Научная статья

УДК 530.145 DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-1-61-88

Эволюция электронной структуры и упругих свойств β-глицина под воздействием внешнего гидростатического давления: квантово-химическое моделирование

Марк Андреевич Хайновский¹, Елена Владимировна Болдырева², Владимир Григорьевич Цирельсон³

^{1,2}Новосибирский государственный университет Новосибирск, Россия

^{1.2}Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

³Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева Москва, Россия

> ¹ma.khainovskiy@gmail.com ²eboldyreva@yahoo.com ³vtsirelson@yandex.ru

Аннотация

Исследовано влияние гидростатического сжатия на упругие и электронные свойства кристаллов β-глицина методом квантово-химического моделирования. Установлена взаимосвязь между изменением микроскопического квантового давления, макроскопической сжимаемостью, а также геометрическими и энергетическими характеристиками водородных связей, формирующих структуру кристаллов β-глицина, до и после перехода в β'-фазу высокого давления.

Ключевые слова

квантовая кристаллография, высокие давления, молекулярные кристаллы, теория функционала плотности, квантовая теория: атомы в молекулах

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно Институтом катализа СО РАН (проект AAAA-A21- 121011390011-4), НГУ (Программа Приоритет-2030) и РХТУ им. Д. И. Менделеева (программа Сетевого центра перспективных исследований «Зеленая химия для устойчивого развития: от фундаментальных принципов к новым материалам»)

Для цитирования

Хайновский М. А., Болдырева Е. В., Цирельсон В. Г. Эволюция электронной структуры и упругих свойств β-глицина под воздействием внешнего гидростатического давления: квантово-химическое моделирование // Сибирский физический журнал. 2023. Т. 18, № 1. С. 61–88. DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-1-61-88

© Хайновский М. А., Болдырева Е. В., Цирельсон В. Г., 2023

Evolution of the Electronic Structure and Elastic Properties of β-glycine under the Influence of External Hydrostatic Pressure: Quantum Chemical Modeling

Mark A. Khainovsky¹, Elena V. Boldyreva², Vladimir G. Tsirelson³

> ^{1,2}Novosibirsk State University Novosibirsk, Russian Federation

^{1,2}Boreskov Institute of Catalysis SB RAS Novosibirsk, Russian Federation

³Mendeleev University of Chemical Technology of Russia Moscow, Russian Federation

> ¹ma.khainovskiy@gmail.com ²eboldyreva@yahoo.com ³vtsirelson@yandex.ru

Abstract

The effect of hydrostatic compression on the elastic and electronic properties of β -glycine crystals has been studied by quantum-chemical modeling. A relationship has been established between changes in the microscopic quantum pressure, macroscopic compressibility, and also the geometric and energy characteristics of hydrogen bonds that form the structure of β -glycine crystals before and after the transition to the high-pressure β '-phase.

Keywords

quantum crystallography, high pressures, molecular crystals, density functional theory

Funding

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation jointly with Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (project AAAA-A21- 121011390011-4), NSU (Program PRIORITY-2030) and Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (program of the Network Center for Advanced Studies "Green chemistry for sustainable development: from fundamental principles to new materials")

For citation

Khainovsky M. A., Boldyreva E. V., Tsirelson V. G. Evolution of the Electronic Structure and Elastic Properties of β -glycine under the Influence of External Hydrostatic Pressure: Quantum Chemical Modeling. *Siberian Journal of Physics*, 2023, vol. 18, no. 1, pp. 61–88. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-1-61-88

Введение

Квантово-химическое моделирование кристаллов приобретает в последнее время все большее значение, выделившись в самостоятельное направление физической химии. Совместное использование квантово-химических расчетов и дифракционных экспериментов дает синергетический эффект, позволяя уточнить структурные данные и улучшить модели электронного строения, чтобы интерпретировать и даже предсказывать физические и химические свойства. Это направление получило название *квантовой кристаллографии* [1–6].

Одна из интересных задач квантовой кристаллографии – объяснение и предсказание механических свойств кристаллов за счет установления взаимосвязи между макроскопическими характеристиками кристалла (модуль Юнга, твердость, сжимаемость, пьезоэлектрический тензор и др.) и соответствующими изменениями на микроуровне (деформация водородных связей, изменения иных межмолекулярных контактов и молекулярной конформации) при повышении давления [7–16]. Такие исследования важны как для понимания природы пьезоэлектрического эффекта и дизайна новых пьезоэлектрических материалов [17–19], так и для изучения взаимосвязи между химическими и структурными процессами в кристаллах, с одной стороны, и их механическим откликом, с другой стороны, что важно, в частности, для изучения термо- и фотомеханических эффектов и дизайна материалов и устройств на их основе [20–23]. В органических кристаллах значительную роль в формировании кристаллических структур и их отклика на внешние воздействия играют различные виды межмолекулярных взаимодействий, в первую очередь, водородные связи [24; 25]. Хорошо известно, что характеристики водородных связей сильно зависят от температуры и давления [26–28]. В литературе имеется много работ, посвященных изучению водородных связей в кристаллах экспериментальными дифракционными методами. Имеется также немало исследований характеристик водородных связей и других межмолекулярных взаимодействий в кристаллах методами квантовой химии при нормальных условиях и переменных температурах [29–33], а также при повышении гидростатического давления [34–47]. В то же время, работ, в которых дифракционные экспериментальные исследования различных межмолекулярных взаимодействий в органических кристаллах и, в частности, водородных связей в условиях гидростатического сжатия сочетались бы с квантово-химическими расчетами с целью интерпретации механических и пьезоэлектрических свойств, встречается немного [48; 49].

Одним из очень интересных объектов для квантовой кристаллографии среди органических кристаллов является глицин [50]. Это на сегодняшний день единственная аминокислота, которая может образовывать несколько полиморфных модификаций в ходе кристаллизации, причем разные модификации могут сосуществовать и храниться при нормальных условиях очень долго. Две из трех полиморфных модификаций, а именно, β - и γ -формы, обладают пьезоэлектрическими свойствами [51–54]. Влияние гидростатического давления на структуры кристаллов аминокислот также впервые было изучено на примере глицина. Было показано, что при одном и том же повышенном давлении фазовое состояние зависит от того, к какой исходной полиморфной модификации давление приложено. Кристаллы α-модификации не претерпевают фазовых переходов при повышении давления, как минимум, до 23 ГПа [55], в то время как две другие модификации, обладающие пьезоэлектрическими свойствами, βи у-формы, переходят в фазы высокого давления, причем разные, в зависимости от того, какая полиморфная модификация берется изначально. Кристаллы у-модификации превращаются в другую фазу высокого давления, δ -форму [56–58], которая при разгрузке переходит сначала при 0,62 ГПа в с-форму, и только при нормальном давлении в контакте с атмосферой после разгрузки и открытия ячейки постепенно с течением времени – в α-форму [59]. При этом перестройка структуры очень значительна, а монокристалл разрушается в порошок. Кристаллы β-модификации при повышении давления до 0,76 ГПа обратимо превращаются в β'-форму, причем монокристаллы при этом не разрушаются [60; 61]. Это делает данный объект особенно интересным для исследования. Электронное строение кристаллического глицина неоднократно анализировалось при помощи квантово-химических расчетов при нормальном давлении для α-модификации и значительно менее для β- и γ-модификаций [62–72]. Известны также попытки использовать квантово-химические расчеты для описания структуры фаз высокого давления глицина [73–77]. В основном целью расчетов было обосновать различия относительной термодинамической устойчивости полиморфных модификаций, проинтерпретировать их оптоэлектронные свойства, воспроизвести (или предсказать) структуру равновесной фазы высокого давления. Насколько нам известно, анализ механических свойств кристаллов β- или γглицина не проводился, хотя недавно появились работы, посвященные моделированию пьезоэлектрических свойств смешанных кристаллов на основе глицина [78].

Цель данной работы – используя экспериментальные структурные данные как исходные, уточнить механизм фазового перехода, связать между собой макроскопические упругие свойства и микроскопическое квантовое давление и проследить эволюцию электронной среды β-глицина при повышении внешнего давления до и после фазового перехода.

1. Методика расчетов

Квантово-химическое моделирование эволюции электронной структуры полиморфной модификации β -глицина и ее изменений в условиях повышенного гидростатического давления до и после структурного фазового перехода проведено методом Кона–Шэма с учетом периодичности электронных волновых функций основного состояния и с полной оптимизацией параметров элементарной ячейки с использованием программного пакета CRYSTAL17¹. Поскольку упругие свойства органических пьезоэлектриков во многом определяются H-связями, нами был выбран обменно-корреляционный функционал PBE0, позволяющий адекватно моделировать H-связи в кристаллах [79]. Использовался базисный набор 6-31G(d,p) из локализованных атомных орбиталей, исправленный по Таулеру². Внешнее давление отвечало точкам: 0; 0,2; 0,4; 0,7; 0,9 и 1,7 ГПа, для которых ранее были получены экспериментальные структурные данные [62]. В данной работе именно эти данные о параметрах элементарной ячейки и координатах атомов были использованы в качестве исходных для моделирования.

Критерий сходимости по энергии для оптимизации геометрии был равен 10^{-10} , градиент RMS <0,0003, смещение RMS <0,0006. SHRINK-фактор, определяющий число k точек в обратном пространстве в схеме Пака–Монкхорста, в которых была диагонализирована матрица Кона–Шэма, был равен 8 8. Параметр TOLINTEG, отвечающий за значения интегралов перекрывания, был установлен на 10 10 10 20 для обеспечения достаточно высокой точности моделируемых систем [80]. Все расчеты проведены как с введением дисперсионной поправки D3 по Гримме [81], так и без нее. Расчет ИК колебательных частот показал отсутствие мнимых частот. Модули упругости по Хиллу и Ройсу [82; 83], а также их пространственные распределения и визуализация получены с помощью онлайн-пакета ELATE [84]. Квантово-топологический анализ электронных плотностей выполнен с использованием программы TOPOND³.

Расчеты проведены с использованием ресурсов кластера ИВЦ НГУ⁴. Количество узлов, использовавшихся для работы, – 6: 12 процессоров и 12 Гб оперативной памяти на узел.

2. Результаты и их обсуждение

Параметры и объем элементарной ячейки кристалла

Оптимизированные в результате квантово-химических расчетов значения параметров элементарной ячейки приведены в табл. 1. Поскольку расчеты проводились для модели при 0 К, для сравнения расчетных значений при атмосферном давлении использовали также значения, полученные экстраполяцией к 0 К экспериментальных зависимостей параметров элементарной ячейки и объема в интервале 300–100 К [85] (установка ячейки, выбранная в [85], была перед экстраполяцией приведена к установке, использовавшейся в [61] и в настоящей работе).

Сравнение результатов расчета параметров и объема элементарной ячейки с экспериментальными значениями показало, что их лучшее совпадение достигается без использования в расчете дисперсионной поправки. Целесообразность использования дисперсионных поправок по Гримме и Ткаченко–Шеффлеру [81] уже ставилась под сомнение при изучении механических свойств кристаллов различных аминокислот и их сокристаллов [86]. Эмпирическая дисперсионная поправка вносит вклад только в энергию, но не изменяет волновую функцию системы. Мы также приходим к выводу, что функционалы семейства PBE без дисперсионной

¹ https://www.crystal.unito.it

² https://www.somewhereville.com/2014/12/30/the-emsl-basis-set-exchange-6-31g-6-31gd-and-6-31gdp-gaussian-type-basis-set-for-crystal8892959803060914etc-conversion-validation-with-gaussian09-and-discussion/#631Gdp

³ https://www.crystal.unito.it/topond

⁴ http://nusc.nsu.ru/wiki/doku.php/doc/index

поправки более точно описывают структурные и механические свойства органических кристаллов [87], тогда как дисперсионные поправки склонны переоценивать ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Таблица 1

Параметры и объемы элементарной ячейки β- (простр. гр. P2₁) и β'-глицина (простр. гр. P2₁/c) по экспериментальным [61; 85] и расчетным данным при различном внешнем давлении

Table 1

Parameters and Unit Cell Volumes of β - (Space Group $P2_1$) and β '-glycine (Space Group $P2_1/c$) According to Experimental [61, 85] and Calculated Data at Various External Pressures

	Давление, ГПа	a, Å	b, Å	c, Å	β,°	V, Å ³				
	Фаза ни	зкого давления (β-глицин)								
0	Расчет с поправкой Гримме	5,357	5,954	4,992	113,23	146,04				
	Расчет без поправки Гримме	5,378	6,174	5,065	111,87	156,07				
	Эксперимент при 300 К и 0.0001 ГПа [61]	5,388(2)	6,276(2)	5,091(2)	113,12(3)	158,31(10)				
	Эксперимент [85], экстраполирован к 0 К	5,388(1)	6,130(3)	5,067(1)	113,52(1)	153,39(12)				
0,2	Расчет с поправкой Гримме	5,354	5,932	4,983	113,50	145,14				
	Расчет без поправки Гримме	5,375	6,143	5,056	112,06	154,69				
	Эксперимент 300 К [61]	5,381(1)	6,217(2)	5,076(2)	113,42(2)	155,80(10)				
0,4	Расчет с поправкой Гримме	5,351	5,911	4,975	113,66	144,12				
	Расчет без поправки Гримме	5,372	6,114	5,046	112,25	153,38				
	Эксперимент 300 К [61]	5,378(1)	6,184(2)	5,062(1)	113,64(2)	154,20(10)				
0,7	Расчет с поправкой Гримме	5,346	5,882	4,963	113,91	142,67				
	Расчет без поправки Гримме	5,367	6,072	5,032	112,52	151,51				
	Эксперимент 300 К [61]	5,375(1)	6,125(1)	5,051(1)	113,93(1)	151,80(10)				
Фаза высокого давления (β'-глицин)										
0,9	Расчет с поправкой Гримме	5,329	5,843	9,870	113,98	280,80				
	Расчет без поправки Гримме	5,364	6,113	9,936	112,92	300,08				
	Эксперимент 300 К [61]	5,367(3)	6,010(3)	10,010(3)	114,16(6)	294,73(10)				
1,7	Расчет с поправкой Гримме	5,31	5,764	9,836	114,31	274,36				
	Расчет без поправки Гримме	5,346	5,974	9,906	113,47	290,21				
	Эксперимент 300 К [61]	5,363(4)	5,932(3)	9,979(2)	114,33(6)	289,27(10)				

Относительные изменения параметров элементарной ячейки различных фаз глицина при разных давлениях показывают, что наибольшая линейная деформация кристаллов β -глицина наблюдается в направлении **b**, наименьшая – в направлении **a** (см. табл. 1 и рис. 1). Это связано с пространственным атомным строением данной кристаллической модификации глицина: молекулярные цепи цвиттер-ионов в слое ($a \times c$) располагаются параллельно оси **a** и перпендикулярно направлению **b**. При фазовом переходе параметр **c** удваивается из-за изменения симметрии структуры, хотя при этом изменение межмолекулярных расстояний в направлении **c** мало.



Рис. 1. Относительные изменения параметров элементарной ячейки a/a_0 , b/b_0 , c/c_0 , β/β_0 и V/V₀ по экспериментальным [62] и расчетным данным с дисперсионной поправкой D3 и без нее при разных величинах давления. Параметры с индексом 0 соответствуют н.у. Вертикальная линия соответствует 0,76 ГПа и отделяет область существования

фазы низкого давления от области существования фазы высокого давления, в соответствии с данными [61] *Fig. 1.* Relative changes in elementary quantities a/a_0 , b/b_0 , c/c_0 , β/β_0 , and V/V_0 according to experimental [61] and calculated values with dispersion correction D3 and disregarding various pressure values. Parameters with index 0 correspond to normal conditions. The vertical line corresponds to 0.76 GPa and separates the low-pressure phase existence region from the high-pressure phase existence region, according to experimental data [61]

Геометрические параметры внутримолекулярных и межмолекулярных связей

Оптимизированные в ходе квантово-химических расчетов значения длин ковалентных связей и валентных углов согласуются с ранее полученными экспериментальными величинами, экстраполированными к 0 К [85]. При повышении давления до точки полиморфного перехода расчетная внутримолекулярная геометрия изменяется незначительно. Это характерно для гидростатического сжатия молекулярных органических кристаллов. При давлении 0,76 ГПа происходит обратимый фазовый переход первого рода в фазу высокого давления β ' [61], при этом каждый второй цвиттер-ион совершает поворот. В результате в независимой части элементарной ячейки оказываются два симметрически независимых цвиттер-иона, что вызывает удвоение параметра *с* элементарной ячейки (рис. 2) [61]. Внутримолекулярная геометрия симметрически независимых молекул различается несущественно, за исключением углов, характеризующих положение аминогруппы относительно остова.

Исходя из межатомных расстояний, цвиттер-ионы в кристаллической структуре β -глицина связаны более короткими водородными связями N1-H3...O1 (I) и N1-H4...O2 (II) в двумерные слои в плоскости ($a \times c$), подобные тем, которые присутствуют в α -полиморфной модификации, а также в δ - и ζ -фазах высокого давления [⁵¹]. Водородные связи между слоями N1-H5...O1 (III) и N1-H5...O2 (IV) более длинные. При приложении внешнего гидростатического давления эти H-связи заметно укорачиваются и расстояние между молекулами, формирующими слои, уменьшается (рис. 2).

Руководствуясь кристаллографическим критерием существования Н-связей по Гамильтону [88], можно предположить, что сближение атомов О1 и Н4 может приводить к образованию еще одной связи – II' (рис. 2). Сравнение расстояний, полученных экспериментально

при 300 К, ($R_{O1...H4} = 2,519$ Å) и расчетом ($R_{O1...H4} = 2,459$ Å) с ван-дер-ваальсовыми радиусами ($R_O+R_H = 2,72$ Å [89]) говорит в пользу образования новой водородной связи II'.

Puc. 2. Фрагменты кристаллических структур β-глицина и β'-глицина в двух ориентациях. Красный и зеленый цвет соответствуют двум симметрически независимым типам цвиттер-ионов.

Fig. 2. Fragments of β -glycine and β '-glycine crystal structures in two orientations. Red and green colors correspond to two symmetrically independent types of zwitterions



Рис. 3. Электронная плотность β'-глицина в плоскости молекулярных слоев. Черная пунктирная линия соответствует линии связи II, красная пунктирная линия – предположительно возможной связи II'. Интервал между изолиниями 0,02 э·Å⁵

Fig. 3. Electron density of β '-glycine in the plane of molecular layers. The black dotted line corresponds to link II, the red dotted line corresponds to the hypothetical link II'. Isolines interval is $0.02 \text{ e}^{\cdot} \text{Å}^{5}$

Поскольку изменения в системе водородных связей могут приводить к изменению различных макроскопических свойств, в частности, упругих и пьезоэлектрических, мы исследовали этот вопрос детально. Был проведен поиск критических точек нековалентных связей (КТС) для фаз низкого и высокого давления в различных точках внешнего гидростатического давления (табл. 2). Связевые межатомные пути и соответствующие критические точки связей позволили установить молекулярный граф. Оказалось, что связевого пути, соответствующего связи II', не существует. 2D-карта распределения электронной плотности (рис. 3) также не выявила образования каких-либо контактов между атомами O1 и H4. Таким образом, топологический анализ не подтвердил образование связи II' в ходе фазового перехода: вопреки геометрическому кристаллографическому критерию [88] число водородных связей в системе β-глицин/β'-глицин при фазовом переходе не изменяется.

Электронные характеристики нековалентных взаимодействий

Поскольку внутримолекулярные связи устойчивы к внешнему давлению, наше внимание было перенесено на межмолекулярные взаимодействия. Для описания нековалентных взаимодействий используют различные дескрипторы связывания, основанные на электронной плотности и ее топологии, которые позволяют изучать особенности распределения электронов в пространстве и связывать изменения электронной среды с изменениями в структуре кристаллов [90]. Так, отрицательные значения лапласиана электронной плотности выявляют области концентрации электронной плотности. Для нековалентных взаимодействий характерны положительные значения в КТС (табл. 2). Атом Н5 образует бифуркационную водородную связь N1-H5...(O1/O2) (которую для удобства мы разбиваем на две компоненты – связи III и IV). Из характеристик электронной плотности (табл. 2) ясно, что эта бифуркационная связь является асимметричной, но с увеличением давления после фазового перехода электронная плотность обеих ее ветвей (III и IV) выравнивается.

Кривизну электронной плотности в КТС мы оценили с помощью собственных значений гессиана электронной плотности и связанной с ними характеристики – эллиптичности связи $\varepsilon = (\lambda_1/\lambda_2) - 1$. Так, индекс ε при 0,0001 ГПа для связей III и IV больше, чем для связей I и II. Этот результат показывает, что для более слабых связей характерно более неравномерное распределение ЭП в пространстве перпендикулярно линиям связи. Эллиптичности связей I и II близки по значениям. При увеличении давления величина эллиптичности растет для связей I, II, III и уменьшается для связи IV. Это свидетельствует об увеличении асимметричности распределения ЭП в результате гидростатического сжатия для всех связей, кроме IV. При фазовом переходе наблюдается скачок эллиптичности для слабых связей III и IV, указывающий на увеличение взаимного влияния связей III и IV друг на друга: эти связи образованы с участием одного атома водорода H5 (и лежат в одной плоскости), а изменение длины связи III при фазовом переходе ∆*r*_{III} (0,7→0,9 ГПа) = 0,041 Å сопоставимо с изменением связи IV $\Delta r_{\rm IV}$ (0,7 \rightarrow 0,9 ГПа) = 0,049 Å (рис. 4). В то же время, угол O1-H5-O2 увеличивается с 90,21° до 91,99°, что говорит о росте межэлектронного отталкивания между связями III и IV. Последнее связано с увеличением концентрации электронов перпендикулярно линии связи. В свою очередь, это характерно для перераспределения электронной плотности между связями III и IV в ходе фазового перехода.

Распределение лапласиана ЭП в водородных связях β-глицина (рис. 5) показывает, что во всех случаях неподеленная пара атома кислорода, вовлеченного в H-связь, ориентирована в сторону атома H. После фазового перехода эта закономерность остается справедливой.

Таблица 2

Топологические характеристики в критических точках водородных связей в различных фазах β-глицина

Table 2

in Different Phases of β-glycine									
Р, ГПа	Связь	r(OH), Å	р, ат.ед.	∇²р, ат.ед.	v, ат.ед.	g, ат.ед.	Е _{св} , кДж/ моль [82]	рКТС, ат.ед [96]	3
			Фаза ни	вления –	β-глицин				
0	Ι	1,774	0,038	0,109	-0,028	0,028	36,50	-0,030	0,021
	II	1,664	0,052	0,137	-0,040	0,037	48,84	-0,036	0,022
	III	2,233	0,013	0,047	-0,015	0,011	14,70	-0,014	0,070
	IV	2,118	0,019	0,058	-0,011	0,015	19,17	-0,017	0,095
0,2	Ι	1,769	0,039	0,111	-0,029	0,028	37,02	-0,030	0,022
	II	1,662	0,052	0,137	-0,041	0,037	49,10	-0,036	0,023
	III	2,230	0,013	0,048	-0,018	0,011	14,84	-0,014	0,075
	IV	2,104	0,020	0,059	-0,015	0,015	19,82	-0,018	0,092
0,4	Ι	1,765	0,039	0,112	-0,029	0,029	37,42	-0,031	0,022
	II	1,660	0,052	0,138	-0,041	0,038	49,36	-0,036	0,028
	III	2,227	0,014	0,048	-0,011	0,011	14,97	-0,014	0,079
	IV	2,091	0,020	0,06	-0,016	0,016	20,35	-0,018	0,090
0,7	Ι	1,758	0,040	0,114	-0,030	0,029	38,20	-0,031	0,022
	II	1,658	0,053	0,139	-0,041	0,038	49,76	-0,037	0,023
	III	2,223	0,014	0,049	-0,011	0,012	15,23	-0,014	0,086
	IV	2,073	0,021	0,063	-0,017	0,016	21,14	-0,019	0,087
			Фаза выс	окого да	вления –	β'-глици	Н		
0,9	Ι	1,765	0,039	0,114	-0,030	0,029	38,07	-0,031	0,020
	II	1,662	0,052	0,138	-0,041	0,038	49,36	-0,036	0,025
	III	2,052	0,020	0,067	-0,016	0,017	21,66	-0,019	0,045
	IV	2,167	0,017	0,058	-0,014	0,014	18,38	-0,017	0,136
	II '				КТС не о	бнаружен	ia		
1,7	Ι	1,755	0,040	0,117	-0,031	0,030	39,25	-0,032	0,022
	II	1,664	0,052	0,138	-0,041	0,038	49,49	-0,036	0,026
	III	2,085	0,019	0,065	-0,015	0,016	20,74	-0,018	0,059
	IV	2,103	0,020	0,063	-0,016	0,016	20,61	-0,018	0,104
	II '	КТС не обнаружена							

Topological Characteristics at the Hydrogen Bonds Critical Points in Different Phases of β-elycine



Рис. 4. 2D-карта лапласиана электронной плотности в плоскостях, соответствующих H-связям при давлении 0,0001 ГПа (*a*, *б*, *в*) и давлении выше точки фазового перехода (0,9 ГПа, *c*, *д*, *e*) Синие линии соответствуют концентрациям электронной плотности. Шаг изолиний ±(2, 4, 8) · 10ⁿ э · Å⁵ (−3 ≤ n ≤ 3)

Fig. 4. 2D map of the electron density laplacian in the planes corresponding to H-bonds at 0.0001 GPa (Figs. *a*, δ , *e*) and a pressure above the phase transition point (0.9 GPa, Figs. *c*, ∂ , *e*) Blue lines correspond to electron density concentrations. Isoline intervals are $\pm (2, 4, 8) \cdot 10^n \Im \cdot Å^5 (-3 \le n \le 3)$



Рис. 5. Изменение межатомных расстояний Н...О в водородных связях. Связь II направлена параллельно оси а, связь I – вдоль оси с, а связи III и IV лежат в направлении b. Вертикальная линия соответствует 0,76 ГПа и отделяет область существования фазы низкого давления от области существования фазы высокого давления, в соответствии с данными [61].

Fig. 5. Change in H...O interatomic distances in hydrogen bonds. Bond II is directed parallel to the a axis, bond I is in the c direction, and bonds III and IV lie in the b direction. Parameters with index 0 correspond to normal conditions. The vertical line corresponds to 0.76 GPa and separates the low-pressure phase existence region from the high-pressure phase existence region, according to experimental data [61]

Для оценки значений энергии E_{cB} H-связей мы использовали локальную плотность кинетической энергии электронов g(r) в критических точках водородных связей, а именно эмпирическое соотношение **Есв = 0,429** g [91; 92]. Полученные величины приведены в табл. 2. Их анализ показывает, что перечисленные выше связи с увеличением внешнего гидростатического давления упрочняются: E_{cB} увеличивается, а расстояния между протоном и акцептором уменьшаются. Таким образом, из геометрических и энергетических характеристик становится ясно, что относительно сильные связи I и II сжимаются хуже, чем связи III и IV. Уместно предположить, что сопротивление деформациям вдоль молекулярных слоев кристалла глицина (направление a) увеличено, а деформация максимальна в направлении b, перпендикулярном молекулярным слоям.

Таким образом, в ходе фазового перехода при 0,76 ГПа происходит переключение связей III и IV, хотя основная сетка водородных связей не изменяется. Интересной особенностью фазового перехода является то, что слабые водородные связи III и IV как бы меняются местами (табл. 2) что приводит к более плотной упаковке кристалла. В то же время более жесткие связи I и II удерживают структуру от полной перестройки: расстояния H...O в этих связях непрерывно монотонно уменьшаются даже при прохождении через фазовый переход. Это сохраняет монокристалл от разрушения и обеспечивает возврат к исходной структуре после снятия приложенного давления. Подобные явления, когда большая часть водородных связей при повышении давления просто непрерывно сжимается, и только отдельные связи, переключаясь, обеспечивают структурную реорганизацию, уже описаны в литературе и характерны для обратимых фазовых переходов [93]. При дальнейшем повышении давления компоненты III и IV

бифуркационной связи выравниваются, что также является достаточно типичным для сжатия органических кристаллов и может быть одной из причин устойчивости фазы β'-глицина в отношении новых фазовых переходов при дальнейшем повышении давления, как минимум, до 7,6 ГПа [50], что значительно выше давления, при котором термодинамически устойчивая при нормальных условиях γ-полиморфная модификация глицина претерпевает фазовый переход в δ-форму [58].

Связь геометрических характеристик *H*-связей и микроскопического квантового давления

Для выяснения природы анизотропии сопротивления определенным деформациям обратимся к анализу упругих свойств глицина. Выше отмечалось, что деформации затруднены вдоль молекулярных слоев благодаря относительно сильным водородным связям и облегчены перпендикулярно им, где реализуются более слабые водородные связи. Чтобы проверить это утверждение, учтем, что, согласно классической теории упругости [94], напряженное состояние материала описывается симметричным тензором напряжений второго ранга. Пространственное изменение электронной среды в молекулах и кристаллах при сжатии и растяжении описывают в терминах плотности тензора локальных напряжений о(r) [92,95]:

$$\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{\sigma}_{kin}(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{\sigma}_{xc}(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{\sigma}_{els}(\boldsymbol{r}). \tag{1}$$

Здесь $\sigma_{kin}(r)$ – квантовый вклад кинетической энергии электронов, $\sigma_{xc}(r)$ – член, учитывающий обменные и корреляционные электронные эффекты, $\sigma_{elst}(r)$ – классическая составляющая, включающая в себя электростатические взаимодействия электронов и ядер. Тензорная функция $\sigma(r)$ является основной характеристикой растяжения и сжатия электронного континуума, находящегося в поле ядер [96].

Электростатический вклад электронов и ядер в распределение электронной подсистемы можно трактовать как внешнее поле наравне с электростатическим полем ядер [97]. Тогда плотность квантового тензора напряжений $\sigma_{kin}(r)$ можно записать как

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = \sigma_{ij}^{S}(\mathbf{r}) + \sigma_{ij}^{\chi}(\mathbf{r}).$$
⁽²⁾

Здесь $\sigma_{ij}^{S}(\mathbf{r})$ и $\sigma_{ij}^{x}(\mathbf{r})$ – кинетическая и обменно-корреляционная компоненты соответственно. Кулоновская электронная корреляция мала по сравнению с обменной корреляцией, поэтому ей можно пренебречь [98].

Распределение локального квантового давления (КЭД) в электронной среде, вызванного движением электронов и их обменно-корреляционными свойствами, изотропно и равно

$$p(\mathbf{r}) = \frac{1}{3} \left(\sigma_{11}(\mathbf{r}) + \sigma_{22}(\mathbf{r}) + \sigma_{33}(\mathbf{r}) \right)$$
(3)

КЭД описывает локальное изменение средней внутренней энергии при сжатии бесконечно малого элемента среды, находящегося в точке r, при сохранении его формы и числа частиц внутри деформируемого элемента. Сдвиговая часть тензора напряжений, которая описывает реакцию на локальное изменение формы элемента в точке r без изменения его объема, вклада в среднее давление не дает. Увеличение КЭД в точке соответствует увеличению здесь плотности электронной энергии и соответствует стремлению системы компенсировать напряжения, возникающие при внешнем воздействии. Следовательно, изменение электронной среды в молекулярном пространстве характеризует изменение механических свойств.

Вклад плотности кинетической энергии электронов в локальное квантовое давление в теории функционала плотности имеет вид [99]:

$$p^{S}(\boldsymbol{r}) = \frac{2}{3}g(\boldsymbol{r}) - \frac{1}{4}\nabla^{2}\rho(\boldsymbol{r}), \qquad (4)$$

где $g(\mathbf{r})$ – положительно определенная плотность кинетической энергии невзаимодействующих электронов [92]. В рамках неорбитального подхода теории функционала плотности [100] функция $g(\mathbf{r})$ может быть выражена в терминах электронной плотности, ее градиента и лапласиана.

Обменно-корреляционную составляющую КЭД можно учесть, используя обменно-корреляционные функционалы теории функционала плотности. В простейшем случае приближение локальной электронной плотности (ПЛП) дает обменный вклад во внутреннее давление электронной среды в следующем виде:

$$p_{\Pi \Pi \Pi}^{\chi}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4} (\frac{3}{\pi})^{1/3} \rho^{4/3}(\mathbf{r}).$$
(5)

Таким образом, распределение КЭД в неоднородной электронной среде, обусловленное кинетическими и обменными эффектами, можно описать выражением

$$p(\mathbf{r}) = \frac{2}{3} g(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}).$$
(6)

Давление имеет размерность Дж/м³ и описывает самоорганизацию квантовой части плотности электронной энергии системы в физическом пространстве (а не саму электронную плотность) в виде «сжатых» в электростатическом поле ядер и электронов при внешнем воздействии областей положительного давления для атомных остовов и внутримолекулярных взаимодействий и «растянутых» (мягких) областей отрицательного давления для межмолекулярных взаимодействий.

Аппроксимируя g(r) по Киржницу [101] и используя формулу (6), мы перешли в область квантовой кристаллографии [86] и провели расчет квантового электронного давления в каждой точке системы. Оценивая свойства электронной среды с точки зрения ее ответа на внешнее воздействие, мы обнаружили (рис. 6), что наибольшая податливость обеих фаз глицина наблюдается в межмолекулярном пространстве, а области относительно высокого положительного КЭД (ковалентные связи, неподеленные электронные пары) проявляют наибольшую устойчивость к внешним воздействиям.



Рис. 6. Зависимость Е_{св} и квантового электронного давления в критических точках водородных связей в фазах β- и β'-глицина от внешнего гидростатического давления. Увеличение Е_{св} соответствует понижению давления. Вертикальная линия соответствует 0,76 ГПа и отделяет область существования фазы низкого давления от области существования фазы высокого давления, в соответствии с [61].

Fig. 6. Dependence of E_b and quantum electron pressure at the hydrogen bonds critical points in β -and β' -glycine on external hydrostatic pressure. An increase in E_b corresponds to a decrease in *P*. The vertical line corresponds to 0.76 GPa and separates the region of existence of the low-pressure phase from the region of existence of the high-pressure phase, in accordance with [61]

Все Н-связи глицина показывают отрицательные значения КЭД в КТС (табл. 2), выявляя «мягкие» области электронной среды. Абсолютные значения КЭД для слабых связей III и IV меньше значений для связей I и II. При увеличении внешнего давления КЭД на этих связях незначительно увеличивается (табл. 2). После фазового перехода при дальнейшем повышении внешнего давления до 1,7 ГПа квантовое давление в КТС слабых связей III и IV выравнивается. Таким образом, подтверждается высказанное выше предположение о стремлении слабых связей III и IV выровнять свои характеристики под действием внешнего гидростатического сжатия, что соответствует симметризации бифуркационной связи N1-H5...(O1/O2). Это приводит к значительному увеличению сопротивлению деформациям в направлении *b*. Этот вывод согласуется с анализом геометрических и энергетических характеристик: сжатие водородных связей в β-глицине соответствует увеличению энергии связей Е_{св} и уменьшению квантового давления р в них.

Карты распределения квантового электронного давления (рис. 7) отчетливо фиксируют его изменение в системе слабых связей III и IV в фазе высокого давления, при 0,9 ГПа и 1,7 ГПа: при фазовом переходе квантовое давление в межмолекулярном пространстве уменьшается, что соответствует повышению концентрации электронов в обеих связях и коррелирует с изменением энергий связи. При дальнейшем сжатии до 1,7 ГПа области сжатия этих связей выравниваются относительно друг друга. Для относительно сильных связей I и II характерно лишь незначительное сжатие межмолекулярного пространства при увеличении внешнего давления. Таким образом, в случае кристалла β-глицина, и, как можно предположить, для многих молекулярных кристаллов, основные изменения упругих свойств под давлением определяются реорганизацией межмолекулярного пространства, отвечающего ван-дер-ваальсовым и H-связям.



Рис. 7. Карты квантового электронного давления в структурах β-глицина и β'-глицина для H-связей в соответствующих плоскостях при разных давлениях: a – связь I при 0 ГПа; δ – связь II при 0 ГПа; ϵ , c, d – связи III и IV при 0, 0,9 и 1,7 ГПа. Шаг изолиний ±(2, 4, 8) · 10ⁿ э ·Å⁵ (–3 ≤ n ≤ 3)

Fig. 7. Maps of quantum electronic pressure in the structures of β -glycine and β '-glycine for H-bonds in the corresponding planes at different pressures: *a*) Bond I at 0 GPa, δ) Bond II at 0 GPa; *e*), *c*), ∂) Bonds III and IV at 0, 0.9, and 1.7 GPa. Isoline interval is $\pm(2, 4, 8) \cdot 10^n \Im \cdot Å^5 (-3 \le n \le 3)$

ISSN 2541-9447 Сибирский физический журнал. 2023. Том 18, № 1 Siberian Journal of Physics, 2023, vol. 18, no. 1

Макроскопические упругие свойства фаз β-глицина

При исследованиях упругих и пьезоэлектрических свойств кристаллов используют классические представления механики сплошных сред и теории упругости [94; 102]. Макроскопические дескрипторы упругости, такие как модуль Юнга Е, модуль сдвига G, показатели гидростатической H и объемной сжимаемости K, традиционно использующиеся в материаловедении [82; 83], дают оценку механических свойств материала. В данной работе мы рассмотрим гидростатическую сжимаемость H, которая представляет собой податливость кристалла при изотропном внешнем напряжении.

Для получения значений и пространственной анизотропии этого дескриптора мы рассчитали тензоры упругостей для фаз низкого и высокого давления β-глицина и проанализировали их в программном пакете ELATE [84]. Рассчитанные главные компоненты тензора упругости (табл. 3) показывают, что собственные значения тензора упругости положительны во всех точках внешнего давлениях, что свидетельствует о механической стабильности кристалла β-глицина. Их величины в разной степени растут с ростом давления, что соответствует увеличению сопротивления кристалла сжатию. В литературе нет экспериментальных данных такого рода, а единственный теоретический расчет компоненты С66 [54] проведен в базисе плоских волн, который для молекулярных кристаллов малопригоден. Мы надеемся, что наши данные стимулируют эксперименты в этом направлении.

Таблица 3

Рассчитанные компоненты главной диагонали тензора упругости С β-глицина

Table 3

Р, ГПа	0	0,2	0,4	0,7	0,9	1,7
<i>C</i> ₁₁	98,11	101,12	103,70	107,45	102,22	109,12
C ₂₂	28,77	30,14	31,53	33,78	25,96	30,55
C ₃₃	49,87	50,86	51,93	53,72	53,95	62,25
C_{44}	6,64	7,06	7,54	8,13	8,97	9,67
C ₅₅	15,72	16,03	16,30	16,75	17,25	19,09
C_{66}	8,63	8,93	9,28	9,67	11,64	12,26

Calculated Components of the Main Diagonal of the Elasticity Tensor C of β-glycine

Таблица 4

Рассчитанные модули упругости по Войту, Ройсу и Хиллу, а также показатель анизотропии линейной сжимаемости глицина при различном внешнем гидростатическом давлении

Table 4

Calculated Elasticity Moduli According to Voight, Royce and Hill, As Well As the Anisotropy Index of the Linear Compressibility of Glycine at Various External Hydrostatic Pressures

Давление, ГПа	К(Войт), ГПа	К(Ройс), ГПа	К(Хилл), ГПа	Hmin, T∏a⁻¹	Hmax, T∏a⁻¹	Анизотропия гидростатической сжимаемости
0	29,95	21,66	25,80	-0,155	27,27	x
0,2	30,95	22,45	26,70	-0,275	25,92	x
0,4	31,92	23,39	27,65	-0,178	24,52	x
0,7	33,46	24,82	29,14	-0,151	22,61	00
0,9	30,92	21,42	26,17	-0,282	31,32	x
1,7	35,99	26,29	31,14	0,399	26,70	66,979

ISSN 2541-9447 Сибирский физический журнал. 2023. Том 18, № 1 Siberian Journal of Physics, 2023, vol. 18, no. 1 Анизотропия модуля упругости равна отношению его максимального значения к минимальному. В случае негативной сжимаемости она считается «бесконечной», что следует понимать как максимально возможную неэквивалентность свойств в разных направлениях [84].

Судя по рассчитанным модулям упругости по Войту, Ройсу и Хиллу и показателю анизотропии линейной сжимаемости, кристаллы β-глицина достаточно плохо поддаются действию внешних изотропных давлений (табл. 4). Анизотропия сжимаемости с увеличением давления уменьшается явно после фазового перехода. Это естественно увязать с симметризацией бифуркационной водородной связи, состоящей в выравнивании ее компонентов III и IV, так как эти связи ответственны за максимальную сжимаемость Hmax (см. ниже).

Гидростатическая сжимаемость

Сжимаемость кристалла под воздействием внешнего давления удобно представить, используя пространственную визуализацию максимальных и минимальных значений отдельных компонент линейной (гидростатической) сжимаемости. Как показано на рис. 8, максимальная гидростатическая сжимаемость при 0,0001 ГПа наблюдается перпендикулярно молекулярным слоям в направлениях связей III и IV.



Рис. 8. Визуализация пространственных значений максимальной и минимальной сжимаемости при гидростатическом сжатии. Зеленая ось соответствует направлению минимальной сжимаемости, синяя ось – максимальной сжимаемости

Fig. 8. Visualization of the spatial dependences of the maximum and minimum compressibility under hydrostatic compression. The green axis corresponds to the direction of minimum hydrostatical compressibility, the blue axis corresponds to maximum hydrostatic compressibility

Более слабые H-связи дают незначительный вклад в сопротивление деформациям в направлении b элементарной ячейки (табл. 1, рис. 1). Направление минимальной гидростатической сжимаемости соответствует сжатию кристалла в плоскости молекулярных слоев ($a \times c$) под углом (24,6°) относительно связи C1-C2. Это можно объяснить тем, что более сильные H-связи I и II дают значительный вклад в сопротивление деформациям вдоль молекулярных слоев. Стоит отметить, что угол между H_{min} и связью II составляет 20,9°, а между H_{min} и связью I – 86,4°. Это может свидетельствовать о том, что больший вклад в сопротивление этим деформациям вносит связь II. Отрицательная линейная сжимаемость связана с наличием как относительно «жестких» (сильных связей типа I, II), так и «мягких» H-связей (III, IV), как было отмечено выше. Hmin лежит в плоскости ($a \times c$), анизотропное сжатие которой соответствует

изменению угла β. Поэтому вклад отдельных связей (I и II) в H_{min} дифференцировать сложно. С увеличением давления максимальная гидростатическая сжимаемость уменьшается, что сопровождается увеличением величин Е_{св} при сжатии соответствующих связей. После фазового перехода гидростатическая сжимаемость не меняет своей анизотропии, но изменяется по значению; H_{max} также уменьшается, что сопровождается постепенной симметризацией бифуркационной водородной связи и выравнивания ее компонентов III и IV при дальнейшем гидростатическом сжатии β'-формы после ее образования до 1.7 ГПа.

Заключение

В данной работе установлена взаимосвязь между изменением микроскопического квантового давления, макроскопической сжимаемостью и геометрическими и энергетическими характеристиками водородных связей, формирующими структуру кристаллов β-глицина.

Сжатие кристаллов β-глицина под действием внешнего давления сопровождается изменением внутреннего квантового давления в межмолекулярном пространстве. С одной стороны, это приводит к упрочнению водородных связей (уменьшению расстояния Н...О и увеличению энергии связи). С другой стороны, это ведет к изменению макроскопических свойств – гидростатической сжимаемости в направлениях, соответствующим направлениям Н-связей, и объемной сжимаемости кристалла в целом.

Обратимый фазовый переход β -глицина при 0,76 ГПа в фазу высокого давления, β '-глицин, является примером фазового перехода первого рода, при котором не происходит разрушения монокристалла. Он представляет интерес для молекулярных кристаллов и твердых тел, которые предполагается использовать в качестве функциональных материалов, например, в составе биопьезосенсоров [50]. Обнаружено, что при увеличении внешнего давления в глицине происходит переключение слабых водородных связей, которое приводит к изменению электронного континуума, сопровождающегося поворотом каждого второго цвиттер-иона. Благодаря этому повороту параметр *с* и объем элементарной ячейки увеличиваются вдвое. При этом относительно сильные водородные связи, образующие молекулярные слои, удерживают кристаллическую структуру от более значительной перестройки, а кристалл – от разрушения. При повышении давления выше точки фазового перехода слабые связи симметризуются, что может быть одной из причин высокой устойчивости β '-глицина в условиях дальнейшего гидростатического сжатия.

Методы неорбитальной квантовой кристаллографии, в частности, использование такого дескриптора, как квантовое электронное давление, позволяют характеризовать химические связи разного типа, используя ценную информацию о химической связи, которая содержится в электронной плотности. Отметим, что, в отличие от многих других дескрипторов связывания, внутреннее квантовое электронное давление имеет четкий физический смысл и напрямую связано с классическим рассмотрением деформируемых сред. Применение квантово-химических методов с опорой на экспериментальные данные об изменении положений атомов в кристаллической структуре при повышении давления позволяет получать детальную информацию об изменениях электронной плотности, в том числе на водородных связях, даже исходя из экспериментальных данных порошковой дифракции, которые сами по себе не дают достоверных сведений о координатах атомов водорода.

Список литературы

- 1. Tsirelson V. Early days of quantum crystallography: a personal account // Journal of Computational Chemistry. 2018. Vol. 39(17). P. 1029–1037.
- Tsirelson V., & Stash A. Orbital-free quantum crystallography: view on forces in crystals // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 2020, 76(5). 769–778.

- 3. Genoni A., & Macchi P. Quantum crystallography in the last decade: developments and outlooks // Crystals, 2020, 10(6), 473.
- 4. Grabowsky S., Genoni A., Thomas S. P., & Jayatilaka D. The advent of quantum crystallography: form and structure factors from quantum mechanics for advanced structure refinement and wavefunction fitting // 21stCentury Challenges in Chemical Crystallography II: Structural Correlations and Data Interpretation, 2020, 65–144.
- Grabowsky S., Genoni A., & Bürgi H. B. Quantum crystallography // Chemical Science, 2017. 8(6), 4159–4176.
- Kartashov S. V., Shteingolts S. A., Stash A. I., Tsirelson V. G., & Fayzullin R. R. Electronic and Crystal Packing Effects in Terms of Static and Kinetic Force Field Features: Picolinic Acid N-Oxide and Methimazole // Crystal Growth & Design, 2023, 23(3), 1726–1742.
- Riffet V., Labet V., & Contreras-García J. A topological study of chemical bonds under pressure: solid hydrogen as a model case // Physical Chemistry Chemical Physics, 2017 19(38), 26381–26395.
- 8. **Evarestov R. A., & Kuzmin A.** Topological analysis of chemical bonding in the layered FePSe3 upon pressure-induced phase transitions // Journal of Computational Chemistry, 2020, 41(31), 2610–2623.
- Tsirelson V. G., Stash A. I., & Tokatly I. V. Quantum pressure focusing in solids: a reconstruction from experimental electron density // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 2019, 75(2), 201–209.
- Zhurova E. A., Tsirelson V. G., Zhurov V. V., Stash A. I., & Pinkerton A. A. Chemical bonding in pentaerythritol at very low temperature or at high pressure: an experimental and theoretical study // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 2006, 62(3), 513–520.
- Matveychuk Y. V., Bartashevich E. V., Skalyova K. K., & Tsirelson V. G. Quantum electronic pressure and crystal compressibility for magnesium diboride under simulated compression // Materials Today Communications, 2021, 26, 101952.
- 12. Барташевич Е. В., Собалев С. А., Матвейчук Ю. В., & Цирельсон В. Г. Моделирование сжимаемости изоструктурных галогенсодержащих кристаллов на макро- и микроуровнях // Журнал структурной химии, 2021, 62, 1607–1620.
- Bartashevich E., Sobalev S., Matveychuk Y., & Tsirelson V. Variations of quantum electronic pressure under the external compression in crystals with halogen bonds assembled in Cl₃-, Br₃-, I₃- synthons // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 2021, 76(4), 514–523.
- Coudert F. X., & Fuchs A. H. Computational characterization and prediction of metal–organic framework properties // Coordination Chemistry Reviews, 2016, 307, 211–236.
- Zhou X., Feng Z., Zhu L., Xu J., Miyagi L., Dong H., Sheng H., Wang Y., Li Q., Ma Y., Zhang H., Yan J., Tamura N., Kunz M., Lutker K., Huang T., Hughes D., Huang X., Chen, B. High-pressure strengthening in ultrafine-grained metals // Nature, 2020, 579(7797), 67–72.
- 16. Guerin S., Tofail S. A., & Thompson D. Organic piezoelectric materials: milestones and potential // NPG Asia Materials, 2019, 11(1), 10.
- 17. Shin D. M., Hong S. W., & Hwang Y. H. Recent advances in organic piezoelectric biomaterials for energy and biomedical applications // Nanomaterials, 2020, 10(1), 123.
- Vijayakanth T., Liptrot D. J., Gazit E., Boomishankar R., & Bowen C. R. Recent advances in organic and organic–inorganic hybrid materials for piezoelectric mechanical energy harvesting // Advanced Functional Materials, 2022, 32(17), 2109492.
- 19. Naumov P., Chizhik S., Panda M. K., Nath N. K., & Boldyreva E. Mechanically responsive molecular crystals // Chemical Reviews, 2015, 115(22), 12440–12490.
- Koshima H., Hasebe S., Hagiwara Y., & Asahi T. Mechanically Responsive Organic Crystals by Light // Israel Journal of Chemistry, 2021, 61(11-12), 683–696.

- Colin-Molina A., Karothu D. P., Jellen M. J., Toscano R. A., Garcia-Garibay M. A., Naumov P., & Rodríguez-Molina B. Thermosalient amphidynamic molecular machines: Motion at the molecular and macroscopic scales // Matter, 2019 1(4), 1033–1046.
- 22. Naumov P., Chizhik S., Commins P., & Boldyreva E. Bending, Jumping, and Self-Healing Crystals // Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics, 2020 105–138.
- 23. Desiraju G. R. & Steiner T. The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology // Oxford University Press, 2001.
- 24. Jeffrey G. A. An introduction to hydrogen bonding // New York: Oxford university press, 1997, vol.12, 228.
- 25. **Dougherty R. C.** Temperature and pressure dependence of hydrogen bond strength: A perturbation molecular orbital approach // The Journal of Chemical Physics, 1998 109(17), 7372–7378.
- 26. Sikka S. K., & Sharma S. M. The hydrogen bond under pressure // Phase Transitions, 2008, 81(10), 907–934.
- 27. Moon S. H., & Drickamer H. G. Effect of pressure on hydrogen bonds on organic solids // The Journal of Chemical Physics, 1974, 61(1), 48–54.
- Malaspina L. A., Genoni A., Jayatilaka D., Turner M. J., Sugimoto K., Nishibori E., & Grabowsky S. The advanced treatment of hydrogen bonding in quantum crystallography // Journal of Applied Crystallography, 2021, 54(3), 718–729.
- 29. Shteingolts S. A., Stash A. I., Tsirelson V. G., & Fayzullin R. R. Orbital-Free Quantum Crystallographic View on Noncovalent Bonding: Insights into Hydrogen Bonds, $\pi \cdots \pi$ and Reverse Electron Lone Pair $\cdots \pi$ Interactions // Chemistry–A European Journal, 2021, 27(28), 7789–7809.
- Saunders L. K., Pallipurath A. R., Gutmann M. J., Nowell H., Zhang N., & Allan D. R. A quantum crystallographic approach to short hydrogen bonds // CrystEngComm, 2021, 23(35), 6180–6190.
- Grabowsky S., Genoni A., & Bürgi H. B. Quantum crystallography // Chemical Science, 2017, 8(6), 4159–4176.
- 32. **Tsirelson V., & Stash A.** Developing orbital-free quantum crystallography: the local potentials and associated partial charge densities // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 2021, 77(4), 467–477.
- Katrusiak A. High-Pressure X-ray Diffraction Studies on Organic Crystals // Crystal Research and Technology, 1991, 26(5), 523–531.
- 34. **Boldyreva E. V.** High-pressure studies of the hydrogen bond networks in molecular crystals // Journal of Molecular Structure, 2004, 700(1–3), 151–155.
- 35. Katrusiak A. Macroscopic and structural effects of hydrogen-bond transformations // Crystallography Reviews, 1996, 5(2), 133–175.
- 36. Katrusiak A. Macroscopic and structural effects of hydrogen-bond transformations: some recent directions // Crystallography Reviews, 2003, 9(2–3), 87–89.
- 37. Katrusiak A., & Szafrański M. Ferroelectricity in NH…N hydrogen bonded crystals // Physical Review Letters, 1999, 82(3), 576.
- 38. Boldyreva E. V. High-pressure studies of the anisotropy of structural distortion of molecular crystals // Journal of Molecular Structure, 2003 647(1-3), 159–179.
- Zakharov B. A., & Boldyreva E. V. High pressure: a complementary tool for probing solidstate processes // CrystEngComm, 2019. 21(1), 10–22.
- 40. Rychkov D. A., Stare J., & Boldyreva E. V. Pressure-driven phase transition mechanisms revealed by quantum chemistry: L-serine polymorphs // Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(9), 6671–6676.

- 41. Федоров И. А., Корабельников Д. В. Первопринципное исследование сжимаемости и электронных свойств кристаллического пурина // Журнал структурной химии, 2022, 63(10), 1670–1677.
- Milašinović V., Molćanov K., Krawczuk A., Bogdanov N. E., Zakharov B. A., Boldyreva E. V., Jelsch C., Kojić-Prodić B. Charge density studies of multicentre two-electron bonding of an anion radical at non-ambient temperature and pressure // IUCrJ, 2021, 8(4), 644–654.
- Bruce-Smith I. F., Zakharov B. A., Stare J., Boldyreva E. V., & Pulham C. R. Structural properties of nickel dimethylglyoxime at high pressure: single-crystal X-ray diffraction and DFT studies // Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(42), 24705–24713.
- 44. Gajda R., Zhang D., Parafiniuk J., Dera P., & Woźniak K. Tracing electron density changes in langbeinite under pressure // IUCrJ, 2022, 9(1), 146–162.
- 45. Matveychuk Y. V., Bartashevich E. V., & Tsirelson V. G. How the H-bond layout determines mechanical properties of crystalline amino acid hydrogen maleates // Crystal Growth & Design, 2018, 18(6), 3366-3375.
- 46. **Bogdanov N. E., Korabel'nikov D. V., Fedorov I. A., Zakharov B. A., & Boldyreva E. V.** The effect of hydrostatic compression on the crystal structure of glycinium phosphate // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 2022, 78(5), 756-762.
- Isono T., Kamo H., Ueda A., Takahashi K., Nakao A., Kumai R., Nakao H., Kobayashi K., Murakami Y., Mori H. Hydrogen bond-promoted metallic state in a purely organic singlecomponent conductor under pressure // Nature Communications, 2013, 4(1), 1344.
- Tse J. S., & Boldyreva E. V. Electron density topology of crystalline solids at high pressure // Modern Charge-Density Analysis, 2012, Springer, Dordrecht, pp. 573–623;
- Korabel'nikov D. V., & Zhuravlev Y. N. Semi-empirical and ab initio calculations for crystals under pressure at fixed temperatures: The case of guanidinium perchlorate. *RSC Advances*, 2020, 10(69), 42204–42211.
- 50. **Boldyreva E.** Glycine: The gift that keeps on giving // Israel Journal of Chemistry, 2021, 61(11-12), 828-850.
- 51. **Iitaka Y.** The crystal structure of β -glycine // Acta Crystallographica, 1960, 13(1), 35–45.
- 52. **Iitaka Y.** The crystal structure of γ -glycine // Acta Crystallographica, 1961, 14(1), 1–10.
- 53. Heredia A., Meunier V., Bdikin I. K., Gracio J., Balke N., Jesse S., Tselev A., Agarwal P. K., Sumpter B. G., Kalinin S. v., & Kholkin A. L. Nanoscale Ferroelectricity in Crystalline γ-Glycine // Advanced Functional Materials, 2012, 22(14), 2996–3003.
- 54. Guerin S., Stapleton A., Chovan D., Mouras R., Gleeson M., McKeown C., Noor M. R., Silien C., Rhen F. M. F., Kholkin A. L., Liu N., Soulimane T., Tofail S. A. M., & Thompson D. Control of piezoelectricity in amino acids by supramolecular packing. //Nature Materials, 2018, 17(2), 180–186.
- 55. Murli C., Sharma S. M., Karmakar S. I., & Sikka S. K. α-Glycine under high pressures: a Raman scattering study // Physica B: Condensed Matter, 2003, 339(1), 23–30.
- 56. Болдырева Е. В., Ивашевская С. Н., Сова Г., Ахсбахс Г., & Вебер Г. П. Действие высокого давления на кристаллический глицин: образование ранее не известной полиморфной модификации. // Доклады Академии наук, 2004, 396(3), 358–361.
- 57. Boldyreva E. V., Ivashevskaya S. N., Sowa H., Ahsbahs H., & Weber, H. P. Effect of hydrostatic pressure on the γ-polymorph of glycine. A polymorphic transition into a new δ -form // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005, 220(1), 50–57.
- 58. Goryainov S. V., Boldyreva E. V., & Kolesnik E. N. Raman observation of a new (ζ) polymorph of glycine? // Chemical Physics Letters, 2006, 419(4–6), 496–500.
- Bull C. L., Flowitt-Hill G., De Gironcoli S., Küçükbenli E., Parsons S., Pham C. H., Playford H. Y., Tucker M. G. ζ-Glycine: insight into the mechanism of a polymorphic phase transition // IUCrJ, 2017, 4(5), 569–574.

- 60. Goryainov S. V., Kolesnik E. N., & Boldyreva E. V. A reversible pressure-induced phase transition in β-glycine at 0.76 GPa // Physica B: Condensed Matter, 2005, 357(3–4), 340–347.
- 61. **Tumanov N. A., Boldyreva E. V., & Ahsbahs H.** Structure solution and refinement from powder or single-crystal diffraction data? Pros and cons: An example of the high-pressure β' -polymorph of glycine // Powder Diffraction, 2008, 23(4), 307–316.
- 62. Freeman C. The structure and energetics of glycine polymorphs based on first principles simulation using density functional theory // Chemical Communications, 1998, (22), 2455–2456.
- 63. Rodríguez J. S., Costa G., Da Silva M. B., Silva B. P., Honório L. J., de Lima-Neto Santos R. R., Caentano E. S., Alves H. L., Freire V. N. Structural and optoelectronic properties of the α -, β -, and γ -glycine polymorphs and the glycine dihydrate crystal: a DFT study // Crystal Growth & Design, 2019, 19(9), 5204–5217.
- 64. **Xavier Jr N. F., da Silva Jr. A. M., & Bauerfeldt G. F.** What Rules the Relative Stability of α -, β-, and γ -Glycine Polymorphs? // Crystal Growth & Design, 2020, 20(7), 4695–4706.
- 65. Guerra D., Gomez L. A., Restrepo A., & David J. New stable phases of glycine crystals // Chemical Physics, 2020, 530, 110645.
- 66. Marom N., DiStasio Jr. R. A., Atalla V., Levchenko S., Reilly A. M., Chelikowsky J. R., Leiserowitz L., Tkatchenk, A. Many-body dispersion interactions in molecular crystal polymorphism // Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(26), 6629–6632.
- 67. Flores M. Z. S., Freire V. N., Dos Santos R. P., Farias G. A., Caetano E. W. S., De Oliveira M. C. F., Fernandez J. R. L., Scolfaro L. M. R., Bezzera M. J. B., Oliveira T. M., Bezzera G. A., Cavada B. S., Alves H. L. Optical absorption and electronic band structure first-principles calculations of α-glycine crystals // Physical Review B, 2008, 77(11), 115104.
- Behzadi H., Hadipour N. L., & Mirzaei M. A density functional study of 17O, 14N and 2H electric field gradient tensors in the real crystalline structure of α-glycine // Biophysical Chemistry, 2007 125(1), 179–183.
- 69. Seyedhosseini E., Bdikin I., Ivanov M., Vasileva D., Kudryavtsev A., Rodriguez B. J., & Kholkin A. L. Tip-induced domain structures and polarization switching in ferroelectric amino acid glycine // Journal of Applied Physics, 2015, 118(7), 072008.
- 70. Lund A. M., Pagola G. I., Orendt A. M., Ferraro M. B., & Facelli J. C. Crystal structure prediction from first principles: The crystal structures of glycine // Chemical Physics Letters, 2015, 626, 20–24.
- 71. Stievano L., Tielens F., Lopes I., Folliet N., Gervais C., Costa D., & Lambert J. F. Density Functional Theory modeling and calculation of NMR parameters: An ab initio study of the polymorphs of bulk glycine // Crystal Growth & Design, 2010, 10(8), 3657-3667.
- Moggach S. A., Marshall W. G., Rogers D. M., & Parsons S. How focussing on hydrogen bonding interactions in amino acids can miss the bigger picture: a high-pressure neutron powder diffraction study of ε-glycine // CrystEngComm, 2015,17(28), 5315–5328.
- Szeleszczuk Ł., Pisklak D. M., & Zielińska-Pisklak M. Can we predict the structure and stability of molecular crystals under increased pressure? First-principles study of glycine phase transitions. Journal of Computational Chemistry // 2018, 39(19), 1300–1306.
- 74. Hinton J. K., Clarke S. M., Steele B. A., Kuo I. F. W., Greenberg E., Prakapenka V. B., Kunz M., Kroonblawd M. P., Stavrou E. Effects of pressure on the structure and lattice dynamics of α-glycine: a combined experimental and theoretical study // CrystEngComm, 2019, 21(30), 4457-4464.
- 75. **Mei A., & Luo X.** The structural, electronic and optical properties of γ-glycine under pressure: a first principles study // RSC Advances, 2019, 9(7), 3877–3883.
- Chisholm J. A., Motherwell S., Tulip P. R., Parsons S., & Clark S. J. An ab initio study of observed and hypothetical polymorphs of glycine // Crystal Growth & Design, 2005, 5(4), 1437–1442.

- 77. Guerin S., Syed T. A. M., & Thompson D. Deconstructing collagen piezoelectricity using alanine-hydroxyproline-glycine building blocks // Nanoscale, 2018 10(20), 9653–9663.
- Guerin S., Khorasani S., Gleeson M., O'Donnell J., Sanii R., Zwane R., Reilly A., Silien C., Tofail S., Liu N., Zaworotko M., Thompson D. A piezoelectric ionic cocrystal of glycine and sulfamic acid // Crystal Growth & Design, 2021, 21(10), 5818–5827.
- 79. Adamo C., & Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // Journal of Chemical Physics, 1999, 110(13), 6158–6170.
- Pascale F., d'Arco P., Silvio Gentile F., & Dovesi R. Strategies for the optimization of the structure of crystalline compounds // Journal of Computational Chemistry, 2022, 43(3), 184– 196.
- Grimme S., Antony J., Schwabe T., & Mück-Lichtenfeld C. Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures, aggregates, and complexes of (bio) organic molecules // Organic & Biomolecular Chemistry, 2007 5(5), 741–758.
- Hill R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. Proc. Phys. Soc., London, Sect. A 1952, 65, 349–354.
- 83. **Reuss A.** Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. // Zeitschrift fuer Angewandte Mathematik Mechanik, 1929, 9, 49–58.
- Gaillac R., Pullumbi P., & Coudert F. X. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors // Journal of Physics: Condensed Matter, 2016, 28(27), 275201.
- Boldyreva E. V., Drebushchak T. N., & Shutova E. S. Structural distortion of the α, β, and γ polymorphs of glycine on cooling // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2003, 218(5), 366–376
- Kiely E., Zwane R., Fox R., Reilly A. M., & Guerin S. Density functional theory predictions of the mechanical properties of crystalline materials // CrystEngComm, 2021, 23(34), 5697–5710.
- 87. Azuri I., Meirzadeh E., Ehre D., Cohen S., Rappe A., Lahav M., Lubomirsky I., Kronik L. Unusually large Young's moduli of amino acid molecular crystals // Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(46), 13566–13570.
- 88. **Hamilton W. C.** Hydrogen bonding in solids. Methods of Molecular Structure Determination // Frontiers in Chemistry, 1968.
- 89. Housecroft C. E., & Sharpe A. G. Inorganic chemistry, 2008, (Vol. 1). Pearson Education.
- 90. Bader R. F. W. Atoms in Molecules: a Quantum Theory // Clarendon Press, Oxford, 1990.
- Vener M. V., Egorova A. N., Churakov A. V., & Tsirelson V. G. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(29), 2303–2309.
- 92. Vener M. V., Levina E. O., Astakhov A. A., & Tsirelson V. G. Specific features of the extra strong intermolecular hydrogen bonds in crystals: Insights from the theoretical charge density analysis // Chemical Physics Letters, 2015, 638, 233–236.
- 93. Zakharov B. A., & Boldyreva E. V. 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, 2013, 69(3), 271–280.
- 94. Ландау Л. Д.; Лифшиц Е. М. Теория упругости Т.7 // ФИЗМАТЛИТ, 2007, 9–25.
- 95. **Tao J., Vignale G., & Tokatly I. V.** Quantum stress focusing in descriptive chemistry // Physical Review Letters, 2008, 100(20), 206405.
- 96. Tsirelson V. G., Stash A. I., & Tokatly I. V. Bonding in molecular crystals from the local electronic pressure viewpoint // Molecular Physics, 2016, 114(7–8), 1260–1269.
- Rogers C. L., & Rappe A. M. Geometric formulation of quantum stress fields // Physical Review B, 2002, 65(22), 224117.

- 98. Tokatly I. V. Quantum many-body dynamics in a Lagrangian frame: I. Equations of motion and conservation laws // Physical Review B, 2002, 71(16), 165104.
- 99. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Physical Review A, 1988, 38(6), 3098.
- 100. Wesolowski T. A., & Wang Y. A. Recent progress in orbital-free density functional theory // World Scientific, 2013, 147–150.
- 101. **Киржниц Д. А.** Квантовые поправки к уравнению Томаса–Ферми // ЖЭТФ, 1957, 32(1), 115–123.
- 102. Най Дж. Физические свойства кристаллов. М.: Иностранная литература, 1960, С. 161–164.

References

- 1. **Tsirelson V.** Early days of quantum crystallography: a personal account // Journal of Computational Chemistry. 2018. Vol. 39(17). P. 1029–1037.
- Tsirelson V., & Stash A. Orbital-free quantum crystallography: view on forces in crystals // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 2020, 76(5). 769–778.
- 3. Genoni A., & Macchi P. Quantum crystallography in the last decade: developments and outlooks // Crystals, 2020, 10(6), 473.
- 4. Grabowsky S., Genoni A., Thomas S. P., & Jayatilaka D. The advent of quantum crystallography: form and structure factors from quantum mechanics for advanced structure refinement and wavefunction fitting // 21stCentury Challenges in Chemical Crystallography II: Structural Correlations and Data Interpretation, 2020. 65–144.
- Grabowsky S., Genoni A., & Bürgi H. B. Quantum crystallography // Chemical Science, 2017. 8(6), 4159-4176.
- 6. Kartashov S. V., Shteingolts S. A., Stash A. I., Tsirelson V. G., & Fayzullin R. R. Electronic and Crystal Packing Effects in Terms of Static and Kinetic Force Field Features: Picolinic Acid N-Oxide and Methimazole // Crystal Growth & Design, 2023, 23(3), 1726-1742.
- Riffet V., Labet V., & Contreras-García J. A topological study of chemical bonds under pressure: solid hydrogen as a model case // Physical Chemistry Chemical Physics, 2017 19(38), 26381-26395.
- 8. **Evarestov R. A., & Kuzmin A.** Topological analysis of chemical bonding in the layered FePSe3 upon pressure-induced phase transitions // Journal of Computational Chemistry, 2020, 41(31), 2610-2623.
- 9. Tsirelson V. G., Stash A. I., & Tokatly I. V. Quantum pressure focusing in solids: a reconstruction from experimental electron density // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 2019, 75(2), 201-209.
- 10. Zhurova E. A., Tsirelson V. G., Zhurov V. V., Stash A. I., & Pinkerton A. A. Chemical bonding in pentaerythritol at very low temperature or at high pressure: an experimental and theoretical study // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 2006, 62(3), 513-520.
- 11. Matveychuk Y. V., Bartashevich E. V., Skalyova K. K., & Tsirelson V. G. Quantum electronic pressure and crystal compressibility for magnesium diboride under simulated compression // Materials Today Communications, 2021, 26, 101952.
- 12. Bartashevich E. V., Sobalev S. A., Matveychuk Y. V., Tsirelson V. G. Simulation of the compressibility of isostructural halogen containing crystals on macro-and microlevels // Journal of Structural Chemistry, 2021, 62, 1607-1620;.
- Bartashevich E., Sobalev S., Matveychuk Y., & Tsirelson V. Variations of quantum electronic pressure under the external compression in crystals with halogen bonds assembled in Cl3-, Br3-, I3- synthons // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 2021, 76(4), 514-523.

- 14. Coudert F. X., & Fuchs A. H. Computational characterization and prediction of metal–organic framework properties // Coordination Chemistry Reviews, 2016, 307, 211-236.
- Zhou X., Feng Z., Zhu L., Xu J., Miyagi L., Dong H., Sheng H., Wang Y., Li Q., Ma Y., Zhang H., Yan J., Tamura N., Kunz M., Lutker K., Huang T., Hughes D., Huang X., Chen, B. High-pressure strengthening in ultrafine-grained metals // Nature, 2020, 579(7797), 67-72.
- 16. Guerin S., Tofail S. A., & Thompson D. Organic piezoelectric materials: milestones and potential // NPG Asia Materials, 2019, 11(1), 10.
- 17. Shin D. M., Hong S. W., & Hwang Y. H. Recent advances in organic piezoelectric biomaterials for energy and biomedical applications // Nanomaterials, 2020, 10(1), 123.
- Vijayakanth T., Liptrot D. J., Gazit E., Boomishankar R., & Bowen C. R. Recent advances in organic and organic–inorganic hybrid materials for piezoelectric mechanical energy harvesting // Advanced Functional Materials, 2022, 32(17), 2109492.
- Naumov P., Chizhik S., Panda M. K., Nath N. K., & Boldyreva E. Mechanically responsive molecular crystals // Chemical Reviews, 2015, 115(22), 12440-12490.
- 20. Koshima H., Hasebe S., Hagiwara Y., & Asahi T. Mechanically Responsive Organic Crystals by Light // Israel Journal of Chemistry, 2021, 61(11-12), 683-696.
- Colin-Molina A., Karothu D. P., Jellen M. J., Toscano R. A., Garcia-Garibay M. A., Naumov P., & Rodríguez-Molina B. Thermosalient amphidynamic molecular machines: Motion at the molecular and macroscopic scales // Matter, 2019 1(4), 1033-1046.
- 22. Naumov P., Chizhik S., Commins P., & Boldyreva E. Bending, Jumping, and Self-Healing Crystals // Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics, 2020 105-138.
- 23. Desiraju G. R. & Steiner T. The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology // Oxford University Press, 2001.
- 24. Jeffrey G. A. An introduction to hydrogen bonding // New York: Oxford university press, 1997, vol.12, 228.
- 25. **Dougherty R. C.** Temperature and pressure dependence of hydrogen bond strength: A perturbation molecular orbital approach // The Journal of Chemical Physics, 1998 109(17), 7372-7378.
- Sikka S. K., & Sharma S. M. The hydrogen bond under pressure // Phase Transitions, 2008, 81(10), 907-934.
- 27. Moon S. H., & Drickamer H. G. Effect of pressure on hydrogen bonds on organic solids // The Journal of Chemical Physics, 1974, 61(1), 48-54.
- Malaspina L. A., Genoni A., Jayatilaka D., Turner M. J., Sugimoto K., Nishibori E., & Grabowsky S. The advanced treatment of hydrogen bonding in quantum crystallography // Journal of Applied Crystallography, 2021, 54(3), 718-729.
- 29. Shteingolts S. A., Stash A. I., Tsirelson V. G., & Fayzullin R. R. Orbital-Free Quantum Crystallographic View on Noncovalent Bonding: Insights into Hydrogen Bonds, $\pi \cdots \pi$ and Reverse Electron Lone Pair $\cdots \pi$ Interactions // Chemistry–A European Journal, 2021, 27(28), 7789-7809.
- Saunders L. K., Pallipurath A. R., Gutmann M. J., Nowell H., Zhang N., & Allan D. R. A quantum crystallographic approach to short hydrogen bonds // CrystEngComm, 2021, 23(35), 6180-6190.
- Grabowsky S., Genoni A., & Bürgi H. B. Quantum crystallography // Chemical Science, 2017, 8(6), 4159-4176.
- 32. **Tsirelson V., & Stash A.** Developing orbital-free quantum crystallography: the local potentials and associated partial charge densities // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 2021, 77(4), 467-477.
- 33. Katrusiak A. High-Pressure X-ray Diffraction Studies on Organic Crystals // Crystal Research and Technology, 1991, 26(5), 523-531.

- Boldyreva E. V. High-pressure studies of the hydrogen bond networks in molecular crystals // Journal of Molecular Structure, 2004, 700(1-3), 151-155.
- 35. Katrusiak A. Macroscopic and structural effects of hydrogen-bond transformations // Crystallography Reviews, 1996, 5(2), 133-175.
- 36. Katrusiak A. Macroscopic and structural effects of hydrogen-bond transformations: some recent directions // Crystallography Reviews, 2003, 9(2-3), 87-89.
- 37. Katrusiak A., & Szafrański M. Ferroelectricity in NH…N hydrogen bonded crystals // Physical Review Letters, 1999, 82(3), 576.
- 38. Boldyreva E. V. High-pressure studies of the anisotropy of structural distortion of molecular crystals // Journal of Molecular Structure, 2003 647(1-3), 159-179.
- Zakharov B. A., & Boldyreva E. V. High pressure: a complementary tool for probing solidstate processes // CrystEngComm, 2019. 21(1), 10-22.
- 40. Rychkov D. A., Stare J., & Boldyreva E. V. Pressure-driven phase transition mechanisms revealed by quantum chemistry: L-serine polymorphs // Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(9), 6671-6676.
- 41. Fedorov I. A., Korabelnikov D. V. Ab initio study of the compressibility and electronic properties of crystalline purine // Journal of Structural Chemistry, 2022, 63(10), 1670-1677; (in russ.)
- 42. Milašinović V., Molćanov K., Krawczuk A., Bogdanov N. E., Zakharov B. A., Boldyreva E. V., Jelsch C., Kojić-Prodić B. Charge density studies of multicentre two-electron bonding of an anion radical at non-ambient temperature and pressure // IUCrJ, 2021, 8(4), 644-654.
- 43. Bruce-Smith I. F., Zakharov B. A., Stare J., Boldyreva E. V., & Pulham C. R. Structural properties of nickel dimethylglyoxime at high pressure: single-crystal X-ray diffraction and DFT studies // Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(42), 24705-24713.
- 44. Gajda R., Zhang D., Parafiniuk J., Dera P., & Woźniak K. Tracing electron density changes in langbeinite under pressure // IUCrJ, 2022, 9(1), 146-162.
- Matveychuk Y. V., Bartashevich E. V., & Tsirelson V. G. How the H-bond layout determines mechanical properties of crystalline amino acid hydrogen maleates // Crystal Growth & Design, 2018, 18(6), 3366-3375.
- 46. Bogdanov N. E., Korabel'nikov D. V., Fedorov I. A., Zakharov B. A., & Boldyreva E. V. The effect of hydrostatic compression on the crystal structure of glycinium phosphate // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 2022, 78(5), 756-762.
- Isono T., Kamo H., Ueda A., Takahashi K., Nakao A., Kumai R., Nakao H., Kobayashi K., Murakami Y., Mori H. Hydrogen bond-promoted metallic state in a purely organic singlecomponent conductor under pressure // Nature Communications, 2013, 4(1), 1344.
- Tse J. S., & Boldyreva E. V. Electron density topology of crystalline solids at high pressure // Modern Charge-Density Analysis, 2012, Springer, Dordrecht, pp. 573-623;
- 49. Korabel'nikov D. V., & Zhuravlev Y. N. Semi-empirical and ab initio calculations for crystals under pressure at fixed temperatures: The case of guanidinium perchlorate. *RSC Advances*, 2020, *10*(69), 42204-42211.
- 50. **Boldyreva E.** Glycine: The gift that keeps on giving // Israel Journal of Chemistry, 2021, 61(11-12), 828-850.
- 51. **Iitaka Y.** The crystal structure of β -glycine // Acta Crystallographica, 1960, 13(1), 35-45.
- 52. **Iitaka Y.** The crystal structure of γ -glycine // Acta Crystallographica, 1961, 14(1), 1-10.
- 53. Heredia A., Meunier V., Bdikin I. K., Gracio J., Balke N., Jesse S., Tselev A., Agarwal P. K., Sumpter B. G., Kalinin S. v., & Kholkin A. L. Nanoscale Ferroelectricity in Crystalline γ-Glycine // Advanced Functional Materials, 2012, 22(14), 2996–3003.
- 54. Guerin S., Stapleton A., Chovan D., Mouras R., Gleeson M., McKeown C., Noor M. R., Silien C., Rhen F. M. F., Kholkin A. L., Liu N., Soulimane T., Tofail S. A. M., & Thompson D.

Control of piezoelectricity in amino acids by supramolecular packing. //Nature Materials, 2018, 17(2), 180–186.

- 55. Murli C., Sharma S. M., Karmakar S. I., & Sikka S. K. α-Glycine under high pressures: a Raman scattering study // Physica B: Condensed Matter, 2003, 339(1), 23-30.
- Boldyreva E. V., Ivashevskaya S. N., Sowa H., Ahsbahs H., Weber H. P. Effect of high pressure on crystalline glycine: A new high-pressure polymorph // Doklady Physical Chemistry, 2004, vol. 396, pp. 111-114;
- 57. Boldyreva E. V., Ivashevskaya S. N., Sowa H., Ahsbahs H., & Weber, H. P. Effect of hydrostatic pressure on the γ-polymorph of glycine. A polymorphic transition into a new δ -form // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005, 220(1), 50-57.
- 58. Goryainov S. V., Boldyreva E. V., & Kolesnik E. N. Raman observation of a new (ζ) polymorph of glycine? // Chemical Physics Letters, 2006, 419(4-6), 496-500.
- Bull C. L., Flowitt-Hill G., De Gironcoli S., Küçükbenli E., Parsons S., Pham C. H., Playford H. Y., Tucker M. G. ζ-Glycine: insight into the mechanism of a polymorphic phase transition // IUCrJ, 2017, 4(5), 569-574.
- 60. Goryainov S. V., Kolesnik E. N., & Boldyreva E. V. A reversible pressure-induced phase transition in β-glycine at 0.76 GPa // Physica B: Condensed Matter, 2005, 357(3-4), 340-347.
- 61. **Tumanov N. A., Boldyreva E. V., & Ahsbahs H.** Structure solution and refinement from powder or single-crystal diffraction data? Pros and cons: An example of the high-pressure β' -polymorph of glycine // Powder Diffraction, 2008, 23(4), 307-316.
- 62. Freeman C. The structure and energetics of glycine polymorphs based on first principles simulation using density functional theory // Chemical Communications, 1998, (22), 2455-2456.
- 63. Rodríguez J. S., Costa G., Da Silva M. B., Silva B. P., Honório L. J., de Lima-Neto Santos R. R., Caentano E. S., Alves H. L., Freire V. N. Structural and optoelectronic properties of the α -, β -, and γ -glycine polymorphs and the glycine dihydrate crystal: a DFT study // Crystal Growth & Design, 2019, 19(9), 5204-5217.
- 64. Xavier Jr N. F., da Silva Jr. A. M., & Bauerfeldt G. F. What Rules the Relative Stability of α -, β -, and γ -Glycine Polymorphs? // Crystal Growth & Design, 2020, 20(7), 4695-4706.
- 65. Guerra D., Gomez L. A., Restrepo A., & David J. New stable phases of glycine crystals // Chemical Physics, 2020, 530, 110645.
- 66. Marom N., DiStasio Jr. R. A., Atalla V., Levchenko S., Reilly A. M., Chelikowsky J. R., Leiserowitz L., Tkatchenk, A. Many-body dispersion interactions in molecular crystal polymorphism // Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(26), 6629-6632.
- 67. Flores M. Z. S., Freire V. N., Dos Santos R. P., Farias G. A., Caetano E. W. S., De Oliveira M. C. F., Fernandez J. R. L., Scolfaro L. M. R., Bezzera M. J. B., Oliveira T. M., Bezzera G. A., Cavada B. S., Alves H. L. Optical absorption and electronic band structure first-principles calculations of α-glycine crystals // Physical Review B, 2008, 77(11), 115104.
- Behzadi H., Hadipour N. L., & Mirzaei M. A density functional study of 17O, 14N and 2H electric field gradient tensors in the real crystalline structure of α-glycine // Biophysical Chemistry, 2007 125(1), 179-183.
- Seyedhosseini E., Bdikin I., Ivanov M., Vasileva D., Kudryavtsev A., Rodriguez B. J., & Kholkin A. L. Tip-induced domain structures and polarization switching in ferroelectric amino acid glycine // Journal of Applied Physics, 2015, 118(7), 072008.
- Lund A. M., Pagola G. I., Orendt A. M., Ferraro M. B., & Facelli J. C. Crystal structure prediction from first principles: The crystal structures of glycine // Chemical Physics Letters, 2015, 626, 20-24.
- 71. Stievano L., Tielens F., Lopes I., Folliet N., Gervais C., Costa D., & Lambert J. F. Density Functional Theory modeling and calculation of NMR parameters: An ab initio study of the polymorphs of bulk glycine // Crystal Growth & Design, 2010, 10(8), 3657-3667.

- 72. Moggach S. A., Marshall W. G., Rogers D. M., & Parsons S. How focussing on hydrogen bonding interactions in amino acids can miss the bigger picture: a high-pressure neutron powder diffraction study of ε-glycine // CrystEngComm, 2015,17(28), 5315-5328.
- 73. Szeleszczuk Ł., Pisklak D. M., & Zielińska-Pisklak M. Can we predict the structure and stability of molecular crystals under increased pressure? First-principles study of glycine phase transitions. Journal of Computational Chemistry // 2018, 39(19), 1300-1306.
- 74. Hinton J. K., Clarke S. M., Steele B. A., Kuo I. F. W., Greenberg E., Prakapenka V. B., Kunz M., Kroonblawd M. P., Stavrou E. Effects of pressure on the structure and lattice dynamics of α-glycine: a combined experimental and theoretical study // CrystEngComm, 2019, 21(30), 4457-4464.
- 75. **Mei A., & Luo X.** The structural, electronic and optical properties of γ-glycine under pressure: a first principles study // RSC Advances, 2019, 9(7), 3877-3883.
- Chisholm J. A., Motherwell S., Tulip P. R., Parsons S., & Clark S. J. An ab initio study of observed and hypothetical polymorphs of glycine // Crystal Growth & Design, 2005, 5(4), 1437-1442.
- 77. Guerin S., Syed T. A. M., & Thompson D. Deconstructing collagen piezoelectricity using alanine-hydroxyproline-glycine building blocks // Nanoscale, 2018 10(20), 9653–9663.
- Guerin S., Khorasani S., Gleeson M., O'Donnell J., Sanii R., Zwane R., Reilly A., Silien C., Tofail S., Liu N., Zaworotko M., Thompson D. A piezoelectric ionic cocrystal of glycine and sulfamic acid // Crystal Growth & Design, 2021, 21(10), 5818-5827.
- 79. Adamo C., & Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // Journal of Chemical Physics, 1999, 110(13), 6158-6170.
- Pascale F., d'Arco P., Silvio Gentile F., & Dovesi R. Strategies for the optimization of the structure of crystalline compounds // Journal of Computational Chemistry, 2022, 43(3), 184-196.
- Grimme S., Antony J., Schwabe T., & Mück-Lichtenfeld C. Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures, aggregates, and complexes of (bio) organic molecules // Organic & Biomolecular Chemistry, 2007 5(5), 741-758.
- 82. Hill R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. Proc. Phys. Soc., London, Sect. A 1952, 65, 349–354.
- 83. **Reuss A.** Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. // Zeitschrift fuer Angewandte Mathematik Mechanik, 1929, 9, 49-58.
- Gaillac R., Pullumbi P., & Coudert F. X. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors// Journal of Physics: Condensed Matter, 2016, 28(27), 275201.
- 85. **Boldyreva E. V., Drebushchak T. N., & Shutova E. S.** Structural distortion of the α , β , and γ polymorphs of glycine on cooling // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2003, 218(5), 366-376
- Kiely E., Zwane R., Fox R., Reilly A. M., & Guerin S. Density functional theory predictions of the mechanical properties of crystalline materials // CrystEngComm, 2021, 23(34), 5697–5710.
- 87. Azuri I., Meirzadeh E., Ehre D., Cohen S., Rappe A., Lahav M., Lubomirsky I., Kronik L. Unusually large Young's moduli of amino acid molecular crystals // Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(46), 13566–13570.
- 88. **Hamilton W. C.** Hydrogen bonding in solids. Methods of Molecular Structure Determination // Frontiers in Chemistry, 1968.
- 89. Housecroft C. E., & Sharpe A. G. Inorganic chemistry, 2008, (Vol. 1). Pearson Education.
- 90. Bader R. F. W. Atoms in Molecules: a Quantum Theory // Clarendon Press, Oxford, 1990.
- Vener M. V., Egorova A. N., Churakov A. V., & Tsirelson V. G. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(29), 2303-2309.

- 92. Vener M. V., Levina E. O., Astakhov A. A., & Tsirelson V. G. Specific features of the extra strong intermolecular hydrogen bonds in crystals: Insights from the theoretical charge density analysis // Chemical Physics Letters, 2015, 638, 233-236.
- 93. Zakharov B. A., & Boldyreva E. V. 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, 2013, 69(3), 271-280.
- 94. L. D. Landau, Lifshitz E. M., A Course of Theoretical Physics. Theory of Elasticity, Vol. 7, 3rd ed. Butterworth Heinemann, Oxford, 1986, 19-24;
- 95. Tao J., Vignale G., Tokatly I. V. Quantum stress focusing in descriptive chemistry // Physical Review Letters, 2008, 100(20), 206405;
- 96. Tsirelson V. G., Stash A. I., Tokatly I. V. Bonding in molecular crystals from the local electronic pressure viewpoint // Molecular Physics, 2016, 114(7-8), 1260-1269;
- 97. Rogers C. L., Rappe A. M. Geometric formulation of quantum stress fields //Physical Review B, 2002, 65(22), 224117;
- Tokatly I. V. Quantum many-body dynamics in a Lagrangian frame: I. Equations of motion and conservation laws // Physical Review B, 2002, 71(16), 165104;
- 99. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior// Physical Review A, 1988, 38(6), 3098;
- Wesolowski T. A., Wang Y. A. Recent progress in orbital-free density functional theory // World Scientific, 2013, 147-150;
- 101. **Kirzhnits D. A.** Quantum corrections to the Thomas-Fermi equation // Soviet Phys. JETP, 1957, 5, 64–72;
- 102. Nye J. F. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices. Oxford University Press, 1985

Информация об авторах

Хайновский Марк Андреевич, студент

Болдырева Елена Владимировна, доктор химических наук

Цирельсон Владимир Григорьевич, доктор физико-математических наук

Information about the Authors

Mark A, Khainovsky, master student Elena V. Boldyreva, doctor of chemical sciences Vladimir G. Tsirelson, doctor of physical and mathematical sciences

Статья поступила в редакцию 02.04.2023; одобрена после рецензирования 10.04.2022; принята к публикации 10.04.2022

The article was submitted 02.04.2023; approved after reviewing 10.04.2022; accepted for publication 10.04.2022