

DFT-исследование структурных, механических и электронных свойств *L*-лейцина под давлением**Т.Л. Празян¹, Ю.Н. Журавлев¹, О.В. Головки²*¹Кемеровский государственный университет (Кемерово, Россия)²Кемеровский государственный медицинский университет (Кемерово, Россия)**DFT-Study of Structural, Mechanical, and Electronic Properties of *L*-leucine under Pressure***T.L. Prazyan¹, Yu.N. Zhuravlev¹, O.V. Golovko²*¹Kemerovo State University (Kemerovo, Russia)²Kemerovo State Medical University (Kemerovo, Russia)

С помощью теории функционала плотности методом PBE и градиентным приближением, в том числе учитывая силы Ван-дер-Ваальса по схеме Гримме в варианте D3(BJ), исследованы свойства кристалла *L*-лейцина. Расчеты выполнены с помощью пакета программ CRYSTAL17 на основе метода линейной комбинации атомных орбиталей. Исследованы структурные и электронные свойства под давлением, получено уравнение состояния в интервалах давлений от 0 до 4 ГПа. Построенное уравнение состояния показало, что аномалии наблюдаются за счет скачков в параметре ячейки a , направленном поперек слоев молекул, а также за счет угла β . Выдвинуто предположение о возможной связи усложнения строения молекул *L*-образных аминокислот функциональными группами с объемным модулем B_0 и его первой производной B_1 . На примере рассчитанного модуля сжимаемости показано, что вдоль оси c , направленной вдоль ориентации молекул в ячейке кристалла *L*-лейцина, наблюдается наибольшая сжимаемость, в 4 и в 5 раз превышающая аналогичную в *L*-аланине и *L*-треонине соответственно. Анализ зависимости электронных свойств от давления, таких как эффективные заряды функциональных групп, ширины запрещенной зоны и расположение пиков плотностей состояний, показал, что в интервале от 0 до 4 ГПа приведенные свойства не претерпевают заметных изменений.

Ключевые слова: *L*-лейцин, теория функционала плотности, уравнение состояния, электронные свойства, давление.

In this paper, the study of the properties of *L*-leucine crystal is carried out using the density functional theory with PBE exchange-correlation functional with consideration of the van der Waals forces according to the Grimme scheme in option D3 (BJ). The calculations are based on the linear combination method of atomic orbitals and performed using the CRYSTAL17 software package. The structural and electronic properties of *L*-leucine crystal under pressure are investigated, and the equation of state for the pressure ranges from 0 to 4 GPa is obtained. The constructed equation of state shows that anomalies are observed due to changes in the unit cell parameter a directed across the layers of molecules, as well as due to the angle β . It has been suggested that a possible complication of the structure of *L*-shaped amino acid molecules by functional groups is associated with the bulk modulus B_0 and its first derivative B_1 . Using the calculated compressibility modulus as an example, it is shown that the highest compressibility is observed along the c axis, which directed along the orientation of the molecules in the unit cell of the *L*-leucine crystal. The observed compressibility is four and five times higher than the compressibility in *L*-alanine and *L*-threonine, respectively. An analysis of the dependence of electronic properties on pressure, such as the effective charges of functional groups, the band gap, and the location of the peaks of the density of states, demonstrates that the above properties do not undergo noticeable changes in the pressure range from 0 to 4 GPa.

Key words: *L*-leucine, density functional theory, equation of state, electronic properties, pressure.

DOI 10.14258/izvasu(2020)4-07

* Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № 075-03-2020-097/1 (проект № FZSR-2020-0007).

Введение

Цвиттерионные аминокислоты являются органическими молекулярными кристаллами, в которых молекулы, выстраиваясь определенным образом, образуют периодические структуры. Большое значение для их описания имеет межмолекулярное взаимодействие, учет которого необходим также для моделирования физико-химических свойств кристаллов. Особое молекулярное строение, связанное с наличием определенного набора функциональных групп и специфики взаимодействия с другими биологическими компонентами, делает аминокислоты востребованными материалами в широком спектре биологических и фармацевтических сфер. *L*-образные аминокислоты имеют больше преимуществ перед неорганическими аналогами при использовании их в качестве нелинейно-оптических материалов за счет более быстрого нелинейно-оптического ответа в широком диапазоне частот благодаря наличию π -связей. Одними из представителей NLO-аминокислот являются *L*-аланин, *L*-треонин и *L*-лейцин, имеющие цвиттерионный характер строения. В *L*-лейцине или 2-амино-4-метилпентановой кислоте ($C_6H_{13}NO_2$) карбоксильные и аминогруппы связаны водородом в двойном слое, очень похожем на другие неполярные *L*-аминокислоты (например, *L*-валин и *L*-изолейцин).

Впервые экспериментальное определение структуры кристалла *L*-лейцина было выполнено с помощью дифракции рентгеновских лучей [1]. При проведении сравнения *L*- и *DL*-форм лейцина было установлено, что конформации двух молекул лейцина сходны, но не идентичны друг другу. Карбоксильные и аминогруппы связаны водородом в двойном слое, очень похожем на другие неполярные *L*-аминокислоты. Аналогичным методом исследования были уточнены и расширены экспериментальные данные по структуре *L*-лейцина при температуре 120 К [2]. Помимо координат атомов углерода, кислорода и азота, были также определены координаты атомов водорода, что позволило оценить межмолекулярные связи.

Позже кристаллы *L*-лейцина исследовались методами спектроскопии комбинационного рассеяния света под давлениями от 0 до 6 ГПа [3]. Результаты показывают аномалии при трех значениях давления, одно — в интервале от 0 до 0.46 ГПа, другое — от 0.8 до 1.46 ГПа и третье — при давлении порядка 3.6 ГПа. Первые две аномалии характеризуются исчезновением мод решетки (что может указывать на возникновение фазовых переходов), появлением нескольких внутренних мод или расщеплением мод больших частот. Изменения внутренних мод связаны с движениями функциональных групп CH и CH_3 , а также с водородными связями. Третья ано-

малия — это дискретное изменение наклона графика зависимости частоты от давления в зависимости для большинства наблюдаемых мод. Кроме того, при снятии давления и возвращении до давления окружающей среды наблюдается исходный спектр комбинационного рассеяния, показывающий, что вызванные давлением аномалии, которым подвергаются кристаллы *L*-лейцина, являются обратимыми. Одна из последних экспериментальных работ [4] посвящена определению структуры кристалла *L*-лейцина с помощью нейтронной дифракции. Исследование показало, что в монокристаллической форме отсутствуют фазовые переходы в рассматриваемом кристалле в интервале температур между 120 и 300 К.

Экспериментальные методы исследования практически важных характеристик аминокислот являются чрезвычайно важными, вместе с тем теоретические методы исследования их удачно дополняют в части описания фундаментальных и прогнозирования на этой основе новых свойств. Ранее были выполнены теоретические исследования [5, 6] по изучению структурных, механических, колебательных свойств под давлением для *L*-аланина и *L*-треонина.

Метод расчета

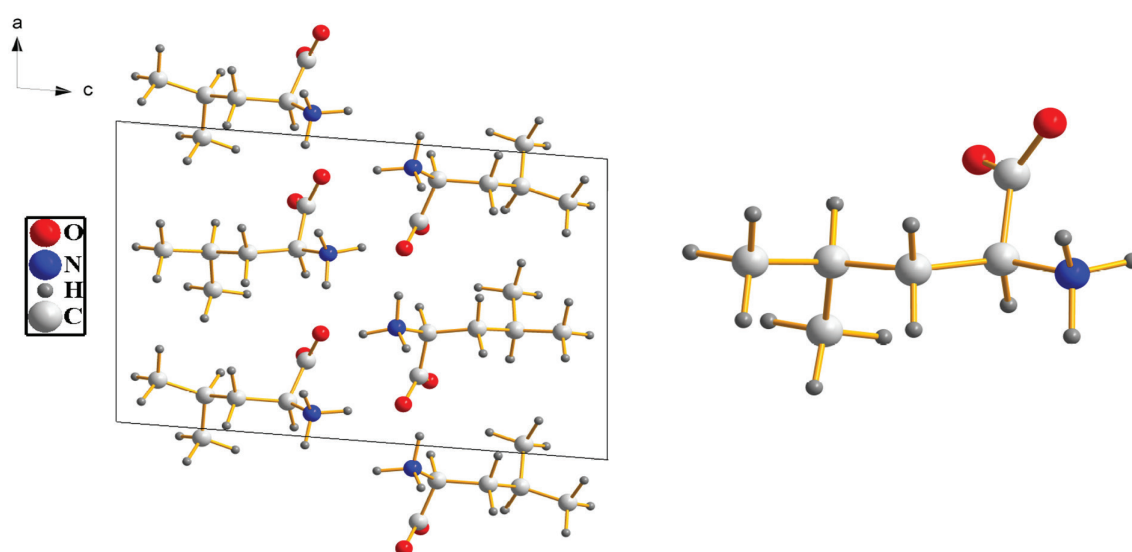
Метод Хартри-Фока и теория функционала плотности, реализованные в пакете программ CRYSTAL'17 [7], использовались для исследования выбранных кристаллов. В расчетах с применением CRYSTAL'17 использовался метод линейной комбинации атомных орбиталей.

Расчеты выполнены в рамках градиентного приближения (GGA) обменным и корреляционным функционалом в варианте PBE [8]. Межмолекулярное взаимодействие в настоящей работе учитывается по схеме Гримме [9] в варианте DFT-D3 (BJ) [10]: $E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} + E_{disp}$, где E_{KS-DFT} — полная энергия, в настоящей работе для метода PBE и E_{disp} — дисперсионная поправка. В дальнейшем этот метод будет обозначаться как PBE+D3.

Базисные наборы для азота и водорода выбирались согласно [11], углерода и кислорода — из [12]. Дискретизация обратного пространства проводилась на сетке $4 \times 4 \times 4$ *k*-точек. Сходимость по энергии была не хуже 10^{-9} эВ. В универсальном пакете CRYSTAL'17 реализованы процедуры BFGS [13] для оптимизации геометрии и EOS [14, 15] для построения уравнения состояния.

Результаты и обсуждение

Кристалл *L*-лейцина при нормальных условиях обладает моноклинной сингонией и имеет также 4 молекулы в элементарной ячейке. Строение кристаллической структуры и молекулярное строение *L*-лейцина представлено на рисунке 1.

Рис. 1. Кристаллическая структура (слева) и молекулярное строение (справа) *L*-лейцина

В кристаллических структурах аминокислот *L*-форм молекулы связаны между собой посредством водородных связей N-H \cdots O, которые различаются по длине. В таблице 1 приведены рассчитанные па-

раметры элементарной ячейки, внутримолекулярные расстояния и углы кристалла *L*-лейцина в сравнении с экспериментальными данными [4].

Таблица 1

Постоянные элементарной ячейки a , b , c (Å) и внутримолекулярные расстояния d (Å) *L*-лейцина, полученные экспериментально [4] и в этой работе методом PBE+D3

	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	$d_{<C-O>}$	d_{C_2-N}	$d_{C_2-C_1}$	$d_{<C_3-H>}$	$d_{<N-H>}$
Эксп. [4]	9.562	5.301	14.519	94.20	1.260	1.490	1.535	1.088	1.046
PBE+D3	9.552	5.199	14.326	94.65	1.268	1.496	1.535	1.100	1.054

Одной из основных проблем в первопринципных расчетах является описание внутримолекулярных длин связей А-Н (А: С, N, O), которые, как это следует из таблицы 1, завышены в сравнении с экспериментальными данными. Среднеквадратичное отклонение расчетов настоящей работы как параметров ячейки, так и внутримолекулярных расстояний и углов от экспериментальных данных составляет порядка 1 %.

Использование схемы Гримме DFT-D3 для учета сил Ван-дер-Ваальса позволяет достигнуть отклонения от экспериментальных данных межмолекулярных связей порядка 4 %. Так, расчетные значения для неэквивалентных водородных связей в кристалле *L*-лейцина равны (в скобках указаны эксперименталь-

ные данные): $d(N1-H1^{\circ\circ}O2^I) = 1.847$ (1.851) Å, $d(N1-H2^{\circ\circ}O3^{II}) = 2.062$ (1.969) Å, $d(N1-H3^{\circ\circ}O2^{III}) = 1.666$ (1.689) Å, $d(C-O2^{\circ\circ}H2^{IV}) = 1.626$ (1.672) Å.

Исследование поведения параметров решетки, внутри- и межмолекулярных расстояний в зависимости от давления позволяет оценить степень сжимаемости кристаллов аминокислот. В настоящей работе выбрано распространенное 4-параметрическое уравнение состояния Берча-Мурнагана. В таблице 2 приведены рассчитанные теоретические методом PBE+D3 равновесные энергии, объемы, объемные модули и их первые производные для *L*-лейцина в сравнении с рассчитанными ранее тем же методом для кристаллов *L*-аланина [5] и *L*-треонина [6].

Таблица 2

Энергетический минимум E_0 , равновесный объем V_0 , объемный модуль B_0 и его первая производная B_1 , полученные методом PBE+D3 кристалла *L*-лейцина в сравнении с ранее полученными параметрами кристаллов *L*-треонина [6] и *L*-аланина [5]

Кристалл	E_0 , а.е.	V_0 , Å ³	B_0 , ГПа	B_1
<i>L</i> -лейцин	-1765.3934	721.7	10.11	7.4
<i>L</i> -треонин [6]	-1751.9566	529.1	18.13	6.9
<i>L</i> -аланин [5]	-1294.1387	418.5	21.09	3.8

Как следует из таблицы 2, с уменьшением объема элементарной ячейки и уменьшением количества функциональных групп в молекулах аминокислот *L*-форм наблюдается соответствующее увеличение объемного модуля и, как следствие, уменьшение его первой производной.

Построенные зависимости параметров ячейки от давления в интервале от 0 до 4 ГПа (рис. 2 а, б) позволило выявить аномалии в их поведении, что соответствует ранее обнаруженным аномалиям в эксперименте [3].

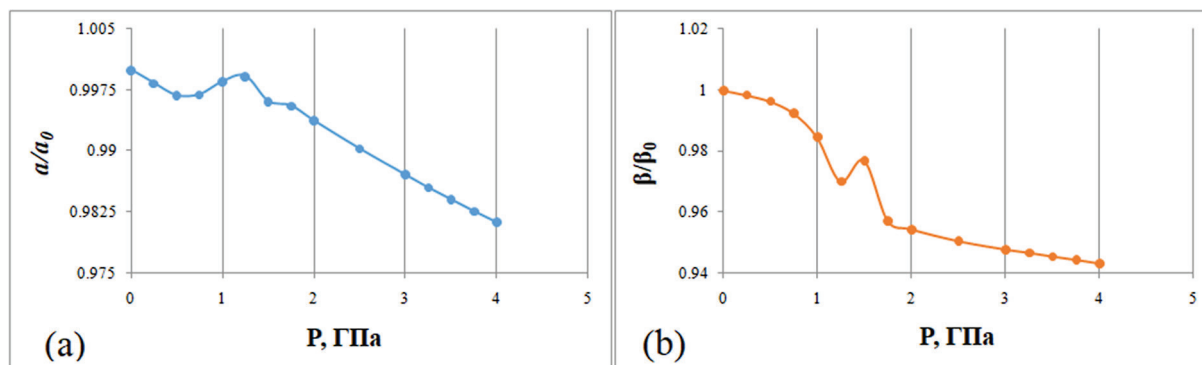


Рис. 2. Относительное изменение с давлением в интервале от 0 до 4 ГПа параметра ячейки a (а) и угла β (б)

Из рисунка 2 (а) следует, что первая аномалия возникает в интервале от 0.4 до 0.8 ГПа, что сдвинуто от эксперимента примерно на 0.4 ГПа. Вторая аномалия наблюдается в интервале от 1.2 до 1.8 ГПа, что также сдвинуто на 0.4 ГПа. Третья аномалия в рассматриваемом интервале от 0 до 4 ГПа не наблюдается, что может также свидетельствовать о том, что начало ее интервала наблюдаемых давлений может быть сдвинуто более чем на 0.4 ГПа.

Для численной оценки изменения длин связей $R(P)$ с давлением P введем модуль сжимаемости K_R . K_R получается путем расчета коэффициента линейной аппроксимации зависимости $R(P) = R_0(1 + P/K_R)$; $K_R = -R_0 \cdot \partial P / \partial R$. Здесь R_0 является значением параметра при нулевом давлении. Модуль сжимаемости K_R измеряется, соответственно, в ГПа. Так, в таблице 3 приведены рассчитанные методом PBE+D3 модули сжимаемости параметров ячейки аланина, треонина и лейцина.

Таблица 3

Модули сжимаемости (ГПа) аланина, треонина и лейцина

	K_a	K_b	K_c	K_v
<i>L</i> -лейцин	239.2	68.9	34.8	22.4
<i>L</i> -треонин [6]	269.9	52.2	158.7	35.6
<i>L</i> -аланин [5]	142.0	59.6	132.4	33.6

Исходя из определения модуля сжимаемости, можно сделать вывод о том, что чем меньше данное значение, тем наибольшее влияние давление оказывает на рассматриваемый параметр. Как можно заметить из таблицы 3, по вертикальной оси a для *L*-лейцина наблюдается среднее значение модуля сжимаемости, для оси b — примерно одинаковое для всех трех аминокислот, а для горизонтальной — ось c , вдоль которой преимущественно ориентированы молекулы в ячейке, модуль сжимаемости наименьший. Также наименьший модуль сжимаемости объема V для *L*-лейцина.

В рассматриваемом интервале давлений от 0 до 4 ГПа относительные изменения ширины запрещенной зоны, а также эффективных зарядов функциональных групп *L*-лейцина CH_3 , NH_3 , COO и CH слабо ме-

няются. На рисунке 3 представлены карты распределения полных плотностей состояния $N(E)$ *L*-лейцина при давлениях 0, 2 и 4 ГПа, где энергия в 0 эВ смещена в верх валентной зоны.

Как следует из рисунка, структура пиков плотностей состояния с давлением остается примерно одинаковой. Интенсивность пика в области -18 эВ возрастает с увеличением давления, в то время как в области -13 эВ, наоборот, наблюдается спад интенсивности. Вся валентная зона составлена преимущественно состояниями атомов углерода, кислорода, азота и водорода, входящие в функциональные группы COO , NH_3 и CH_3 . Так, пики в области -20 эВ соответствуют состояниям атомов, входящих в группу COO ; пики в интервале от -10 до -15 эВ соответствуют состояниям

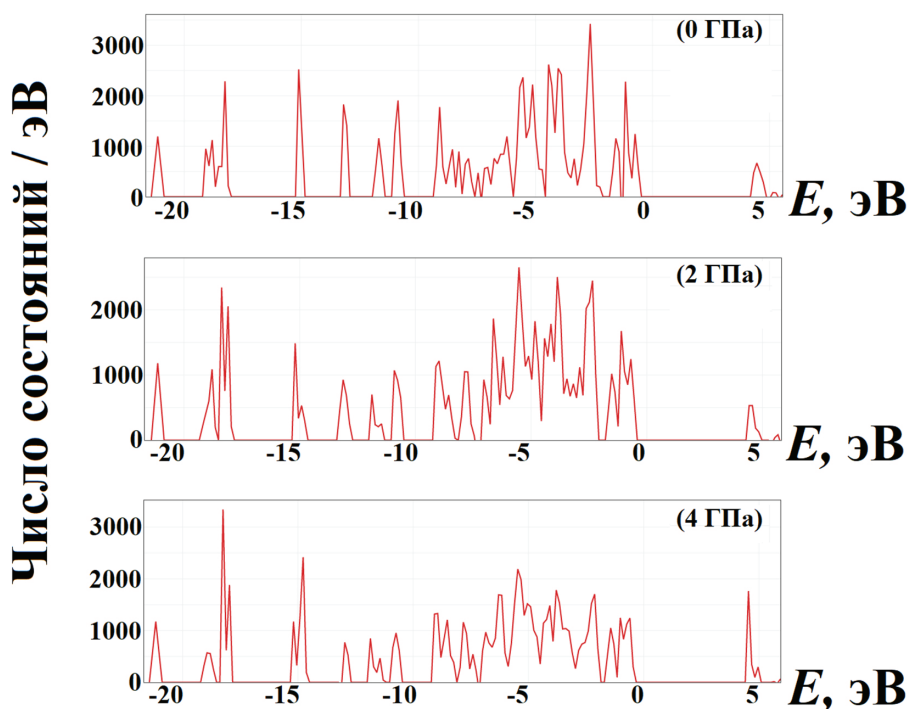


Рис. 3. Карты распределения полных плотностей состояния $N(E)$ *L*-лейцина при давлениях 0, 2 и 4 ГПа

атомов групп CH_3 в меньшей и NH_2 в большей степени; пики в интервале от -6 до -9 эВ — группы NH_2 ; от -2 до -5 эВ — группам CH_3 и верх валентной зоны составлен преимущественно состояниями атомов группы COO , как и дно зоны проводимости.

Заключение

Использование теории функционала плотности в сочетании с предложенной Гримме схемой по учету сил межмолекулярного взаимодействия способствует получению теоретических данных, дополняю-

щих экспериментальные исследования. В частности, представляется возможным анализ поведения структуры и электронных свойств сложных органических структур. Впервые построенное уравнение состояния *L*-лейцина в сравнении с уже имеющимися данными по более простым *L*-образным аминокислотам позволяет сделать вывод о взаимосвязи числа функциональных групп и сопротивления кристаллов к внешнему давлению.

Библиографический список

1. Harding M.M., Howleson M.M. *L*-leucine // *Acta Cryst. B*. 1976. Vol. 32. DOI: 10.1107/S0567740876012405.
2. Görbitz C.H., Dalhus B. Redetermination of *L*-Leucine at 120K // *Acta Cryst. C*. 1996. Vol. 52. № 7. DOI: 10.1107/S0108270196002296.
3. Facanha Filho P.F., Freire P.T.C., Melo F.E.A., Lemos V., Mendes Filho J., Pizani P.S., Rossatto D.Z. Pressure-induced phase transitions in *L*-leucine crystal // *J. Raman Spectrosc.* 2009. Vol. 40. DOI: 10.1002/jrs.2071.
4. Binns J., Parsons S., McIntyre G.J. Accurate hydrogen parameters for the amino acid *L*leucine // *Acta Cryst. B*. 2016. Vol. 72. DOI: 10.1107/S2052520616015699.
5. Prazyan T.L., Zhuravlev Yu.N. The first-principle studies of the elastic, electronic, and vibrational properties of *L*-alanine // *Structural Chemistry*. 2019. Vol. 30. DOI: 10.1007/s11224-019-1277-7.
6. Prazyan T.L., Zhuravlev Yu.N., Golovko O.V., Obolonskaya O.S. DFT-study of pressure-induced phase transition in *L*-threonine // *Journal of Molecular Structure*. 2019. Vol. 1196. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.06.077.
7. Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Maschio L., Rérat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // *WIREs Comput Mol Sci*. 2018. Vol. 8. DOI: 10.1002/wcms.1360.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

9. Grimme S., Antony J., Schwabe T., Muck-Lichtenfeld C. Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures, aggregates, and complexes of (bio) organic molecules // *Org. Biomol. Chem.* 2007. Vol. 5. DOI: 10.1039/B615319B.
10. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory // *J Comput Chem.* 2011. Vol. 32. DOI: 10.1002/jcc.21759.
11. Gatti C., Saunders V.R., Roetti C. Crystal-field effects on the topological properties of the electron-density in molecular-crystals - the case of urea // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 101. DOI: 10.1063/1.467882.
12. Valenzano L., Torres F.J., Doll K., Pascale F., Zicovich-Wilson C.M., Dovesi R. Initio study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds; the case of CaCO₃ calcite // *J. Phys. Chem.* 2006. Vol. 220. DOI: 10.1524/zpch.2006.220.7.893.
13. Broyden C.G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations // *IMA J. Appl. Math.* 1970. Vol. 6. DOI: 10.1093/imamat/6.1.76.
14. Erba A., Mahmoud A., Belmonte D., Dovesi R. High pressure elastic properties of minerals from ab initio simulations: the case of pyrope, grossular and andradite silicate garnets // *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 140. DOI: 10.1063/1.4869144.
15. Birch F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals // *Physical Review.* 1947. Vol. 71. DOI: 10.1103/PhysRev.71.809.