

УДК 541.15:539.189.2

*Л. В. Ельникова*

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ЭВОЛЮЦИИ СВОБОДНЫХ  
ОБЪЕМОВ В ЛИОТРОПНЫХ АГРЕГАТАХ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ  
РЕАКЦИЯМИ ПОЗИТРОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ**

**AB-INITIO MODELING FOR FREE VOID EVOLUTION  
IN LYOTROPIC AGGREGATES, DEFINED BY THE REACTIONS  
OF LOW-ENERGY POSITRONS**

ФГУП ГНЦ РФ «Институт теоретической и экспериментальной физики им. А. И. Алиханова»,  
Россия, 117218 Москва, Б. Черемушкинская, 25. E-mail: elnikova@itep.ru

*Представлен подход ab-initio для вычисления энергетических соотношений и поляризации на примере воды при учете геометрических параметров наноразмерных полостей при аннигиляции позитронов в жидкости. Обсуждается применимость данного метода в задачах о реакциях позитрона и позитрония в мицеллярных агрегатах.*

**Ключевые слова:** полярные жидкости, аннигиляция позитронов, неэмпирические методы расчетов, мицеллы.

*An ab-initio modeling approach for calculations of the functions of energy and polarization on the example of water, taking into account the geometric parameters of nanoscale voids in the reactions of positron annihilation is proposed. The applicability of this method in the analysis of the positron and positronium reactions in micellar aggregates is discussed.*

**Key words:** polar liquids; positron annihilation; first-principles calculations; micelles.

### **Введение**

Методы позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) эффективно применяются при изучении объемных свойств полярных жидкостей, где присутствуют нанопоры и другие пространственные неоднородности. Сущность ПАС состоит в имплантации в исследуемый образец позитронов, образующихся в результате  $\beta^+$  распада источника (как правило, ядер изотопов  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{44}\text{Ti}$ ), и последующей регистрации характеристик аннигиляционного  $\gamma$ -излучения.

В веществе процесс аннигиляции позитронов может протекать как в свободных соударениях с электронами среды, так и через образование связанных состояний позитронов с электронами, атомами, молекулами и различными дефектами, при этом каждый канал аннигиляции вносит свой специфический вклад в аннигиляционный спектр ([1, 2] и ссылки в них). Так, при определении размеров нанополостей и структурных дефектов зондами структуры вещества являются позитрон и связанное состояние электрона и позитрона, атом позитрония Ps (который может находиться в пара- и ортосостояниях, обозначаемых  $p$ -Ps и  $o$ -Ps соответственно). Скорость процессов аннигиляции позитронов зависит от распределения электронной плотности молекул среды, окружающих позитроний, экспериментально наблюдаемое время жизни позитрония зависит от размера полости, в которой он локализован.

В [2] исследованы жидкости, химически чистые вещества (вода, спирты, углеводороды) позитронными методами углового (УРАФ) и временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ). Были сделаны выводы о возможной преимущественной аннигиляции позитронов в некоторых полостях размером в несколько ангстрем, так называемых «позитрониевых пузырьках», на группах С–Н и/или О–Н в зависимости от типа среды.

Результаты исследований позитронов в полярных жидкостях можно распространить до уровня бинарных смесей, проявляющих способность агрегации, таких, как мицеллы [3].

В настоящее время активно применяются неэмпирические квантово-механические методы расчетов [4], так называемые вычисления «из первых принципов», *ab-initio*, с использованием современных программных комплексов (GAMMES, GAUSSIAN и пр.), позволяющие делать предсказательные оценки спектров аннигиляционного излучения в методах ПАС на основании вычисления электронных волновых функций [4]. Для решения конкретных задач требуется адаптация стандартизированных вычислительных процедур к условиям наведенной поляризации молекул растворителя при попадании в него позитрона и возможном образовании атома позитрония, а также образовании внутренних полостей в жидкости, где происходит аннигиляция позитронов.

Одной из проблем моделирования *ab-initio* является вопрос о градации шкалы энергий взаимодействующего со средой позитрона, т. е. для низкоэнергетических пучков позитронов (до 10 эВ) применима теория рассеяния в газовой фазе (описывающая вероятностное столкновение единичных частиц), тогда как для лабораторных источников с пространственно изоморфным разлетом частиц, чьи аннигиляционные  $\gamma$ -кванты обладают существенно большей энергией  $\sim 511$  кэВ, каналы неупругого взаимодействия описываются более сложной волновой функцией.

В литературе, например в [5], сообщается о вычислении сечений упругого рассеяния позитронов пучка низких энергий (до 10 эВ) молекулами воды  $e^+ - H_2O$  методами дифференциального, интегрального сечения рассеяния (DCS, ICS) и дифференциального сечения переноса импульса (momentum transfer cross sections (MTCS)).

Чтобы описать неупругое рассеяние позитронов в жидкостях авторы [5] построили адаптированную к стандартизированным *ab-initio* вычислениям концепцию, которая базируется на утверждении, что электрон-позитронные взаимодействия приводят к эффектам поляризации среды, которая оценивается через потенциал поляризации молекул среды, или позитронный корреляционный потенциал. Такая теория поляризации среды в присутствии позитронов предложена в [6].

В данной статье представлены вычисления поляризационных характеристик воды в духе теории [5–8], которые могут быть применены для оценок потенциалов взаимодействия электрон-позитронных пар и в дальнейшем частично распространены на *ab initio* предсказания физических свойств мицеллярных систем.

### Модель расчета

Описанное ниже моделирование базируется на факте, что на конечном участке трека позитрона в жидкости он является термализованным в ходе своего ионизационного торможения, при котором произошло взаимодействие с трековыми электронами и образование атома позитрония.

Позитрон считается термализованным, если его кинетическая энергия в среде понизилась благодаря столкновениям с частицами среды (атомами, молекулами, ионами и пр.) до десятков эВ. Порогом образования позитрония считается энергия 6,8 эВ, половина потенциала ионизации атома водорода. Иными словами, при ионизационном торможении в газах или полярных жидкостях, позитрон должен попасть в так называемую «щель Оре» [9], область энергии, обладая которой, позитрон и электрон образуют атом позитрония; ниже кинетической энергии позитрона  $E_{min} = V - 6,8$  эВ позитроний не образуется (здесь  $V$  – потенциал ионизации). Пока кинетическая энергия атомов позитрония  $E_{ps} - (V - 6,8)$  эВ превышает их энергию связи, эти атомы с большой вероятностью разваливаются при последующих соударениях.

Кроме того, вероятность образования позитрония падает, когда энергия позитронов начинает превосходить энергию возбуждения первого электронного уровня молекул данной среды.

Для нашей задачи известно, что в диапазоне энергий позитронов в полярных жидкостях 0,1–10 эВ находится порог образования позитрония (5,2 эВ для воды [7]), энергия сольватации позитронов и потенциал ионизации ряда жидкостей [2]; это дает возможность с некоторыми ограничениями применить теорию рассеяния позитронов [6] в жидкости для *ab initio*.

Взаимодействие электрон-позитронных пар, участвующих в аннигиляции, описывается потенциалом вида [5]

$$V_{int}(\vec{r}_i, \vec{r}_p, \vec{R}) = V_{stat}(\vec{r}_i, \vec{r}_p, \vec{R}) + V_{pol}(\vec{r}_p, \vec{R}), \quad (1)$$

где  $V_{stat}$  – кулоновский потенциал, а  $V_{pol}$  – поляризационный член, оба они зависят от координат взаимодействующих частиц:

$$V_{stat}(\vec{r}_i, \vec{r}_p, \vec{R}) = -\sum_i \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_p|} + \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_p|}. \quad (2)$$

Здесь  $\vec{r}_i$  – координата электрона,  $\vec{r}_p$  – расстояние между позитроном и молекулой,  $\vec{R}_j$  – расстояние между ядрами и позитронами,  $Z_j$  – заряд ядра).

На больших расстояниях

$$V_{pol}(\vec{r}_p \rightarrow \infty) = -\frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_0}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4} P_2[\cos\theta] \right), \quad (3)$$

где  $\alpha_i$  – мультипольная статическая поляризуемость молекул: симметрическая, или изотропная ( $\alpha_0$ ) и дипольная ( $\alpha_2$ ),  $r$  – расстояние между позитроном и молекулой,  $P_2(\cos\theta)$  относится к дипольной компоненте поляризуемости [10].

На малых расстояниях позитронный корреляционный потенциал (3) связывается с эффектами отклика частиц среды в присутствии позитрона. Основное состояние волновой функции позитрона в среде  $\phi_0^{pol}$  входит в выражение для разности энергии в электронном облаке, когда позитрон фиксирован в некоторой точке [5, 6]:

$$V_{pol}(\vec{r}_p, \vec{R}) = \langle \phi_0^{pol} | h_1 | \phi_0^{pol} \rangle - \langle \phi_0 | h | \phi_0 \rangle. \quad (4)$$

Здесь операторы  $h_l$  и  $h$  обозначают гамильтонианы системы позитрон-молекула среды без учета электрон-электронных взаимодействий, когда позитрон локализован вблизи молекулы и на больших расстояниях соответственно.

Позитроны модели [6] в  $n$  электронном атоме предполагается рассматривать как и электроны при той же самой их локализации около ядер, электронный гамильтониан в атомных единицах ( $= 27,2116$  эВ) есть

$$H_{el} = \sum_A^2 \left( - \sum_i^n P_A \frac{\nabla_i^2}{2M_A} P_A \right) - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (5)$$

здесь индекс « $A$ » назначается и позитронам  $e^+$ , и электронам  $e^-$  (их массы обозначены как  $M_A$ ), а  $i$  – только к электронам  $e^-$ , через  $P_A = |\phi_A\rangle\langle\phi_A|$  выражается обобщенная электронная волновая функция в пространстве атомоподобных волновых функций  $\phi_A$ , центрированных на частицах  $A$ ;  $V$  – член кулоновского притяжения и отталкивания.

После минимизации функционала

$$E_{el}(R) = \frac{\langle\phi_{el}|H_{el}|\phi_{el}\rangle}{\langle\phi_{el}|\phi_{el}\rangle} \quad (6)$$

вычисляется полная потенциальная энергия в виде

$$U(R) \equiv E_{el}(R) + V_A, \quad (7)$$

где член  $V_A$  выражает отталкивание между позитронами и ядрами,  $\phi_{el}$  – электронная функция, зависящая от координат электронов  $r_i$  и  $R$ . Корреляционный поляризационный потенциал  $V_{corr,pol}$  является разностью  $U(R)$  и  $V_{st}(R)$ , где последний является стандартной функцией пакета GAMESS [8].

### Алгоритм вычислений *ab initio* и результаты

Для вычисления поляризационных характеристик среды возможно применение стандартизированных программ (например, комплекса GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System), включающих алгоритмы расчета, основанные на различных неэмпирических методах. Один из таких путей состоит в следующем.

1. Вычисляется электронный гамильтониан типа Борна – Оппенгеймера, для которого проводится коррекция массы взаимодействующих легких частиц таким образом, что вместо обычной массы электронов в выражении (5) используется масса электронов и масса позитронов, приведенная масса  $M_A$  [6].

2. Вычисляется поляризация молекул в выбранном базисе согласно модели [5], интегрирование (4) проводится при допущении, что функция поляризации параметрически зависит от расстояния между позитроном и молекулой, при этом геометрия молекулы остается неизменной. Взаимодействие (4) между позитроном и электронами зависит от волновой функции системы позитрон-молекула среды. В первом слагаемом выражения (4) электрон-электронными взаимодействиями пренебрегают в рамках гипотезы, что только электрон-позитронные взаимодействия приводят к эффектам поляризации.

Пример вычисления полной энергии молекулы воды для схемы растворения «вода-в-воде» в базисе STO (минимальный базисный набор) показан на рис. 1, представлен наведенный дипольный момент (рис. 2) и электростатический момент вдоль главной оси молекулы (рис. 3) в условиях образования полости в жидкости. Радиус полости в случае воды варьировался от минимального значения 1,93 Å до размера позитрониевого пузырька 5,4 Å [2]. В настоящем моделировании принята равновесная геометрия молекул воды в базисе STO, локализованной в начальных условиях в декартовой системе координат таким образом: атом кислорода имел координаты (0., 0., 0,074056528), а атомы водорода – (0,030448482, 0., -0,037028264), (-0,030448482, 0., -0,037028264) соответственно, в точечной группе симметрии  $C_{2v}$  [11]. При варьировании размера полости алгоритм обнаруживает возникновение диполя только вдоль оси Z, главной оси молекулы.

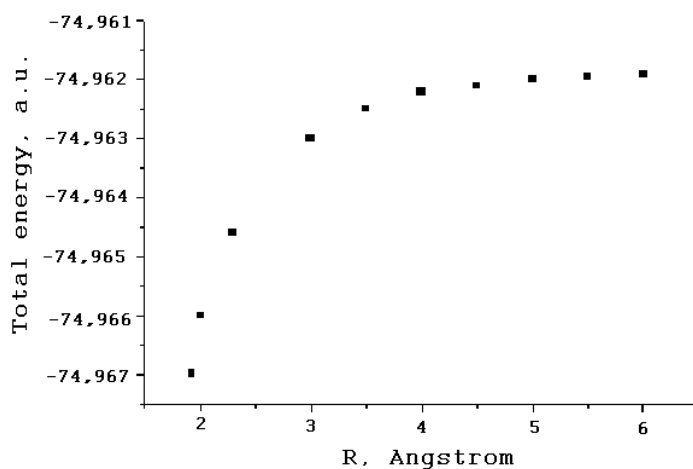


Рис. 1. Зависимость полной энергии молекулы воды от размера полости, в которой происходит аннигиляция  $e^+$ ,  $e^-$ , полученная *ab-initio*

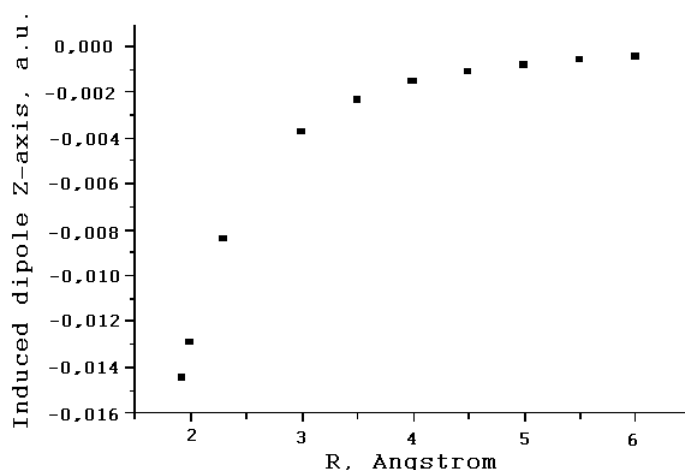


Рис. 2. Зависимость величины наведенного дипольного момента в направлении оси Z от размера полости, вода, метод *ab-initio*

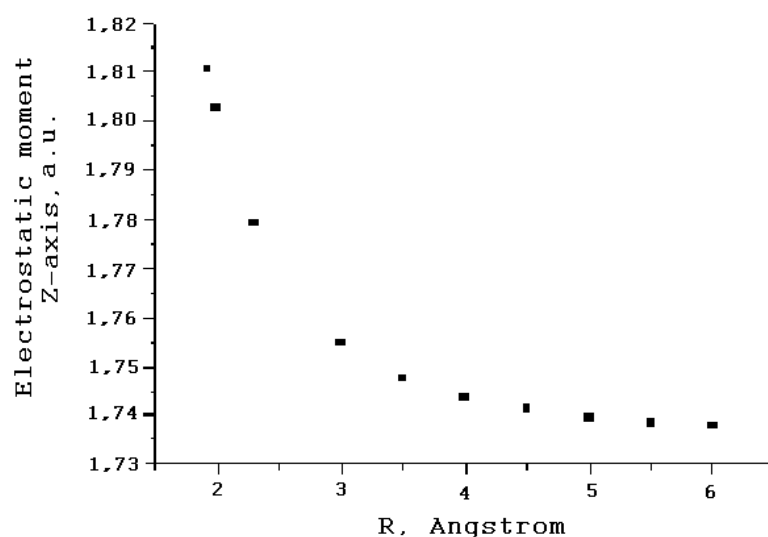


Рис. 3. Зависимость электростатического момента в направлении оси Z от размера полости, вода, метод *ab-initio*

Из расчетов видно, что полная энергия по абсолютной величине уменьшается при увеличении объема полости, или образовании «позитрониевого пузырька» (рис. 1), точно также будет спадать вклад электронного гамильтониана в присутствии аннигиляционных позитронов, и определяющим в (7) будет вклад взаимодействия отталкивания между позитронами и ядрами. Из данных [2] в воде энергии электронов и позитронов, участвующих в аннигиляции, составляют соответственно 5,64 и 1,63 эВ, или 0,207 и 0,06 ат. ед., их вклад в величину потенциальной энергии молекулы воды составит  $\sim 1\%$ .

Здесь стремление к нулю наведенного дипольного момента молекулы (рис. 2) при увеличении размера полости является лишь вычислительным результатом в случае отсутствия позитрона и служит промежуточным для вычисления гамильтониана (5). Электростатический момент молекулы воды также уменьшается с размером полости (рис. 3).

### Перспективы метода *ab-initio* для описания реакций позитрона в мицеллярных системах

Мицеллы в водных растворах ионных и неионных сурфактантов активно изучались методами ПАС, например, мицеллы додецилсульфата натрия SDS-H<sub>2</sub>O [3,12] и пр. Из оценок времен жизни позитрония, знания оптимального радиуса сферических мицелл SDS  $\approx 1,84$  нм [13], диаметра полярных голов 0,506 нм [3] и др. параметров мицелл, сделан вывод, что внутри мицеллы позитрон находится в состоянии «позитрониевого пузырька» [3]. Геометрические параметры мицеллы и агрегационное число получены на основании данных о двух долгоживущих компонентах ортопозитрония  $\tau_3$  и  $\tau_4$  при температуре 303 К.

Таким образом, применяя аппарат пакета GAMESS для внутренности мицелл, аналогичной «позитрониевому пузырьку», эффективно использовать вышеуказанный алгоритм типа «растворения», поскольку он отображает функцию поляризуемости, которую можно ассоциировать с позитронными взаимодействиями [5–8], причем, в принципе, в любых полярных средах.

Таковыми средами могут служить, например, мицеллообразующие хвосты SDS [4], где экспериментально наблюдались полости, позитрониевые пузырьки.

Данные неэмпирических расчетов потенциальной энергии мицелл из неионных сурфактантов содержатся в [14], они основаны на описании взаимодействий димеров из фрагментов сурфактантов во втором порядке теории возмущений. В подобным моделях учет поляризационных эффектов, возникающих при взаимодействиях позитрона и позитрония с молекулами изотропной среды ([5–8]) и лиотропных агрегатов обещает внести существенный вклад в изучение их структуры и физико-химических свойств.

*Автор выражает благодарность профессору Е. П. Соколовой за предоставление литературных данных, а также доктору В. Тенфену и Ю. В. Фунтикову за полезные обсуждения.*

### Список использованной литературы

1. Графутин В. И., Прокопьев Е. П. // УФН. 2002. Т. 172. С. 67–83.
2. Графутин В. И., Ельникова Л. В., Илюхина О. В. и др. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. С. 268–274.
3. Bockstahl F., Pachoud E., Duplatre G., Billard I. // Chemical Physics. 2000. Vol. 256. P. 307–313.
4. Сизова О. В., Панин А. И. Неэмпирические расчеты молекул. СПб. : НИИХ СПбГУ, 2004. 231 с.
5. Arretche F., Tenfen W., Mazon K. T., et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B. 2010. Vol. 268. P. 178–182.
6. Assafrao D., Walters H. R. J., Arretche F., Dutra A., Mohhalem J. R. // Phys. Rev. A. 2011. Vol. 84. P. 0223713-1–8.
7. Gianturco F. A., Mukherjee T., Occhigrossi A. // Phys. Rev. A. 2011. Vol. 64. P. 032715-1–12.
8. Elza B. K., Gibson Th. L., Morrisont M. A., Sahat B. C. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1989. Vol. 22. P. 113–130.
9. Гольданский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония. М. : Наука, 1968. 176 с.
10. Baluja K. L., Jain A. // Phys. Rev. A. 1992. Vol. 45. P. 7838–7845.
11. URL : <http://www.msg.chem.iastate.edu/GAMESS/GAMESS.html>
12. Duplâtre G., Ferreira Marques M. F., da Graça Miguel M. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100 (41). P. 16608–16612.
13. Israelachvili J. N. Intermolecular and Surface Forces. 3<sup>rd</sup> ed. Elsevier Inc., USA, 2011. 704 p.
14. de Moura A. F., Freitas L. C. G. // Brazilian J. of Physics. 2004. Vol. 34. P. 64–72.

*Поступила в редакцию 2.12.2013 г.*