

## ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

### **Аннотация**

Исследовано влияние гидростатического сжатия на упругие и электронные свойства кристаллов  $\beta$ -глицина методом квантово-химического моделирования. Установлена взаимосвязь между изменением микроскопического квантового давления, макроскопической сжимаемостью, а также геометрическими и энергетическими характеристиками водородных связей, формирующих структуру кристаллов  $\beta$ -глицина, до и после перехода в  $\beta'$ -фазу высокого давления.

### **Тема работы**

Моделирование структурных изменений в кристаллах пьезоэлектриков при воздействии внешнего давления на примере глицина

### **Состав коллектива**

Хайновский Марк Андреевич, студент, ЛАБМДЭБТИНХИТ НГУ, исполнитель

Болдырева Елена Владимировна, к.х.н., профессор, в.н.с. институт катализа им.Г.К.

Борескова, руководитель

Цирельсон Владимир Григоревич, д.ф.-м.н., профессор, руководитель

### **Информация о грантах**

Программа академического лидерства «ПРИОРИТЕТ-2030»

### **Научное содержание работы**

#### **Постановка задачи:**

К числу важнейших стратегических задач развития РФ, для решения которых привлекается комплекс инструментальных методов, в том числе, использующих самое современное лабораторное оборудование и установки мега-науки, относится исследование физико-химических свойств кристаллических систем в экстремальных условиях высоких температур и давлений, а также при воздействии внешних полей. Особенно полную и интересную новую информацию удастся получать при исследовании взаимосвязи структуры со свойствами, роли межмолекулярных взаимодействий в формировании пространственной структуры отдельных молекул и веществ в конденсированном состоянии и ее отклика на внешние воздействия (деформация структуры, фазовые переходы).

#### **Особый**

интерес вызывают материалы на основе органических и биоорганических соединений, обладающих пьезоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами. Помимо того, что

они интересны как объекты фундаментальной науки, они находят разнообразные практические применения, включая биомедицинские. Проведение комплексного экспериментально-теоретического исследования пьезоэлектриков в условиях внешних механических воздействий требует сочетания различных подходов и является важной и актуальной задачей при изучении функциональных материалов.

Совместное использование квантово-химических расчетов и дифракционных экспериментов дает синергический эффект, позволяет уточнить структурные данные, дополнить данные о расположении атомов соответствующей картиной распределения электронной плотности в кристаллах, а также интерпретировать и даже предсказать физические и химические свойства. Это направление относится к квантовой кристаллографии, [1–6], которая полезна при исследовании материалов, особенно, когда нет возможности вырастить монокристаллический образец для прецизионного рентгеноструктурного эксперимента, дающего экспериментальную картину электронной плотности, а также для экспериментов в условиях высоких давлений, неизбежно дающих неполные наборы дифракционных данных из-за экранирования части излучения камерой высокого давления.

В традиционных расчетных подходах оценка стабильности и свойств систем ведется исходя из рассмотрения энергетических (термодинамических) параметров. При этом важно помнить, что межмолекулярные силы и энергии не наблюдаемы и не могут быть извлечены

напрямую из определения кристаллической структуры, потому что последняя просто отображает результирующее равновесие между силами [7]. В свою очередь, квантовая кристаллография оперирует более фундаментальной величиной – электронной плотностью, которая, согласно Хоэнбергу и Кону [8], полностью описывает основное и возбужденное состояние химических систем (в том числе кристаллов). Такой подход представляется более физически обоснованным, а потому – более предпочтительным.

Кристаллы глицина — один из интересных объектов для квантовой кристаллографии среди органических кристаллов [9]. На сегодняшний день это единственная аминокислота, которая при кристаллизации может образовывать несколько полиморфных модификаций, причем разные модификации могут сосуществовать и сохраняться в нормальных условиях очень длительное время. Две из трех полиморфных модификаций ( $\beta$ - и  $\gamma$ -формы) проявляют пьезоэлектрические свойства [10–13]. Влияние гидростатического давления на кристаллы аминокислот впервые было изучено именно на примере глицина из-за его простоты.

### **Современное состояние проблемы**

В последнее время структурные эксперименты стали дополнять квантово-химическими расчетами, с тем чтобы получить модели распределения электронной плотности, соответствующего изменившимся атомным координатам [14–16]. Особенно велика роль теоретических расчетов для построения модели кристаллической структуры и распределения электронной плотности в ней, если координаты атомов получены в экспериментах с поликристаллическими образцами.

Важную роль в образовании органических кристаллов играют различные типы межмолекулярных взаимодействий, например водородные связи [17,18], при этом их характеристики достаточно сильно зависят от давления и температуры [19–21]. Известно много исследований водородной связи методами рентгеновской дифракции при высокой температуре и внешнем гидростатическом давлении [22–28], однако сочетание экспериментальных рентгеновских исследований и квантово-химического моделирования все еще встречается редко [29,30]: в основном такие комплексные работы касаются электронных свойств кристаллов [14,30] и, гораздо реже, их механических и пьезоэлектрических свойств [9,31].

Моделирование поведения кристаллов под давлением методом DFT известно для множества соединений, например, перовскитов [32,33], галогенидов [34], каолинитов [35], карбонатов [36,37] и других соединений [38–40], в том числе, для молекулярных кристаллов [41–44]. Такие исследования позволяют косвенно выяснить механические, термодинамические, оптоэлектрические свойства, а также фазовые переходы различных типов. Пьезоэлектрические свойства кристаллов под давлением изучаются на простых неорганических кристаллах, таких как вюрцит [45,46], ниобат калия [39], и других [47,48]. Однако молекулярные кристаллы с этой точки зрения еще не рассматривались.

Электронная структура кристаллического глицина неоднократно анализировалась с помощью квантово-химических расчетов при нормальном давлении для  $\alpha$ -модификации и, в значительно меньшей степени, для  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификаций [49–58]. Предпринимались также попытки использовать квантово-химические расчеты для описания структуры фаз высокого давления глицина [59–63]. В основном, целью расчетов было обоснование различий в относительной термодинамической устойчивости полиморфных модификаций, интерпретация их оптоэлектронных свойств и воспроизведение (или предсказание) структуры равновесной фазы высокого давления. Насколько нам известно, анализ механических свойств кристаллов  $\beta$ - или  $\gamma$ -глицина не проводился. Совсем недавно появилась работа, посвященная моделированию пьезоэлектрических свойств смешанных кристаллов на основе глицина [64].

### **Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы:**

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Стартуя с ранее опубликованных экспериментальных структурных данных, полученных на синхротронном источнике ESRF для поликристаллического образца в условиях высоких давлений [65], уточнить модели кристаллической структуры  $\beta$ -глицина в условиях высокого давления с помощью метода функционала плотности Кона-Шэма (программа CRYSTAL17);
2. Провести расчеты с учетом периодических условий электронных волновых функций основного состояния этих кристаллов при нормальном давлении с оптимизацией координат атомов и параметров элементарной ячейки;
3. Провести расчеты волновых функций для структурных моделей., соответствующих значениям давления, для которых ранее были получены экспериментальные данные;
4. По волновым функциям  $\beta$ -глицина в условиях высокой давлений рассчитать дескрипторы внутреннего давления и связывания (программы TOPOND14 и MULTIWFN);
5. Рассчитать из волновых функций тензоры напряжений и пьезоэлектричества, соответствующие макроскопическим характеристикам  $\beta$ -глицина как пьезоэлектрика;
6. Связать на микроуровне эволюцию электронной среды с изменением макроскопических характеристик кристаллов.

DFT расчеты электронной структуры полиморфной модификации  $\beta$ -глицина и ее изменения при повышенном гидростатическом давлении до и после структурного фазового перехода проводили методом Кона-Шэма с учетом периодичности электронных волновых функций основного состояния и с полной оптимизацией параметров элементарной ячейки с помощью программного пакета CRYSTAL17 [66]. Поскольку упругие свойства органических пьезоэлектриков во многом определяются Н-связями, мы выбрали обменно-корреляционный функционал PBE0 [67], что позволяет более точно моделировать кристаллы и их упругие свойства [68]. Был использован базисный набор 6-31G(d,p), скорректированный Эллисом (2014). Расчеты проводились с поправкой на дисперсию D3 и без нее. Внешнее давление соответствовало точкам: 0; 0,2; 0,4; 0,7; 0,9 и 1,7 ГПа. Параметры элементарной ячейки и координаты атомов были получены ранее в эксперименте РСА при комнатной температура [65]; эти данные использовались в качестве исходных для моделирования.

Энергетический критерий сходимости для оптимизации геометрии был 10<sup>-10</sup>, СКО градиента < 0,0003, СКО смещений < 0,0006. Коэффициент SHRINK, определяющий число k точек в обратном пространстве в схеме Пака–Монкхорста, в которой матрица Кона–Шэма диагонализирована [69], был равен 8 8. Параметр TOLINTEG, отвечающий за значения интегралов перекрытия, был установлен равным 10 10 10 10 20, для обеспечения достаточно высокой точности расчета [70]. Все расчеты проводились как с применением дисперсионной поправки D3 [71] так и без неё. Проверка ИК частот колебаний показала отсутствие мнимых частот. Модули упругости получены по Хиллу и Ройсу [72,73], их пространственное распределение было получено с помощью онлайн-пакета ELATE [74]. Квантово-топологический анализ электронной плотности выполнен с помощью программы TOPOND и MultiWFN [75].

### **Полученные результаты:**

В работе установлена связь между изменением микроскопического квантового давления электронного континуума и макроскопической сжимаемостью, пьезоэлектрическими свойствами, геометрическими и энергетическими характеристиками водородных связей, образующих структуру кристалла  $\beta$ -глицина.

Сжатие кристаллов  $\beta$ -глицина под действием внешнего давления сопровождается изменением внутреннего квантового давления в межмолекулярном пространстве и вдоль слабых нековалентных Н-связей III и IV. Квантовое давление в межмолекулярном пространстве уменьшается, что соответствует увеличению концентрации электронов в обеих связях. В то же время при дальнейшем сжатии до 1,7 ГПа области сжатия этих связей

выравниваются относительно друг друга, что подтверждает симметризацию этих связей. С одной стороны, это приводит к усилению водородных связей (уменьшению расстояния Н...О и увеличению энергии связи). С другой стороны, это приводит к изменению макроскопических свойств - гидростатической сжимаемости в направлениях, соответствующих направлениям Н-связей, и объемной сжимаемости кристалла в целом.

Предсказанные пьезоэлектрические свойства  $\beta$ -глицина свидетельствуют о том, что при приложении гидростатического давления пьезоотклик уменьшается, что особенно важно в связи со сложностью экспериментальных измерений пьезоэлектрических коэффициентов. Это показывает, как мы можем управлять пьезоэлектрическими свойствами посредством изменения внешнего давления. Показано, что поляризация в основном сжимаемом направлении у этого полиморфа также уменьшается. Все эти пьезоэлектрические свойства связаны с сеткой слабых Н-связей (III и IV), а изменение под внешним давлением коррелирует с перестройкой структуры разветвленной Н-связи.

Мы использовали глицин как удобный объект (ввиду простоты самой молекулы глицина и широкой экспериментальной изученности кристаллов) для применения квантовой кристаллографии в экстремальных условиях. Применение квантового электронного давления позволило всесторонне описать такие явления, как фазовый переход, пьезоэлектрические и упругие свойства в терминах изменения 3D организации электронной среды. Так как микроскопические и макроскопические свойства связаны между собой, квантовое электронное давление служит универсальным дескриптором электронной плотности для твердых тел/кристаллов в условиях внешнего сжатия.

Обратимый фазовый переход  $\beta$ -глицина при 0,76 ГПа в фазу высокого давления,  $\beta'$ -глицин, является примером фазового перехода первого рода, не разрушающего монокристалл. Особый интерес это представляет для молекулярных кристаллов и твердых тел, которые предполагается использовать в качестве функциональных материалов. В экспериментах [65] было обнаружено, что при увеличении внешнего давления происходит фазовый переход, который сопровождается поворотом каждого второго цвиттер-иона. За счет этого поворота параметр  $c$  и объем элементарной ячейки удваиваются. При этом монокристалл не разрушается, переход обратим при понижении давления. Дальнейшее повышение давления после прохождения фазового перехода в  $\beta'$ -форму не вызывает новых структурных перестроек вплоть до 7,6 ГПа, как минимум (максимально достигавшееся в экспериментах давление) [76]. Эта механическая устойчивость тем более удивительна, что  $\beta$ -полиморфная модификация глицина – наименее термодинамически стабильная из всех форм глицина, а самая термодинамически устойчивая при нормальных условиях  $\gamma$ -модификация претерпевает при 3,5 ГПа необратимый фазовый переход с полным разрушением кристалла в порошок [77]. Проведенные в данной работе расчеты с применением новых подходов безорбитальной квантовой кристаллографии (в частности, использование такого дескриптора, как квантовое электронное давление [31,44]) позволили дать объяснение этим экспериментальным фактам (Таблица 8). Так, было выявлено переключение слабых водородных связей, приводящее к изменению электронного континуума. При этом было установлено, что относительно прочные водородные связи, образующие молекулярные слои, удерживают структуру кристалла от существенной перестройки, а сам кристалл — от разрушения. Упругие и пьезоэлектрические свойства кристаллов  $\beta$ -глицина, как оказалось, целиком и полностью зависят от микроскопических характеристик электронной среды (особенности распределения электронной плотности и квантового электронного давления). Эти характеристики полностью определяют макроскопические свойства, что и было показано в данной работе. Более того, того при дальнейшем повышении давления наблюдается симметризация слабых Н-связей, что, как показали расчеты, одной из причин аномальной устойчивости  $\beta'$ -глицина в условиях дальнейшего гидростатического сжатия.

### Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Все программные расчеты с использованием CRYSTAL17 проведены на кластере НГУ. Это позволяет, с одной стороны, добиться меньшего времени расчета системы, а с другой стороны, позволяет расширить возможности благодаря большим ресурсам кластера.

#### Перечень публикаций:

1. Международная конференция «XVII Курчатовская научная школа», 20 марта – 23 марта 2023, Москва  
Секция «Новые материалы и технологии», диплом за победу в конкурсе научных работ
2. Международная конференция «МНСК-2023», 17-23 апреля 2023, Новосибирск  
Объединённая подсекция «Физические методы исследования функциональных материалов и наносистем» и «Химия твёрдого тела», диплом II степени
3. Международная конференция «XV Международная научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития», 17-23 апреля 2023, Москва  
Сборник тезисов: ISBN 978-5-7237-2032-9
4. Выпускная квалификационная работа, магистерская диссертация, Новосибирск, 2023
5. Статья в СибФизЖурнал (в печати):  
DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-1-xx-xx

#### Список

#### литературы:

1. Tsirelson V. Early days of quantum crystallography: A personal account // Journal of Computational Chemistry. 2018. Vol. 39, № 17. P. 1029–1037.
2. Tsirelson V., Stash A. Orbital-free quantum crystallography: view on forces in crystals // Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2020. Vol. 76, № 5. P. 769–778.
3. Genoni A., Macchi P. Quantum Crystallography in the Last Decade: Developments and Outlooks // Crystals. 2020. Vol. 10, № 6. P. 473.
4. Grabowsky S., Genoni A., -Beat H. Quantum crystallography † // Chemical Science. 2017. № 6.
5. Grabowsky S., Genoni A., Thomas S.P., Jayatilaka D. The Advent of Quantum Crystallography: Form and Structure Factors from Quantum Mechanics for Advanced Structure Refinement and Wavefunction Fitting // <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-030-64747-6>. 2020. P. 65–144.
6. Kartashov S. V., Shteingolts S.A., Stash A.I., Tsirelson V.G., Fayzullin R.R. Electronic and Crystal Packing Effects in Terms of Static and Kinetic Force Field Features: Picolinic Acid N-Oxide and Methimazole // Crystal Growth and Design. American Chemical Society, 2023. Vol. 23, № 3. P. 1726–1742.
7. Montisci F., Lanza A., Casati N., Macchi P. NO<sub>2</sub> ···NO<sub>2</sub> Contacts under Compression: Testing the Forces in Soft Donor–Acceptor Interactions // Crystal Growth & Design. 2018. Vol. 18, № 12. P. 7579–7589.
8. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Physical Review. 1964. Vol. 136, № 3B. P. B864–B871.
9. Boldyreva E. Glycine: The Gift that Keeps on Giving // Israel Journal of Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Vol. 61, № 11–12. P. 828–850.

10. Iitaka Y. The crystal structure of  $\gamma$ -glycine // *Acta Crystallographica*. International Union of Crystallography (IUCr), 1961. Vol. 14, № 1. P. 1–10.
11. Heredia A., Meunier V., Bdikin I.K., Gracio J., Balke N., et al. Nanoscale Ferroelectricity in Crystalline  $\gamma$ -Glycine // *Advanced Functional Materials*. 2012. Vol. 22, № 14. P. 2996–3003.
12. Guerin S., Stapleton A., Chovan D., Mouras R., Gleeson M., et al. Control of piezoelectricity in amino acids by supramolecular packing // *Nature materials*. Nat Mater, 2018. Vol. 17, № 2. P. 180–186.
13. Iitaka Y. The crystal structure of  $\beta$ -glycine // *Acta Crystallographica*. 1960. Vol. 13, № 1. P. 35–45.
14. Tse J.S., Boldyreva E. V. Electron density topology of crystalline solids at high pressure // *Modern Charge-Density Analysis*. Springer Netherlands, 2012. P. 573–623.
15. Zhurova E.A., Tsirelson V.G., Zhurov V. V., Stash A.I., Pinkerton A.A. Chemical bonding in pentaerythritol at very low temperature or at high pressure: an experimental and theoretical study // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 2006. Vol. 62, № 3. P. 513–520.
16. Casati N., Genoni A., Meyer B., Krawczuk A., Macchi P. Exploring charge density analysis in crystals at high pressure: data collection, data analysis and advanced modelling // *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2017. Vol. 73, № 4. P. 584–597.
17. Dougherty R.C. Temperature and pressure dependence of hydrogen bond strength: A perturbation molecular orbital approach // *The Journal of Chemical Physics*. American Institute of Physics AIP, 1998. Vol. 109, № 17. P. 7372.
18. Desiraju Gautem R, Steiner Thomas. *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press, 1997. 1–5 p.
19. Sikka S.K., Sharma S.M. The hydrogen bond under pressure // *Phase Transitions*. Taylor & Francis Group , 2008. Vol. 81, № 10. P. 907–934.
20. Moon S.H., Drickamer H.G. Effect of pressure on hydrogen bonds on organic solids // *The Journal of Chemical Physics*. American Institute of Physics AIP, 2003. Vol. 61, № 1. P. 48.
21. Katrusiak A. *High-Pressure X-ray Diffraction Studies on Organic Crystals // Crystal Research and Technology*. John Wiley & Sons, Ltd, 1991. Vol. 26, № 5. P. 523–531.
22. Boldyreva E. V. High-pressure studies of the anisotropy of structural distortion of molecular crystals // *Journal of Molecular Structure*. Elsevier, 2003. Vol. 647, № 1–3. P. 159–179.
23. Boldyreva E. V. High-pressure studies of the hydrogen bond networks in molecular crystals // *Journal of Molecular Structure*. Elsevier, 2004. Vol. 700, № 1–3. P. 151–155.
24. Katrusiak A. *Macroscopic and Structural Effects of Hydrogen-bond Transformations // Crystallography Reviews*. Taylor & Francis Group , 2006. Vol. 5, № 2. P. 133–175.
25. Katrusiak A. *Macroscopic and structural effects of hydrogen-bond transformations: some recent directions // Crystallography Reviews*. Taylor & Francis Group , 2010. Vol. 9, № 2–3. P. 87–89.
26. Katrusiak A., Szafranski M. Ferroelectricity in  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$

- Hydrogen Bonded Crystals // *Physical Review Letters*. American Physical Society, 1999. Vol. 82, № 3. P. 576.
27. Zakharov B.A., Boldyreva E. V. High pressure: a complementary tool for probing solid-state processes // *CrystEngComm*. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 21, № 1. P. 10–22.
  28. Isono T., Kamo H., Ueda A., Takahashi K., Nakao A., et al. Hydrogen bond-promoted metallic state in a purely organic single-component conductor under pressure // *Nature Communications* 2013 4:1. Nature Publishing Group, 2013. Vol. 4, № 1. P. 1–6.
  29. Tsirelson V.G., Stash A.I., Tokatly I. V. Bonding in molecular crystals from the local electronic pressure viewpoint // *Molecular Physics*. 2016. Vol. 114, № 7–8. P. 1260–1269.
  30. Matveychuk Y. V., Bartashevich E. V., Tsirelson V.G. How the H-Bond Layout Determines Mechanical Properties of Crystalline Amino Acid Hydrogen Maleates // *Crystal Growth & American Chemical Society*, 2018. Vol. 18, № 6. P. 3366–3375.
  31. Bartashevich E., Sobalev S., Matveychuk Y., Tsirelson V. Variations of quantum electronic pressure under the external compression in crystals with halogen bonds assembled in Cl<sup>3-</sup>, Br<sup>3-</sup>, I<sup>3-</sup>-synthons // *Acta Crystallogr Sect B*. International Union of Crystallography, 2020. Vol. 76. P. 514–523.
  32. Dar S.A., Srivastava V., Sakalle U.K., Parey V., Pagare G. DFT investigation on electronic, magnetic, mechanical and thermodynamic properties under pressure of some EuMO<sub>3</sub> (M = Ga, In) perovskites // *Materials Research Express*. 2017. Vol. 4, № 10. P. 106104.
  33. Tariq S., Ahmed A., Saad S., Tariq S. Structural, electronic and elastic properties of the cubic CaTiO<sub>3</sub> under pressure: A DFT study // *AIP Advances*. 2015. Vol. 5, № 7. P. 077111.
  34. Tariq S., Ahmed A., Saad S., Tariq S. Structural, electronic and elastic properties of the cubic CaTiO<sub>3</sub> under pressure: A DFT study // *AIP Advances*. 2015. Vol. 5, № 7. P. 077111.
  35. Richard D., Rendtorff N.M. Kaolin group minerals under pressure: The study of their structural and electronic properties by DFT methods // *Applied Clay Science*. 2022. Vol. 219. P. 106444.
  36. Zhuravlev Y.N., Korabel'nikov D. V. First-principle studies of the pressure effect on metal carbonates elastic properties // *Solid State Communications*. 2022. Vol. 346. P. 114706.
  37. Zhuravlev Y.N., Atuchin V. V. First-Principle Studies of the Vibrational Properties of Carbonates under Pressure // *Sensors*. 2021. Vol. 21, № 11. P. 3644.
  38. Yaseen M., Butt M.K., Ashfaq A., Iqbal J., Almoneef M.M., et al. Phase transition and thermoelectric properties of cubic KNbO<sub>3</sub> under pressure: DFT approach // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. Vol. 11. P. 2106–2113.
  39. Faridi M.A., Tariq S., Imran Jamil M., Batool A., Nadeem S., et al. Pressure induced band-gap tuning in KNbO<sub>3</sub> for piezoelectric applications: Quantum DFT-GGA approach // *Chinese Journal of Physics*. 2018. Vol. 56, № 4. P. 1481–1487.
  40. Nazir G., Tariq S., Afaq A., Mahmood Q., Saad S., et al. Under Pressure DFT Investigations on Optical and Electronic Properties of PbZrO<sub>3</sub> // *Acta Physica Polonica A*. 2018. Vol. 133, № 1. P. 105–113.
  41. Schatschneider B., Monaco S., Tkatchenko A., Liang J.-J. Understanding the Structure and Electronic Properties of Molecular Crystals Under Pressure: Application of Dispersion Corrected DFT to Oligoacenes // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2013. Vol. 117, № 34. P. 8323–8331.

42. Moellmann J., Grimme S. DFT-D3 Study of Some Molecular Crystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. Vol. 118, № 14. P. 7615–7621.
43. Liu Z., Wu Q., Zhu W., Xiao H. DFT study of pressure effects in molecular crystal 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo-[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]-dodecane // *Canadian Journal of Chemistry*. 2014. Vol. 92, № 7. P. 616–624.
44. Matveychuk Y. V., Bartashevich E. V., Skalyova K.K., Tsirelson V.G. Quantum electronic pressure and crystal compressibility for magnesium diboride under simulated compression // *Materials Today Communications*. 2021. Vol. 26. P. 101952.
45. Marana N.L., Casassa S.M., Sambrano J.R. Piezoelectric, elastic, Infrared and Raman behavior of ZnO wurtzite under pressure from periodic DFT calculations // *Chemical Physics*. 2017. Vol. 485–486. P. 98–107.
46. Almaghbash Z.A.A.R., Arbouche O. The effect of hydrostatic pressure on structural, piezoelectric and dielectric properties of wurtzite and zinc-blende BeO crystals with DFT-DFPT calculations // *Physica B: Condensed Matter*. 2021. Vol. 618. P. 413152.
47. Mubarak A.A., Tariq S. Influence of pressure on piezoelectric, polarizing, and magnetic nature of  $\text{SmFeO}_3$ : A DFT study // *International Journal of Quantum Chemistry*. 2021. Vol. 121, № 4.
48. Daoud S. Structural and Piezoelectric Properties of BSb under High Pressure: a DFT Study // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, № 5. P. 05004-1-05004-4.
49. Rodríguez J.S., Costa G., Da Silva M.B., Silva B.P., Honório L.J., et al. Structural and Optoelectronic Properties of the  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -Glycine Polymorphs and the Glycine Dihydrate Crystal: A DFT Study // *Crystal Growth and Design*. American Chemical Society, 2019. Vol. 19, № 9. P. 5204–5217.
50. Xavier N.F., Da Silva A.M., Bauerfeldt G.F. What Rules the Relative Stability of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -Glycine Polymorphs? // *Crystal Growth and Design*. American Chemical Society, 2020. Vol. 20, № 7. P. 4695–4706.
51. Guerra D., Gómez L.A., Restrepo A., David J. New stable phases of glycine crystals // *Chemical Physics*. North-Holland, 2020. Vol. 530. P. 110645.
52. Marom N., Distasio R.A., Atalla V., Levchenko S., Reilly A.M., et al. Many-body dispersion interactions in molecular crystal polymorphism // *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013. Vol. 52, № 26. P. 6629–6632.
53. Flores M.Z.S., Freire V.N., Dos Santos R.P., Farias G.A., Caetano E.W.S., et al. Optical absorption and electronic band structure first-principles calculations of  $\alpha$ -glycine crystals // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. American Physical Society, 2008. Vol. 77, № 11. P. 115104.
54. Behzadi H., Hadipour N.L., Mirzaei M. A density functional study of 17O, 14N and 2H electric field gradient tensors in the real crystalline structure of  $\alpha$ -glycine // *Biophysical Chemistry*. 2007. Vol. 125, № 1. P. 179–183.
55. Stievano L., Tielens F., Lopes I., Folliet N., Gervais C., et al. Density Functional Theory Modeling and Calculation of NMR Parameters: An ab Initio Study of the Polymorphs of Bulk Glycine // *Crystal Growth & Design*. 2010. Vol. 10, № 8. P. 3657–3667.
56. Moggach S.A., Marshall W.G., Rogers D.M., Parsons S. How focussing on hydrogen bonding interactions in amino acids can miss the bigger picture: a high-pressure neutron



- powder diffraction study of  $\epsilon$ -glycine // *CrystEngComm*. 2015. Vol. 17, № 28. P. 5315–5328.
57. Lund A.M., Pagola G.I., Orendt A.M., Ferraro M.B., Facelli J.C. Crystal structure prediction from first principles: The crystal structures of glycine // *Chemical Physics Letters*. 2015. Vol. 626. P. 20–24.
  58. Seyedhosseini E., Bdikin I., Ivanov M., Vasileva D., Kudryavtsev A., et al. Tip-induced domain structures and polarization switching in ferroelectric amino acid glycine // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 118, № 7. P. 072008.
  59. Szeleszczuk Ł., Pisklak D.M., Zielińska-Pisklak M. Can we predict the structure and stability of molecular crystals under increased pressure? First-principles study of glycine phase transitions // *Journal of Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 39, № 19. P. 1300–1306.
  60. Hinton J.K., Clarke S.M., Steele B.A., Kuo I.F.W., Greenberg E., et al. Effects of pressure on the structure and lattice dynamics of  $\alpha$ -glycine: a combined experimental and theoretical study // *CrystEngComm*. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 21, № 30. P. 4457–4464.
  61. Mei A., Luo X. The structural, electronic and optical properties of  $\gamma$ -glycine under pressure: a first principles study // *RSC Advances*. 2019. Vol. 9, № 7. P. 3877–3883.
  62. Chisholm J.A., Motherwell S., Tulip P.R., Parsons S., Clark S.J. An ab Initio Study of Observed and Hypothetical Polymorphs of Glycine // *Crystal Growth & Design*. 2005. Vol. 5, № 4. P. 1437–1442.
  63. Guerin S., Syed T.A.M., Thompson D. Deconstructing collagen piezoelectricity using alanine-hydroxyproline-glycine building blocks // *Nanoscale*. 2018. Vol. 10, № 20. P. 9653–9663.
  64. Guerin S., Khorasani S., Gleeson M., O'Donnell J., Sanii R., et al. A Piezoelectric Ionic Cocrystal of Glycine and Sulfamic Acid // *Crystal Growth & Design*. 2021. Vol. 21, № 10. P. 5818–5827.
  65. Tumanov N.A., Boldyreva E. V., Ahsbahs H. Structure solution and refinement from powder or single-crystal diffraction data? Pros and cons: An example of the high-pressure  $\beta'$ -polymorph of glycine // *Powder Diffraction*. Cambridge University Press, 2008. Vol. 23, № 4. P. 307–316.
  66. Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // *WIREs Comput Mol Sci*. Blackwell Publishing Inc., 2018. Vol. 8, № 4.
  67. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *The Journal of Chemical Physics*. 1999. Vol. 110, № 13. P. 6158–6170.
  68. Erba A. The internal-strain tensor of crystals for nuclear-relaxed elastic and piezoelectric constants: on the full exploitation of its symmetry features // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. Vol. 18, № 20. P. 13984–13992.
  69. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Physical Review B*. 1976. Vol. 13, № 12. P. 5188–5192.

70. Pascale F., D'Arco P., Silvio Gentile F., Dovesi R. Strategies for the optimization of the structure of crystalline compounds // *Journal of computational chemistry*. J Comput Chem, 2022. Vol. 43, № 3. P. 184–196.
71. Grimme S., Antony J., Schwabe T., Mück-Lichtenfeld C. Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures, aggregates, and complexes of (bio)organic molecules // *Organic & Biomolecular Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2007. Vol. 5, № 5. P. 741–758.
72. Hill R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate // *Proceedings of the Physical Society*. Section A. 1952. Vol. 65, № 5. P. 349–354.
73. Reuss A. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle . // *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*. 1929. Vol. 9, № 1. P. 49–58.
74. Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F.X. ELATE: An open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors // *Journal of Physics Condensed Matter*. Institute of Physics Publishing, 2016. Vol. 28, № 27.
75. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *Journal of Computational Chemistry*. 2012. Vol. 33, № 5. P. 580–592.
76. Goryainov S. V., Kolesnik E.N., Boldyreva E. V. A reversible pressure-induced phase transition in  $\beta$ -glycine at 0.76 GPa // *Physica B: Condensed Matter*. North-Holland, 2005. Vol. 357, № 3–4. P. 340–347.
77. Boldyreva E. V., Ivashevskaya S.N., Sowa H., Ahsbahs H., Weber H.P. Effect of hydrostatic pressure on the  $\gamma$ -polymorph of glycine 1. A polymorphic transition into a new  $\delta$ -form // *Zeitschrift für Kristallographie*. De Gruyter (O), 2005. Vol. 220, № 1. P. 50–57.