными с точки зрения параметров элементарной ячейки и координат атомов, а также конформаций молекул. Данный этап крайне важен для последующих расчетов, так как позволяет грамотно и точно проводить дальнейшие расчеты, и что критично важно – вычислять количественные характеристики конкретных межмолекулярных взаимодействий, их комбинаций и отдельные физические свойства для всей системы. Также будут определены конкретные реализации алгоритмов в виде ПО для наиболее оптимального использования ресурсов суперкомпьютеров. На нескольких системах будут использованы программы VASP, CASTEP, CPMD.

3. Для выбранных систем будет проведен классический кристаллографический анализ для определения направления изгиба в конкретных системах (что для пластических кристаллов является нетривиальным вопросом) и описания локальных структурных изменений. Из данного анализа будут получены модели: направление изгиба кристаллов на молекулярном уровне, определены «слои» в элементарной ячейке, типы связей внутри и между слоев, а также качественные определения для «сильных» и «слабых» взаимодействий. Далее для этих систем будут получены количественные значения об отдельных межмолекулярных взаимодействиях, репрезентативные значения для взаимодействий внутри «слоев» и между «слоями» кристаллической структуры различными расчетными методами. Результаты будут сравниваться как внутри, так и между различными методами расчета. Так, предполагается использование ресурсоемких методов и их пост анализа – различные подходы, основанные на первичных расчетах DFT. Конкретнее, будет использована теория Бейдера для анализа вклада отдельных взаимодействий в силу связывания слоев кристаллической структуры, «разделение» слоев на значительные расстояния при повторных расчетах DFT, ряд газофазных расчетов (в т.ч. ONIOM) и т.д.

4. Параллельно с определением отдельных взаимодействий, будут рассчитаны физические свойства, такие как сжимаемость структуры (с применением уравнений состояния), модулей сжатия и упругости, модуль Юнга и т.д. На основании полученных данных будет сделан вывод о влиянии этих свойств и их анизотропии на

общее поведение кристалла. По итогам вышеописанных пунктов будут сформулированы первые выводы о количественном определении критериев пластической деформации молекулярных кристаллов.

5. Далее запланирован переход от более ресурсоемких и сложных методов к более простым и быстрым. Очевидно, что работа в несколько месяцев над каждой системой является плохо масштабируемой на больших объемах проверяемых структур. Таким образом, в зависимости от сделанных на предыдущих этапах выводов, будут применены определенные методы молекулярной механики. Предполагается (но выбор не ограничивается) использование программы CrystalExplorer17 [3], позволяющей сравнительно быстро определять энергии взаимодействий, энергетические каркасы и энергию кристаллической решетки. С использованием методов молекулярной механики (с привлечением газофазных расчетов) планируется значительно упростить и ускорить процесс исследования и определения структур, способных проявлять свойство значительной пластической деформации при механическом изгибе. Безусловно, на данном этапе будет проведено скрупулёзное сравнение методов и получаемых ими результатов.

Как видно из описания работы, мы будем использовать хорошо зарекомендовавшие себя методы в современной реализации. Оригинальность работы определяется постановкой и подходами, в которых используются эти во многом классические (но современные) расчетные методы. Безусловно, как и в любом расчетном или экспериментальном проекте будет рассмотрен ограниченный набор данных – определенное количество веществ. Тем не менее, по нашему мнению, это достаточный набор для создания и первичного развития подхода, описанного здесь. Одним (но не единственным) результатом проекта будет упрощение разработанного подхода и возможность его применения на большом массиве данных. Другим, во многом основным результатом, будет разработка подхода по определению «гнущихся» кристаллов без выполнения эксперимента – только современными расчетными методами.

4. Полученные результаты

За первый год работы были выполнены все поставленные задачи, указанный объем работ и достигнуты конкретные научные результаты в соответствии с ожидаемыми и изложенными в заявке. Ожидаемые результаты заключались в подборе систем для последующих исследований, подборе параметров расчета, включая программы и их сравнение, а также часть энергетических характеристик для отдельных систем. Также предполагали, что при этом можно будет опубликовать одну работу в международном журнале, индексируемом WoS и Scopus.

Для систем первой очереди были протестированы различные программы, функционалы (для DFT) и другие параметры. Было показано, что оптимальным выбором ПО для DFT расчетов является программа VASP (лицензия), функционал GGA PBE, с отсечкой по энергии (Ecutoff) 550эВ. Сетка к-точек 421, 162, 352 и 442 для альфа, бета, гамма и дельта форм пиразинамида соответственно. Для 4-бромфенил 4-бензоата сетка к-точек 161, 341 и 421 для альфа, бета и гамма формы соответственно. Было выполнено полноценное тестирование без использования эмпирических правил. Критерии сходимости - разница по энергии не более 2 meV на атом в элементарной

ячейке, разница рассчитанного объема ячейки от экспериментального не более 3%. Для методов молекулярной механики была выбрана программа CrystalExplorer21 (ввиду более современной параметризации по энергиям DFT в сравнении с AA-CLP и PIXEL) для которой были подобраны радиусы кластера для вычисления энергии кристаллической решетки. Радиусы составили 26Å для пипразинамида и 18Å для 4-бромфенил 4-бензоата (изменение энергии не превышает 0,1 кДж/моль при увеличении радиуса). Для большинства систем (проверено на системах 6-хлоро-2,4-динитроанилина и ацесульфаме) радиус в 30Å обеспечивает необходимую сходимость по энергии. Также были рассчитаны энергии кристаллических решеток методами MM и DFT, где было показано, что методы хорошо сходятся и погрешность не превышает 3-4 кДж/моль, что составляет порядка 3%. Это доказывает, что для наших объектов можно использовать оба метода на подобранных параметрах. Таким образом задача по тестированию программ и их параметров для последующих расчетов была выполнена в необходимом (заявленном) объеме. Дальнейшие расчеты продолжаются.

5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Проведение численного моделирования систем, содержащих значительное количество атомов, так же, как и практически все расчеты с периодическими граничными условиями требуют значительного объема памяти, процессоров и расчетного времени. Поэтому использование кластера является определяющим для успешного достижения целей работы.

6. Перечень публикаций, содержащих результаты работы.

K.D. Skakunova, D.A. Rychkov, Low Temperature and High-Pressure Study of Bending L-Leucinium Hydrogen Maleate Crystals, Crystals. 11 (2021) 1575.

<https://doi.org/10.3390/cryst11121575>.

N.B. Asanbaeva, D.A. Rychkov, P.Y. Tyapkin, S.G. Arkhipov, N.F. Uvarov, The unique structure of [(C₄H₉)₄N]₃[Pb(NO₃)₅]—one step forward in understanding transport properties in tetra-n-butylammonium-based solid electrolytes, Struct. Chem. 9 (2021) 171–175. <https://doi.org/10.1007/s11224-021-01732-y>.

P. Tyapkin, D. Rychkov, Gas-phase computational study of tetra-n-butylammonium ion conformational mobility, MATEC Web Conf. 340 (2021) 01045.

<https://doi.org/10.1051/matecconf/202134001045>.