

Тема работы:

Изучение механических свойств молекулярных кристаллов аминокислот методами квантовой кристаллографии

Коллектив:

1. Харитонов Николай Алексеевич, ИК СО РАН, студент каф. ХТТ НГУ
2. Хайновский Марк Андреевич, асс. каф. ХТТ НГУ
3. Болдырева Елена Владимировна, д.х.н. проф. каф. ХТТ НГУ, ИК СО РАН

Аннотация к работе:

В рамках работы по изучению механических свойств молекулярных кристаллов аминокислот с использованием ресурсов ИВЦ НГУ с помощью квантово-химических расчётов с применением подходов теории функционала плотности были изучены упругие свойства и системы связывания всех полиморфных модификаций глицина, известных на данный момент, а также изучена система связывания моногидрата кислого оксалата DL-аланина в широком диапазоне давлений. Выявлена закономерность между механическими свойствами и электронным строением изучаемых структур.

Современное состояние проблемы:

Квантовая кристаллография – одна из актуальных областей науки – позволяющая дополнить результаты рентгеноструктурного анализа (РСА), являющегося одним из очень востребованных методов исследования структуры, данными о детальном распределении электронной плотности и других характеристиках, получаемых методами квантовой химии [1]. Далеко не всегда удаётся решить задачи, связанные с установлением структуры и её взаимосвязи со свойствами, с использованием даже высокоточных рентгеноструктурных экспериментов. Методы квантовой кристаллографии дополняют экспериментальные данные РСА, давая наиболее полную картину о строении твердых тел.

Одна из крайне интересных областей для применения квантовой кристаллографии – изучение молекулярных кристаллов аминокислот. Понимание строения кристаллов аминокислот важно как с теоретической, так и с практической точки зрения. С теоретической точки зрения, аминокислоты – важнейшие составляющие пептидов и белков, и изучение их строения и систем связывания позволяет приблизиться к пониманию организации биологических структур. С практической точки зрения, кристаллы аминокислот имеют важное функциональное значение и могут быть использованы в качестве молекулярных материалов благодаря, например, их пьезоэлектрическим свойствам. Важную роль в строении аминокислот играют водородные связи, во многом определяющие отклик на внешние воздействия, перестраиваясь для полиморфного перехода или выступая в роли «пружин» при всестороннем сжатии [2-3]. Глицин является простейшей аминокислотой с жёстким каркасом, в случае которого молекулы в ячейке переориентируются в условиях внешнего сжатия, приводя к полиморфному переходу. Моногидрат кислого оксалата DL-аланина, в свою очередь, является кристаллом с большим числом водородных связей, в котором ранее на основании экспериментальных данных выдвигалась гипотеза об эффекте «переключения» водородных связей (бифуркация связей,

приводящая к появлению в кристалле пар водородных связей, связанных с одним и тем же донором, но с разными акцепторами) [4].

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы:

с использованием программного пакета CRYSTAL17 по входным данным, в качестве которых применялись результаты рентгеновской дифракции, с применением подходов теории функционала плотности была проведена оптимизация геометрии и рассчитаны равновесные волновые функции с учётом релаксации атомных позиций для полиморфных модификаций глицина, ранее не изученных в научной группе (α , δ , ζ) и для моногидрата кислого оксалата DL-аланина, а также на основании полученных результатов проведены расчёты тензоров упругости. При оптимизации геометрии устанавливались следующие критерии согласования поля: отсечки по энергии для шага оптимизации – 10^{-9} , градиент среднеквадратичного отклонения – $3 \cdot 10^{-4}$, атомные смещения – $1.2 \cdot 10^{-4}$. Далее, с использованием программного пакета TOPOND14 на основании полученных ранее волновых функций был проведен топологический анализ электронной плотности по Бейдеру [5], были рассчитаны дескрипторы электронной плотности для критических точек, соответствующих водородным связям. Поскольку в работе рассчитываются упругие свойства, зависящие в том числе от водородных связей, использовался обменно-корреляционный функционал PBE0, поскольку согласно исследованиям, данный функционал показывает хорошую точность [6]. В качестве базисного набора был выбран 6-31G (d, p).

Полученные результаты:

С использованием в качестве исходных данных результатов рентгенодифракционных экспериментов была проведена оптимизация геометрии для полиморфных модификаций глицина с учётом релаксации атомарных позиций и получены равновесные волновые функции. С использованием оптимизированной геометрии были получены тензоры упругости, из которых были рассчитаны модули объёмной упругости по Фойту, Ройсу и Хиллу, а также значения максимальных и минимальных гидростатических сжимаемостей (табл. 1) (данные для β - и γ -полиморфных модификаций приведены для сравнения).

Таблица 1. Значения модулей объёмной упругости по Фойту, Ройсу и Хиллу, а также значения максимальных и минимальных гидростатических сжимаемостей для различных полиморфных модификаций глицина.

	α -глицин	β -глицин	γ -глицин	δ -глицин	ζ -глицин
K_V , ГПа	28.2	29.9	29.4	28.1	33.8
K_R , ГПа	19.1	21.7	25.0	18.6	23.3
K_H , ГПа	23.7	25.8	27.2	23.3	28.5
$H_{\min}$, ТПа ⁻¹	0.5	-0.2	3.9	-0.9	-3.0
$H_{\max}$, ТПа ⁻¹	32.7	27.3	18.1	30.3	30.1

Также, с учётом полученных ранее волновых функций был проведен топологический анализ электронной плотности по Бейдеру. Значения электронной плотности для

критических точек, соответствующих водородным связям, а также рассчитанные значения энергий водородных связей приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения электронной плотности и энергия водородных связей для различных полиморфных модификаций глицина.

Тип связи	α -глицин		β -глицин		δ -глицин		ζ -глицин	
	ρ , а.е.	$E_{\text{нв}}$, КДж/моль	ρ , а.е.	$E_{\text{нв}}$, КДж/моль	ρ , а.е.	$E_{\text{нв}}$, КДж/моль	ρ , а.е.	$E_{\text{нв}}$, КДж/моль
I	0.0370	30.42	0.0381	36.50	0.0399	32.63	0.0393	32.66
II	0.0505	40.56	0.0518	48.84	0.0462	36.77	0.0467	36.88
III	0.0266	22.54	0.0134	14.70	0.0105	9.34	0.0142	13.41
IV	-	-	0.0190	19.17	0.0101	8.60	0.021	17.88

На основании полученных тензоров были построены направления максимальных и минимальных гидростатических сжимаемостей. Было выявлено, что максимальные сжимаемости направлены вдоль относительно более слабых водородных связей, а минимальные – вдоль относительно более сильных водородных связей.

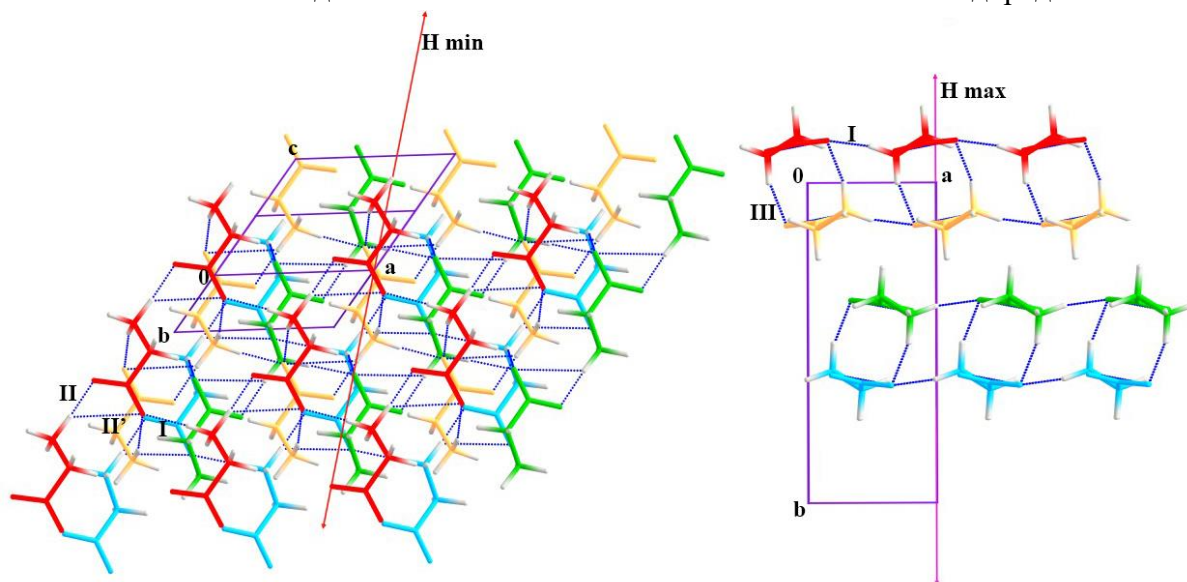


Рисунок 1. Визуализация направлений минимальной и максимальной гидростатических сжимаемостей для ζ -глицина

Также, на основании дифракционных данных была проведена оптимизация геометрий для моногидрата кислого оксалата DL-аланина в широком диапазоне давлений. С использованием волновых функций, полученных на этапе оптимизации геометрии, был проведен топологический анализ электронной плотности по Бейдеру для переключающейся водородной связи I и неперекрывающихся водородных связей III, IV, V, VI.

Таблица 3.

Р, ГПа	Характеристики	I	I'	III	IV	V	VI
0.3 ГПа	ρ , а.е.	0.0600	-	0.0255	0.0372	0.0409	0.0680
	$E_{\text{НВ}}$, КДж/моль	49.95	-	21.12	31.40	33.64	55.65
0.5 ГПа	ρ , а.е.	0.0813	-	0.0298	0.0388	0.0425	0.0713
	$E_{\text{НВ}}$, КДж/моль	68.73	-	24.76	33.52	34.66	58.44
1.1 ГПа	ρ , а.е.	0.0892	-	0.0325	0.0411	0.0431	0.0744
	$E_{\text{НВ}}$, КДж/моль	73.22	-	27.12	35.60	35.82	61.62
1.5 ГПа	ρ , а.е.	0.0973	-	0.0347	0.0433	0.0437	0.0797
	$E_{\text{НВ}}$, КДж/моль	83.82	-	29.73	37.77	36.88	65.60
2.4 ГПа	ρ , а.е.	0.0883	0.0117	0.0456	0.0511	0.0488	0.0827
	$E_{\text{НВ}}$, КДж/моль	74.87	11.29	40.79	45.82	42.58	68.73
3.1 ГПа	ρ , а.е.	0.0961	0.0132	0.0508	0.0547	0.0505	0.0860
	$E_{\text{НВ}}$, КДж/моль	81.02	12.85	46.26	49.62	44.59	71.52
3.6 ГПа	ρ , а.е.	0.1007	0.0142	0.0539	0.0565	0.0514	0.0883
	$E_{\text{НВ}}$, КДж/моль	84.48	13.75	49.62	51.63	45.71	73.42
4.3 ГПа	ρ , а.е.	0.1061	0.0154	0.0572	0.0579	0.0524	0.0914
	$E_{\text{НВ}}$, КДж/моль	88.17	15.09	53.30	53.19	46.94	75.77

По результатам топологического анализа утверждение о том, что в диапазоне 1.5-2.4 ГПа происходит переключение водородной связи I, сделанное на основании изменений расстояний и изменений в спектрах КР, подтвердилось расчётно. После полиморфного перехода, сопровождающегося переключением водородных связей, связь I же в свою очередь ослабевает, но не пропадает окончательно.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы:

Ab initio расчёты с использованием подходов теории функционала плотности, проводимые в рамках данной работы, учитывали периодический потенциал ячейки (что важно при изучении кристаллов), для проведения данных расчётов требуются значительные вычислительные мощности. Без использования вычислительных мощностей ИВЦ НГУ

проведение данной работы было бы невозможно. Использование данных расчётов, в свою очередь, позволяет получать максимум возможной информации из экспериментальных данных.

Литература:

1. Grabowsky S., Genoni A., Bürgi H. B. Quantum crystallography //Chemical science. – 2017. – Т. 8. – №. 6. – С. 4159-4176.
2. Katrusiak A., Dauter Z. Compressibility of lysozyme protein crystals by X-ray diffraction //Biological Crystallography. – 1996. – Т. 52. – №. 3. – С. 607-608.
3. Katrusiak A., Szafranski M. Structural phase transitions in guanidinium nitrate //Journal of molecular structure. – 1996. – Т. 378. – №. 3. – С. 205-223.
4. Zakharov, B. A., & Boldyreva, E. V. (2013). A high-pressure single-crystal to single-crystal phase transition in DL-alaninium semi-oxalate monohydrate with switching-over hydrogen bonds. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 69(3), 271-280.
5. Bader, R. F. W. (1985). Atoms in molecules. Accounts of Chemical Research, 18(1), 9–15.
6. Erba A. et al. Elastic properties of six silicate garnet end members from accurate ab initio simulations //Physics and Chemistry of Minerals. – 2014. – Т. 41. – №. 2. – С. 151-160.