

ATOMI ÜTKÖZÉSEK KLASSZIKUS MEGKÖZELÍTÉSBN

– út a Fermi molekuláris dinamikáig

Lohner Roland, Tőkési Károly
MTA Atommagkutató Intézet, Debrecen

A 19. század elején *John Dalton* munkásságával elindult az atomok világának újkori, természettudományos alapokon nyugvó feltérképezése. Az atomok ütközésének vizsgálata a 20. század elejétől kezdve került a tudományos érdeklődés fókuszába. Atomi szórás folyamat klasszikus hatáskeresztmetszét elsőként *Thomson* határozta meg 1912-ben kísérleti úton, atomok elektronnal történő ionizálását vizsgálva. A klasszikus atommodellek fejlődése a Bohr-elméletben teljessé vált. A kvantummechanika 1920-as évekbeli elterjedésével a klasszikus fizika módszerei háttérbe szorultak, számos klasszikus modell és eredmény túlhaladottá vált. Az atomok, ionok ütközésének legfontosabb elméleti vizsgálati eszköze a kvantummechanika lett. A hatvanas években azonban a részecskék klasszikus pályáinak meghatározására épülő módszerek reneszánsza kezdődött az atomfizikában. Az újjászületés legfontosabb alapját a számítógépek elterjedése képezte, ami részecskepályák tízezeinek kiszámítását tette lehetővé. A következő évtizedekben kidolgozott klasszikus és kvázi-klasszikus módszerek megkapó egyszerűségük ellenére figyelemre méltó sikereket értek el. Cikkünk e terület történetébe, fejlődésébe nyújt betekintést.

A kezdetek

Klasszikus pályaszámításon alapuló atomfizikai módszerek alatt olyan modelleket, számításokat értünk, amelyek a részecskék (molekulák, atomok, ionok, atommagok, elektronok) klasszikus pályájának meghatározásán alapulnak. A pályákat rendszerint a klasszikus mechanikai rendszer mozgásegyenleteinek numerikus integrálásával határozzák meg. A módszert leggyakrabban atomok, molekulák rugalmatlan ütközéseinek leírására, illetve kémiai reakciók hatáskeresztmetszetének kiszámítására használják.

A rugalmatlan atomi ütközések három típusa különböztethető meg. *Elektronbefogásnak* nevezzük azt a folyamatot, amikor az ütközés során a célatom (célion) és a lövedék atom (ion) között elektronátadás történik. *Ionizációnak* hívjuk azt az ütközési folyamatot, amelynek eredményeképpen szabad elektron jelenik meg. Ha az elektronok az ütközést követően is az eredeti magokhoz kötött állapotban maradnak, *direkt folyamatról* beszélünk. Többelektronos rendszerek ütközése esetén természetesen a reakció típusok variációja is végbemehet, úgymint többszörös elektronbefogás, többszörös ionizáció, illetve befogás és ionizáció egyidejűleg.

A munka az Országos Tudományos Kutatási Alapprogram (OTKA) NN 103279 témaszámú kutatásának támogatásával készült.

Rugalmatlan atomi ütközések leírására elsőként *J. Hirschfelder* alkalmazott klasszikus pályaszámításon alapuló módszert 1936-ban. Az amerikai fizikus hidrogénatom és hidrogénmolekula reakcióját vizsgálta. *Hirschfelder* számításait – komputer híján – kézzel végezte el, így publikációjában – mai szemmel nézve meglepő módon – egyetlen ütközést, egyetlen klasszikus pályát elemzett.

A rugalmatlan atomi ütközések kvantummechanikai tárgyalását komoly problémák nehezítették az 50-es években. A gyakran sikeresen használt perturbációs elméletek, mint például a Born-közelítés erős kölcsönhatások és lassú ütközések esetében pontatlannak bizonyultak, így nem voltak alkalmazhatók. Ionizációval vagy elektronbefogással járó ütközési folyamatokat két esetben lehetett a kvantumelmélettel jól kezelni:

1. Aszimmetrikus esetben, amikor az elektronok kerületi sebességéhez képest nagyon gyors, könnyű lövedék tere a célatom szempontjából perturbációként kezelhető.

2. Szimmetrikus és nagyon lassú ütközés esetében, ahol a rendszer az ütközés időtartamára létrejövő molekulapályákkal reprezentálható.

Az ütközési energia fennmaradó tartományában alkalmazható kvantumelméleti módszerek túlságosan bonyolultak voltak.

Áttörést jelentett *Gryzinski* 1959-ben megjelent tanulmánya, amelyben megmutatta, hogy klasszikus modellfeltételekkel egyszerű és használható analitikus formulákat lehet adni az atomi ütközések széles spektrumának leírására. Ezzel új eszköz került a kutatók kezébe. A klasszikus pályamódszerek sikeresnek és hatékonyak bizonyultak a kémiai reakciók hatáskeresztmetszetének meghatározásában.

A klasszikus pályájú Monte-Carlo módszer

A Monte-Carlo módszer egy véletlen számok alkalmazásán alapuló, sztochasztikus szimulációs eljárás, amely számítástechnikai eszközök segítségével állítja elő egy adott kísérlet végeredményét, numerikus jellemzőit. A sokaságra jellemző tulajdonságokat a centrális határeloszlás tétele segítségével kapjuk. A véletlen számokat, amelyek a kísérletekben szereplő különböző eloszlású valószínűségi változók értékei, számítógép állítja elő. A módszer kezdetleges változatát már a 20. század elején is alkalmazta néhány statisztikus, azonban kiforrott formáját az atombomba megvalósításán, Los Alamosban dolgozó tudóscsapatnak (*Neumann, Ulman, Fermi és Metropolis*) tulajdonítják, akik atommag-reakciókra vonatkozó bonyolult matematikai problémák megoldásához használták.

A Monte-Carlo szimuláció segítségével nagy számú egyedi részecske kölcsönhatásait is vizsgálhatjuk, és olyan problémákat is kezelni tudunk, amelyek túl komplexek ahhoz, hogy zárt alakban felírható egyenletekkel tárgyalhassuk őket.

Az 1960-as évek elejétől sikeresen ötvözték a klasszikus pályameghatározás módszerét a Monte-Carlo szimulációval, és az így létrejött módszert számos atom és molekula ütközési hatáskeresztmetszetének kiszámítására használták. A klasszikus pályájú Monte-Carlo (Classical Trajectory Monte Carlo, CTMC) módszer lényege, hogy

1. a kvantummechanikai rendszert egy klasszikus makroszkopikus modellel reprezentálják, amelyben a részecskék a Newton-törvények szerint mozognak parányi naprendszer módjára;

2. nagy számú egyedi pálya meghatározásával és kiértékelésével, statisztikai úton számítják ki a különféle fizikai tulajdonságokat és a reakciók jellemző paramétereit;

3. az egyedi pályákat véletlenszerűen megválasztott kezdőfeltételekből indítják.

A módszer kezdetben az egyes atomokat tömegpontoknak tekintette, amelyek a molekula kvantummechanikai potenciálterében mozognak a klasszikus fizika törvényei szerint. A CTMC-eljárás elterjedése a számítástechnika gyors fejlődésének volt köszönhető, hiszen nagy számú részecskepálya meghatározása és kiértékelése vált lehetővé, amely csökkentette az eredmények statisztikus hibáját, illetve igen kis valószínűségű folyamatok leírása is lehetségessé vált. A 90-es évektől kezdve figyelemre méltó hazai eredmények is születtek ezen a területen [1–3].

Abrines és Percival hidrogénmodellje

Abrines és *Percival* 1966-ban publikált munkája [4] fontos mérföldkő a klasszikus atomfizikai módszerek világában. A két kutató, akik proton és hidrogén atom ütközését vizsgálták CTMC-módszerrel, korszakalkotó volt abban a tekintetben, hogy a hidrogénatomot nem egyetlen részecskeként kezelte, hanem külön-külön határozta meg az atommag és az elektron pályáját. A tisztán klasszikus modellel a hidrogénatomot – a Rutherford-modellhez hasonlóan – parányi naprendszerként reprezentálta, amelyben az elektron a Coulomb-erő hatására Kepler-pályán kering az atommag körül. *Abrines* és *Percival* a proton-hidrogén ütközési háromtestrendszerben kizárólag Coulomb-kölcsönhatásokkal számolt. A szórás kísérletek és a kvantummechanika tanulsága szerint is gömbszimmetrikus hidrogénatomot síkbeli elliptikus Kepler-pályák sokaságával reprezentálták. A pályák excentricitását és a Kepler-sík irányát a kezdeti feltételekben véletlen számok segítségével állították be úgy, hogy az elektron kötési energiája megegyezzen az irodalmi értékkel. A kezdeti feltételek véletlenszerű beállítása után a Hamilton-függvényből származtatott mozgásegyenleteket numerikusan integrálták, majd a rendszer végállapotí fázisában meghatározták, hogy az ütközés során mi-

lyen típusú reakció játszódott le elektronátmenet szempontjából. A proton-hidrogén ütközés esetén három reakció típus lehetséges: direkt folyamat, egyszeres elektronbefogás és egyszeres ionizáció. A kutatók Monte-Carlo szimulációval meghatározták ezekhez a reakció típusokhoz tartozó ütközési hatáskeresztmetszet-értékeket, amelyek igen jó egyezésben voltak a kísérleti megfigyelésekkel.

Abrines és *Percival* úgy vélték, hogy a korrespondencia-elvnek megfelelően klasszikus modelljük csak a jelentősen gerjesztett atomállapotokat fogja helyesen jellemezni. Nem így történt. Váratlan sikerként könyvelhették el, amikor kiderült, hogy módszerük meglepő pontossággal írja le az alapállapotú atomok ütközését is, ráadásul épp abban a sebességtartományban ($v_{\text{lövedék}} \sim 1 \text{ au}$) pontos ez a leírás, ahol a kvantummechanikai módszerek nehezen alkalmazhatók.

Abrines és *Percival* munkássága nagy lendületet adott a CTMC-módszerek fejlődésének. A következő évtizedekben számos kutató ért el sikereket ezen a területen. 1977-ben *Olson* és *Salop* hidrogénnel és teljesen ionizált lövedékekkel végzett számításokat a Kr^{+36} ionig bezárólag. Ionizáció és elektronbefogás hatáskeresztmetszetére vonatkozó eredményeik széles energiatartományban jól használhatónak bizonyultak. Számos próbálkozás történt *Abrines* és *Percival* modelljének általánosítására, többelektronos rendszerek leírására. *Pfeifer* és *Olson* számításaiban héliumatomot bombázott különböző ionokkal, *Becker* és *MacKellar* pedig hidrogénatom hidrogénatommal történő ütközését vizsgálta. A többelektronos rendszerekre való kiterjesztés azonban számos nehézségbe ütközött, amelyeket nem tudtak áthidalni. Általános problémát jelentett, hogy a klasszikus modell keretein belül a többelektronos rendszerek hajlamosak az autoionizációra, amelynek során a semleges atomból külső hatás nélkül is kirepülhet elektron. A tapasztalattal összeegyeztethetetlen autoionizáció elkerülésének érdekében többféle megoldással próbálkoztak. Bevezették a függetlenelektronközelítést, amely nem veszi figyelembe az elektronok közötti Coulomb-kölcsönhatást. Más módszerek a többelektronos atomokat egyelektronos rendszerként kezelték effektív töltés bevezetésével, illetve modellpotenciál alkalmazásával. *McKenzie* olyan speciális kezdőfeltételeket keresett, amelyekkel az autoionizáció kizárható, így a gyors, rövid ideig tartó ütközési folyamatok leírhatóvá válnak. Ezekkel a közelítésekkel a klasszikus modell azonban veszített pontosságából, és csak bizonyos esetekben adott egyezést a kísérleti megfigyelésekkel.

A kvázi-klasszikus pályájú Monte-Carlo módszer

Az *Abrines*–*Percival*-modell hidrogénnél nehezebb atomokra való általánosítására 1980-ig kellett várni. Ebben az évben alkotta meg atommodelljét *Kirschbaum* és *Wilets* [5]. Két, kvantummechanikai hatásból

származtatott extra potenciál bevezetésével sikerült stabilizálniuk a héliumatomot és a nehezebb atomokat. Módszerüket kvázi-klasszikus pályájú Monte-Carlo (QCTMC) módszernek nevezték el. A QCTMC-módszer megegyezik a CTMC-módszerrel abban a tekintetben, hogy a kvantumrendszert egy klasszikus makroszkopikus modellel állítja elénk, illetve hogy nagy számú, véletlenszerűen inicializált pálya meghatározásával, statisztikai úton számítja ki a struktúrák, folyamatok fizikai jellemzőit. A QCTMC-módszer újdonságát az jelentette, hogy klasszikus úton nem levezethető, kvantummechanikai hatásokat reprezentáló potenciálokat vezetett be.

Kirschbaum és Wilets atommodellje

Kirschbaum és Wilets az atomi dinamika leírására a atommag-elektron és az elektron-elektron Coulomb-kölcsönhatások mellé két, kvantumfizikailag is indokolt impulzusfüggő extra potenciál: a „Heisenberg-potenciál” és a „Pauli-potenciál” bevezetését javasolta. Többelektronos rendszerek (atomok, ionok, molekulák) esetében a mag körüli elektronpályák stabilitásának feltétele, hogy az elektronok ne kerülhessenek tetszőlegesen közel a maghoz. Ellenkező esetben ugyanis bizonyos elektronok túlságosan mélyen kötötté válhatnak, amelynek következtében más elektronok az ionizációhoz elegendő energiatöbblet-höz juthatnak. A Heisenberg-féle határozatlansági reláció kvantumrendszerek esetében pontosan betölti ezt a stabilitás által megkívánt funkciót. A határozatlansági reláció alapján ugyanis az elektron nem tartózkodhat a mag tetszőleges közelében. Kirschbaum és Wilets a Heisenberg-féle határozatlansági elvnek ezt, az – atomi alapállapotok kialakulásában is meghatározó – erős hatását az általuk bevezetett „Heisenberg-potenciál” segítségével jelenítették meg a klasszikus képből. Ez az elektronokat a magtól taszító, impulzusfüggő potenciál biztosítja a megfelelő alapállapot energiát és az atom stabilitását. A potenciál alakjára heurisztikus módon a következő javaslatot tették:

$$V_H(r_i, p_i) = \frac{(\xi_H \hbar)^2}{4 \alpha \mu r_i^2} \exp \left(\alpha \left[1 - \left(\frac{r_i p_i}{\xi_H \hbar} \right)^4 \right] \right). \quad (1)$$

Az (1) összefüggésben r_i és p_i az i -edik elektron maghoz viszonyított relatív helyét és impulzusát jelöli. ξ_H értékét úgy rögzítették, hogy a hidrogénatom alapállapot energiája illeszkedjen a kvantumelméleti értékhez. μ a redukált elektrontömeg, α pedig az úgynevezett „keménység” paraméter, amely a potenciál merekségét határozza meg.

Kirschbaum és Wilets az előzőhöz hasonló módon, a fermionokra vonatkozó Pauli-féle kizárási elv teljesülését a „Pauli-potenciál” bevezetésével biztosította a klasszikus reprezentációban. Az i -edik és j -edik elektron közti kizárást reprezentáló potenciál alakja a következő:

$$V_P(r_p, p_{ij}) = \frac{(\xi_P \hbar)^2}{4 \alpha m_e r_{ij}^2} \exp \left(\alpha \left[1 - \left(\frac{r_{ij} p_{ij}}{\xi_P \hbar} \right)^4 \right] \right). \quad (2)$$

Az összefüggésben szereplő r_{ij} illetve p_{ij} az elektronok relatív pozíciója, illetve impulzusa. ξ_P értékét ξ_H -hoz hasonlóan kötési energiához való illesztéssel rögzítették. m_e az elektrontömeget jelöli. A Pauli-potenciált csak az egyforma spinnel rendelkező elektronok között vesszük figyelembe. Ennek oka, hogy a különböző spinnel rendelkező elektronok eltérő kvantumállapotban vannak, így nem zárják ki egymást.

A fent bevezetett potenciálok segítségével az atom Hamilton-függvénye a következő alakban írható fel:

$$H_{KW} = H_0 + \sum_i \left[V_H(r_i, p_i) + \sum_{j>i} \delta_{s_i s_j} V_P(r_{ij}, p_{ij}) \right], \quad (3)$$

ahol

$$H_0 = T + V_{Coul} \quad (4)$$

a rendszer klasszikus Hamilton-függvénye, s_i és s_j pedig az elektronok spinkvantumszáma. Megfigyelhetjük, hogy a $\xi_H, \xi_P \rightarrow 0$ határesetben az extra potenciálok nullához tartanak, visszakapjuk a klasszikus mechanikai rendszert.

Az 1980-ban megszületett Kirschbaum–Wilets-modell fontos sikereket ért el. Az évtizedes problémát megszüntetve stabilizálta az összes atomot. A modell – amely csupán két paraméter értékét (ξ_H, ξ_P) kölcsönzi a kvantummechanikától – meglepően jól írja le az atomok alapállapotát, és jól becsüli az első ionizációsenergia-értékeket. Ezen felül számos molekula is stabilnak mutatkozott a modell keretein belül, igaz, már a legegyszerűbb molekulák (H_2 és H_2^+) is túlságosan kötöttnek bizonyultak. A 80-as években a módszer a „Fermi Molekuláris Dinamika” (FMD) nevet kapta és sok számítás alapjául szolgált. Ezek legtöbbször atomok rugalmatlan ütközését, atomok erős mezőkkel való kölcsönhatását és a fotoionizációt vizsgálta.

A periódusos rendszer meghódítása

J. S. Cohen 1995-ben energiainimalizációs eljárásával a stronciumig bezárólag az összes kémiai elemre megadta a Kirschbaum–Wilets-modellben reprezentált atomok alapállapotát [6]. Az eljárás az elektronok atomon belüli pozícióját és impulzusát határozta meg a (3) Hamilton-függvény minimalizálásával. Ez a minimalizációs probléma meglehetősen bonyolult, egyrészt a változók magas száma miatt (stroncium esetén 222 független változó), másrészt a sokdimenziós energiafelület számos kiszűrendő lokális minimuma miatt. Cohen változó metrikájú módszereket használt a minimalizáláshoz – sikerrel. 1998-ban a tárgyalt elemek körét kiszélesítette a plutóniumig.

Kiszámította az atomok alapállapoti energiáit, illetve az első és második ionizációs energiákat, amelyek jó egyezést mutattak az irodalmi értékekkel. Cohen sikerei közé tartozik továbbá, hogy eredményeiben – meglepő módon – megjelentek az elemek periodikus tulajdonságai, és hogy az elektronrendszer egyfajta héjstruktúrát alkotott a mag körül. Ez a kvázi-klasszikusnak nevezett héjstruktúra nem azonos a kvantumelméletből megismert héjszerkezettel. A kvázi-klasszikus atomon belüli elektronok Cohen által kiszámított és leközölt pozíció- és impulzusértékeit számos kutató használta a későbbiekben FMD-szimulációkban.

Úton a molekulák felé

1997-ben Cohen a Kirschbaum–Wilets-modell módosítását javasolta. A Heisenberg- és Pauli-potenciálok alakjára új formulát dolgozott ki, amelyben a részecskék hely- és impulzusváltozói a tömegközéppontra vonatkoztatott mennyiségként szerepeltek. A módosított modell fontos eredménye, hogy képes az egyszerű molekulák leírására, és a kis molekulák kötési energiáját jól becsüli.

Összegzés

Cikkünkkel – reményünk szerint – sikerült rámutatni, hogy a részecskék klasszikus pályáinak meghatározásán alapuló módszerek eredményesen alkalmazhatók az atomfizikai folyamatok leírásában. E módszerek nagy utat jártak be a 60-as évektől napjainkig, a hidrogénatom első sikeres modelljétől a Fermi Molekuláris Dinamika kialakulásáig, amely a 90-es években meghódította a periódusos rendszert, majd megérkezett a molekulák világába. A számítástechnika fejlődésének köszönhetően egyre komplexebb rendszerek kezelhetők e klasszikus módszerrel. A terület egyik fejlődési útja pontosan a nagyobb atomok, molekulák leírásának irányába mutat. Napjainkban a klasszikus módszereket leginkább szórási kísérletek tervezésénél használják hatáskeresztmetszetek becslésére.

Irodalom

1. K. Tőkési, G. Hock, *Journal of Physics B* 29 (1996) 119.
2. K. Tőkési, Á. Kövér, *Journal of Physics B* 33 (2000) 3067.
3. B. Sulik, Cs. Koncz, K. Tőkési, A. Orbán, D. Berényi, *Phys. Rev. Letters* 88 (2002) 073201.
4. R. Abrines, I. C. Percival, *Proc. Phys. Soc. London* 88 (1966) 861.
5. C. L. Kirschbaum, L. Wilets, *Phys. Rev. A* 21 (1980) 21.
6. J. S. Cohen, *Phys. Rev. A* 51 (1995) 266.