

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 (диплом, 5ый курс)

Исупова Илона Александровна, студент ФЕН НГУ (специалист, 3 курс)

Аннотация:

Используя программные продукты Gaussian16 (B3LYP/6-31G**, CAM-B3LYP/6-31G(d,p) и M06-2X/6-311G**) и VASP 5.4.4. (GGA PAW_PBE) были продолжены исследования системы пиразинамида, 4-бромфенил 4-бромбензоата и 3/6-галогензамещенных производных фенола, проявляющие уникальные механические свойства для молекулярных кристаллов – значительная пластическая деформация при механическом воздействии. Были посчитаны такие характеристики, как энергии кристаллических решеток различных полиморфных модификаций в зависимости от температуры, определены границы термодинамической устойчивости фаз в широком интервале температур, рассчитаны механические модули используя вторые производные и уравнения Берча-Мурнагана 3-го порядка. Отдельно проведены работы по исследованию полиоксониобатов с точки зрения структурной стабильности в растворителях..

Информация о финансировании:

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

Грант РФФ 23-73-10142 «Разработка подходов определения и предсказания органических материалов нового поколения, способных к значительной механической деформации, современными расчетными методами»

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

выполнялся в том числе в качестве продолжения работ предыдущего периода, поэтому постановка, современное состояние проблемы и частично описание работ изменилось незначительно – в первую очередь в плане рассматриваемых систем.

2. Современное состояние проблемы.

Современное состояние проблемы слабо изменилось за два года, если не считать несколько новых найденных систем, способных проявлять пластическую деформацию для монокристалла. 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.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

1. В соответствии с планом работ и общей целью проекта по изучению «гнувшихся» кристаллов, во второй год работы проводились подробные исследования ранее отобранных систем расчетными и частично экспериментальными методами. Так, для систем полиморфных модификаций пиразинамида (2 формы), 4-бромфенил 4 бромбензоата (3 формы), а также 1,2,3-трихлорбензола, 1,3,5-трихлорбензола, 1,2,4-трихлорбензола, 1,2,3-трибромбензола, 1,3,5-трибромбензола, гексахлорбензола и гексабромбензола были полностью подобраны все параметры для расчетов методами теории функционала плотности (DFT) и молекулярной механики в реализации CrystalExplorer21 (и более позднего релиза - OCC). Высвобождающиеся мощности, обычно более слабые вычислительные ноды суперкомпьютера, используются для

подбора параметров для системы 1,2,4-трибромобензола и полиморфных модификаций кумарина, что обеспечивает задел для развития темы исследования.

2. Ввиду того, что в проекте были заявлены исследования механических свойств, для которых необходимо рассчитывать вторые производные, получилось соотнести данные не только энергий кристаллических решеток, но и термодинамических потенциалов, напрямую определяемых в экспериментах. С помощью программы Phonopy были получены энтальпии (энтропии и энергии Гиббса), которые отлично совпали с экспериментально измеренными в литературе с помощью ДСК. В этой части работы мы сравнили основные выбираемые параметры расчета – влияние функционалов, суперъядчейки и метода вычисления вторых производных энергии (метод конечных разностей - FD и теорию возмущений функционала плотности - DFPT). Для FD был выбран функционал PBE с поправкой D3BJ (поправки также тестировались, как и функционалы), а для DFPT – rev-vdW-DF2 ввиду наличия аналитической формы дисперсионного взаимодействия. Было показано, что для системы пиразинамида крайне важно использовать суперъядчейки, в то время как функционал и метод вычисления вторых производных энергий значительно меньше влияют на получаемые характеристики системы. Важно отметить, что DFPT подход в программе VASP не дает ускорения расчетов, что необходимо учитывать при выборе настроек. Более детально информация представлена в работе A.S. Dubok, D.A. Rychkov, «What Is More Important When Calculating the Thermodynamic Properties of Organic Crystals, Density Functional, Supercell, or Energy Second-Order Derivative Method Choice?», Crystals 15 (2025) 274. <https://doi.org/10.3390/cryst15030274>, которая позволила однозначно определить технические критерии для вычисления всех необходимых параметров исследуемых систем. Также в рамках этой части работы была доопределена структура пластической формы 4-бромфенил 4-бромбензоата, которая оказалась смешанным кристаллом 4-бромфенил 4-бромбензоата и 4-бромфенил 4-нитробензоата в соотношении 3:1. В дополнение к работам первого года были рассчитаны термодинамические потенциалы в интервале 0 – 500K и показано, что изначально определенная нами аномальная разница в энергиях кристаллических решеток «чистых структур» (20 кДж/моль) не меняется значительно при комнатной температуре (17 кДж/моль). Также было показано, что данную систему можно моделировать как две отдельные структуры 4-бромфенил 4-бромбензоата и 4-бромфенил 4-нитробензоата и далее аддитивно складывать (работа по данной системе готовится к публикации). Многочисленные попытки перейти к современным полуэмпирическим методам (xTB и DFTB) с таким образом, подробно показано, что подобранные в первый год реализации проекта настройки обеспечивают точность не менее 1 кДж/моль по энергиям кристаллических решеток и энтальпиям, чего более чем достаточно для вычисления всех характеристик исследуемых систем. В итоге, получен численный критерий, достаточный для проверки гипотез, выдвинутых проф. Ч. М. Редди и нами в рамках данного проекта. Для простоты навигации все данные разбиты по системам в файле с дополнительной информацией, что позволяет лучше проследить логику исследования для каждого объекта за все время исследования и не перегружать основной текст отчета большим объемом технических настроек расчетов.

3. Напомним, что в литературе приведена модель Ч. М. Редди и ряд критериев, которые были проверены на большинстве исследуемых систем. Для объяснения пластического изгиба кристаллов, выдвинуто предположение о скольжении слоев в кристалле подобно листам в пачке бумаги. Эта модель находит значительное

подтверждение в литературе, в том числе экспериментальными методами. В качестве критериев обозначено, что система: должна иметь слоистую структуру, энергия взаимодействия молекул в слое «должно быть достаточно сильным, а в ортогональном направлении достаточно слабым». Это обеспечивает значительную анизотропию в энергетике и свойствах кристаллов, что в соответствии с моделью и должно обуславливать проскальзывание слоев. Чтобы проверить достаточность и необходимость этих критериев для каждой системы (во всех есть слоистая структура) были рассчитаны энергии слоев и энергии межслоевого взаимодействия во всех структурах. Важно, что соответствующие энергии (и дальнейшие другие расчеты) проводились не только для одного отдельного слоя в каждой структуре, а по всему набору слоев способных (из топологического анализа) к проскальзыванию. Это было сделано намеренно, фактически, имитируя отсутствие экспериментальных данных по системе – что увеличивает выборку по «хрупким» направлениям. Несмотря на то, что абсолютные энергии слоев для различных систем могут отличаться значительно, относительные энергии внутри системы для хрупкой и пластичной формы отличаются чаще всего меньше чем на 10 кДж/моль . То же можно констатировать и для энергии межслоевого взаимодействия. Анизотропия структур хорошо демонстрируется так называемыми Energy Frameworks, где толщина «трубочек» соответствует энергетике взаимодействия. Для всех, как гнущихся, так и хрупких структур анизотропия хорошо видна, что соответствует критериям Ч.М.Редди. Для системы пиперазинамида проведено наиболее глубокое исследование взаимосвязи между энергией слоев и конкретными взаимодействиями в структуре. Тем не менее, на основании проделанной работы (более 20 энергий слоев и межслоевых взаимодействий по всем системам) становится очевидно, что предложенных критериев недостаточно, т.е. по энергиям слоев и межслоевых взаимодействиях невозможно отличить гнущиеся кристаллы от хрупких.

4. Кроме «микроскопического» уровня рассмотрения вопроса анизотропии на молекулярном уровне, можно вычислить «макроскопические» механические характеристики для кристалла в целом, используя вторые производные по энергии или уравнения состояния. Так для всех систем были рассчитаны объемные и линейные модули сжатия в соответствии с уравнением Берча-Мурнагана третьего порядка. Кроме того, проведена объемная работа по определению необходимых параметров для расчета механических свойств через вторые производные – были подобраны параметры NFREE (количество смещений атомов в подходе FD) и POTIM (шаг такого смещения). При параметре NFREE=2 зачастую получаются отрицательные собственные числа, что нефизично, и дает некорректные значения механических свойств. Поэтому основные настройки (в зависимости от системы) были NFREE=4 и POTIM=0.015 или POTIM=0.010. Все без исключения вычисленные модули приведены в файле с дополнительной информацией. Анализ полученных значений говорит о том, что на основании «макроскопических» механических свойств – модуль объемного сжатия, модули Юнга и другие не представляется возможным отличить гнущиеся кристаллы от хрупких. Важно отметить, что для подготовки всех файлов и их более прямолинейного анализа мы использовали написанную нами программу Crystalshift, позволяющую быстро оперировать с входными структурными файлами, получать суперъячейки, менять кристаллографический базис, модифицировать координаты атомов при необходимости и конвертировать во входные POSCAR файлы. Раньше для этих задач приходилось использовать несколько программ и, иногда, дополнительно исправлять

данные в текстовом редакторе (например, убирая «дублирующиеся» атомы при составлении суперъячейки в программе VESTA). Смена кристаллографического базиса позволяла как перейти к более удобному анализу получаемых механических характеристик, а также к более удобному смещению слоев. Текст отправленной статьи по Crystalshift приведен в приложении и проходит стадию доработки после работы рецензентов, код размещен на странице <https://github.com/shes73/CrystalShift>.

5. В ходе дальнейшей работы было выдвинуто предположение, что необходима не только существенная анизотропия взаимодействий внутри и между слоями, но и относительно невысокие барьеры скольжения слоев в направлениях, соответствующих изгибу. Для всех систем были рассчитаны профили скольжения на различных настройках для подбора оптимальных параметров. Для системы пиперазина были построены поверхности (3D профили) для оценки пути скольжения слоев. Для других систем исследовались только профили по двум потенциально возможным направлениям скольжения этих слоев. Ввиду того, что в настоящий момент нет общепринятой методики исследования такого механизма (как и таких исследований вообще), то работа по оценке подходов была проведена нами. Так, в качестве различных вариантов были рассчитаны следующие: смещение двух слоев без оптимизации методом DFT в увеличенных ячейках, смещение двух слоев в программе CrystalExplorer, смещение двух слоев с оптимизацией позиций атомов, смещение слоев с полной оптимизацией, а также ряд других менее удачных подходов (например, вычисление энергий методом ММ после оптимизации методом DFT). Во всех этих подходах основной идеей было оставить только 2 взаимодействующих слоя и оценить барьеры их смещения друг относительно друга, без учета периодичности в кристалле. По итогам проведенных исследований можно сказать, что энергии скольжения, полученные без оптимизации и с оптимизацией позиций атомов дают схожие результаты (но без оптимизации намного менее ресурсоемкие) и могут служить оценкой по энергии «сверху» и «снизу» для процесса скольжения слоев. Более того, для того, чтобы правильно смоделировать смещение сразу нескольких слоев для учета периодичности кристаллов, для большинства систем были проведены расчеты «лесенкой», где 4 слоя смещаются по 0.25 (доля смещения, где 1 полная э.ячейка) от соответствующего направления в элементарной ячейке, т.е. во всей структуре происходит смещение одновременно. Во всех случаях энергетические барьеры для сдвига слоев в пластичных структурах оказались ниже, чем для хрупких структур. Более того, на примере гексахлорбензола и гексабромбензола показано, что у более пластичного гексахлорбензола барьеры, соответствующие скольжению слоев, ниже, чем у менее пластичного гексабромбензола. Работа в данном направлении продолжается, т.к. необходимо дополнительно понять (прежде всего с точки зрения модели), необходимо ли нормировать энергии сдвига, а также энергии слоев и межслоевых взаимодействий на энергию кристаллической структуры или другим способом.

6. Для систем гексахлорбензола и гексабромбензола были проведены дополнительные исследования с использованием теории Бейдера, хорошо зарекомендовавшей себя для изучения галоген-галогеновых связей. Не вдаваясь в избыточные подробности, можно сказать, что энергии конкретных взаимодействий хорошо согласуются с данными, полученными из парных взаимодействий в Gaussian (после оптимизации всей структуры в VASP) и CrystalExplorer. Проведен полный анализ всех критических точек, определены типы связей и показано, что более «жесткие» связи

Br-Br препятствуют скольжению слоев. По результатам исследования гексагалогенбензолов подготовлен первый черновик статьи

Полученные результаты

1. Полностью подобраны настройки расчетов методом теории функционала плотности для вычисления механических свойств молекулярных кристаллов. Показано, что достоверные результаты механических свойств из вторых производных энергий получены при использовании функционала PBE, использовании суперъячейки, алгоритма конечных разностей (FD) и настройки NFREE=4 при POTIM=0.015 или POTIM=0.010 в программе VASP. Полученные значения объемных модуле сжатия и линейных модулей сжатия хорошо согласуются с полученными значениями другим методом, а именно из уравнения состояния Берча-Мурнагана третьего порядка. Наиболее подробно влияние отдельных настроек рассмотрено на системе пиразинамида, по результатам опубликована статья в журнале Crystals (Q2). Более того, часть настроек, а именно влияние NFREE показано и на других системах, а именно две формы 4-бромфенил 4-бромбензоата, гексахлорбензол, гексабромбензол, 1,3,5-трихлорбензол, 1,2,3-трихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол. Определено, что использование суперъячейки и NFREE=4 крайне важно для получения корректных данных по механическим свойствам. Для подготовки файлов использовались программы, разработанные в ходе реализации проекта – Deformcell и CrystalShift.

2. Для каждой системы получены численные значения энергий парных взаимодействий, которые объединены по группам – внутри слоя (энергия слоя) и между слоями (энергия межслоевого взаимодействия). Для всех систем построены «энергетические каркасы» (Energy Frameworks), показывающие более высокую энергию связывания молекул в слое в сравнении с межслоевыми взаимодействиями. Несмотря на выявленные сложности подхода CrystalExplorer при работе с бромсодержащими системами, доказано, что бромпроизводные бензола описываются корректно в рамках этой программы, в отличие от кристаллов 4-бромфенил 4-бромбензоата. Для всех систем показано, что энергии слоев могут значительно отличаться по абсолютным величинам, но во всех системах кратно больше энергий межслоевых взаимодействий. То есть анизотропия структур (энергий слоев и между слоями) присутствует во всех системах, как хрупких, так и гнущихся, что совпадает с результатами кристаллографического и топологического анализа в первый год. Эти данные показывают необходимость, но не достаточность критериев определения гнущихся кристаллов, предложенных в литературе.

3. Для большей части систем, а именно пиразинамид (2 формы), 4-бромфенил 4-бромбензоат (2 формы), трихлорпроизводные бензола (3 системы) и гексагалогенбензолы (2 системы) получены профили энергий для смещения основных слоев, которые можно выделить в системах топологическим и кристаллографическим анализом. На примере полиморфных модификаций пиразинамида, проведено наиболее тщательное сравнение методов моделирования скольжения слоев в различных направлениях. Дополнительное тестирование было проведено и на системах гексахлорбензола и гексабромбензола, где также сравнивались различные подходы при построении отдельных профилей. В случае пиразинамида были построены подробные поверхности, а не только профили по отдельным направлениям. Показано, что подходы без оптимизации геометрии (CE и DFT-VASP) могут служить оценкой энергетических

барьеров «сверху», а с оптимизацией позиций атомов, в первую очередь в суперъячейках для сохранения периодических граничных условий – оценкой «снизу». Во всех случаях показано, что энергии скольжения в направлениях согласующихся с изгибом кристалла ниже, чем в случаях хрупких направлений или хрупких систем.

4. Завершена оценка применимости современных полуэмпирических методов семейств GFN-xTb и DFTB для моделирования структур и определения энергий их кристаллических решеток на примере полиморфных модификаций 4-бромфенил 4-бромбензоата. Показано, что в случае моделирования кристаллов, энергии значительно отличаются от рассчитанных методом DFT, что ограничивает применимость этих методов на текущем этапе. Подтверждено, что данные методы в настоящее время лучше использовать для более простых систем, например, отдельных молекул в газовой фазе.

5. Для всех систем рассчитаны модули объемного сжатия и линейные модули сжатия. Для системы пиразинамида, 4-бромфенил 4-бромбензоата, гексахлорбензола и гексабромбензола получены все механические характеристики из вторых производных энергии. Показано, что из этих данных невозможно однозначно определить способность кристалла к изгибу. Несмотря на анизотропию в механических свойствах, она проявляется как для хрупких, так и для пластичных систем и не имеет ярко выраженной системности..

7. 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.

8. Перечень публикаций, содержащих результаты работы.

A.S. Dubok, D. Rychkov, 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 65 (2024) 132571. https://doi.org/10.26902/JSC_id132571.

A.S. Dubok, D.A. Rychkov, What Is More Important When Calculating the Thermodynamic Properties of Organic Crystals, Density Functional, Supercell, or Energy Second-Order Derivative Method Choice?, Crystals 15 (2025) 274. <https://doi.org/10.3390/cryst15030274> .

A. V Yudkina, I.P. Vokhtantsev, **D.A. Rychkov**, V. V Volchek, P.A. Abramov, M.N. Sokolov, D.O. Zharkov, Platinum Polyoxoniobate: Stability, Cytotoxicity, and Cellular Uptake, Russ. J. Bioorganic Chem. 51 (2025) 693–701. <https://doi.org/10.1134/S1068162024606141> .

I.A. Isupova, D.A. Rychkov, CrystalShift: A Versatile Command-Line Tool for Crystallographic Structural Data Analysis, Modification, and Format Conversion Prior to Solid-State DFT Calculations of Organic Crystals, Computation 13 (2025) 138. <https://doi.org/10.3390/computation13060138>