

Streszczenie

Izosymetryczne przejścia fazowe (IPTs) są przemianami w stanie stałym, które są trudne do wykrycia, ponieważ w trakcie przejścia zachowana zostaje ta sama grupa przestrzenna, mimo istotnych zmian w konfiguracji molekularnej, topologii wiązań wodorowych oraz stabilności termodynamicznej. Zrozumienie IPTs ma istotne znaczenie dla chemii ciała stałego oraz chemii farmaceutycznej, ponieważ nawet niewielkie zmiany polimorficzne mogą wpływać na właściwości fizykochemiczne kryształów molekularnych.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie izosymetrycznych przejść fazowych w wybranych kryształach molekularnych oraz określenie strukturalnych i termodynamicznych czynników odpowiedzialnych za ich występowanie z wykorzystaniem metod modelowania molekularnego. Jako układy modelowe wybrano kwas sulfaminowy, rezorcynę oraz L-serynę, reprezentujące różne typy zachowania IPTs. Do analizy badanych układów zastosowano periodyczne obliczenia w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT), obejmujące optymalizację struktury, analizę energii sieci krystalicznej w funkcji ciśnienia, obliczenia fononowe oraz symulację widm Ramana.

Uzyskane wyniki wykazały, że IPTs należy traktować jako rzeczywiste przejścia fazowe pierwszego rodzaju, a nie jako niewielkie deformacje w obrębie jednej struktury krystalicznej. We wszystkich analizowanych układach przemiany były związane ze zmianami stabilności termodynamicznej, nieciągłościami parametrów sieci oraz obecnością barier energetycznych pomiędzy blisko spokrewnionymi fazami.

Prawidłowa identyfikacja izosymetrycznych przejść fazowych wymaga kompleksowego podejścia, obejmującego również metody modelowania molekularnego. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano ramy metodologiczne umożliwiające przewidywanie IPTs z wykorzystaniem periodycznych metod DFT. Podejście to pogłębia zrozumienie subtelnych przemian w stanie stałym i może wspierać dalsze badania nad kryształami molekularnymi.

Słowa kluczowe: izosymetryczne przejścia fazowe, kryształy molekularne, polimorfizm, periodyczne DFT