

07,04

***Ab initio* исследование сжимаемости и электронных свойств молекулярного органического кристалла $C_8H_{10}O_2$**

© Д.В. Корабельников, И.А. Федоров

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: dkorabelnikov@yandex.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2022 г.

В окончательной редакции 12 мая 2022 г.

Принята к публикации 15 мая 2022 г.

Структура и электронные свойства молекулярного органического кристалла 3,5-октадин-2,7-диола ($C_8H_{10}O_2$) изучены в интервале давлений от 0 до 1 GPa на основе *ab initio* расчетов в рамках теории функционала плотности с учетом дисперсионного взаимодействия. Вычислены сжимаемости $C_8H_{10}O_2$ и установлена значительная отрицательная линейная сжимаемость (-44 TPa^{-1}), которая вызвана изменением ориентации и линейных размеров молекулярных структурных единиц относительно кристаллографических осей. На основе топологического анализа электронной плотности показано, что водородные связи имеют частично ковалентный характер, а их энергии относительно велики. Показано, что верхние валентные и нижние незанятые электронные состояния отвечают преимущественно состояниям атомов углерода. Вычислена ширина запрещенной зоны $C_8H_{10}O_2$ и предсказано ее уменьшение с ростом давления.

Ключевые слова: молекулярный кристалл, отрицательная сжимаемость, давление, ширина запрещенной зоны, электронная плотность, теория функционала плотности.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53098.378

1. Введение

Сжимаемость под действием давления является типичным примером влияния внешних воздействий на твердые тела и может быть объяснена на молекулярном уровне [1–4]. Ее механизмы не всегда могут быть очевидны. Действительно, положительная сжимаемость является нормальной для большинства кристаллов, однако некоторые твердые тела демонстрируют аномальный эффект (отрицательную линейную сжимаемость) [5].

Особый интерес представляют молекулярные органические кристаллы. В работе [6] методом рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура молекулярного органического кристалла 3,5-октадин-2,7-диола ($C_8H_{10}O_2$) при температурах в интервале 225–330 К. Этот кристалл имеет ромбическую структуру (пространственная группа $P2_12_12_1$) с числом формульных единиц $Z = 4$. Его молекула $C_8H_{10}O_2$ не имеет ароматического кольца и содержит почти линейную углеродную цепь $C-C\equiv C-C\equiv C-C$ (углеродный скелет). Эта цепь образует угол 54.2° с осью a при 225 К. Все атомы в молекуле $C_8H_{10}O_2$ являются кристаллографически неэквивалентными.

Для кристалла 3,5-октадин-2,7-диола характерно сильное отрицательное тепловое расширение в плоскости bc , в особенности вдоль оси c [6]. Кристаллы с отрицательным тепловым расширением являются перспективными объектами для поиска у них отрицательной линейной сжимаемости (ОЛС) [7–11]. Материалы с отрицательной линейной сжимаемостью имеют научный и практический интерес, что стимулирует их поиск и

исследование [12–19]. Выяснение механизма отрицательной сжимаемости может позволить упростить поиск ОЛС-материалов. К настоящему времени известно относительно мало ОЛС-кристаллов, особенно среди молекулярных органических соединений. Однако, сжимаемость молекулярного органического кристалла $C_8H_{10}O_2$ не исследована. Также к настоящему времени не изучены его электронные свойства и влияние на них внешнего давления.

Ab initio расчеты позволяют прогнозировать поведение структуры и свойств материалов в условиях внешнего давления [20–29]. Целью настоящей работы является исследование сжимаемости и электронных свойств молекулярного органического кристалла 3,5-октадин-2,7-диола ($C_8H_{10}O_2$) на основе первопринципных расчетов.

2. Метод расчета

В формировании молекулярных кристаллов важную роль играют дисперсионные силы, поэтому их учет необходим для корректного моделирования структуры и свойств таких кристаллов. Для учета дисперсионных взаимодействий в настоящем исследовании использовался метод DFT-D3(BJ) [30]. Данная схема использовалась нами при исследовании структуры и свойств различных молекулярных и ионно-молекулярных кристаллов [11,31–34]. Полученные результаты хорошо согласовались с имеющимися экспериментальными данными.

Для определения кристаллической структуры применялся пакет Quantum ESPRESSO [35]. При этом

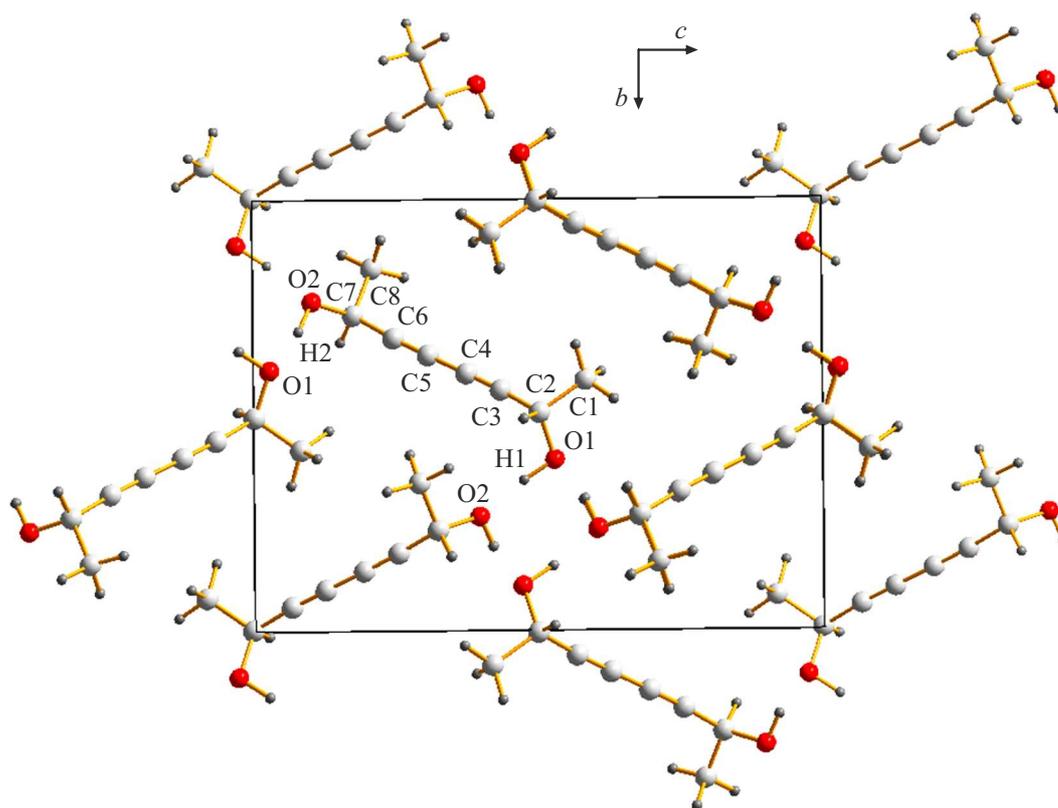


Рис. 1. Проекция структуры $C_8H_{10}O_2$ на плоскость bc .

расчеты проводились с использованием метода псевдопотенциала и обменно-корреляционного функционала PBE [36] в рамках теории функционала плотности. В качестве базисных функций использовались плоские волны с энергией обрезки равной 65 Ry. Использовался метод Монкхорста-Пака [37] с сеткой, состоящей из $4 \times 3 \times 2$ k-точек зоны Бриллюэна. Ошибка в вычислении полной энергии составила меньше 5 meV/atom. Оптимизированные структурные параметры использовались в дальнейшем для исследования электронных свойств в рамках гибридного функционала PBE0 и базиса TZVP [38,39], реализованных в программе CRYSTAL [40]. Код TOPOND [41] использовался для топологического анализа электронной плотности на основе квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) Бейдера [42]. Энергии водородных связей оценивались с использованием плотности потенциальной энергии в критических точках связи [43].

3. Результаты и их обсуждение

В таблице представлены теоретические и экспериментальные значения параметров кристаллической ячейки 3,5-октадин-2,7-диола (ODD). В целом наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими величинами. При этом необходимо отметить, что вычисленные значения соответствуют статической

решетке ($T = 0$ K), тогда как экспериментальные данные получены при $T = 225$ K [6]. Данный факт проявляется в том, что рассчитанное значение объема элементарной ячейки (см. таблицу) на 4% меньше определенного экспериментально. Экспериментальное значение параметра c несколько больше теоретического, поскольку для кристалла ODD характерно отрицательное тепловое расширение. Таким образом, вычислительная схема DFT-D3(BJ) корректно описывает структуру кристалла ODD.

Молекулярный кристалл ODD имеет структуру, в которой слабые взаимодействия Ван-дер-Ваальса связывают молекулы в направлении оси a , тогда как межмолекулярные водородные связи H1–O2 и H2–O1 преимущественны для плоскости bc (рис. 1). Таким образом, в направлении оси a можно ожидать относительно высокую сжимаемость ODD, тогда как в плоскости bc — относительно низкую.

Вычисленные и экспериментальные постоянные решетки a, b, c (Å) и объем элементарной ячейки V (Å³) для кристалла $C_8H_{10}O_2$

Метод	a	b	c	V
DFT-D3(BJ)	4.4337	11.6230	15.2226	784.47
эсп. [6]	4.6159	11.6990	15.1910	820.34

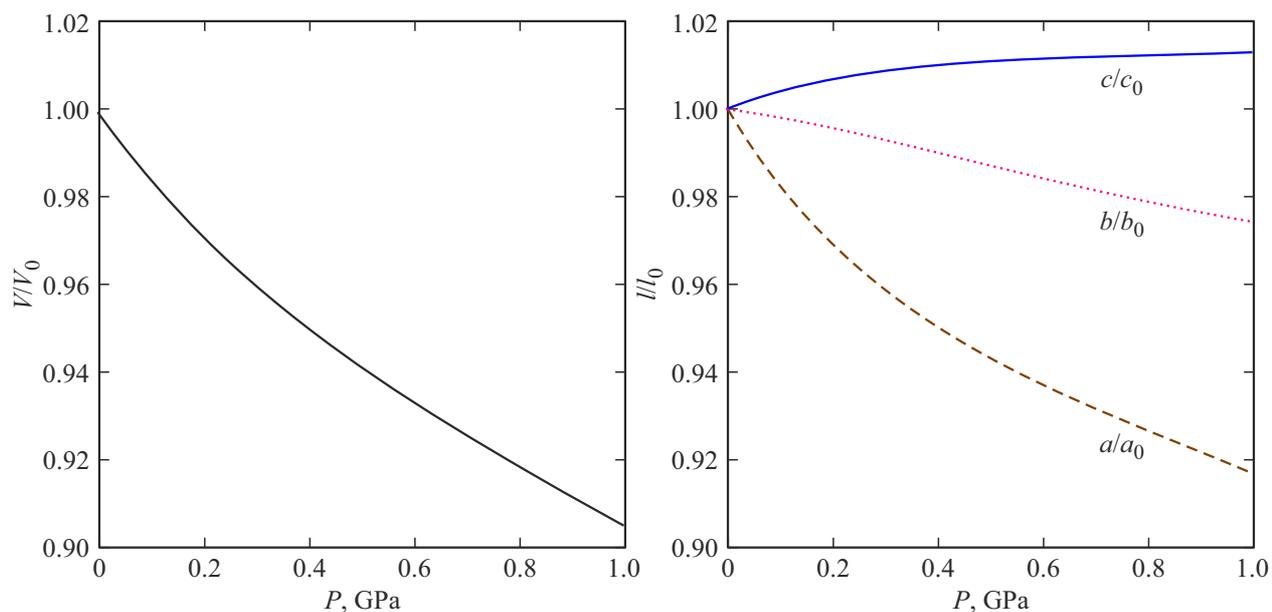


Рис. 2. Рассчитанные зависимости от давления относительных объема V/V_0 и параметров решетки a/a_0 (штриховые), b/b_0 (пунктирные), c/c_0 (сплошные) для 3,5-октадеин-2,7-диола ($C_8H_{10}O_2$).

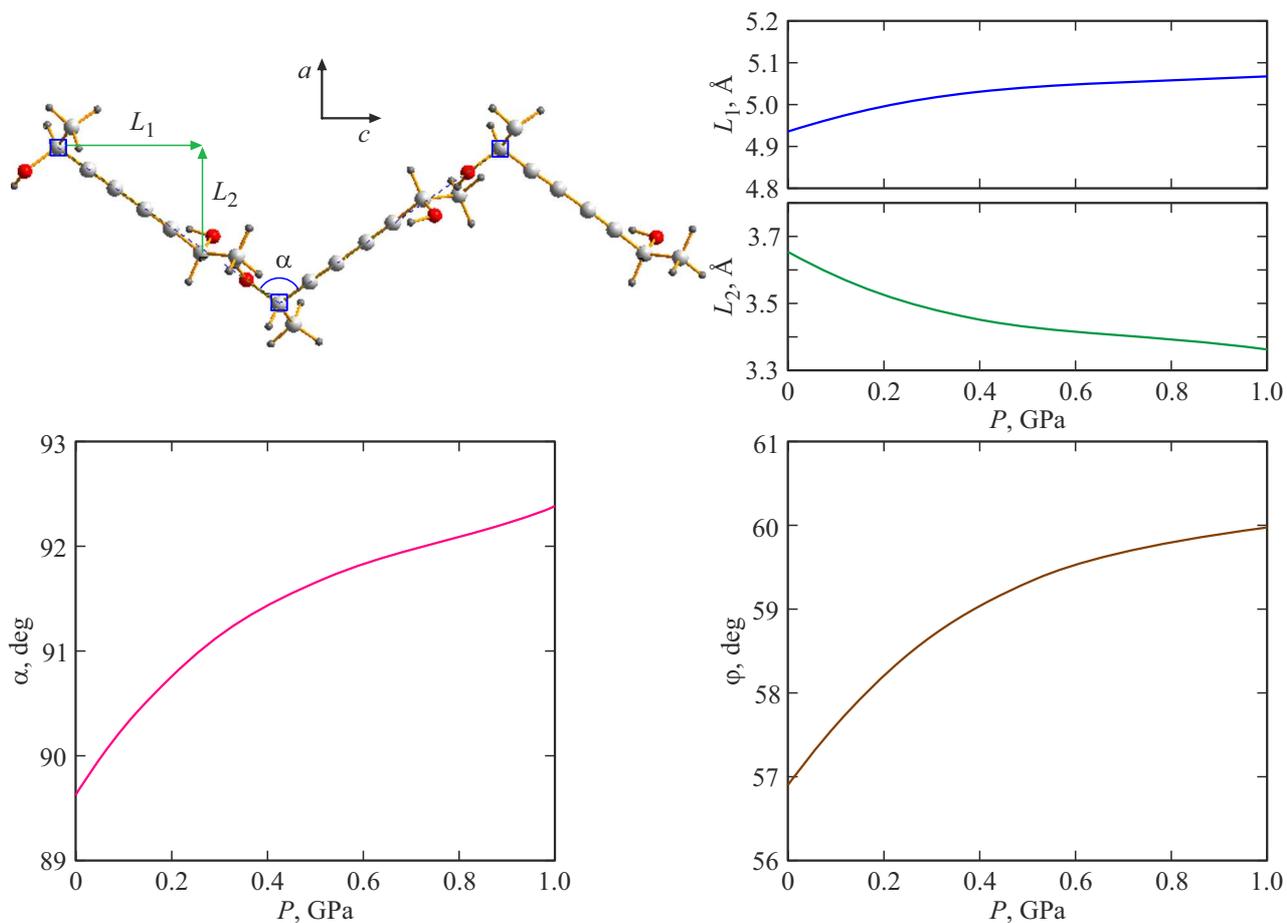


Рис. 3. Проекция фрагмента структуры $C_8H_{10}O_2$, а также рассчитанные зависимости от давления для линейных размеров L_1 , L_2 и углов α , φ .

Для количественного изучения водородных связей в ODD был проведен топологический анализ электронной плотности, основанный на квантовой теории Бейдера [42]. Электронная плотность ρ_c и лапласиан $\Delta\rho_c$ в критических точках водородных связей H1–O2 (H2–O1) составили 0.056 (0.053) и 0.146 (0.137) а.е. соответственно. При этом плотность энергии H_c для связей H1–O2 (H2–O1) имеет отрицательную величину -0.011 (-0.010) а.е., что указывает на частично ковалентную природу водородных связей ODD. Известно, что когда $H_c < 0$ взаимодействия имеют ковалентную компоненту [44–48]. Длина и энергия водородных связей H1–O2 (H2–O1) составляет 1.621 (1.654) Å и 77 (71) kJ/mol соответственно.

На рис. 2 представлены рассчитанные объем и параметры решетки кристалла ODD в зависимости от давления. Значения параметров a и b уменьшаются под влиянием давления. При давлении 1 GPa параметры a и b сокращаются на ~ 8 и 2.5%, соответственно. Отклик параметра c на внешнее давление является аномальным. Значение данного параметра увеличивается на 1.4% при давлении 1 GPa. Таким образом, для кристалла ODD характерна сильная анизотропия сжимаемости. Максимальная линейная сжимаемость (β_l) имеет место вдоль оси a ($\beta_a = 182.5 \text{ TPa}^{-1}$), что свидетельствует об относительно слабых межмолекулярных взаимодействиях в данном направлении. Минимальная сжимаемость для кристалла ODD наблюдается вдоль оси c и является отрицательной ($\beta_c = -44.3 \text{ TPa}^{-1}$). Известно, что материалы с отрицательной линейной сжимаемостью привлекательны для применения в датчиках давления и несжимаемых композитах [12].

Отметим, что величины отрицательных линейных сжимаемостей для известных органических, неорганических и гибридных металлорганических каркасных (MOF) соединений имеют значения до -33 , -76 и -28 TPa^{-1} соответственно [14,19]. Таким образом, кристалл ODD находится в ряду ОЛС-материалов с наибольшими величинами отрицательной сжимаемости и, таким образом, является весьма перспективным для практических приложений.

Для интерпретации отрицательной линейной сжимаемости ODD на микроскопическом (атомном) уровне мы рассчитали зависимости от давления для линейных размеров молекулы L_1 , L_2 , для угла α между молекулами, а также для угла φ между молекулой и осью a (рис. 3). Из рис. 3 видно, что с ростом давления углы α и φ увеличиваются. Это приводит к тому, что размеры молекул в направлении оси c увеличиваются (L_1), тогда как вдоль оси a уменьшаются (L_2). Таким образом, вдоль оси c возникает отрицательная сжимаемость и положительная вдоль оси a (рис. 2). Следует отметить, что вариация угла φ при изменении температуры приводит к возникновению отрицательного теплового расширения ODD вдоль оси c [6]. Рассчитанный модуль объемного сжатия для ODD имеет сравнительно малую величину. Он составляет 6.3 GPa для статической решетки ($T = 0 \text{ K}$).

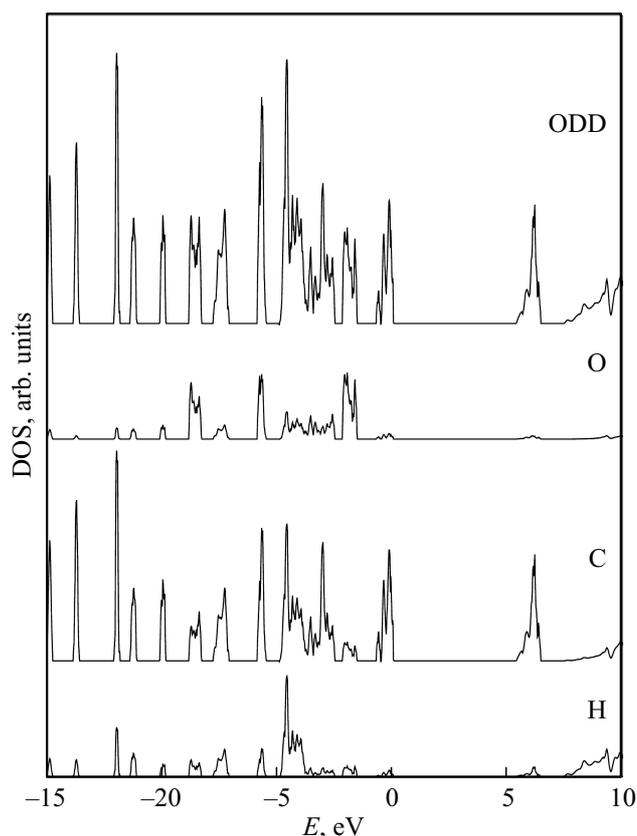


Рис. 4. Полная и парциальные плотности электронных состояний ODD.

С учетом тепловых эффектов (согласно работе [29]) объемный модуль равен 4.9 GPa при $T = 225 \text{ K}$.

Поскольку кристаллы с отрицательной линейной сжимаемостью потенциально для применения в высокочувствительных оптических датчиках давления, важным является изучение их оптической прозрачности. Таким образом, интерес представляет исследование электронных свойств кристалла ODD, в особенности расчет ширины запрещенной зоны E_g . На рис. 4 приведены полная плотность электронных состояний ODD и их парциальные вклады от атомов водорода, углерода и кислорода.

Энергия самых верхних занятых состояний положена равной нулю. Основной вклад в формирование верхних валентных и нижних незанятых состояний вносят атомы углерода. В отсутствие давления ширина запрещенной зоны ODD равна 5.41 eV. Таким образом, кристалл ODD является оптически прозрачным, поскольку оптический (видимый) диапазон энергий фотонов лежит в интервале 1.6–3.2 eV. Внешнее давление вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны (рис. 5). Так, ширина запрещенной зоны уменьшается на $\sim 5\%$ (до 5.16 eV) с ростом давления до 1 GPa.

Это указывает на то, что при сжатии ODD межмолекулярные взаимодействия в нем усиливаются. При давлении 1 GPa энергия водородных связей H1–O2

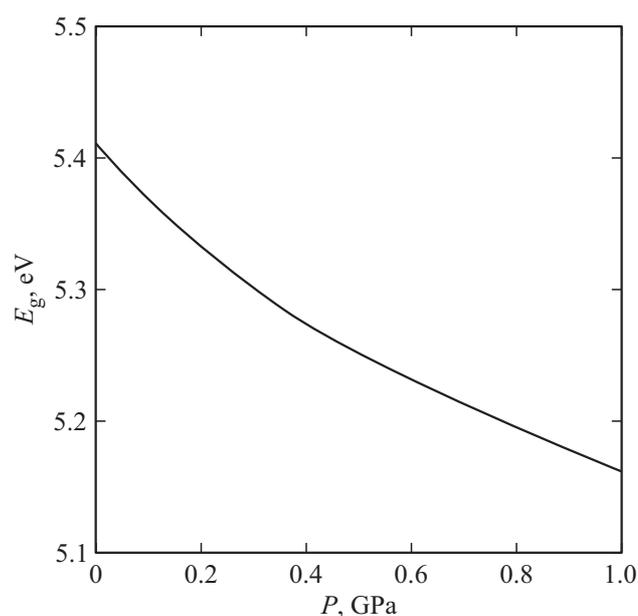


Рис. 5. Зависимость ширины запрещенной зоны от давления для кристалла $C_8H_{10}O_2$.

(H2—O1) и электронная плотность в их критических точках возрастают на 11.7 (11.3) и 7.1 (7.5)%, соответственно. В линейной аппроксимации ширина запрещенной зоны $C_8H_{10}O_2$ уменьшается как 0.24 eV/GPa. Таким образом, по нашим прогнозам (в линейной экстраполяции) оптическая прозрачность ODD будет сохраняться до ~ 9 GPa.

4. Заключение

Проведено *ab initio* исследование сжимаемости и электронных свойств органического молекулярного кристалла 3,5-октадин-2,7-диола ($C_8H_{10}O_2$). Вычислены зависимости от давления для параметров решетки и линейные сжимаемости кристалла $C_8H_{10}O_2$, что позволило выявить для него как сильную положительную линейную сжимаемость, так и значительную отрицательную линейную сжимаемость (ОЛС). Для кристалла $C_8H_{10}O_2$ величина ОЛС (-44 TPa^{-1}) является одной из самых больших среди ОЛС-материалов, которые известны к настоящему времени, что делает его весьма перспективным для практических приложений. Показано, что отрицательная линейная сжимаемость $C_8H_{10}O_2$ вызвана изменением пространственной ориентации и линейных размеров молекулярных структурных единиц, которые связаны друг с другом водородными связями и дисперсионными взаимодействиями Ван-дер-Ваальса. При этом рассчитанный модуль объемного сжатия для $C_8H_{10}O_2$ имеет сравнительно малую величину даже для статической решетки.

Проведен топологический анализ электронной плотности для исследования водородной связи в $C_8H_{10}O_2$.

Вычислены топологические параметры электронной плотности и установлен частично ковалентный характер водородных связей $C_8H_{10}O_2$. Показано, что энергии водородных связей относительно велики. Кроме того, проведены расчеты полной и парциальных плотностей электронных состояний и определена ширина запрещенной зоны $C_8H_{10}O_2$ в зависимости от давления. Показано, что основной вклад в формирование верхних валентных и нижних незанятых электронных состояний вносят атомы углерода. Внешнее давление приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. При этом энергия водородных связей и электронная плотность в их критических точках с ростом давления возрастают.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20026, <https://rscf.ru/project/22-22-20026/> (<https://rscf.ru/en/project/22-22-20026/>). Расчеты выполнены в центре коллективного пользования „Высокопроизводительные параллельные вычисления“ КемГУ (icp.kemsu.ru).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.V. Boldyreva, T.P. Shakhtsneider, H. Ahsbahs. *J. Therm. Anal. Calorim.* **68**, 437 (2002).
- [2] E.V. Boldyreva. *J. Mol. Struct.* **647**, 159 (2003).
- [3] Yu.V. Matveychuk, E.V. Bartashevich, V.G. Tsirelson. *Cryst. Growth Des.* **18**, 3366(2018).
- [4] Е.В. Барташевич, С.А. Собалев, Ю.В. Матвейчук, В.Г. Цирельсон. *Журн. структур. химии* **62**, 10, 1710 (2021).
- [5] R.H. Baughman, S. Stafstrom, C. Cui, S.O. Dantas. *Science* **279**, 1522 (1998).
- [6] D. Das, T. Jacobs, L.J. Barbour. *Nature Mater.* **9**, 36 (2010).
- [7] A.D. Fortes, E. Suard, K.S. Knight. *Science* **331**, 742 (2011).
- [8] S. Hodgson, J. Adamson, S. Hunt, M. Cliffe, A.B. Cairns, A.L. Goodwin. *Chem. Commun.* **50**, 5264 (2014).
- [9] L. Wang, C. Wang, H. Luo, Y. Sun. *J. Phys. Chem. C* **121**, 333 (2017).
- [10] K. Dolabdjian, A. Kobald, C.P. Romao, H. Meyer. *Dalton Trans.* **47**, 10249 (2018).
- [11] Д.В. Корабельников, И.А. Федоров, Ю.Н. Журавлев. *ФТТ* **63**, 874 (2021).
- [12] A.B. Cairns, A.L. Goodwin. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 20449 (2015).
- [13] P. Serra-Crespo, A. Dikhtiarenko, E. Stavitski, J. Juan-Alcaniz, F. Kapteijn, F.-X. Coudert, J. Gascon. *Cryst. Eng. Commun.* **17**, 276 (2015).
- [14] W. Cai, A. Katrusiak. *Nature Commun.* **5**, 4337 (2014).
- [15] S. Duyker, V. Peterson, G. Kearley, A. Studer, C. Kepert. *Nature Chem.* **8**, 270 (2016).
- [16] H. Wang, M. Feng, Y. Wang, Z. Gu. *Sci. Rep.* **6**, 26015 (2016).
- [17] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 33126 (2016).
- [18] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *J. Phys. Chem. A* **121**, 6481 (2017).

- [19] S. Sobczak, A. Porolniczak, W. Cai, A. Gadysiak, V.I. Nikolayenko, D. Castell, L. Barbour, A. Katrusiak. *Chem. Commun.* **56**, 4324 (2020).
- [20] E. Zurek, W. Grochala. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2917 (2015).
- [21] D.C. Sorescu, B.M. Rice. *J. Phys. Chem. C* **114**, 6734 (2010).
- [22] S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran, S. Lebegue. *J. Chem. Phys.* **138**, 184705 (2013).
- [23] S. Hunter, P. Coster, A. Davidson, D. Millar, S. Parker, W. Marshall, R. Smith, C. Morrison, C. Pulham. *J. Phys. Chem. C* **119**, 2322 (2015).
- [24] I.A. Fedorov, Yu.N. Zhuravlev. *Chem. Phys.* **436**, 1 (2014).
- [25] D.V. Korabel'nikov, Yu. N. Zhuravlev. *J. Phys. Chem. Solids* **87**, 38 (2015).
- [26] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. *ФТТ* **59**, 248 (2017).
- [27] I.A. Fedorov. *Comput. Mater. Sci.* **139**, 252 (2017).
- [28] D.A. Rychkov. *Crystals*. **10**, 81 (2020).
- [29] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *RSC Advances*. **10**, 42204 (2020).
- [30] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [31] I. Fedorov, D. Korabel'nikov, C. Nguyen, A. Prosekov. *Amino Acids*. **52**, 425 (2020).
- [32] I.A. Fedorov, C.V. Nguyen, A.Y. Prosekov. *ACS Omega* **6**, 642 (2021).
- [33] Yu.N. Zhuravlev, D.V. Korabel'nikov. *Mater. Today Commun.* **28**, 102509 (2021).
- [34] I. Fedorov. *J. Phys.: Condens. Matter*. **34**, 145702 (2022).
- [35] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncè, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. *J. Phys.: Condens. Matter*. **21**, 395502 (2009).
- [36] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [37] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [38] C. Adamo, V. Barone. *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [39] M.F. Peintinger, D. Vilela Oliveira, T. Bredow. *J. Comput. Chem.* **34**, 451 (2013).
- [40] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rerat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **8**, e1360 (2018).
- [41] C. Gatti, S. Casassa. *TOPOND14 User's Manual*. CNR-ISTM Milano, Milano (2014).
- [42] R.F.W. Bader. *Chem. Rev.* **91**, 893 (1991).
- [43] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte. *Chem. Phys. Lett.* **285**, 170 (1998).
- [44] D. Cremer, E. Kraka. *Angew. Chem. Int. Ed.* **23**, 627 (1984).
- [45] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins. *J. Chem. Phys.* **117**, 5529 (2002).
- [46] S.J. Grabowski. *Chem. Rev.* **111**, 2597 (2011).
- [47] C. Gatti. *Z. Kristallogr.* **220**, 399 (2005).
- [48] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *RSC Advances* **9**, 12020 (2019).

Редактор Ю.Э. Кутяев