

УПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, РАССЧИТАННЫЕ ПЕРВОПРИНЦИПНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2019 г. К. Д. Литасов^{a, b, *}, Т. М. Инербаев^{a, c, **}, Ф. У. Абуова^{c, ***},
А. Д. Чанышев^{a, b, ****}, А. К. Даулетбекова^{c, *****}, А. Т. Акилбеков^{c, *****}

^a Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
Россия, 630090 Новосибирск, просп. Коптюга, 3

^b Новосибирский государственный университет
Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

^c Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
Казахстан, 010000 Астана, ул. Сатпаева, 2

e-mail: *klitasov@igm.nsc.ru; **talgat.inerbaev@gmail.com; ***super.fatima-82@yandex.kz;
****chanyshv_90@mail.ru; *****dauletbekova_ak@enu.kz; *****akilbekov_at@enu.kz

Поступила в редакцию 04.06.2018 г.

После доработки 27.08.2018 г.

Принята к публикации 27.08.2018 г.

Расчет кристаллической структуры и параметров сжимаемости бензола и ряда полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) проведен первопринципными методами теории функционала плотности с градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного потенциала в форме PBE с учетом Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий (optPBE-vdW) в интервале давлений 0–20 ГПа. Для бензола, нафталина, тетрацена и пентацена проведено сравнение с экспериментальными данными, которое показывает высокую точность расчетов. Все исследованные вещества имеют близкую сжимаемость с модулем всестороннего сжатия от 8 до 12 ГПа и его производной по давлению 6.9–7.5. Близость рассчитанных параметров указывает на основную роль уменьшения межмолекулярных расстояний при сжатии ПАУ и слабую деформацию самих молекул и бензольных колец. Наблюдается слабая зависимость сжимаемости от количества атомов (бензольных колец) в молекуле вещества или от типа кристаллической структуры (большинство исследованных ПАУ имеют пространственную группу $P2_1/a$). Соединения с большим количеством бензольных колец, а также более плотной структурой колец – циклические (пирен, коронен), имеют меньшую сжимаемость по отношению к менее плотным ПАУ (тетрацен, гексацен). Некоторые ПАУ (бензол, фенантрен, пирен, коронен) имеют высокobarические модификации, однако корректное описание их структур, позволяющее рассчитать упругие модули, еще не сделано. Полученные данные по сжимаемости ПАУ можно использовать при разработке высокотемпературных уравнений состояния и расчета равновесного состава жидких и твердых компонентов системы С-О-Н.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, сжимаемость, уравнение состояния, высокие давления, первопринципные расчеты

DOI: 10.31857/S0016-7525645460-470

ВВЕДЕНИЕ

Изучение углеводородных соединений при высоком давлении является важной задачей геохимии и химии твердого тела. Знание термодинамики полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) необходимо для моделирования твердых и жидких природных углеводородных систем, а также систем с участием С-О-Н и более сложных флюидов (Зубков, 2001; Литасов, 2011). ПАУ, возможно, стабильны при

высоких давлениях (Чекалюк, 1967; Зубков, 2009; Чанышев и др., 2014b), так как были найдены в составе включений в алмазах и его минералах-спутниках (Кулакова и др., 1982; Каминский и др., 1985; Гаранин и др., 2011), метеоритном веществе (Oro et al., 1971; Becker et al., 1997), а также являются неотъемлемой частью продуктов ударного взаимодействия в космическом пространстве (Allamandola et al., 1989; Tielens, 2008). По данным изучения инфракрасных спектров межзвездного вещества, более 20% углерода во

Вселенной может быть представлено ПАУ (Ehrenfreund, Charnley, 2000; Tielens, 2008).

В рамках данной работы рассмотрены структуры бензола (стабильные при низких температурах и высоком давлении), а также несколько кристаллических структур ПАУ от нафталина до коронена, стабильных при стандартных условиях (0.1 МПа и 298.15 К). При этом учитывались различные конфигурации веществ в зависимости от соединения бензольных колец. Предыдущие исследования касались фазовой диаграммы, *PT*-условий диссоциации и определения стабильных фаз бензола при давлениях до 30 ГПа (Thiery, Leger, 1988; Ciabini et al., 2005; 2007; Kondrin et al., 2017; Chanyshev et al., 2018). Теоретический расчет фазовых преобразований бензола проведен до давлений 200 ГПа (Wen et al., 2011). В результате моделирования были установлены параметры полимеризации бензола в графеноподобную структуру, а также узкий интервал стабильности проводящей фазы в районе 190 ГПа. Экспериментальное исследование *P-V* уравнений состояния проводилось для нафталина (Fabbiani et al., 2006; Likhacheva et al., 2014a; 2014b), антрацена, тетрацена, пентацена (Oehzelt et al., 2006) и коронена (Zhao et al., 2013; Чанышев и др., 2016). Теоретические расчеты уравнений состояния первопринципными методами проводились в отдельных работах практически для всех рассмотренных ПАУ, за исключением фенантрена, аценафтена и пирена. Результаты основных работ (Venuti et al., 2002; 2004; Oehzelt et al., 2006; Журавлев и др., 2012) обсуждаются ниже. Также для некоторых фаз экспериментально установлены высокобарические модификации, однако корректное определение и описание структур для них пока не проводилось (Zhao et al., 2013).

В данной работе впервые систематизированы параметры сжимаемости ПАУ в зависимости от их молекулярной и кристаллической структуры, а также от размера молекулы и количества атомов в элементарной ячейке. Это имеет критическое значение для их дальнейшего экспериментального и теоретического исследования при высоких давлениях и температурах.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Параметры сжимаемости ПАУ были получены на основании расчетов электронной структуры, выполненных в рамках теории функционала плотности, который является одним из наиболее широко используемых методов вычислительной физики и квантовой химии (Dreizler, Gross, 1995).

Основным преимуществом данного метода является то, что он позволяет существенно упростить задачу описания многоэлектронной системы путем перехода от рассмотрения многоэлектронной волновой функции, зависящей от $3N_e$ переменных (N_e — число электронов в системе), к исследованию функции распределения электронной плотности, которая в пренебрежении электронным спином зависит только от трех пространственных координат (Hohenberg, Kohn, 1964).

Расчеты методом функционала плотности проводятся в рамках формализма Кона-Шэма (Kohn, Sham, 1965), в котором сложная задача описания системы сильно взаимодействующих электронов и ядер сводится к более простой задаче. В ней рассматривается система невзаимодействующих электронов, движущихся в эффективном потенциале, в котором помимо электростатического потенциала ядер учитывается кулоновская, обменная и корреляционная энергия электронов. Описание последних двух взаимодействий представляет основную трудность метода теории функционала плотности, и различные попытки их учесть объясняют большое разнообразие функционалов, разработанных к настоящему времени. Другой трудностью метода является то, что дисперсионные взаимодействия не описываются им с должной точностью. Для преодоления этой трудности разработаны полуэмпирические поправки к теории, которые применяются и в настоящей работе.

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности в программном пакете VASP (Kresse, Furthmüller, 1996; Kresse, Joubert, 1999) с градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного потенциала в форме optPBE-vdW (Klimeš et al., 2010). Для корректного учета вандер-Ваальсовых взаимодействий, вклад которых существенен в исследуемых молекулярных соединениях, использовался метод vdW-DF (Dion et al., 2004; Klimeš et al., 2011), реализованный в программе VASP по схеме, предложенной в работе (Román-Pérez, Soler, 2009). Данный метод был нами успешно применен ранее при исследовании свойств кристалла нафталина (Likhacheva et al., 2014b). Энергия обрезания плоских волн была равна 600 эВ. Для расчета электронной структуры использовали необходимое (в зависимости от вещества) число *k*-точек в зоне Бриллюэна по схеме Монкхорста-Пака, равное примерно $2000/N$, где *N* — число атомов в элементарной ячейке. Расчет проводился для одной элементарной ячейки каждого вещества с 2 или 4 молекулами на ячейку в зависимости от структуры. Координаты атомов

в элементарной ячейке были оптимизированы с использованием метода сопряженных градиентов. Форма элементарной ячейки оптимизировалась при условии сохранения ее объема.

Для определения границ абсолютной устойчивости кристаллов использовалось условие $\partial P/\partial V = 0$. Устойчивость твердых тел должна сопровождаться выполнением очевидного условия $\partial P/\partial V < 0$, означающего то, что при сжатии давление в системе растет. Нарушение данного условия приводит к неустойчивости кристаллической структуры и свидетельствует о высокой вероятности фазового перехода, полимеризации или аморфизации исходного вещества.

Для расчета упругих параметров ПАУ полученные данные интегрировали по уравнению $P = -\partial F/\partial V$ и далее аппроксимировали, используя уравнение состояния Винэ (Vinet et al., 1987) в интервале давлений 0–20 ГПа:

$$P = 3K_0 \frac{1-x^3}{x^{\frac{2}{3}}} \exp\left[\eta\left(1-x^{\frac{1}{3}}\right)\right],$$

где $x = V/V_0$ и $\eta = \frac{3}{2(K'_0 - 1)}$, K – модуль всестороннего сжатия и K' – его производная по давлению. Методика расчета идентична той, которую мы применяли для исследования нафталина (Likhacheva et al., 2014b).

ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В БЕНЗОЛЕ И ПАУ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Набор исследованных соединений представлен на рис. 1 и в табл. 1. Были выбраны ПАУ от

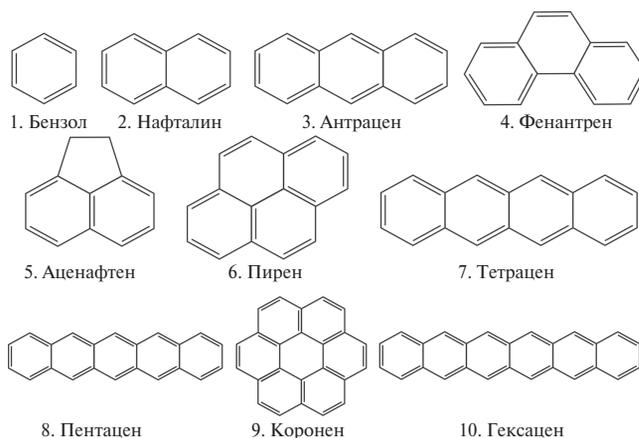


Рис. 1. Молекулярная структура исследованных бензола и ПАУ.

нафталина до коронена с учетом структуры молекулы для соединений из трех, четырех и шести бензольных колец. Теоретический расчет стабильных структур ПАУ при высоких давлениях является отдельной задачей. Пока сложно проводить свободный поиск структур для веществ с большим количеством атомов в элементарной ячейке и, кроме того, среди молекулярных соединений, где существенным является подбор псевдопотенциалов, учитывающих Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Поэтому в данной работе мы ориентировались на структуры, стабильные при нормальных условиях, – 298.15 К и 0.1 МПа. Для большинства соединений характерна структура $P2_1/c$ или $P2_1/a$ или сходная с ней $P-1$. Эти структуры весьма стабильны при повышении давления. Например, подобная структура бензола термодинамически стабильна до давления 190 ГПа (Wen et al., 2011). Тем не

Таблица 1. Известные структуры и параметры фазовых переходов бензола и ПАУ при 298 К и высоком давлении

Соединение	1 атм	P (ГПа), структура	P (ГПа), структура	Источник	
Бензол	C_6H_6	$Pbca$	1,5 $P4_32_12$	4.8 $P2_1/c$	1–3
Нафталин	$C_{10}H_8$	$P2_1/a$	13*	–	4–5
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	$P2_1/a$	23*	–	6–7
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	$P2_1$	0,7 $P2_1/n$	–	8–9
Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	$Pmc2_1$	–	–	10
Пирен	$C_{16}H_{10}$	$P2_1/a$	0.3 $P2_1/a$	–	11–12
Тетрацен	$C_{18}H_{12}$	$P-1$	–	–	13
Пентацен	$C_{22}H_{14}$	$P-1$	–	–	14
Коронен	$C_{24}H_{12}$	$P2_1/a$	1,0 $P2/m^{**}$	12.2 $Pmmm^{**}$	15–17
Гексацен	$C_{26}H_{16}$	$P-1$	–	–	18

* – Давление, до которого исследована фаза, ** – структура не расшифрована. Источники: 1–3 – (Piermarini et al., 1969; Thiery, Leger, 1988; Ciabini et al., 2005); 4–5 – (Brock, Dunitz, 1982; Likhacheva et al., 2014b); 6–7 – (Brock, Dunitz, 1990; Oehzelt et al., 2003); 8–9 – (Petricek et al., 1990; Fabbiani et al., 2004); 10 – (Hazell et al., 1986); 11–12 – (Cameraman, Trotter, 1965; Fabbiani et al., 2006); 13 – (Campbell et al., 1962); 14 – (Campbell et al., 1961); 15–17 – (Fawcett, Trotter, 1966; Zhao et al., 2013; Чанышев и др., 2016); 18 – (Watanabe et al., 2012).

менее для ряда соединений установлены высокобарические модификации, суммированные в табл. 1. Следует отметить, что часть фазовых переходов, установленных для ПАУ при высоких давлениях, в последствии не подтверждается, а часть полиморфных переходов происходит внутри одной пространственной группы (Venuti et al., 2004; Fabbiani et al., 2006). Весьма вероятным видится появление метастабильных или полимерных фаз за счет сдвиговых напряжений в эксперименте (Политов и др., 2000). Полимеризация или аморфизация ПАУ наблюдается во многих экспериментах, при этом давление подобных переходов может сильно варьировать (Zhao et al., 2013; Чанышев и др., 2016).

Бензол имеет сложную фазовую диаграмму, исследованную экспериментально до давлений около 30 ГПа (Thiery, Leger, 1988; Ciabini et al., 2005; 2007). Теоретический поиск стабильных структур проведен при давлении до 200 ГПа (Wen et al., 2011). Экспериментальные и теоретические данные хорошо согласуются в области умеренных давлений. Номенклатура фаз варьирует в разных работах, мы придерживались работы (Wen et al., 2011), где приняты следующие обозначения: I – $Pbca$, II – $P4_32,2$, III – $P2_1/c$ ($P2_1/a$) (табл. 1). Согласно экспериментальным данным, фаза III аморфизуется при давлении около 40 ГПа на 298 К. Теоретические расчеты показывают стабильность фазы III до 40–50 ГПа, где она превращается в фазу V ($P2_1$) (Wen et al., 2011). Высокотемпературная фаза IV (стабильная при

3–6 ГПа и 600–800 К) была предложена в работе (Cansell et al., 1993). Однако более детальные исследования фазовой диаграммы бензола с помощью многопуансонной техники не подтвердили наличие этой фазы (Chanyshev et al., 2018). Следует отметить возможную полимеризацию бензола при высоком давлении и образование графеноподобных структур (Wen et al., 2011), которые могут быть характерны и для всех ПАУ.

Для пирена и фенантрена определены высокобарические модификации со структурами, близкими к стабильным при 0.1 МПа. При этом сильно меняются параметры ячейки без существенного изменения кристаллической структуры (Fabbiani et al., 2006). Для нафталина, антрацена, тетрацена и пентацена исследована сжимаемость до давлений 9–12 ГПа (23 ГПа для антрацена) – при этом не обнаружено фазовых переходов (табл. 1). Однако более детальный анализ экспериментальных данных, а также последующие теоретические расчеты показали полиморфные переходы в тетрацене и пентацене при 5–7 ГПа без изменения структуры (Schatschneider et al., 2013). Фазовые соотношения при высоких давлениях не определялись для аценафтена и гексацена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты первопринципных расчетов представлены в табл. 2 и 3. В табл. 2 проводится сравнение параметров элементарной ячейки

Таблица 2. Рассчитанные параметры элементарной ячейки при стандартных условиях в сравнении с экспериментальными данными и предыдущими теоретическими расчетами

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	$V_0, \text{Å}^3$	Примечание
Бензол I	7.486	9.449	6.855	–	–	–	484.89	A
«	7.170	9.280	6.650	–	–	–	442.48	1, 0.7 ГПа
«	7.490	9.710	7.070	–	–	–	514.19	2
«	7.845	9.940	7.274	–	–	–	567.22	3, теор.
Бензол III	5.686	5.595	7.987	–	110.92	–	237.35	A
«	5.980	5.898	8.327	–	117.70	–	260.03	3, теор.
«	5.481	5.439	7.582	–	110.53	–	211.68	2, 1.8 ГПа, 540 К
«	5.417	5.376	7.532	–	110.00	–	206.12	1, 2.5 ГПа
Нафталин	8.213	6.002	8.731	–	123.58	–	358.58	A
«	8,261	5,987	8,682	–	122.67	–	361,44	4, 296 К
«	8.108	5.940	8.647	–	124.38	–	343.70	4, 296 К
«	8.035	5.890	8.565	–	123.59	–	337.65	5, 0.4 ГПа
«	8.190	5.999	8.584	–	124.00	–	349.64	6, теор.
Антрацен	8.603	5.954	11.166	–	124.51	–	471.30	A
«	8.557	6.012	11.186	–	124.24	–	475.72	7, 298 К
«	8.399	5.793	11.199	–	121.87	–	462.75	7, теор.
«	8.549	6.015	11.065	–	125.12	–	465.40	6, теор.

Таблица 2. Продолжение

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	$V_0, \text{Å}^3$	Примечание
Фенантрен I	8.521	6.068	9.386	—	97.96	—	480.65	A
«	8.472	6.166	9.467	—	98.01	—	489.72	8, 293 K
Фенантрен II*	12.937	3.822	17.693	—	99.13	—	863.71	9, 293 K
Аценафтен	8.332	14.003	7.090	—	—	—	827.24	A
«	8.290	14.000	7.225	—	—	—	838.53	10
Пирен III	15.350	4.009	8.412	—	102.59	—	505.17	A
«	15.350	3.852	8.650	—	103.30	—	497.74	5, 293 K
Тетрацен	7.901	6.090	13.505	101.27	113.24	85.63	585.60	A
«	7.943	6.064	12.650	101.31	99.04	94.15	586.69	7, 298 K
«	7.810	5.865	12.770	101.71	98.21	93.38	564.55	7, теор.
Пентацен	5.864	7.724	15.558	81.22	86.87	89.69	695.41	A
«	6.256	7.813	14.615	76.11	86.85	84.79	690.19	7, 298 K
«	5.971	7.714	14.911	79.05	85.22	85.59	670.65	7, теор.
Коронен	16.204	4.729	10.159	—	110.91	—	727.25	A
«	16.093	4.684	10.060	—	111.00	—	707.87	11
«	16.110	4.700	10.100	—	110.90	—	714.42	12
Гексацен	6.392	7.789	16.564	99.21	91.06	95.59	809.73	A
«	6.306	7.697	16.480	98.77	91.25	95.81	785.92	13

* – В данной работе параметры фенантрена II не рассчитаны, так как структура нестабильна при давлениях ниже 0.5 ГПа. Теор. – теоретический расчет при 0 К. А – данная работа. Другие источники: 1 – (Piermarini et al., 1969); 2 – (Thiery, Leger, 1988); 3 – (Wen et al., 2011); 4 – (Brock, Dunitz, 1982); 5 – (Fabbiani et al., 2006); 6 – (Журавлев и др., 2012); 7 – (Oehzelt et al., 2006); 8 – (Kay et al., 1971); 9 – (Fabbiani et al., 2004); 10 – (Hazell et al., 1986); 11 – (Zhao et al., 2013); 12 – (Fawcett, Trotter, 1966); 13 – (Watanabe et al., 2012).

при нулевом давлении с предыдущими экспериментальными и теоретическими данными. Учитывая примерное значение теплового расширения для молекулярных соединений ($\alpha \sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), различия между рассчитанными и измеренными параметрами находятся в пределах 3%, что свидетельствует о надежности проведенных расчетов. Сравнение сжимаемости с экспериментальными и предыдущими теоретическими расчетами проведено на рис. 2, 3. Оно также показывает близкое соответствие между расчетами и экспериментами.

В ходе расчетов для всех рассмотренных кристаллических решеток наблюдается их хорошая гидростатичность, которая улучшается с увеличением давления. Эти данные были получены в результате анализа рассчитанных величин тензора напряжений, диагональные члены которого в случае идеального гидростатического сжатия должны быть равны между собой, а недиагональные – обращаться в ноль. Так, абсолютные значения недиагональных компонент тензора напряжений не превышают величин 0.05 ГПа для всех изученных соединений во всем диапазоне давлений. Разница между ними достигает величин 0.05–0.07 ГПа, что составляет в некоторых случаях 70% от абсолютных величин компонент тензора в интервале давлений ниже

0.1 ГПа. Однако с ростом давления относительные величины отклонения диагональных членов тензора напряжений резко уменьшаются и не превышают 5% при давлениях до 3 ГПа и 1% при более высоких давлениях.

На рис. 2 показаны данные для бензола III. Следует отметить плохую сходимость между

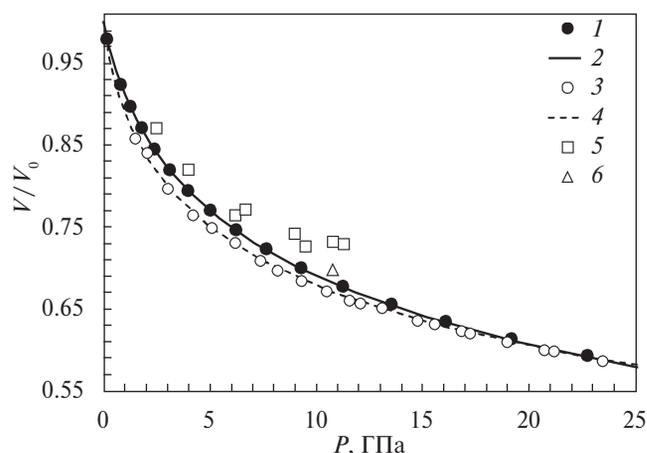


Рис. 2. Сравнение сжимаемости бензола III с литературными данными. 1 – данная работа, 2 – аппроксимация по УС Винэ, 3 – экспериментальные данные (Ciabini et al., 2005) при 540 К и их аппроксимация по УС Винэ (4), 5 – экспериментальные данные (Thiery, Leger, 1988) при 294 К, 6 – расчет из первых принципов (Wen et al., 2011).

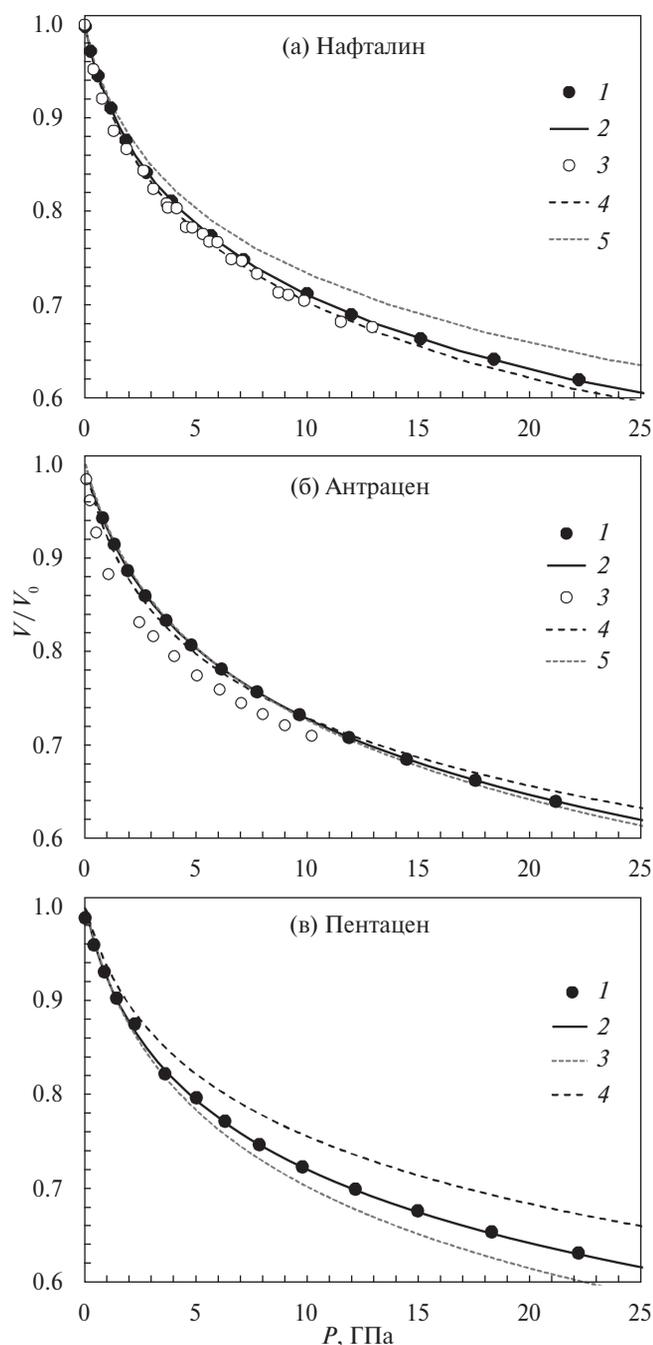


Рис. 3. Сравнение сжимаемости ПАУ, полученной в данной работе, с литературными данными. (а) Нафталин: 1 – данная работа и аппроксимация по УС Винэ (2), 3 – экспериментальные данные (Likhacheva et al., 2014a; 2014b) и их аппроксимация по УС Винэ (4), 5 – расчет из первых принципов (Журавлев и др., 2012). (б) Антрацен: 1 – данная работа и аппроксимация по УС Винэ (2), 3 – экспериментальные данные и 4 – расчет из первых принципов (Oehzelt et al., 2006), 5 – расчет из первых принципов (Журавлев et al., 2012). (в) Пентацен: 1 – данная работа и аппроксимация по УС Винэ (2), 3 – экспериментальные данные и 4 – расчет из первых принципов (Oehzelt et al., 2006).

экспериментальными измерениями в работах (Thiery, Leger, 1988) при 295 К и (Ciabini et al., 2005) при 540 К. Данные при 540 К соответствуют меньшим объемам, чем данные при 295 К. Это может объясняться тем, что температура снижает влияние девиаторных напряжений, которые влияют на точное определение объема ячейки. Кристаллы в образце в алмазной ячейке могут ориентироваться вдоль самого жесткого направления параллельно плоскостям алмаза, и это может повлиять на измерения. Очевидно, что нужны дополнительные исследования сжимаемости бензола. Наши расчетные данные в целом согласуются с объемами, измеренными в работе (Ciabini et al., 2005), однако параметры сжимаемости (табл. 3) также близко соответ-

Таблица 3. Значения параметров упругости по УС Винэ в интервале давлений 0–20 ГПа в сравнении с предыдущими экспериментальными и расчетными данными

Соединение	V_0 (см ³ /моль)	K_0 (ГПа)	K'	Источник
Бензол I	72.43 (9)	8.2 (1)	6.8 (1)	А
Бензол III	71.38 (60)	8.0 (1)	6.9 (1)	А
«	73.77	5.5	8.5	1, 540 К
Нафталин	107.60 (30)	8.9 (3)	7.3 (1)	А
«	108.70	8.4 (3)	7.2 (3)	2, эксп.
«	105.25	9.5	8.2	3, теор.
Антрацен	141.29 (19)	10.7 (1)	7.1 (1)	А
«	143.72	8.4 (6)	6.3 (4)	4, эксп.
«	139.32	8.5 (1)	8.7 (1)	4, теор.
«	139.91	11.4	6.6	3, теор.
Фенантрен I	143.74 (32)	10.7 (2)	7.0 (1)	А
Фенантрен II	139.73 (71)	10.1 (3)	7.3 (1)	А
Аценафтен	125.00 (70)	8.2 (4)	7.4 (1)	А
Пирен III	151.85 (13)	10.6 (1)	7.5 (1)	А
Тетрацен	174.61 (54)	12.2 (4)	6.7 (1)	А
«	176.06	9.0 (2)	7.9 (2)	4, эксп.
«	169.97	10.3 (2)	8.5 (1)	4, теор.
Пентацен	211.92 (1.26)	9.3 (5)	7.6 (1)	А
«	209.57	9.6	6.4	4, эксп.
«	201.92	11.2	8.6	4, теор.
Коронен	216.47 (0.65)	11.4 (4)	7.6 (1)	А
Гексацен	240.31 (1.07)	11.1 (5)	7.5 (1)	А

Примечания. А – данная работа; эксп. – экспериментальные данные; теор. – теоретический расчет. 1 – (Ciabini et al., 2005); 2 – (Likhacheva et al., 2014b); 3 – (Журавлев и др., 2012); 4 – (Oehzelt et al., 2006). В скобках показано стандартное отклонение для последних значащих цифр.

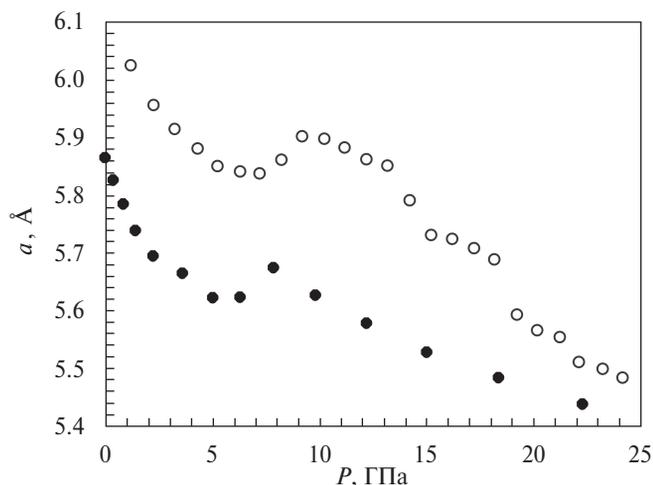


Рис. 4. Аномальная зависимость параметра a пентацена от давления. Черные кружки – данная работа, белые – данные работы (Schatschneider et al., 2013).

ствуют экспериментальным данным из работы (Thiery, Leger, 1988).

Сравнение с экспериментальными данными для нафталина, тетрацена и пентацена также показывает близкое соответствие полученных упругих параметров экспериментальным значениям (рис. 3). Максимальные различия для пентацена составляют 4% при 20 ГПа. Однако пентацен, как и аценафтен, имеет аномальную сжимаемость с возможными фазовыми переходами, которые следуют из расчетов. Аценафтен со структурой $Pmc2_1$ имеет границу абсолютной устойчивости при давлении около 1.5 ГПа, поэтому расчет для него показывает условные параметры сжимаемости.

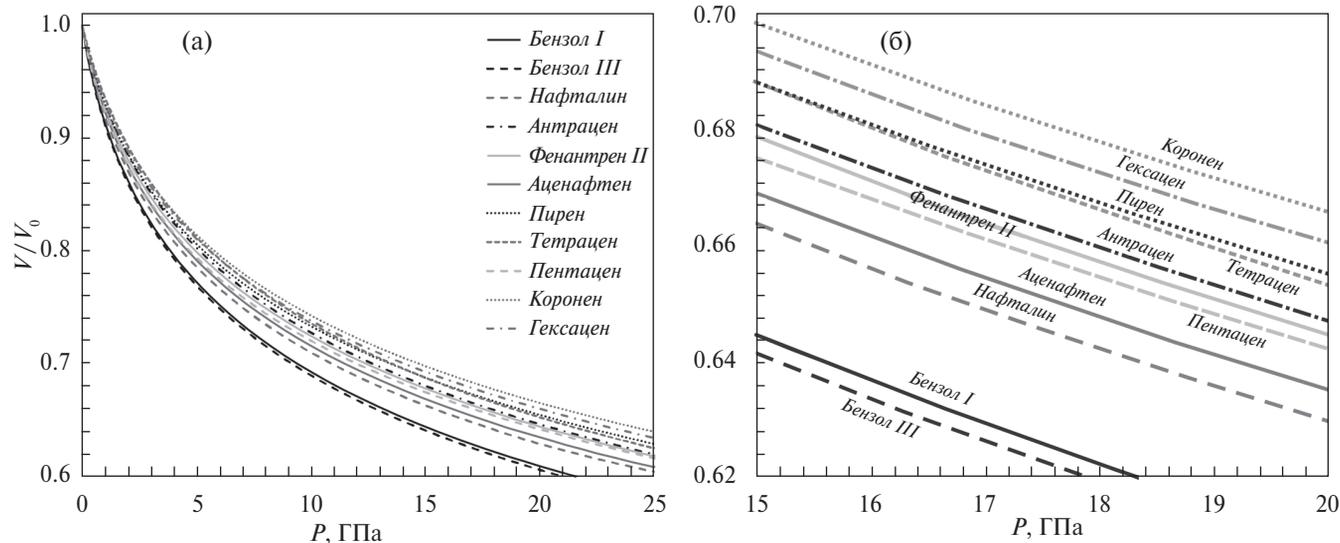


Рис. 5. Сравнение кривых сжимаемости бензола и ПАУ, полученных в данной работе: (а) на интервале давлений 0–25 ГПа, (б) в узком интервале давлений, позволяющем увидеть различия между отдельными линиями.

Пентацен имеет аномалии зависимости параметров элементарной ячейки от давления при 6–7 ГПа (рис. 4) и соответствующее небольшое изменение объема ячейки (рис. 3). Это уже было показано в работе (Schatschneider et al., 2013), где отмечается, что подобная зависимость связана с полиморфным переходом. При этом не меняются симметрия и мотив кристаллической решетки, а происходит лишь увеличение плотности упаковки за счет увеличения межплоскостных углов или угла между молекулами (елочного угла, herringbone angle). Там же показано, что наиболее заметны эти изменения при расчете поверхности Хиршфельда (Прокаева и др., 2009; Schatschneider et al., 2011). В работе (Schatschneider et al., 2013) подобные аномалии установлены и для тетрацена при давлении около 5 ГПа, однако в наших расчетах они не были обнаружены.

Расчет для различных полиморфов сделан для бензола и фенантрена. Он показывает, что сжимаемость двух различных полиморфов практически не отличается (табл. 3, рис. 5). Поэтому сравнение сжимаемостей между различными ПАУ правомерно, с нашей точки зрения, даже для структур, стабильных при нулевом (атмосферном) давлении, если структура не теряет абсолютной стабильности, которая фиксируется по выполнению условия $dP/dV = 0$ при высоком давлении. Безусловно, последующие расчеты, теоретический поиск стабильных структур или новые экспериментальные определения полиморфных переходов дадут более точные результаты подобного сравнения.

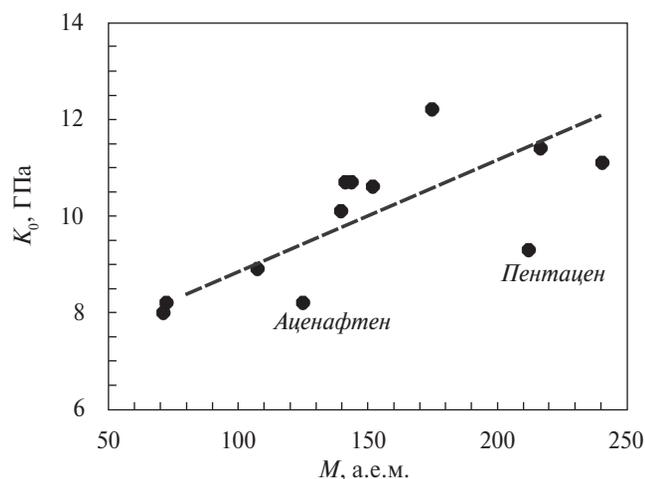


Рис. 6. Зависимость модуля всестороннего сжатия (K_0) от молекулярной массы ПАУ. Пунктирной линией показан тренд увеличения K_0 .

Все кривые сжимаемости исследованных ПАУ показаны на рис. 5. Очевидно, что все вещества имеют довольно близкие параметры сжимаемости (K_0 и K') с небольшим отклонением для бензола (табл. 3, рис. 5). Разница между относительным объемом всех ПАУ от нафталина до коронена при 20 ГПа не превышает 5%. Производные K' находятся в узком интервале — 6.9–7.5, поэтому можно проводить корреляцию модулей сжатия без дополнительной нормировки на единое значение K' . Наблюдается выраженная зависимость в ряду от бензола до гексацена (с увеличением атомной массы вещества) в сторону увеличения K_0 (рис. 6). Из общей зависимости выбиваются лишь аценафтен и пентацен. Скорее всего, это связано с отмеченными выше аномалиями сжимаемости из-за полиморфных переходов. Не наблюдается зависимости сжимаемости от кристаллической структуры. Как отмечалось, все вещества имеют близкую структуру, несмотря на различия в пространственных группах. Среди веществ с одинаковым числом бензольных колец большую сжимаемость имеют менее плотные структуры (например, тетрацен и гексацен по сравнению с пиреном и короненом, рис. 5).

Полученные данные по сжимаемости ПАУ можно использовать при разработке высокотемпературных уравнений состояния и расчета равновесного состава жидких и твердых компонентов системы С-О-Н. Сложность моделирования ПАУ при высоких температурах заключается в их последовательной полимеризации с увеличением температуры (Чанышев и др., 2014а; Chanyshev et al., 2015b; 2017; Kondrin et al., 2017).

Это обуславливает различия в полях стабильности, установленных экспериментально (Davydov et al., 2004; Чанышев и др., 2014а; Chanyshev et al., 2015а) и в результате термодинамического моделирования (Карпов и др., 1998; Зубков, 2001; 2009).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты первопринципных расчетов кристаллической структуры и параметров сжимаемости бензола и ряда полициклических ароматических углеводородов. Использовался метод теории функционала плотности с градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного потенциала в форме РВЕС учетом Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий (optPBE-vdW) с помощью программы VASP в интервале давлений 0–20 ГПа. Сравнение с экспериментальными данными и предыдущими теоретическими расчетами показывает релевантность выбранных подходов.

Все исследованные вещества от бензола до коронена и гексацена (с шестью бензольными кольцами) имеют близкую сжимаемость с модулем всестороннего сжатия от 8 до 12 ГПа и его производной по давлению 6.9–7.5. Близость рассчитанных параметров указывает на основную роль уменьшения межмолекулярных расстояний при сжатии ПАУ и слабую деформацию самих молекул и бензольных колец. Установлена слабая зависимость сжимаемости от количества атомов (бензольных колец) в молекуле вещества или от типа кристаллической структуры. Соединения с большим количеством бензольных колец, а также более плотной структурой колец — циклические (пирен, коронен), имеют меньшую сжимаемость по отношению к менее плотным ПАУ (тетрацен, гексацен). Некоторые ПАУ имеют высокобарические модификации, однако корректное описание их структур, позволяющее получить упругие модули, еще не сделано и требует дополнительных исследований.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Информационно-вычислительному центру Новосибирского государственного университета за возможность использования вычислительного кластера, на котором были произведены все расчеты.

Источник финансирования

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гаранин В.К., Биллер А.Я., Скворцова В.Л., Бовкун А.В., Бондаренко Г.В. (2011) Полифазные углеводородные включения в гранате из алмазоносной трубки Мир. *Вест. МГУ. Сер. 4: Геологическая* **2**, 42–50.
- Журавлев Ю.Н., Федоров И.А., Киямов М.Ю. (2012) Первопринципное исследование кристаллической структуры и уравнения состояния нафталина и антрацена. *Журнал структурной химии* **53** (7), 425–431.
- Зубков В.С. (2001) К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы С–Н–N–O–S в РТ-условиях верхней мантии. *Геохимия* (2), 131–145.
- Zubkov V.S. (2001) Composition and speciation of fluid in the system С–Н–N–O–S at P–T conditions of the upper mantle. *Geochem. Int.* **39** (2), 109–122.
- Зубков В.С. (2009) Закономерности распределения и гипотезы происхождения конденсированных нафтидов в магматических породах различных геодинамических обстановок. *Геохимия* (8), 787–804.
- Zubkov V.S. (2009) Tendencies in the distribution and hypotheses of the genesis of condensed naphthides in magmatic rocks from various geodynamic environments. *Geochem. Int.* **47** (8), 741–757.
- Каминский Ф.В., Кулакова И.И., Оглобина А.И. (1985) О полициклических ароматических углеводородах в карбонадо и алмазе. *ДАН* **283** (4), 985–988.
- Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н., Бычинский В.А. (1998) Римейк термодинамической модели системы С–Н Э.Б. Чекалюка. *ДАН* **358** (2), 222–225.
- Кулакова И.И., Оглобина А.И., Руденко А.П., Флоровская В.Н., Боткунов А.И., Скворцова В.Л. (1982) Полициклические ароматические углеводороды в минералах-спутниках алмаза и возможный механизм их образования. *ДАН* **267** (6), 1458–1461.
- Литасов К.Д. (2011) Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии С–O–H–флюида по экспериментальным данным. *Геология и геофизика* **52** (5), 613–635.
- Политов А.А., Фурсенко Б.А., Болдырев В.В. (2000) Димеризация антрацена в условиях высокого давления и сдвига. *ДАН* **371** (1), 59–62.
- Прокаева М.А., Бабури И.А., Сerezкин В.Н. (2009) О методах определения площадей поверхности молекул. *Журнал структурной химии* **50** (5), 905–910.
- Чанышев А.Д., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Э. (2014а) Исследование полициклических ароматических углеводородов при давлениях 6–9 ГПа с помощью рентгеновской дифрактометрии и синхротронного излучения. *ДАН* **458** (5), 594–597.
- Чанышев А.Д., Лихачева А.Ю., Гаврюшкин П.Н., Литасов К.Д. (2016) Сжимаемость, фазовые переходы и аморфизация коронена при давлении до 6 ГПа. *Журнал структурной химии* **57** (7), 1570–1573.
- Чанышев А.Д., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Фурукава Й., Отани Э. (2014б) Условия стабильности полициклических ароматических углеводородов при высоких давлениях и температурах. *Геохимия* **52** (9), 837–842.
- Chanyshev A.D., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Furukawa Y., Ohtani E. (2014) Conditions for the stability of polycyclic aromatic hydrocarbons at high pressures and temperatures. *Geochem. Int.* **52** (9), 767–772.
- Чекалюк Э.Б. (1967) Нефть верхней мантии Земли. Киев: Наукова думка, 258 с.
- Allamandola L.J., Tielens A.G., Barker J.R. (1989) Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons: the infrared emission bands, the excitation/emission mechanism, and the astrophysical implications. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **71** (4), 733–775.
- Becker L., Glavin D.P., Bada J.L. (1997) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Antarctic Martian meteorites, carbonaceous chondrites, and polar ice. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61** (2), 475–481.
- Brock C.P., Dunitz J.D. (1982) Temperature dependence of thermal motion in crystalline naphthalene. *Acta Cryst. B* **38**, 2218–2228.
- Brock C.P., Dunitz J. (1990) Temperature dependence of thermal motion in crystalline anthracene. *Acta Cryst. B* **46**, 795–806.
- Camerman A., Trotter J. (1965) The crystal and molecular structure of pyrene. *Acta Cryst.* **18** (4), 636–643.
- Campbell R.B., Robertson J.M., Trotter J. (1961) The crystal and molecular structure of pentacene. *Acta Cryst.* **14** (7), 705–711.
- Campbell R.B., Robertson J.M., Trotter J. (1962) The crystal structure of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene. *Acta Cryst.* **15** (3), 289–290.
- Cansell F., Fabre D., Petitot J.P. (1993) Phase transitions and chemical transformations of benzene up to 550°C and 30 GPa. *J. Chem. Phys.* **99**, 7300–7304.
- Chanyshev A.D., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E. (2015a) In situ X-ray diffraction study of polycyclic aromatic hydrocarbons at pressures of 7–15 GPa: Implication to deep-seated fluids in the Earth and planetary environments. *Chem. Geol.* **405**, 39–47.
- Chanyshev A.D., Litasov K.D., Furukawa Y., Kokh K.A., Shatskiy A.F. (2017) Temperature-induced oligomerization of polycyclic aromatic hydrocarbons at ambient and high pressures. *Scientific Rep.* **7** (1), 7889.
- Chanyshev A.D., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Furukawa Y., Yoshino T., Ohtani E. (2015b) Oligomerization and carbonization of polycyclic aromatic hydrocarbons at high pressure and temperature. *Carbon* **84**, 225–235.
- Chanyshev A.D., Litasov K.D., Rashchenko S.V., Sano-Furukawa A., Kagi H., Hattori T., Shatskiy A.F., Dymshits A.M., Sharygin I.S., Higo Y. (2018) High-pressure high-temperature study of benzene: Refined crystal structure and new phase diagram up to 8 GPa and 923 K. *Cryst. Growth Design* **18** (5), 3016–3026.
- Ciabini L., Gorelli F.A., Santoro M., Bini R., Schettino V., Mezouar M. (2005) High-pressure and high-temperature equation of state and phase diagram of solid benzene. *Phys. Rev. B* **72** (9), 094108.

- Ciabini L., Santoro M., Gorelli F.A., Bini R., Schettino V., Raugeri S. (2007) Triggering dynamics of the high-pressure benzene amorphization. *Nature Mat.* **6** (1), 39–43.
- Davydov V., Rakhmanina A., Agafonov V., Narymbetov B., Boudou J.-P., Szwarz H. (2004) Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons to graphite and diamond at high pressures. *Carbon* **42** (2), 261–269.
- Dion M., Rydberg H., Schröder E., Langreth D.C., Lundqvist B.I. (2004) Van der Waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.* **92** (24), 246401.
- Dreizler R., Gross E. (1995) Density functional theory. New York: Plenum Press, 685 p.
- Ehrenfreund P., Charnley S.B. (2000) Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: A voyage from dark clouds to the early Earth. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **38** (1), 427–483.
- Fabbiani F.P., Allan D.R., Parsons S., Pulham C.R. (2006) Exploration of the high-pressure behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons: naphthalene, phenanthrene and pyrene. *Acta Cryst. B* **62**, 826–842.
- Fabbiani F.P.A., Allan D.R., David W.I.F., Moggach S.A., Parsons S., Pulham C.R. (2004) High-pressure recrystallisation—a route to new polymorphs and solvates. *CrystEngComm* **6**, 505–511.
- Fawcett J.K., Trotter J. (1966) The crystal and molecular structure of coronene. *Proc. Royal Soc. London A* **289**, 366–376.
- Hazell A.C., Hazell R.G., Norskov-Lauritsen L., Briant C.E., Jones D.W. (1986) A neutron diffraction study of the crystal and molecular structure of acenaphthene. *Acta Cryst. C* **42**, 690–693.
- Hohenberg P., Kohn W. (1964) Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864.
- Kay M., Okaya Y., Cox D. (1971) A refinement of the structure of the room-temperature phase of phenanthrene, $C_{14}H_{10}$, from X-ray and neutron diffraction data. *Acta Cryst. B* **27**, 26–33.
- Klimeš J., Bowler D.R., Michaelides A. (2010) Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *J. Phys. Condensed Matter* **22** (2), 022201.
- Klimeš J., Bowler D.R., Michaelides A. (2011) Van der Waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B* **83**, 195131.
- Kondrin M.V., Nikolaev N.A., Boldyrev K.N., Shulga Y.M., Zibrov I.P., Brazhkin V.V. (2017) Bulk graphanes synthesized from benzene and pyridine. *CrystEngComm* **19** (6), 958–966.
- Kresse G., Furthmüller J. (1996) Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comp. Mater. Sci.* **6**, 15–50.
- Kresse G., Joubert D. (1999) From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59** (3), 1758–1775.
- Likhacheva A.Y., Rashchenko S.V., Litasov K.D. (2014a) High-pressure structural properties of naphthalene up to 6 GPa. *J. Appl. Cryst.* **47** (3), 984–991.
- Likhacheva A.Y., Rashchenko S.V., Chanyshev A.D., Inerbaev T.M., Litasov K.D., Kilin D.S. (2014b) Thermal equation of state of solid naphthalene to 13 GPa and 773 K: In situ X-ray diffraction study and first principles calculations. *J. Chem. Phys.* **140** (16), 164508.
- Oehzelt M., Aichholzer A., Resel R., Heimel G., Venuti E., Della Valle R. (2006) Crystal structure of oligoacenes under high pressure. *Phys. Rev. B* **74** (10), 104103.
- Oehzelt M., Heimel G., Resel R., Puschnig P., Hummer K., Ambrosch-Draxl C., Takemura K., Nakayama A. (2003) High pressure x-ray study on anthracene. *J. Chem. Phys.* **119** (2), 1078–1084.
- Oro J., Gibert J., Lichtenstein H., Wikstrom S., Flory D. (1971) Amino-acids, aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature* **230**, 105–106.
- Petricek V., Cisarová I., Hummel L., Kroupa J., Brezina B. (1990) Orientational disorder in phenanthrene. Structure determination at 248, 295, 339 and 344 K. *Acta Cryst. B* **46**, 830–832.
- Piermarini G., Mighell A., Weir C., Block S. (1969) Crystal structure of benzene II at 25 kilobars. *Science* **165**, 1250–1255.
- Román-Pérez G., Soler J.M. (2009) Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **103** (9), 096102.
- Schatschneider B., Phelps J., Jezowski S. (2011) A new parameter for classification of polycyclic aromatic hydrocarbon crystalline motifs: a Hirshfeld surface investigation. *CrystEngComm* **13**, 7216–7223.
- Schatschneider B., Monaco S., Tkatchenko A., Liang J.-J. (2013) Understanding the structure and electronic properties of molecular crystals under pressure: application of dispersion corrected DFT to oligoacenes. *J. Phys. Chem. A* **117** (34), 8323–8331.
- Thiery M.M., Leger J.M. (1988) High-pressure solid phases of benzene. 1. Raman and X-ray studies of C_6H_6 at 294 K up to 25 GPa. *J. Chem. Phys.* **89** (7), 4255–4271.
- Tielens A.G.G.M. (2008) Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **46**, 289–337.
- Venuti E., Della Valle R.G., Brillante A., Masino M., Girlando A. (2002) Probing pentacene polymorphs by lattice dynamics calculations. *J. Amer. Chem. Soc.* **124** (10), 2128–2129.
- Venuti E., Della Valle R.G., Farina L., Brillante A., Masino M., Girlando A. (2004) Phonons and structures of tetracene polymorphs at low temperature and high pressure. *Phys. Rev. B* **70**, 104106.
- Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R. (1987) Compressibility of solids. *J. Geophys. Res.* **92**, 9319–9325.
- Watanabe M., Chang Y.J., Liu S.-W., Chao T.-H., Goto K., Islam M.M., Yuan C.-H., Tao Y.-T., Shinmyozu T., Chow T.J. (2012) The synthesis, crystal structure and charge-transport properties of hexacene. *Nature Chem.* **4** (7), 574–578.
- Wen X.D., Hoffmann R., Ashcroft N.W. (2011) Benzene under high pressure: a story of molecular crystals transforming to saturated networks, with a possible intermediate metallic phase. *J. Amer. Chem. Soc.* **133** (23), 9023–9035.
- Zhao X.-M., Zhang J., Berlie A., Qin Z.-X., Huang Q.-W., Jiang S., Zhang J.-B., Tang L.-Y., Liu J., Zhang C. (2013) Phase transformations and vibrational properties of coronene under pressure. *J. Chem. Phys.* **139** (14), 144308.

HIGH-PRESSURE ELASTIC PROPERTIES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS OBTAINED BY FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS

© 2019 K. D. Litasov^{a,b,*}, T. M. Inerbaev^{a,c,**}, F. U. Abuova^{c,***},
A. D. Chanyshiev^{a,b,****}, A. K. Dauletbekova^{c,*****}, A. T. Akilbekov^{c,*****}

^a Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 3 Koptyuga Ave., Novosibirsk, 630090, Russia

^b Novosibirsk State University, 2 Pirogova St., Novosibirsk, 630090, Russia

^c Gumilyov Eurasian National University, 2, Satpayev str., Astana, 010000, Kazakhstan

e-mail: *klitasov@igm.nsc.ru; **talgat.inerbaev@gmail.com; ***super.fatima-82@yandex.kz;

****chanyshiev_90@mail.ru; *****dauletbekova_ak@enu.kz; *****akilbekov_at@enu.kz

Received: 04.06.2018

Received version received: 27.08.2018

Accepted: 27.08.2018

Crystal structure and compressibility parameters of benzene and a number of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were calculated by first-principles methods of the density functional theory with a gradient approximation of the exchange-correlation potential in the form of PBE, taking into account the van der Waals interactions optPBE-vdW in a pressure interval of 0–20 GPa. A comparison with the experimental data for benzene, naphthalene, tetracene, and pentacene shows a high accuracy of the calculations. All studied materials have a close compressibility with the bulk modulus from 8 to 12 GPa and its pressure derivative 6.9–7.5, which consistent with a decrease in the intermolecular distances and a weak deformation of the molecules and benzene rings themselves. There is a weak dependence of the compressibility on the number of atoms (benzene rings) in the molecule or on the type of crystal structure (most PAHs have a space group $P2_1/a$). Compounds with a large number of benzene rings, as well as a denser ring structure – cyclic (pyrene, coronene) have lower compressibility with respect to less dense PAHs (tetracene, hexacene). Some PAHs, benzene, phenanthrene, pyrene and coronene, have high-pressure modifications, but a correct description of their structures, which allows to obtain elastic modules, has not yet been made. The obtained data on PAH compressibility can be used in the development of high-temperature equations of state and calculation of the equilibrium composition of the liquid and solid components of the C-O-H system.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, compressibility, equation of state, high pressure, first principles

(For citation: Litasov K.D., Inerbaev T.M., Abuova F.U., Chanyshiev A.D., Dauletbekova A.K., Akilbekov A.T. High-Pressure Elastic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Obtained by First-Principles Calculations. *Geokhimiya*. 2019;64(5):460–470. DOI: 10.31857/S0016-7525645460-470)