

Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

1. Аннотация проекта

Поиск новых функциональных материалов – одна из наиболее актуальных задач, поскольку современные требования к материалам и устройствам постоянно возрастают. Одним из перспективных направлений является использование в их составе органических соединений, что позволяет сочетать в одном материале многие практически важные свойства, как например сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические эффекты с оптической активностью, относительную простоту синтеза с высокими показателями спонтанной поляризации, в сочетании с биодоступностью. Так, все большее внимание привлекается к исследованиям с целью дальнейшего использования кристаллов биологически активных соединений – аминокислот, например, в биосенсорах или устройствах для адресной доставки лекарственных веществ. Одна из важных научных проблем, которая требует решения при дизайне и разработке материалов на основе органических соединений, - выявление взаимосвязи между изменениями структуры (включая не только координаты атомов, но и распределение электронной плотности) и физическими свойствами. Современные дифракционные методы, в сочетании с колебательной спектроскопией и квантово-химическими расчетами позволяют надежно выявлять такие взаимосвязи для конкретных объектов, а также экстраполировать полученные результаты для прочих различных систем. Полученные знания открывают возможности к «тонкой настройки» кристаллической структуры, и, как следствие, свойств изучаемого объекта, используя варьирование температуры или давления - перспективные, отложенные методы внешнего воздействия. При этом возможны как анизотропное искажение структуры без фазовых превращений, так и структурные фазовые переходы различных типов. Наиболее перспективны те из них, которые не сопровождаются разрушением исходных кристаллов, что находит своё применение в органической электронике.

В ходе выполнения предлагаемого проекта планируется всесторонне исследовать методами *in situ* монокристальной рентгеновской дифракции, колебательной и оптической спектроскопии, в сочетании с квантово-химическими расчетами, влияние гидростатического сжатия и низких температур на структурные изменения и прохождение фазовых переходов в кристаллах нескольких органических соединений, выбранных из числа хиральных биологически активных молекул, для которых из литературы известно наличие сегнето- или пьезоэлектрических свойств. В качестве первых двух объектов выбраны L-тироzin и R-(3)-хинуклидинола, которые сегодня в литературе относят к наиболее перспективным материалам для органической электроники и биоэлектроники.

2. Тема работы

Изучение структурных аспектов сегнето- и пьезоэлектрических фазовых переходов в органических кристаллах в условиях высоких давлений и низких температур комбинацией экспериментальных и расчётных методов.

3. Состав коллектива

- 1) Богданов Никита Евгеньевич, м.н.с. ИК СО РАН, н.с. лаб. МДЭБТ ИНХИТ НГУ, руководитель
- 2) Шарая Светлана Сергеевна, лаборант-исследователь лаб. МДЭБТ ИНХИТ НГУ, аспирант к.ХТТ ФЕН НГУ, исполнитель

3) Хайновский Марк Андреевич, инженер лаб. МДЭБТ ИНХИТ НГУ, аспирант ФФ НГУ, исполнитель

4. Информация о гранте

Проект РНФ №24-23-00410 «Структурные аспекты сегнето- и пьезоэлектрических фазовых переходов в органических кристаллах в условиях высоких давлений и низких температур». Руководитель – Богданов Никита Евгеньевич.

5. Научное содержание работы

5.1. Постановка задачи

Проект был посвящён фундаментальным исследованиям кристаллической структуры органических сегнето- и пьезоэлектриков в условиях переменных температур и давления комбинацией расчётных и экспериментальных методов, а также установлению взаимосвязи между кристаллической структурой исследуемого вещества и его свойствами.

5.2. Современное состояние проблемы

Свойство обладания спонтанной поляризацией в определённом интервале температур – сегнетоэлектрический эффект – присуще широкому классу соединений. Все они объединяются общими фундаментальными законами: наличием температуры Кюри – точки прохождения фазового перехода, разделяющего существование сегнетоэлектрической и паразелектрической фазы, и смещением зарядов, вызывающих образование электрических дипольных моментов. Данный класс веществ и материалов является тщательно изученным и охарактеризованным. Наличие общепринятой классификации сегнетоэлектриков по механизму фазовых переходов позволяет чётко разделить эти соединения между собой, и формировать базы данных, например Landolt–Börnstein (Mitsui, 2018), где из выделенных на основании химического состава и кристаллографической структуры 72 семейств сегнетоэлектриков 23 принадлежат органическим кристаллам. Органические сегнетоэлектрики – относительно молодой класс перспективных соединений, стремительно развивающийся последние несколько десятилетий благодаря сочетанию наличия температурно-зависимой поляризации вкупе с относительной простотой синтеза, его экологичностью и лёгким масштабированием (Horiuchi & Tokura, 2008). Поскольку интерес к данному классу соединений возник относительно недавно, имеющиеся базы данных содержат весьма малочисленный перечень открытых недавно органических сегнетоэлектриков, в том числе, играющих важную роль в дизайне новых функциональных материалов (Tayi et al., 2015; Horiuchi & Tokura, 2008). Поэтому особенно востребовано проведение комплексных всесторонних исследований ранее неописанных соединений для создания максимально полных, современных, систематизированных источников информации. Ещё меньше в литературе упоминаний об исследованиях сегнетоэлектрических фазовых переходов при варьировании как температуры, так и давления. Принимая во внимание, что механизмы возникновения спонтанной поляризации могут быть вызваны или смещением фрагментов структуры, или упорядочением химических связей (переходы типа «порядок-беспорядок»), закономерен вывод об ожидаемом влиянии гидростатического сжатия на возможность прохождения фазовых переходов. Интерес использования высоких давлений дополнительно подкрепляется статистическим анализом, указывающим на наличие корреляций между структурными изменениями при охлаждении и давлении: понижение температуры с 300 К до 100 К, оценивается, как примерно эквивалентное увеличению давления с 0,2 ГПа до 0,5 ГПа

(Kaźmierczak et al., 2021), что указывает на огромный потенциал структурных превращений при более высоких давлениях, информацию о котором не представляется возможным получить другими методами. Примерами таких комбинированных исследований могут выступать исследования тиомочевины (Elcombe & Taylor, 1968; Mullen, 1982; Gesi, 1969; Banerji & Deb, 2007; Tomkowiak & Katrusiak, 2018) и фосфита глициния (Bogdanov et al., 2022, 2021). Одной из «восходящих звёзд» в сфере органических сегнетоэлектриков является относительно недавно открытый R-(3)-хинуклидинол – первый объект планируемого исследования (Rousselin et al., 2013; Li et al., 2019). В то время как для большинства подобных соединений характерны низкие значение диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации, поскольку сегнетоэлектрические свойства, зачастую, являются побочным эффектом внешнего происхождения, таким как сегнетоупругость или структурная нестабильность, отличная от диполь-дипольных взаимодействий, R-(3)-хинуклидинол выделяется аномально высокими показателями спонтанной поляризации (наряду с исследованной тиомочевиной), и необычно высокой температурой Кюри – 400 К, крайне несвойственным органическим веществам.

Сочетание теоретических и практических методов характеризации структур является наиболее полным методом анализа, и, также, позволяет получить информацию, недоступную каждому отдельному методу. Особенность данного подхода заключается непосредственно в сочетании данных методов: с одной стороны – для теоретических исследований – эксперимент является опорой, связывающий расчётные представления с реально наблюдаемыми, с другой – полученные результаты моделирования позволяют не только сократить количество возможных экспериментов, но и более точно подобрать условия его проведения, или, даже вовсе предоставить набор уникальных данных в тех случаях, когда провести физических эксперимент является проблематично (Tsirelson, 2018; Tsirelson & Stash, 2020; Genoni & Macchi, 2020; Grabowsky et al., 2017, 2020; Kartashov et al., 2023). Одной из важных задач квантовой кристаллографии является объяснение и предсказание функциональных свойств кристаллов путем установления связи между микроскопическими свойствами (изменением длин химических связей, геометрического расположения и конформации молекулярных фрагментов) и макроскопическими свойствами, такими как сжимаемость, пьезо- и сегнетоэлектрический отклик, доменная поляризация кристаллов и т.д. (Riffet et al., 2017; Evarestov & Kuzmin, 2020; Tsirelson et al., 2019; Matveychuk et al., 2021a; Zhurova et al., 2006; Bartashevich et al., 2021, 2020; Coudert & Fuchs, 2016; Mishra & Tewari, 2020; Feng et al., 2021). Подобные исследования играют важную роль как в понимании природы эффектов спонтанной поляризации, так и в дизайне новых функциональных материалов (Heredia et al., 2012; Hu et al., 2019). Не менее важно применение расчётных методов для поиска и изучения связей между структурными превращениями и механическими свойствами кристаллов, в частности, при исследовании термо- и фотомеханических эффектов при конструировании материалов и устройств (Naumov et al., 2015; Koshiba et al., 2021; Naumov et al., 2019). Не стоит упускать из внимания также возможность расчётных методов предсказывать, выявлять и объяснять природу образования внутри- и межмолекулярных связей – одной из главных характеристик органических функциональных материалов. Несмотря на очевидные преимущества, сочетание экспериментальных рентгеновских исследований и квантово-химического моделирования все еще встречается редко (Tsirelson et al., 2016; Matveychuk et al., 2018), и далеко не во всех случаях посвящено исследованию функциональных (сегнетоэлектрических, механических, пьезоэлектрических и др.) свойств новых материалов (Hu et al., 2019; Bystrov et al., 2015; Heredia et al., 2012; Bystrov et al., 2014; Matveychuk et al., 2021b; Bartashevich et al., 2021).

5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

В качестве исходной модели для проведения квантово-химического моделирования использовались структурные модели, полученные после проведения монокристального рентгеновского эксперимента на источнике синхротронного излучения при 90 К (Рисунок 1).

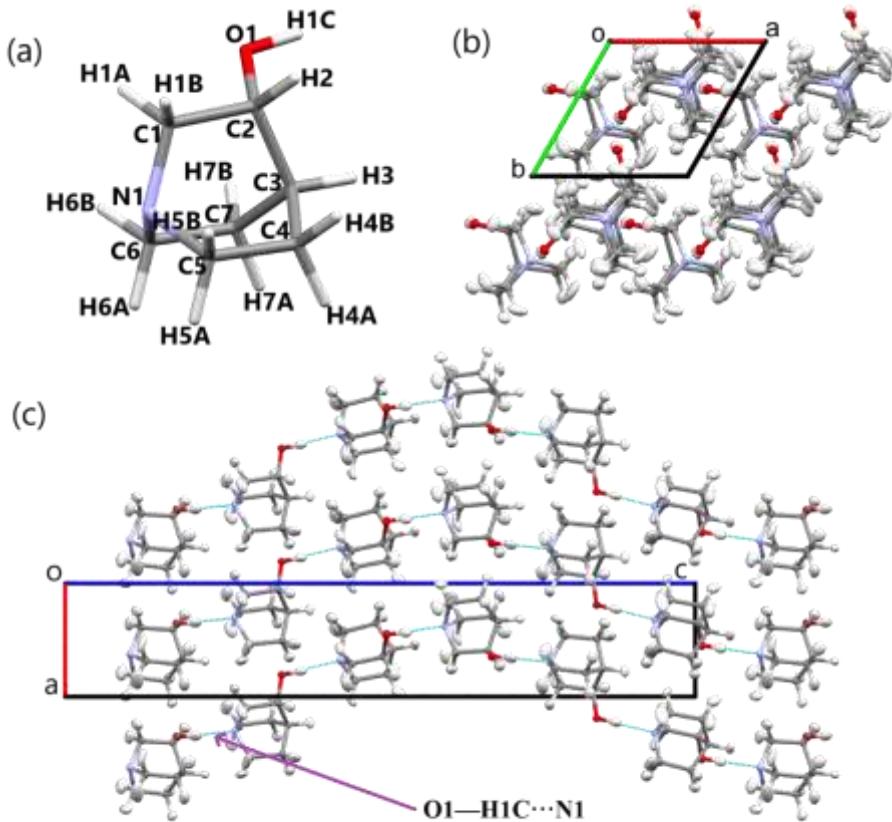


Рисунок 1. Нумерация атомов в молекуле RQ (а), часть элементарной ячейки RQ в плоскости ab (б) и фрагмент молекулярных спиралей, соединенных связями $O1—H1C\cdots N1$

Полученные в экспериментальные данные были экстраполированы до 0 К полиномом 3-го порядка. Методами квантово-химического моделирования с использованием теории функционала плотности было проведено моделирование электронной структуры R-(3)-хинуклидинола, получены расчётные значения его физических свойств. Моделирование проводилось методом Кона-Шэма с использованием программного пакета CRYSTAL17 (Dovesi et al., 2018), с учётом периодичности волновых функций; использовался обменно-корреляционный функционал PBE0 и базисный набор 6-31G(d,p). Квантовый топологический анализ был выполнен в рамках модели QTAIM, в модуле TOPOND14.

Насчёт значений параметров элементарной ячейки проводился с и без учёта поправки Гrimme (Grimme et al., 2007), а также с учетом трехчастичного члена. Лучшее согласование с экстраполированными данными было получено в случае использования трехчастичной поправки D3-ABC к функционалу PBE0.

5.4. Полученные результаты

Для проведения топологического анализа был найден весь набор критических точек (КТ) кристалла R-хинуклидинола, в результате чего было выявлено девять межмолекулярных контактов: пять водородных связей, которые были показаны, экспериментально, и четыре дополнительный диводородных взаимодействия, ранее не обнаруженных (Таблица 1).

Таблица 1. Топологические характеристики в радиусе КТС и энергии межмолекулярных контактов в RQ

Связь	O1…H42	O1…H52	O1…H71	O1…H41	N1…H1C	H72…H41	H11…H3	H61…H3	H72…H51
r, Å	2,712	2,639	2,469	2,368	2,368	2,615	2,345	2,166	2,615
$\rho(\mathbf{r}_{\text{скт}})$, а.е.	0,006	0,007	0,010	0,014	0,050	0,005	0,006	0,008	0,005
$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\text{скт}})$, а.е.	0,024	0,025	0,033	0,039	0,104	0,020	0,020	0,028	0,019
E, кДж/моль	12,07	13,27	18,1	23,41	74,57	9,10	9,10	14,48	9,10
p($\mathbf{r}_{\text{скт}}$), а.е.	-0,003	-0,003	-0,004	-0,004	-0,010	-0,003	-0,003	-0,004	-0,003
Код симметрии	x-y,x,1/6+z	x-y,x,1/6+z	x-y,x,1/6+z	x-y,x,1/6+z	1+x,y,z	---	---	---	---

На основании расчётных данных, все водородные связи могут быть классифицированы как относительно сильные, H…H взаимодействия можно отнести к слабым. При помощи подхода квантовой теории информации была подтверждена физическая обоснованность всех межмолекулярных взаимодействий, и показано, что H-связи O1…H52 (x-y, x,1/6+z), O1…H52 (x-y, x,1/6+z) и контакты H72…H41, H11…H3, H72…H41, H61…H3 и H71…H51 способствуют связыванию молекул в молекулярные цепи в плоскости *ab*, тогда как контакты H11…H1 способыствуют взаимодействиям между цепями вдоль направления *c*. Установлено, что эти контакты действуют кооперативно, связывая молекулярные цепи вместе, поэтому их топологические характеристики в КТС практически идентичны. Особое внимание было уделено связи N1…H13, которая является наиболее сильной из межмолекулярных взаимодействий в кристаллах (Таблица 1), значение энергии которой близко к типичным энергиям ковалентных взаимодействий. Чтобы понять её природу, были рассмотрены топологические характеристики в критических точках связи. Собственные значения лапласиана оказались равными $\lambda_1 = -0,08$, $\lambda_2 = -0,08$ и $\lambda_3 = 0,3$, $\lambda_1/\lambda_3 = 0,27$, что типично для взаимодействий замкнутых оболочек и водородных связей. Положительная кривизна ($\lambda_3 > 0$) электронной плотности на этой связи больше отрицательной кривизны ($\lambda_1 + \lambda_2 < 0$), которая обычно наблюдается в нековалентных контактах. Малое значение эллиптичности связи ($\varepsilon = 0,013$) при значениях $\lambda_1 = \lambda_2$ описывает высокую степень σ -типа связи. Это позволяет сделать вывод, что данная связь является сильной водородной связью с низкой степенью ковалентности.

Для оценки упругих свойств кристаллов R-(3)-хинуклидинола, таких, как модуль Юнга (E), модуль сдвига (G), гидростатическая сжимаемость (H) и объемная сжимаемость (K), тензор упругости был рассчитан аналитически. Полученные значения, представленные в Таблице 2, свидетельствуют об относительно высокой устойчивости кристаллов RQ к одноосным и изотропным воздействиям, и относительно слабой устойчивости к сдвиговым деформациям, что подтверждается в экспериментальных барических и термических зависимостях.

Таблица 2. Средние значения модулей упругости для R-(3)-хинуклидинола. Все значения приведены в ГПа

Схема усреднения	K	E	G
Voigt (1928)	11,31	16,70	6,66
Reuss (1929)	11,27	15,76	6,22
Hill (1952)	11,29	16,24	6,44

Анализ найденных критических точек и построение карт квантового электронного давления позволили выделить структурообразующие взаимодействия и проанализировать их. Было показано, что наиболее жёстким направлением в кристаллической структуре является направление вдоль оси b_1 , которая совпадает с направлением оси c ; в этом направлении расположены сильные водородные связи O1—H1 … N1 ($x-y$, x , $z+1/6$). Для них показана наибольшая устойчивость к направленным одноосным деформациям, при этом, им характерна наименьшая устойчивость к изотропным воздействиям – максимальная сжимаемость в экспериментах при высоком давлении также наблюдается в данном направлении. В перпендикулярном оси b_1 направлении ab , показана практически изотропная сжимаемость: перпендикулярно оси c расположены приблизительно равные по силе водородные связи C—H…O, что также соответствует с экспериментальными наблюдениями и выражается в минимальных значениях модуля Юнга. Анализ карт квантового электронного давления показал наибольшую одноосную сжимаемость в ab , и, соответственно наибольшую устойчивость к изотропным деформациям.

Компоненты пьезоэлектрического тензора, в соответствии с симметрией кристалла, были рассчитаны с помощью аналитического подхода фаз Берри. Было установлено, что вклад сдвиговых компонент тензора мал по сравнению с изотропными: поляризация вдоль оси c превышает сдвиговые компоненты более чем в 6 раз. Максимальная поляризация ориентирована в направлении кристаллографического направления c , в то время как в плоскости ab поляризация изотропна что связано с гидростатической сжимаемостью кристалла: система водородных связей формирует спиралевидную структуру, направленную вдоль направления c , что обуславливает направление поляризации, которая напрямую связана с расположением сильных связей O1—H1 … N1.

Было проведено квантово-химическое моделирование в широком диапазоне давлений. В качестве исходных моделей были использованы экспериментально полученные кристаллические структуры, определённые методом монокристальной рентгеновской дифракции *in situ* в ячейках высокого давления с алмазными наковальнями.

Был найден полный набор критических точек и установлены соотношения Пуанкаре–Хопфа для каждого значения внешнего давления. Связи C7—H7A…O1 и C4—H4A…O1

входят в состав асимметричной бифуркационной связи C7—H7A···O1···H4A—C4 (Рис. 6d); её выравнивание происходит при 3,3 ГПа.

Электронная плотность связи C5—H5B···O1 в точке ВСР при 1 атм. равна 0,004 а.е., что ниже значения погрешности расчёта электронной плотности. Поскольку конструктивная интерференция валентных оболочек атомов вдоль путей связей образует области накопления электронов, электронные взаимодействия в этих областях приводят к увеличению плотности энтропии, и возникает дополнительный дефицит информации об электронах в позиционном пространстве относительно плотности несвязанного состояния. Сравнивая плотность энтропии $s(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{N} \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{N}$, вычисленную в точках контакта слабой связи C5—H5B···O1 с плотностью энтропии шума соответствующих точек, $s_{\text{шум}}(\mathbf{r}) = 1,1 * 10^{-4}$, было обнаружено, что эта связь информационно и физически незначима. Однако, с ростом давления расстояние между атомами H5B и O1 уменьшается, а электронная плотность вдоль пути связи и в точке контакта накапливается, и при 0,6 ГПа становится физически значимой. Также, связь C5—H5B···O1 не является физически значимой, поскольку расстояние между атомами донора и акцептора составляет (4,01(1) Å) при н.у.; при 0,6 ГПа атомы сближаются до 3,554(4) Å и возникает критическая точка связи. Энергии водородных связей были оценены через локальную плотность электронной кинетической энергии в точках контакта связи g_{bcp} , как $E_{\text{bona}} = 0.429 g(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$, а также через функцию квантового электронного давления в критической точке связи $p_{\text{quant}}(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$. При сжатии водородные связи в RQ укорачиваются, что сопровождается увеличением энергии связи E_b и электронной плотности ρ . Все водородные связи в RQ характеризуются отрицательными значениями квантового давления $p_{\text{quant}}(\mathbf{r})$, что свидетельствует о мягкости этих связей с точки зрения электронного континуума. Абсолютные значения $p_{\text{quant}}(\mathbf{r})$ для связей C7—H7A···O1 и O1—H1C···N1 меньше, чем для связей C5—H5B···O1 и C4—H4A···O1. С ростом внешнего давления внутреннее давление на этих связях также несколько увеличивается. Таким образом, с ростом давления изменяется сеть межмолекулярных водородных связей: C7—H7A···O1 и O1···H4A—C4 в составе бифуркационной связи, с ростом давления стремятся к выравниванию, что происходит при 3,3 ГПа. Связь же C5—H5B···O1 отсутствует при 1 атм. и приобретает физический смысл при 0,6 ГПа из-за значительного увеличения электронной плотности в точке контакта под действием внешнего давления.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование квантово-химического моделирования является значимой частью работы, позволяя подтвердить и дополнить экспериментальные данные, и создать модель, наиболее полно описывающую кристаллическую структуру исследуемого вещества, в том числе, в условиях внешних воздействий. Проведение данных вычислений требует больших вычислительных мощностей и использования суперкомпьютеров.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты исследования.

- 1) Khainovsky M. A., Sharaya S. S., Bogdanov N. E. Weak Interactions and its Topological Characteristics in (R)-3-Quinuclidinol Crystals: a Quantum Crystallography Approach //Journal of Structural Chemistry. – 2025. – Т. 66. – №. 4. – С. 669-677.
- 2) Khainovsky M. A., Sharaya S. S., Bogdanov N. E. Elastic and piezoelectric properties of (R)-3-quinuclidinol under pressure: a quantum crystallography study //Structural Science. – 2026. – Т. 82. – №. 1.

