

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СТИРОЛА В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

EQUATION OF STATE OF STYRENE AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES

А. А. Рыкунов, М. А. Воробьёва

A. A. Rykounov, M. A. Vorobyova

Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. академ. Е. И. Забабахина

Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute of Technical Physics

Путем комбинации методов квантовой (QMD) и классической (CMD) молекулярной динамики получена информация о термодинамических характеристиках стирола и его микроструктуре в экстремальных условиях. Сочетание двух подходов позволило, с одной стороны, уверенно описывать всю совокупность межатомных взаимодействий, в том числе, имеющих квантовую природу, а с другой – проследить эволюцию достаточно больших систем (10^5 – 10^6 атомов) на временах порядка 1 нс, недоступных для метода QMD. Полученное в работе уравнение состояния хорошо согласуется с имеющимся массивом экспериментальных данных по ударно-волновому нагружению как стирола, так и полистирола.

Стирол ($C_6H_5-CH=CH_2$) является одним из важнейших ароматических углеводородов для изготовления пластиков. Помимо широкого использования в промышленности и быту, полимеризованный стирол находит применение в области экспериментальной физики, выступая, например, в качестве аблятора при исследовании воздействия лазерного излучения на вещество. Кроме того, он является простейшей модельной системой, воспроизводящей свойства чистых и допированных полимеров, применяемых для нужд инерциального термоядерного синтеза. Указанные задачи требуют понимания свойств полистирола при ударно-волновом нагружении до относительно высоких давлений (от нескольких гигапаскалей до нескольких мегабар). Так как этот полимер часто используется во вспененном виде, его уравнение состояния должно хорошо описывать не только основную ударную адиабату, но и ударные адиабаты пористых образцов.

С точки зрения описания межмолекулярных взаимодействий, несмотря на простой состав, стирол нельзя отнести к беспроблемным структурам. С одной стороны, малополярная ковалентная связь С–Н в алифатическом радикале не предполагает доминирующего вклада взаимодействий со значительным электростатическим вкладом таких, на-

пример, как сильная водородная связь. С другой стороны, возрастает роль вездесущих дисперсионных взаимодействий, плохо описываемых большинством широко применяемых в настоящее время теоретических схем, в частности, классической теорией функционала плотности. Кроме того, наличие ароматического фрагмента допускает существование различного рода «экзотических» межмолекулярных взаимодействий, таких как взаимодействие атомов водорода, несущих небольшой положительный заряд, с π -электронной системой бензольного кольца, а также π -стэкинг взаимодействие, при котором фенильные радикалы ориентируются параллельно друг другу.

Разумеется, физическая модель, используемая при создании уравнения состояния стирола, должна хорошо описывать всю совокупность реализуемых внутри- и межмолекулярных взаимодействий. На это требование накладывается желание получить результаты в разумные сроки и для возможно большего числа точек на фазовой диаграмме. Такую возможность, на данный момент, предоставляют два подхода. Первый из них – квантовая молекулярная динамика (QMD), в которой совмещено классическое рассмотрение эволюции ядерной подсистемы и решение для каждой конфигурации ядер стационарного уравнения Шрёдингера. Ключо-

чевой проблемой метода QMD является корректный выбор обменно-корреляционного функционала (ОКФ) энергии, включающего всю совокупность неклассических взаимодействий, таких как обмен и корреляция электронов. Для расчетов термодинамических и структурных свойств сложных органических соединений в последнее время широко используются эмпирические поправки к ОКФ, призванные учесть дисперсионные взаимодействия [1]. Вопрос о необходимости их включения в расчет должен решаться на основе анализа микроструктуры вещества, например, путем рассмотрения радиальной функции распределения (РФР). Второй подход – классическая молекулярная динамика (CMD) с хорошо параметризованным классическим потенциалом межатомного взаимодействия. В данном методе не требуется решения квантово-механических уравнений. Однако эмпирический потенциал должен описывать всю совокупность внутри- и межмолекулярных взаимодействий, а это означает, что он, если необходимо получение количественных результатов, неизбежно будет довольно сложным. Поскольку мы хотим описать поведение стирола, в том числе, и при высоких температурах, потенциал должен также допускать возможность разрыва ковалентных связей. Наиболее перспективным классическим потенциалом, удовлетворяющим всем указанным требованиям, на наш взгляд является силовое поле ReaxFF, параметризованное для углеводородов [2].

Каждый из двух подходов имеет свои недостатки. Метод QMD может быть применен для моделирования лишь очень небольших систем, содержащих порядка нескольких сотен атомов, а характерные времена моделирования ограничены несколькими пикосекундами. С другой стороны, метод CMD обладает ограниченной предсказательной силой, так как основывается на эмпирических данных, используемых при параметризации силового поля. Таким образом, только совместное использование обоих подходов позволяет выявить целостную картину процессов, происходящих в веществе в экстремальных условиях ударно-волнового нагружения. Для моделирования методом QMD нами была выбрана кубическая ячейка, содержащая 160 атомов (10 молекул стирола). Расчеты проводились в псевдопотенциальном приближении с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [3]. В расчетах CMD с силовым полем ReaxFF эта ячейка была дополнительно размножена до размеров $6 \times 6 \times 6$ и, таким образом, содержала 34560 атомов.

По данным статических и динамических экспериментов (см. [4, 5] и ссылки в них) в углеводородах за фронтом ударной волны предполагается сепарация атомов углерода и водорода. Подчеркнем, что процесс роста углеродных кластеров никогда не был прослежен в динамике и его влияние на вид ударной адиабаты нельзя считать достоверно установленным. Тем не менее, при составлении полуэмпирических уравнений состояния данная модель позволяет описать многие свойства ударно-сжатого полистирола [6] и других углеводородов [5]. На уровне микроструктуры разрыв и образование новых связей удобно отслеживать, используя парные корреляционные функции $g_{CC}(r)$ и $g_{CH}(r)$. Результаты соответствующих расчетов представлены на рис. 1 и 2. Рассмотрим сначала парную корреляционную функцию $g_{CC}(r)$.

При температуре 2,5 кК и относительной плотности порядка 2 наблюдается хорошее согласие результатов первопринципных расчетов и моделирования методами классической молекулярной динамики (рис. 1, а). Три пика, наблюдаемые в расчете по методу QMD также прослеживаются и в CMD-расчете, хотя положения второго и третьего пиков смещены в область несколько больших расстояний. Небольшой пик на расстоянии 1,2 Å может соответствовать зарождению углеродных кластеров, однако важно отметить, что вид функции $g_{CC}(r)$, полученной методом CMD, практически не зависит от времени моделирования. Это означает, что по крайней мере на протяжении 1 нс при температуре 2,5 кК не образуется углерод – углеродных связей нового типа, по сравнению с существовавшими изначально. Визуальное наблюдение супер-ячеек показывает, что в данных условиях стирол полимеризован. Образец представляет собой каркасную трехмерную структуру, состоящую из конденсированных циклов различного размера, включающих группы $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}=\text{}$. Из графиков функции $g_{CH}(r)$ при тех же условиях (рис. 2, а) видно что на протяжении всего времени моделирования также не происходит разрыва или образования связей C–H. Указанные наблюдения позволяют усомниться в высказанной в работах [4] и [5] гипотезе о влиянии на вид ударных адиабат углеводородов углеродных кластеров, формирующихся за фронтом ударной волны. Если такие кластеры и образуются, время их формирования должно быть достаточно большим (значительно больше 1 нс).

С ростом температуры происходит разрыв ковалентных связей, сопровождающийся уменьшением пиков на графиках парных корреляционных функций $g_{CC}(r)$ и $g_{CH}(r)$ при температурах 5

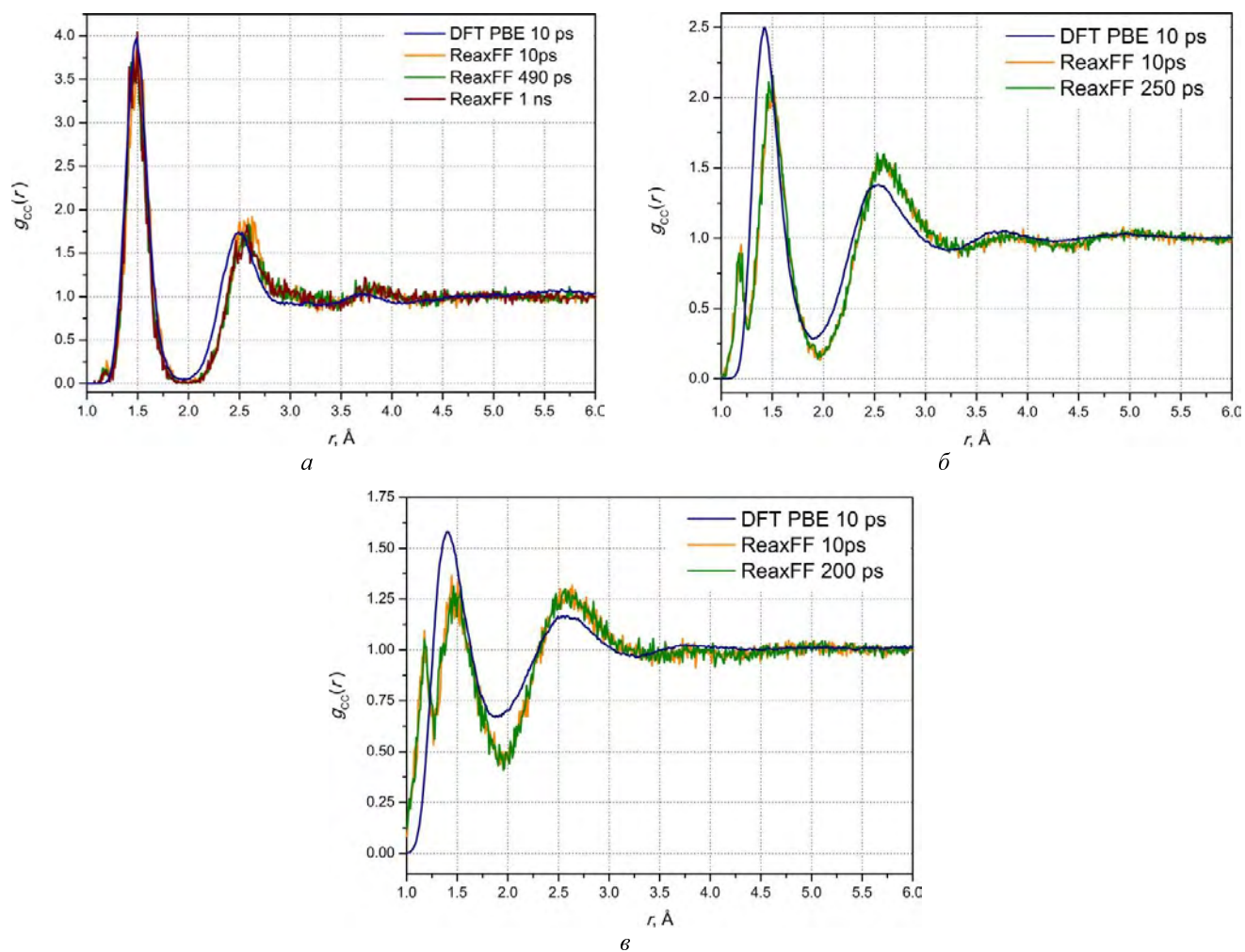


Рис. 1. Парные корреляционные функции «углерод – углерод» $g_{cc}(r)$ в стироле. (а) $T = 2500$ К, $\rho = 2,0$ г/см³; (б) $T = 5000$ К, $\rho = 2,4$ г/см³; (в) $T = 10000$ К, $\rho = 2,4$ г/см³

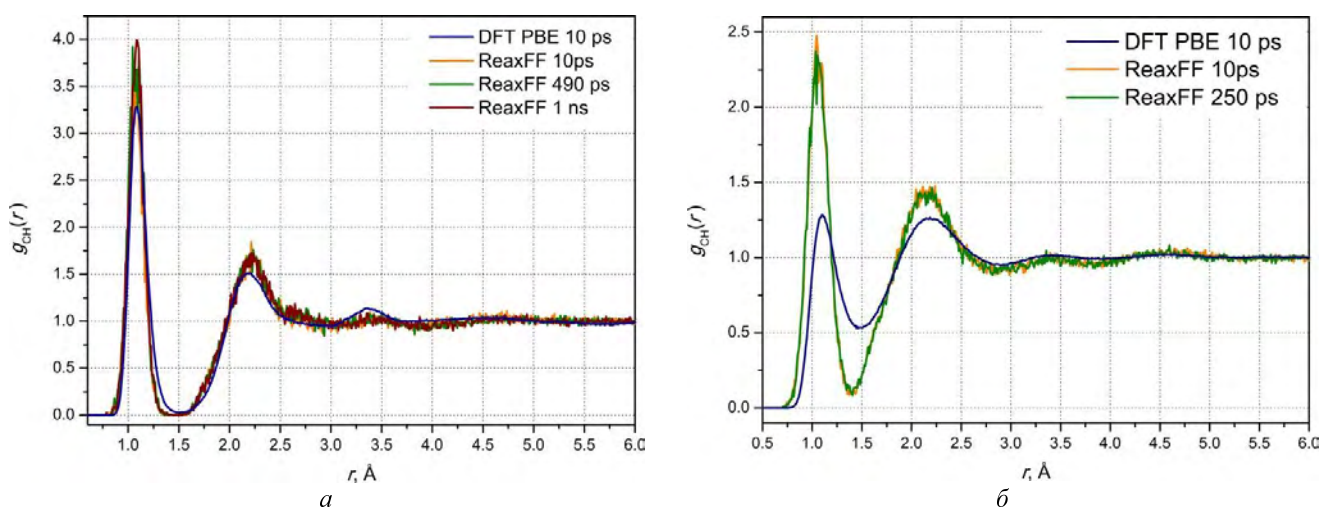
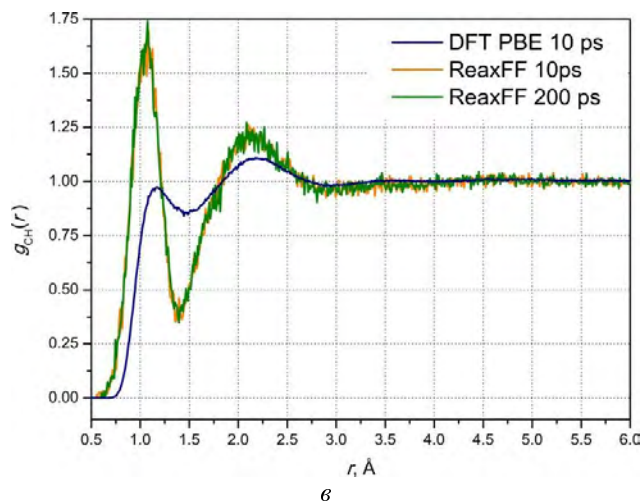


Рис. 2. Парные корреляционные функции «углерод – водород» $g_{ch}(r)$ в стироле. (а) $T = 2500$ К, $\rho = 2,0$ г/см³; (б) $T = 5000$ К, $\rho = 2,4$ г/см³; (в) $T = 10000$ К, $\rho = 2,4$ г/см³ (оконч. рис. см. на с. 230)



Окончание рис. 2

и 10 кК (рис 1, б, в и 2, б, в). При этом в методе QMD связи разрываются легче, чем в методе CMD. При температуре 10 кК единственный максимум функции $g_{CH}(r)$, превышающий единицу (то есть характеризующий более вероятное обнаружение другого атома углерода рядом с выбранным, по сравнению с идеальным газом), находится приблизительно посередине между суммой ковалентных (1,5 Å) и ван-дер-ваальсовых (3,4 Å) радиусов. Практически все связи C–H разрываются при температуре 5 кК, однако образования молекулярного водорода в таких условиях уже, разумеется, не происходит, вопреки предположению, высказанному в работе [4].

Наиболее важное заключение, которое можно сделать из сопоставления графиков парных корреляционных функций состоит в том, что различия между методиками QMD и CMD не являются зависящими от времени проведения моделирования и размеров супер-ячейки. В ходе эволюции рассматриваемых систем мы не наблюдали проявления каких-либо качественно новых эффектов, а различия в виде функций $g(r)$ целиком определяются внутренними параметрами обоих подходов. Этот вывод отчасти легитимизирует широко применяемое обобщение результатов моделирования методами квантовой молекулярной динамики на объекты макроскопических размеров, таких как образцы, подвергаемые ударному воздействию.

На основе результатов моделирования методами классической и квантовой молекулярной динамики нами были рассчитаны точки на основной ударной адиабате (поли-)стирола (рис. 3), а также ударных адиабатах пористых образцов (рис. 4). Эти данные были сопоставлены как с имеющимся массивом экспериментальной информации [7–10], так и с расчетной работой [11], а также с полуэм-

пирическим уравнением состояния [6]. Последнее, аналогично более ранней работе [4], было построено в предположении, что за ударно-волновым фронтом формируется алмазоподобная углеродная фаза. Описание данного процесса в рамках термодинамического формализма фазовых переходов первого рода привело к появлению на ударных адиабатах изломов, которые становятся особенно заметными при небольших начальных плотностях (см. рис 4, а, б). Столь явных изменений поведения ударной адиабаты не наблюдается, однако, в обоих типах расчетов, выполненных в данной работе.

Из рис. 3 следует, что полученная методом квантовой молекулярной динамики основная ударная адиабата полистирола лучше соотносится с экспериментальными данными, по сравнению с предложенной в работе [6], как в координатах «плотность – давление», так и «плотность – температура». В то же время моделирование с классическим силовым полем ReaxFF при температурах выше 5 кК предсказывает существенно более жесткое ее поведение, что может быть связано с большей прочностью химических связей в CMD-расчетах, по сравнению с QMD, о которой было упомянуто при анализе микроструктуры в терминах РФР (рис. 1, 2). Отметим также, что на положение точек на ударной адиабате мало влияет продолжительность моделирования: точки на рис. 4, а, полученные на временных отсечках 10 пс и 1 нс, практически совпадают друг с другом.

С уменьшением начальной плотности полистирола расхождение между ударными адиабатами, вычисленными в данной работе и предсказанными по полуэмпирическому уравнению состояния [6], усугубляется. Отсутствие экспериментальных данных в области высоких давлений

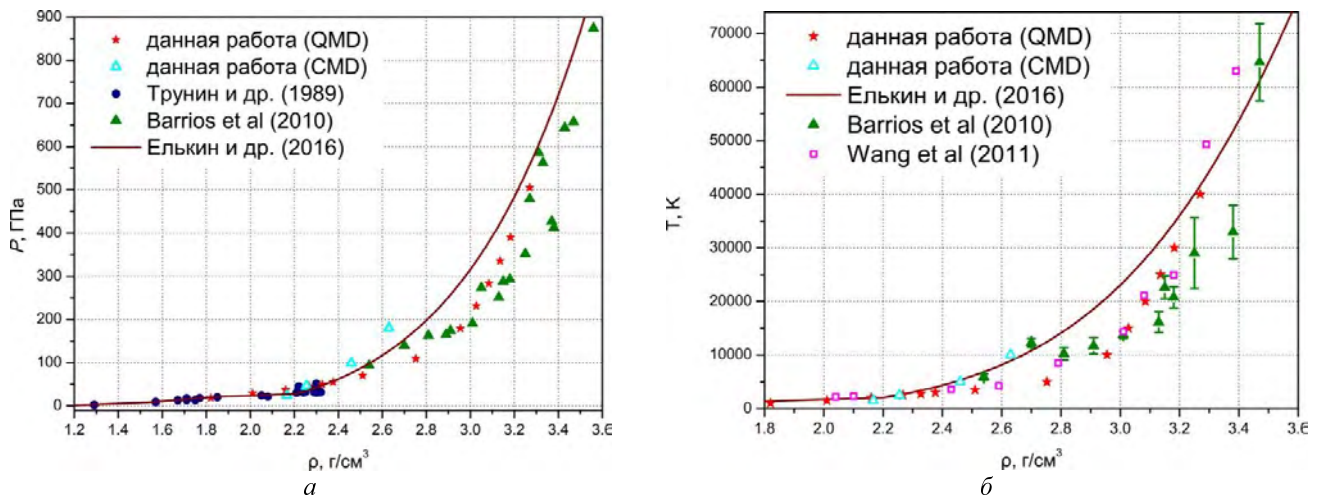


Рис. 3. Основная ударная адиабата стирола ($\rho_0 = 1,05 \text{ г/см}^3$) в координатах «плотность – давление» (а) и «плотность – температура» (б)

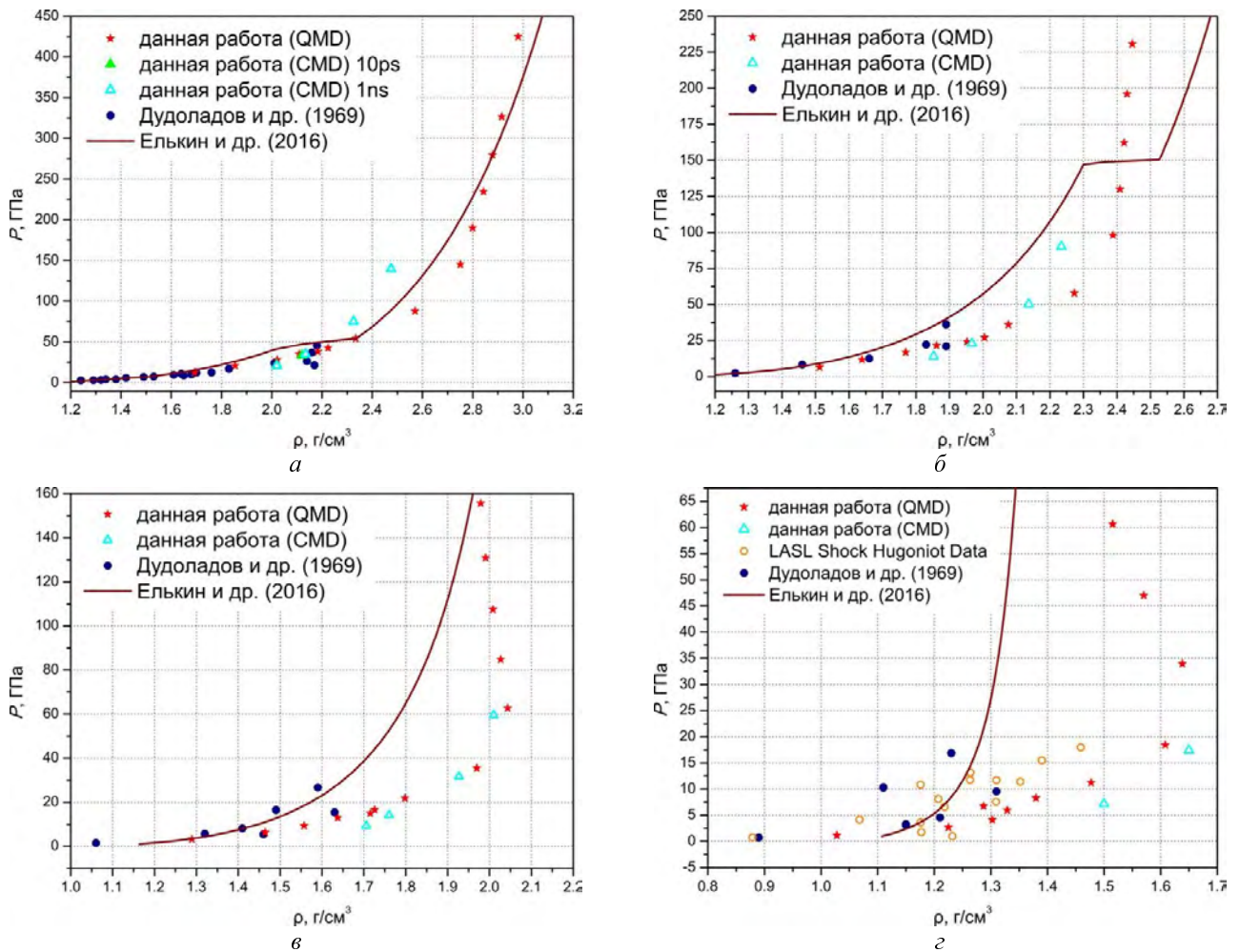


Рис. 4. Ударные адиабаты пористых образцов стирола с начальными плотностями $\rho_0 = 0,92 \text{ г/см}^3$ (а), $\rho_0 = 0,7 \text{ г/см}^3$ (б), $\rho_0 = 0,5 \text{ г/см}^3$ (в) и $\rho_0 = 0,3 \text{ г/см}^3$ (з)

для пористых образцов не позволяет отдать однозначного предпочтения тому или иному уравнению состояния. Более легкий разрыв химических связей в первопринципных расчетах приводит к

тому, что при плотностях, близких к нормальным, ударные адиабаты в методе QMD проходят мягче, чем в методе CMD, а при малых начальных плотностях наблюдается обратная картина. Репарамет-

ризация классического потенциала в соответствии с данными по микроструктуре, полученными из первых принципов, вероятно, приведет к улучшению согласия между двумя наборами данных и позволит оценить долговременные структурные эффекты, проявляющиеся при ударно-волновом нагружении стирола до давлений порядка нескольких мегабар.

Список литературы

1. Rykounov A. A. Investigation of the pressure dependent thermodynamic and elastic properties of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene using dispersion corrected density functional theory // *J. Appl. Phys.* 2015. Vol. 117, P. 215901.

2. Van Duin A. C. T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard III W.A. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons // *J. Phys. Chem. A* 2001. Vol 105, P. 9396–9409.

3. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, P. 3865–3868.

4. Ree F. H. Systematics of high-pressure and high-temperature behavior of hydrocarbons // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 70, P. 974–983.

5. Nellis W. J., Ree F. H., Trainor R. J., Mitchell A. C., Boslough M. B. Equation of state and optical luminosity of benzene, polybutene, and poly-

ethylene shocked to 210 GPa (2.1 Mbar) // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80, N 6. P. 2789–2799.

6. Елькин В. М., Михайлов В. Н., Михайлова Т. Ю. Полуэмпирическое уравнение состояния и фазовая диаграмма двух конденсированных фаз полистирола // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теоретическая и прикладная физика.* 2016. Вып. 3. С. 17–23.

7. Дудолодов И. П., Ракитин В. И., Сутулов Ю. Н., Телегин Г. С. Ударная сжимаемость полистирола с различной начальной плотностью // *ПМТФ.* 1969, № 4. С 148–151.

8. Трунин Р. Ф., Жерноклетов М. В., Кузнецов Н. Ф., Сутулов Ю. Н. Динамическая сжимаемость насыщенных и ароматических углеводородов // *Хим. физика.* 1989. Т. 8, № 4. С. 539–545.

9. Якушева О. Б., Якушев В. В. Дрёмин А. Н. Связь потери прозрачности углеродсодержащих соединений при высоких динамических давлениях с аномалиями на кривых ударной сжимаемости // *Ж. физ. химии.* 1977. Т. 51, Вып. 7. С. 1657–1661.

10. Barrios M. A., Hicks D. G., Boehly T. R. et al. High-precision measurements of the equation of state of hydrocarbons at 1–10 Mbar using laser-driven shock waves // *Phys. Plasmas.* 2010. Vol. 17, P. 056307.

11. Wang C., He X.-T., Zhang P. Thermophysical properties for shock compressed polystyrene // *Phys. Plasmas.* 2011. Vol. 18, P. 082707.