

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра теоретической и прикладной химии

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, с.н.с. кафедры
«Материаловедение и физико-химия
материалов», к.х.н.

_____ / Д.А. Жеребцов /
«__» _____ 2019 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой,
профессор, д.х.н.

_____ / О.К. Шарутина /
«__» _____ 2019 г.

Анализ нековалентных взаимодействий в кристаллах иод-замещенных бензола и пиридина с использованием эволюционного алгоритма

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.03.01.2019.689. ВКР

Руководитель, профессор,
д.х.н., доцент

_____ / Е.В. Барташевич /
«__» _____ 2019 г.

Автор

студент группы ЕТ-431

_____ / А.А. Дьяков /
«__» _____ 2019 г.

Нормоконтролер, доцент,
к.х.н., доцент

_____ / О.Н. Груба /
«__» _____ 2019 г.

Челябинск 2019

РЕФЕРАТ

Дьяков А. А. Анализ нековалентных взаимодействий в кристаллах иод-замещенных бензола и пиридина с использованием эволюционного алгоритма – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-431, 2019. – 37 с., 18 ил., 7 табл., библиогр. список – 25 наим., 1 прил.

Ключевые слова: поляризуемое силовое поле, предсказание кристаллической структуры, органические кристаллы, инжиниринг кристаллов, молекулярные кристаллы, галогенная связь, водородная связь.

Объектом исследования являются сгенерированные выборки кристаллических структур 1,3,5-трииодбензола и 2-иод-3-гидроксипиридина.

Цель работы – Установить, как совместное присутствие галогенных и водородных связей определяет энергетический ландшафт иод-замещенных ароматических соединений

Для достижения цели исследования решены следующие задачи:

- генерирование кристаллических упаковок 3-гидрокси-2-иодпиридина, 3-гидрокси-4-иодпиридина и 1,3,5-трииодбензола с помощью эволюционного алгоритма USPEX;
- оценка эффектов силового поля, разработанного для галогенных связей иода на воспроизводимость различных типов I...I контактов в сгенерированных выборках;
- поиск конфигурационных пространств в условиях учета взаимного влияния галогенных и водородных связей.

Область применения – на основе полученных результатов и подходов могут быть проведены исследования различных материалов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами, обусловленными развитыми сетями нековалентных взаимодействий, что открывает широкие перспективы открытия новых оптически активных материалов. Это позволит продвинуться в решении прикладных задач оптики нового поколения, связанных с лазерами, фотонными вычислительными устройствами, фотопереклещателями.

ABSTRACT

Dyakov A.A. Analysis of non-covalent interactions in crystals of iodine-substituted benzene and pyridine using evolutionary algorithm – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-431, 2019. – 37 p., 18 fig., 7 tables, 25 references, 1 app.

Polarizable force field, crystal structure prediction, organic crystals, crystal engineering, molecular crystals, halogen bond, hydrogen bond.

The research objects are crystal structure sets of 3-hydroxy-2-iodopyridine and 1,3,5-triiodobenzene.

The aim of the study is to establish how the joint presence of halogen and hydrogen bonds determines the energy landscape of iodine-substituted aromatic compounds.

In order to achieve the research aim the following objectives have been met:

- to generate crystal packings of 3-hydroxy-2-iodopyridine, 3-hydroxy-4-iodopyridine and 1,3,5-triiodobenzene using the USPEX evolutionary algorithm
- to evaluate the effects of the force field developed for halogen bonds of iodine on the reproducibility of various types of I ... I contacts in the generated sets of structures.
- to find optimal configuration spaces taking into account the mutual influence of halogen and hydrogen bonds

The field of application includes: on the basis of the obtained results and developed approaches it is possible to study various materials with nonlinear-optical properties due to developed networks of non-covalent interactions, which opens up the perspective for discovery of new optically active materials. This will make it possible to improve solving the applied problems of the new generation optics based on lasers, photonic computing devices, and photo-switches.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Текущее состояние исследуемой темы.....	9
1.2 Слепые тесты предсказания полиморфных модификаций структур кристаллов.....	10
1.3 Основы работы эволюционного алгоритма USPEX.....	11
1.4 Основы работы метода оптимизации DFTTS и коррекции энергии по методу MDB.....	13
1.5 Основы метода расчета поляризационных характеристик в программном пакете Tinker.....	16
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	18
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	
3.1 Описание кристаллической структуры 1,3,5-триодбензола.....	19
3.2 Описание кристаллической структуры 2-гидрокси-3-иодпиридина.....	20
3.3 Поиск наиболее стабильной кристаллической структуры.....	21
3.4 Анализ воспроизводимости типов I...I контактов в выходных данных алгоритма оптимизации.....	22
3.5 Проблем учета совместного присутствия галогенной и водородной связи в кристалле 3-гидрокси-2-иодпиридина.....	29
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	34
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	35
ПРИЛОЖЕНИЯ	
ПРИЛОЖЕНИЕ А Предсказанные полиморфы 1,3,5-триодбензола.....	37

ВВЕДЕНИЕ

Значительный дефицит работ в области дизайна органических кристаллов и исследований, направленных на воссоздание нековалентных взаимодействий с выраженной электростатической компонентой с помощью эволюционных алгоритмов в молекулярных кристаллах органических веществ послужил основной мотивацией данной работы.

Цель исследования – оценить влияние конкуренции галогенных и водородных связей в иодсодержащих молекулярных кристаллах органических ароматических соединений на энергетический ландшафт, получаемый в ходе генерации кристаллических структур с помощью эволюционного алгоритма.

Для достижения поставленной цели исследования необходимо решить следующие задачи.

1. Генерирование кристаллических упаковок 3-гидрокси-2-иодпиридина, 1,3,5-трииодбензола с помощью эволюционного алгоритма USPEX.

2. Провести анализ распределений различных типов I...I взаимодействий по геометрическому параметру, характерному для этих взаимодействий, с целью оценки корректности работы силового поля, разработанного для галогенных связей иода, а именно воспроизводимости различных типов I...I контактов в сгенерированных выборках относительно распределения наблюдаемого в природных кристаллических структурах, представленных в CSD.

3. Поиск оптимального конфигурационного пространства – графической зависимости энергии кристаллической структуры от двух геометрических параметров, соответствующих направлениям галогенных и водородных связей - как инструмента, позволяющего улучшить и специфицировать генерацию и отбор структур с взаимным влиянием присутствия галогенных и водородных связей.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Текущее состояние исследуемой темы

В данный момент российская наука испытывает значительный дефицит работ в области дизайна органических кристаллов с системами нековалентных взаимодействий с выраженной электростатической компонентой с помощью эволюционных алгоритмов (рисунок 1) в молекулярных кристаллах органических веществ.

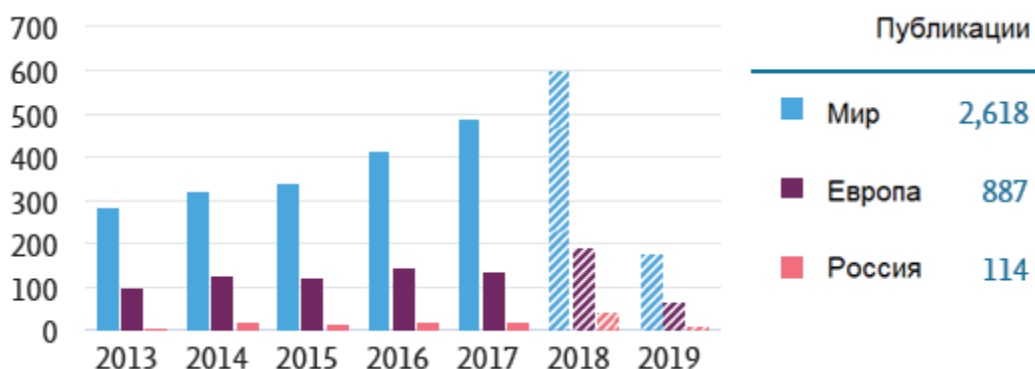


Рисунок 1 – Статьи, содержащие ключевое слово «эволюционные алгоритмы» в разделах наук: химия, физика и астрономия, наука о материалах

Эволюционные алгоритмы являются стабильно используемым и распространенным инструментом научных исследований в информатике, прикладной математике и инженерии, но в химии, физике и науке о материалах еще только набирают популярность. Также ввиду сложности теорий, описывающих поведение молекул в кристалле, большого числа параметров, учитываемых при оптимизации, остается множество нерешенных задач, критичных для качественной работы со сложными кристаллами органической природы, часть этих задач находится в прямой компетенции лаборатории ММФМ НОЦ «Нанотехнологии» на стадиях внедрения результатов в практически значимых частях работ по моделированию новых материалов.

Ключевую роль в развитии теории инженерии кристаллов играют вычислительные методы, которые способны решать оптимизационную задачу о минимизации энергии кристаллической решетки. Задачи оптимизации систем с большим числом степеней свободы требует от метода возможности адаптировать ход решения в зависимости от промежуточных результатов.

Двум вышеперечисленным условиям удовлетворяет подход, совместно использующий эволюционный алгоритм генерации кристаллических структур и поляризованное силовое поле.

1.2 Слепые тесты в предсказании структуры полиморфных модификаций кристаллов

В настоящее время предпринимаются попытки разработки методологии предсказания кристаллической структуры органических молекул в формате слепых тестов.

В ходе пятого [1] и шестого [2] слепых тестов по предсказанию кристаллических структур органических молекул было применено множество методов и подходов методологии предсказания, некоторые были опробованы впервые.

Предсказание кристаллической структуры складывается в результате трех последовательных этапов: конформационный анализ предсказываемых молекул, генерация кристаллических упаковок, ранжирование получившихся структур по некоторому принципу оценки их соответствия предполагаемому результату.

Конформационный анализ позволяет определить набор жестких конформаций, которые некоторые методы могут использовать для определения степеней свободы подвижности молекул и ячейки. Также были использованы вычисления из первых принципов для изолированных молекул в газовом приближении. Некоторые методы объединяли в себе вычисления из первых принципов с поиском в CSD [3]. Участники теста показали возможность использования силовых полей для изучения конформационной подвижности исследуемых молекул. Применялись такие решения как низкокомодный конформационный поиск и поиск CONFLEX. Во многих случаях предполагаемые конформации были оптимизированы с использованием вычислительных методов *ab initio*.

Существует большое число методов генерации кристаллических структур, требующих знания степеней свободы ячейки, позиций и ориентаций молекул в ячейке и, в некоторых случаях, внутримолекулярных степеней свободы. Большинство методов используют вариацию относительно случайно генерируемых структур.

Важный этап в ходе предсказания кристаллической структуры – это предположение о пространственной группе кристалла. Большинство методов напрямую накладывают кристаллографическую симметрию, исследуя некоторый набор наиболее часто встречающихся в молекулярных кристаллах. Другие же методы не сохраняли кристаллографическую симметрию в ходе предсказания. Для работы с симметрией использовались следующие утилиты: PLATON [4], PyMatGen [5], FINDSYM [6].

На последнем этапе предсказания необходимо оптимизировать энергию сгенерированных кристаллических структур и ранжировать их в некотором порядке. Все попытки предсказать кристаллическую структуру в этом тесте использовали ранговую шкалу, основанную на значении энергий. Использовались различные методики с различной вычислительной требовательностью. Например, в некоторых методах использовалось ранжирование на основе потенциалов, определенных распределенной мультипольной электростатикой [7], внутримолекулярных энергий, вычисленных из первых принципов [8].

Широко были представлены методы, основанные на теории функционала плотности, такие как аппроксимация функционала плотности, D2 [9], TS, XDM, D3 [10]

и MBD методы, а также два Ван-дер-Ваальсовых функционала плотности: vdW-DF и optB86b-vdW.

В задачах предсказания кристаллической структуры требуется дополнительный этап анализа и пост-обработки сгенерированных структур. Специфика работы алгоритмов такова, что одна и та же структура может быть сгенерирована несколько раз. В некоторых случаях это может служить индикатором хорошей воспроизводимости расчетов, но, так или иначе, дальнейшая обработка дубликатов отнимает вычислительный ресурс. В ходе теста применялись следующие подходы к сортировке дубликатов: анализ схожести кристаллических упаковок, анализ порошковых дифрактограмм, функции отпечатков пальцев, функции радиальных распределений. Также пост-обработка результатов позволяла исследовать чувствительность результатов теста к методу ранжирования.

Для данного исследования выбор эволюционного алгоритма USPEX обусловливался тем, что он показал себя надежным методом предсказания кристаллических структур. Также USPEX удобен тем, что предлагает интегрированный программный пакет, в котором представлены все необходимые утилиты для вышеописанных задач предсказания кристаллической структуры.

1.3 Основы работы эволюционного алгоритма USPEX

Эволюционный алгоритм представляет собой реализацию вычислительного метода, который использует в своей структуре идеи теории эволюции, а именно циклы последовательного отбора, генерируемых программой, объектов на основе наилучшего соответствия некоторому свойству или тенденции его изменения.

Для эволюционного алгоритма важно совместно решать две задачи: набирать пространство допустимых решений и выработка и применение критериев по сохранению решений, удовлетворяющих выбранным критериям и отсеку не удовлетворяющих. Этим условиям отвечают операции случайной вариации и отбора. Случайные вариации позволяют получать широкое пространство решений, отбор определяет то, какие решения требуется сохранить в качестве базиса для дальнейшего исследования.

Алгоритм USPEX оперирует 6 параметрами кристаллической решетки: углы α , β , γ – реализованные в программном коде в качестве $n \cdot 2 \cdot \pi$; длины векторов кристаллической решетки \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} . Каждый рассматриваемый атом задается 3-мя координатами в долях от соответствующих векторов. Такой набор параметров позволяет однозначно определить исследуемую структуру и в дальнейшем будет называться «индивидом». Набор «индивидов» называется «популяцией» или, в зависимости от контекста, «поколением». Ранжировка «индивидов» может быть осуществлена с помощью различных критериев, одним из самых распространенных является величина полной энергии из *ab initio* расчетов.

Новые «индивиды» формируются путем применения к параметрам существующих «индивидов» операторов вариации. Для каждой операции случайно выбира-

ются один или два, это зависит от используемого оператора, «индивида» из существующей «популяции». Индивиды выбираются исходя из некоторой вероятности, представляющей собой некоторую функцию соответствия заданному свойству (пользователь может выбрать между линейной или квадратичной зависимостями). Выбранный для одной операции индивид может быть использован несколько раз в других операциях. Полученные структуры локально оптимизируются и, таким образом, создаются новые индивиды. Каждая операция повторяется до достижения некоторого числа циклов, определенного пользователем. Итоговое число индивидов соответствует объему популяции.

Далее вычисляются величины соответствия для всех новых индивидов, а новая популяция формируется путем учета вкладов лучших индивидов из родительской популяции.

USPEX использует значение *ab initio* свободной энергии локально-оптимизированной структуры в качестве уровня соответствия.

Разнообразие получаемых вариантов кристаллических структур обусловлено применением различных операторов вариации.

Наследование – новый индивид формируется исходя из данных, полученных путем взятия долей от каждого из двух старых индивидов и их последующим сопоставлением. Это работает следующим образом. Один из векторов решетки выбирается случайно, \mathbf{a} . До выделения фрагмента атомы могут быть сдвинуты вдоль векторов решетки. В каждом индивиде для каждого вектора ячейки, вдоль которого возможно подвижки, случайно генерируется число от 0 до 1 и прибавляется к соответствующей координате. В силу того, что элементарная ячейка периодически повторяется, атомы, которые будут иметь координату больше 1 (т.е. лежать вне начальной ячейки) можно адаптировать к следующей ячейке путем вычитания единицы. Изначальная и смещенная структуры физически идентичны. Таким образом, величина смещения X случайна и лежит в пределах от 0 до 1. От первого индивида берутся все атомы со значением координаты относительно \mathbf{a} между 0 и X . Из второго индивида берутся атомы соответственно с координатами от X до 1, после этого атомы объединяют. Итоговое число атомов каждого типа подсчитывается и сравнивается с требуемым. Если атомов слишком много, то они случайным образом удаляются, если их мало, то процедура повторяется до тех пор, пока не будет достигнуто соответствие критериям выхода из цикла.

Мутация – один индивид используется для построения одного нового. Исходный вектор решетки $\bar{\mathbf{a}}$ трансформируется в вектор $\bar{\mathbf{a}}'$ с помощью матрицы деформаций (формула 1):

$$\bar{\mathbf{a}}' = [I + \epsilon_{ij}]\bar{\mathbf{a}}, \quad (1)$$

где I – это единичная матрица, ϵ_{ij} – это симметричная матрица деформаций. Таким образом, деформации (формула 2) являются случайной величиной с Гауссовым распределением и нулевым средним, $\epsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_{\text{ячейки}}^2)$:

$$[I + \epsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} 1 + \epsilon_{11} & \frac{\epsilon_{12}}{2} & \frac{\epsilon_{13}}{2} \\ \frac{\epsilon_{21}}{2} & 1 + \epsilon_{22} & \frac{\epsilon_{23}}{2} \\ \frac{\epsilon_{31}}{2} & \frac{\epsilon_{32}}{2} & 1 + \epsilon_{33} \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Новая ячейка приведена в соответствие с величиной объема элементарной ячейки. Мутация ячейки, в свою очередь, позволяет осуществлять оптимальную реализацию работы алгоритма: предотвращает возможную преждевременную сходимость к некоторой ячейке, что позволяет осуществить поиск удовлетворительных структур в ближайшем ее окружении.

Перестановка – оператор эволюционного алгоритма, который использует один индивид для формирования одного нового. Два атома разных типов меняются местами некоторое количество раз. Оператор перестановки способствует нахождению правильного порядка атомов. Следует отметить, что несколько иной подход реализован для кристаллов молекулярного состава. В этих объектах структура определяется расположением целых молекул, соответственно, оператор не может применяться к отдельным атомам в случайном порядке. В данном случае оператор применяется к центрам молекул, перемещаться должны целые молекулы, также должна меняться их ориентация [11].

Одной из особенностей рассматриваемого алгоритма является процедура локальной оптимизации, которая с одной стороны, делает обработку каждого индивида более ресурсозатратной, но, с другой стороны, уменьшает область поискового пространства, что позволяет улучшить сопоставимость различных структур и использовать эти результаты для дальнейшей работы алгоритма. Как критерий соответствия *abinitio* свободная энергия используется на всех этапах работы алгоритма.

Каждый кандидат, сформированный оператором вариации или случайно сгенерированный, проверяется относительно трех жестких ограничений: а) нижний предел межатомных расстояний; б) верхний и нижний пределы значений углов элементарной ячейки; в) нижний предел длины вектора решетки. Кандидаты, не соответствующие хотя бы одному ограничению отбрасываются. Жесткие ограничения решают две вычислительные задачи: обеспечение стабильности *abinitio* вычислений и сокращение области поиска.

1.4 Основы работы метода оптимизации DFT-TS и коррекции энергии по методу MDB

Нековалентные взаимодействия, такие как водородная связь и взаимодействия ван-дер-ваальса (vdW), имеют решающее значение для формирования и стабильности молекул и материалов. В настоящее время ван-дер-ваальсовы взаимодействия должным образом учитываются высокоуровневыми квантово-химическими волновыми функциями или квантовым методом Монте-Карло (QMC). Напротив, правильный учет дальних взаимодействий, например, для разделенных в простран-

стве молекул, отсутствует во всех популярных обменно-корреляционных функционалах с локальной или градиентной коррекцией также, как и в приближении Хартри-Фока (HF).

Выражение для энергии дисперсии в методе Ткатченко-Шеффлера (DFT-TS) формально идентично выражению метода DFT-D2, однако важным отличием является то, что коэффициенты дисперсии и функция демпфирования зависят от плотности заряда. Таким образом, метод DFT-TS позволяет учесть изменения вкладов атомов в ван дер Ваальсово взаимодействие с учетом локального химического окружения. В этом методе поляризуемость (формула 3), коэффициенты дисперсии (формула 4) и атомные радиусы (формула 5) в молекуле или твердом теле вычисляются из их значений свободных атомов с использованием следующих соотношений:

$$\alpha_i = v_i \alpha_i^{free}, \quad (3)$$

$$C_{6ii} = v_i^2 C_{6ii}^{free}, \quad (4)$$

$$R_{0i} = \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_i^{free}} \right)^{\frac{1}{3}} R_{0i}^{free}. \quad (5)$$

Свободные атомные величины ($\alpha_i, C_{6ii}, R_{0i}$) приведены для всех элементов периодической системы из первых шести периодов, кроме лантаноидов. Эффективные атомные объемы (формула 6) определяются с использованием распределения Хиршфельда по всей электронной плотности:

$$v_i = \frac{\int r^3 w_i(r) n(r) d^3r}{\int r^3 n_i^{free}(r) d^3r}, \quad (6)$$

где $n(r)$ – это общая электронная плотность, а $n_i^{free}(r)$ – сферически усредненная электронная плотность нейтральных свободных атомных частиц. Весовой коэффициент Хиршфельда (формула 7) определяется свободными атомными плотностями следующим образом:

$$w_i(r) = \frac{n_i^{free}(r)}{\sum_{j=1}^{Nat} n_j^{free}(r)}. \quad (7)$$

Правило комбинации (формула 8) для определения силы диполь-дипольного дисперсионного взаимодействия:

$$C_{6ij} = \frac{2 C_{6ii} C_{6jj}}{\left[\frac{\alpha_j}{\alpha_i} C_{6ii} + \frac{\alpha_i}{\alpha_j} C_{6jj} \right]}. \quad (8)$$

Параметр (формула 9), используемый в функции демпфирования, получается из ван дер Ваальсовых радиусов атома в молекуле следующим образом:

$$R_{0ij} = R_{0i} + R_{0j}. \quad (9)$$

Методом коррекции дисперсии Ткаченко-Шеффлера (TS), который использует фиксированные нейтральные атомы в качестве эталона для оценки эффективных объемов атомов в молекуле (AIM) и для калибровки их поляризуемостей и коэффициентов дисперсии, не удастся описать структуру и энергетические характеристики ионных тел. Как показано в работах, эту проблему можно решить, заменив обычное распределение Хиршфельда, используемое для вычисления свойств взаимодействующих атомов, итерационной схемой, предложенной Бультинком. В этом итеративном алгоритме Хиршфельда (HI) нейтральные эталонные атомы заменяются ионами с дробными зарядами, определенными вместе с плотностями заряда AIM за одну итерационную процедуру. Алгоритм инициализируется с промолекулярной плотностью, определяемой невзаимодействующими нейтральными атомами. Затем итерационная процедура выполняется в следующие шаги.

1. Весовой коэффициент Хиршфельда (формула 10) на шаге i вычисляется как

$$w_A^i(r) = \frac{n_A^i(r)}{\sum_B n_B^i(r)}, \quad (10)$$

где сумма распространяется на все атомы в системе

2. Число электронов на один атом (формула 11) определяется как

$$N_A^{i+1}(r) = N_A^i(r) + \int [n_A^i(r) - w_A^i(r) n(r)] d^3r. \quad (11)$$

3. Новые эталонные плотности зарядов (формула 12) вычисляются как

$$n_A^{i+1}(r) = n^{lint(N_A^i)}(r) [uint(N_A^i) - N_A^i] + n^{uint(N_A^i)}(r) [N_A^i - lint(N_A^i)], \quad (12)$$

где $lint(x)$ выражает целую часть от x , а $uint(x) = lint(x) + 1$.

Шаги 1–3 повторяются до тех пор, пока разница в электронных заселенностях между двумя последующими шагами не станет меньше предварительно определенного порогового значения (формула 13) для всех атомов:

$$(\Delta_A^i = |N_A^i - N_A^{i+1}|). \quad (13)$$

Сходящиеся интегральные веса Хиршфельда затем используются для определения свойств атомов в молекуле, необходимых для оценки энергии дисперсии.

Метод многочастичной дисперсионной энергии основан на случайном фазовом выражении энергии корреляции (E_c) (формула 14), при котором функция отклика χ_0 аппроксимируется суммой атомных вкладов, представленных квантовыми гармоническими осцилляторами

$$E_c = \int_0^\infty \frac{dw}{2\pi} Tr \{ \ln(1 - \vartheta \chi_0(iw)) + 1 - \vartheta \chi_0(iw) \}. \quad (14)$$

Выражение для энергии дисперсии (формула 15), используемое в реализации k -пространства метода MBD, выглядит следующим образом:

$$E_{disp} = - \int_{FBZ} \frac{dk}{\vartheta_{FBZ}} \int_0^\infty \frac{dw}{2\pi} Tr \left\{ \ln \left(1 - A_{LR}^{(0)}(w) T_{LR}(k) \right) \right\}. \quad (15)$$

где $A_{LR}^{(0)}$ – частотно-зависимая матрица поляризуемости, а T_{LR} – тензор дальних взаимодействий, который описывает взаимодействие экранированных поляризуемостей, встроенных в систему с заданными геометрическими параметрами. Компоненты $A_{LR}^{(0)}$ получены с использованием подхода атомов в молекуле, который используется в попарном методе Ткаченко-Шеффлера.

1.5 Основы метода расчета поляризационных характеристик в программном пакете Tinker

Одно из значимых достоинств, определяющих программный пакет Tinker – возможность проводить расчеты с использованием силовых полей, включающих в себя индуцированные диполи. Фундаментальная идея этих моделей состоит в том, что индуцированный диполь в данной области пространства создает дипольный момент (формула 16), пропорциональный силе электрического поля в данной области пространства согласно формуле:

$$\vec{\mu}_i = \alpha_i \vec{F}_i, \quad (16)$$

где μ , α и F представляют собой дипольный момент, поляризуемость и силу электрического поля соответственно. В моделях с учетом индуцирования сила электрического поля определяется (формула 17) не только постоянными моментами системы, но и индуцированными моментами согласно формуле:

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^{perm} + \vec{F}_i^{ind}. \quad (17)$$

Это выражение дает нам формулу для полной энергии индуцированного момента (формула 18):

$$U^{ind} = \frac{1}{2} \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{F}_i^{ind} - \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{F}_i^{perm}. \quad (18)$$

У Tinker есть три метода определения индуцированных дипольных моментов: предопределенный градиент сопряжения (PCG), оптимизированная теория возмущений (OPT), метод самосогласованного поля с расширенными лагранжианами.

Наиболее простой способ получить индуцированные дипольные моменты системы – наложение требования равенства нулю значения производной полной энергии (формула 19) по дипольному моменту

$$R = \left(\frac{dU}{d\vec{\mu}} \right) = 0, \quad (19)$$

что приводит к тому, что изменение энергии должно быть нулевым для бесконечно малого изменения индуцированного дипольного момента. Решение этой системы уравнений является разновидностью вычисления самосогласованного поля. В Tinker это делается с использованием предварительно согласованного алгоритма сопряженного градиента и, как правило, сходимость достигается за 5–6 итераций.

Метод оптимизированной теории возмущений работает в схожей манере, что и PCG, но вместо итерационного уменьшения R , этот метод вычисляет индуцированные диполи исходя из теории возмущений. Точный индуцированный дипольный момент (формула 20) раскладывается в степенной ряд:

$$\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_0 + \lambda \vec{\mu}_1 + \lambda^2 \vec{\mu}_2 + \dots + \lambda^n \vec{\mu}_n, \quad (20)$$

где каждый порядок возмущения (формула 21) определяется как:

$$\left. \begin{aligned} \vec{\mu}_0 &= \alpha \vec{F}^{perm}, \\ \lambda \vec{\mu}_1 &= \lambda \alpha \vec{F}^{ind(\mu_0)}, \\ \lambda^2 \vec{\mu}_2 &= \lambda^2 \alpha \vec{F}^{ind(\mu_1)}, \\ &\vdots \\ \lambda^n \vec{\mu}_n &= \lambda^n \alpha \vec{F}^{ind(\mu_{n-1})}. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

В этом разложении каждый порядок возмущения дипольного момента определяется предшествующим значением дипольного момента, что дает выражение полной энергии (формулы 22, 23) дипольного момента:

$$U = \sum_i \vec{\mu}_i^{OPT} \cdot \vec{F}^{perm}, \quad (22)$$

$$\vec{\mu}_i^{OPT} = M_0 \vec{\mu}_0 + M_1 \vec{\mu}_1 + M_2 \vec{\mu}_2 + \dots + M_n \vec{\mu}_n. \quad (23)$$

Коэффициенты M можно настраивать. На данный момент в программном пакете Tinker предусмотрено разложение до 6 членов, но из практических соображений имеет смысл использовать от 2 до 4 членов разложения, что дает приемлемое приближение при большей скорости расчета относительно метода PCG.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для успешного выполнения работы необходимо было провести исследования специфики работы с органическими молекулярными кристаллами для алгоритма генерации структур USPEX, который показал высокую эффективность в предсказании кристаллических структур для неорганических веществ [12–14]. Объект исследования (рисунок 2) был выбран таким образом, что включал в себя разные типы межмолекулярных взаимодействий систем, таких как галогенные связи йода (рисунок 3) и водородные связи. Это является важным как для приложений в области материаловедения, так и для фундаментальных исследований конденсированных сред и монокристаллических органических структур.

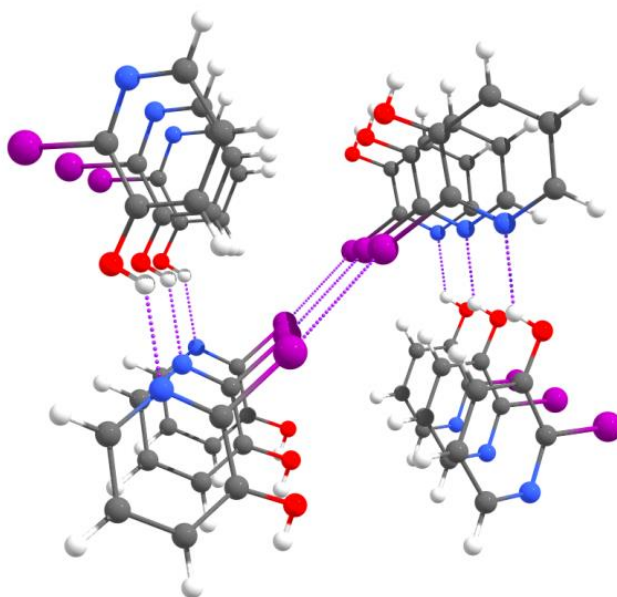


Рисунок 2 – Фрагмент экспериментальной кристаллической структуры 3-гидрокси-2-йодпиридина, включающий в себя водородные и галогенные связи

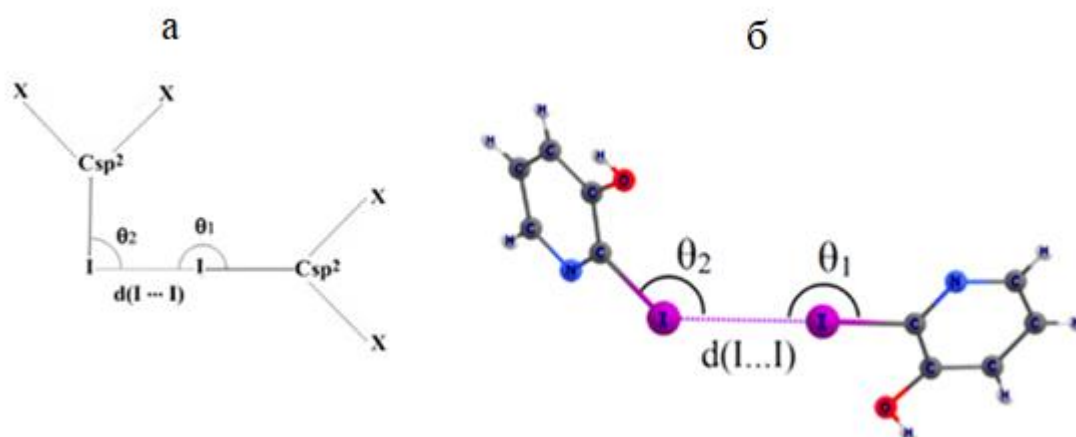


Рисунок 3 – а) поисковый прототип исследуемых контактов в CSD v 5.16. apr. 2017; б) реализация I...I контакта типа II в исследуемом кристалле

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Описание кристаллической структуры 1,3,5-триодбензола

1,3,5-триодбензол представлен в базе данных CSD как REVBEG. Из трех атомов иода в молекуле только I(1) участвует в образовании иод-иод взаимодействия на расстоянии меньшем, чем сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов. 1,3,5-триодбензол образует кристаллический мотив типа «зигзаг» (рисунок 4). Атом I(2) образует взаимодействие слабее чем I(1). σ -дырка атома I(2) направлена на нуклеофильную область атома I(1). Атом I(3) образует схожее слабое иод-иод взаимодействие. Три атома иода в кристаллической упаковке образуют треугольные ансамбли из слабых галогенных связей. Такой тип взаимодействия называется Hal_3 [15].

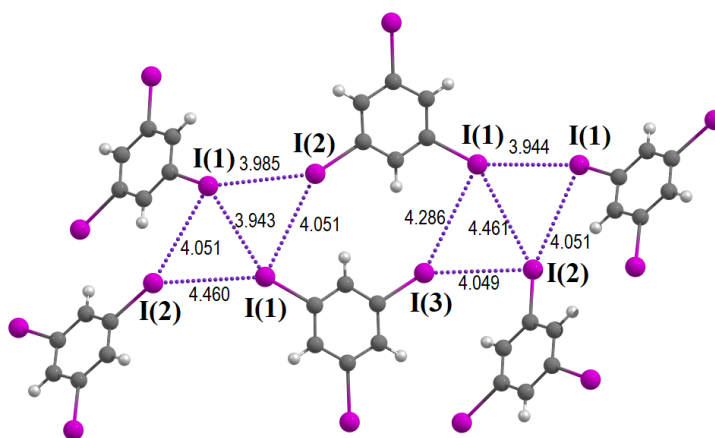


Рисунок 4 – Кристаллическая структура 1,3,5-триодбензола с выделенными контактами, образующими мотивы кристаллической упаковки

Таблица 1 – Геометрические параметры I...I контактов, обнаруживаемые в экспериментальной структуре REVBEG

d, Å	θ_1	θ_2	$ \theta_1 - \theta_2 $
3,943	108,6	153,1	44,5
3,985	112,0	153,4	41,4
4,049	77,9	150,1	72,2
4,051	93,5	147,8	54,2
4,286	92,5	142,8	50,2
4,328	58,6	121,5	62,9
4,328	70,8	109,2	38,3
4,328	76,5	103,5	26,9
4,461	147,23	124,93	22,3