

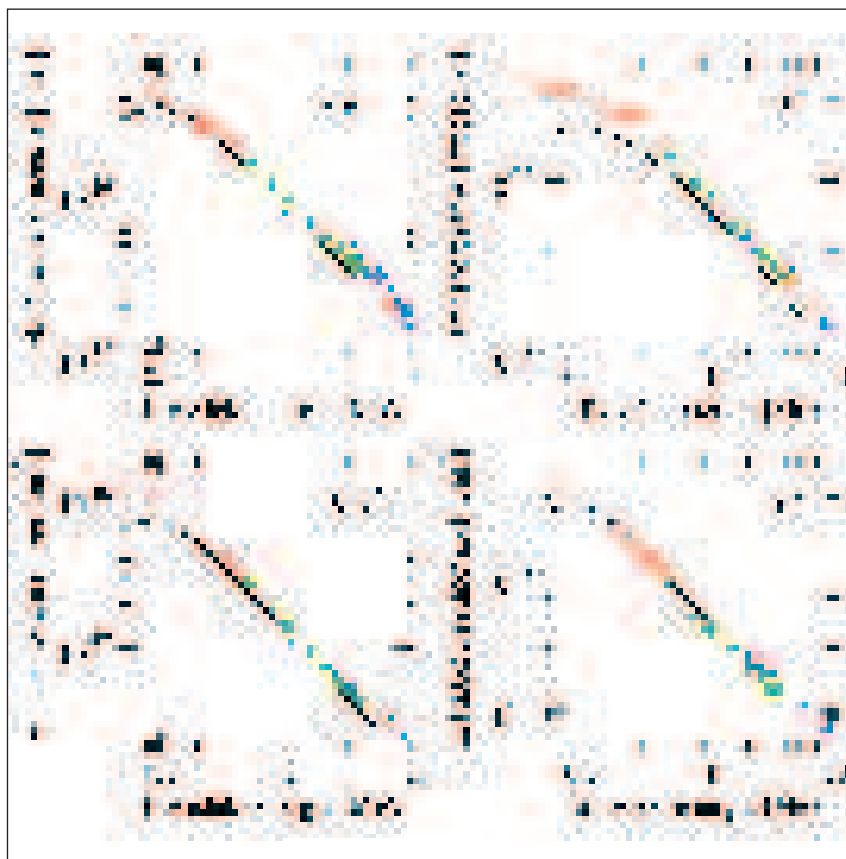
GULYÁS LÁSZLÓ

Molekuláris ütközések dinamikája

Kísérleti és elméleti vizsgálatok

A természetben lejátszódó jelenségek között nagyon sok olyan létezik, amelyek megértéséhez nélkülözhetetlenek az atomi és molekuláris ütközési folyamatokról szerzett ismereteink. Mindennapi életünk során is számos olyan műszaki alkalmazással, illetve vizsgálati módszerrel találkozunk, amelyek létrejöttében vagy fejlődésében ezen ismereteknek meghatározó szerep jutott. Ide sorolhatjuk a korszerű anyagmegmunkálási módszereket, amelyek az ionnyalábok és anyag kölcsönhatásának mind pontosabb ismerete révén jöttek létre. Számos orvosi alkalmazásban, mint például a radioterápia, a biológiai molekulákkal ütköző ionok által leadott energia pontos meghatározása alapvető jelentőségű. Említhetjük továbbá a plazma- vagy asztrofizikát is, mivel a földi laboratóriumokban előállított vagy a csillagközi térben található plazma hőmérséklete az atomok, molekulák és ionok ütközése révén emelkedik vagy csökken. Természeti környezetünk megőrzésében igen fontos az ipari tevékenységekből származó hosszú távú károsító hatások mind jobb ismerete. Tipikus példa a magaslégkörbe feljutott klórtartalmú molekulák szerepe, amelyek a világúrból érkező nehézionokkal ütközve széthasadnak, és a nagy mennyiségű szabaddá váló atomi klór az ózonréteg elvékonyodását is eredményezheti. A kozmikus sugárzás károsító hatása is közismert, például a nagytávolságú űrutazások tervezésében komoly kérdésként vetődik fel, hogy a nagysebességű töltött ionok milyen mértékű veszélyt jelentenek az élő szervezetre. Mint ismeretes, a metán igen fontos összetevője volt a földi ősléggörnek. Így más bolygók vagy azok holdjaik légkörében megfigyelhető metánkoncentráció kozmikus sugárzás hatására történő változása igen izgalmas kérdéseket vet fel az élet létével, illetve keletkezésével kapcsolatban.

Az említett gyakorlati alkalmazások mellett az ion-atom és ion-molekula ütközési folyamatok megismerése önmagában is fontos, mint a fizikai alap kutatás egyik problémája. Ezekben a folyamatokban ugyan a jól ismert Coulomb-kölcsönhatás dominál, azonban három, vagy annál több Coulomb-erővel kölcsönható részecske esetén nem ismerjük a mikrorészecskék mozgását leíró Schrö-



1. ábra. CH_q^+ ($q=1-4$) ionok keltésének hatáskeresztmetszete proton - CH_4 ütközésekben a bombázó energia függvényében. Folytonos vonal: jelen CDW-EIS számítások; szimbólumok: kísérleti eredmények [10]

dingeregyenlet egzakt megoldását. Így már a legegyszerűbb, három részecske részvételével lezajló folyamatnak is, mint például a proton és a hidrogénatom ütközésének a pontos leírása az egyik legnagyobb kihívása napjaink atomfizikájának. A probléma csak jelentős közelítések árán oldható meg, amelyek jósága leginkább a kísérletekkel való összevetés során ítélhető meg.

Vizsgálati módszerek

Bonyolult rendszerek vagy folyamatok megismeréséhez sok esetben az egyszerűbb rendszerek és jelenségek tanulmá-

nyozásán keresztül vezet az út. Így például a molekulákon lejátszódó folyamatok megértéséhez nagy segítséget nyújt az atomi ütközési jelenségek mind alaposabb ismerete. Ez utóbbiak vizsgálatához pedig célszerű a „legegyszerűbb” három részecske részvételével lezajló folyamatokat tekinteni. Egy szabad atom ionnal történő ütközése során három, ún. elemi folyamatot különböztethetünk meg. *i)* A céltárgyatrom gerjesztődése, amely során egy elektron valamelyik betöltetlen atomi pályára ugrik át. *ii)* A céltárgyatrom ionizációja, amely a gerjesztés azon speciális esete, amikor az elektron kilökődik az atomból, hátrahagyva egy pozitív töltésű iont. *iii)* Az

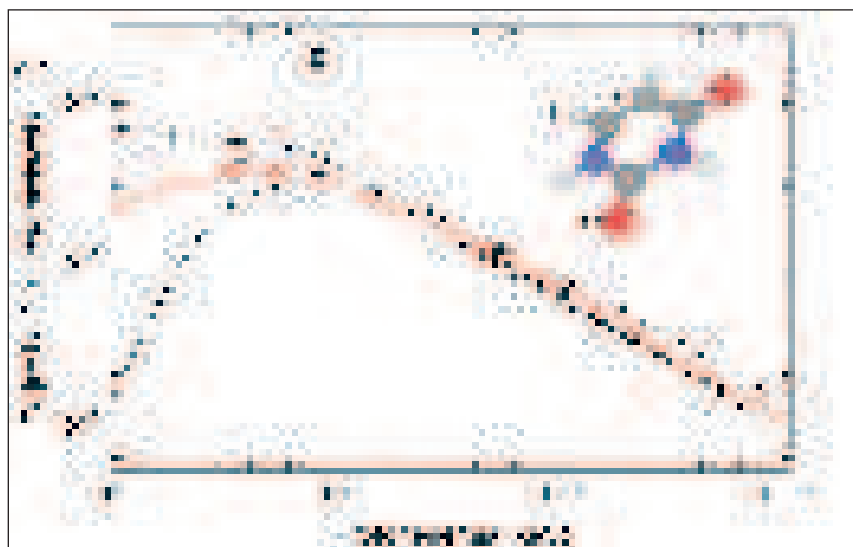
elektronbefogás folyamata, amelyben a céltárgyból egy elektron a lövedékion valamelyik kötött pályájára fogódik be. Egy ütközés során természetesen nem csak egy elektron átmenete valósulhat meg. Ekkor többelektronos folyamatokról beszélünk, például kétszeres vagy többszörös ionizáció, ionizáció és gerjesztés vagy ionizáció és elektronbefogás együttes lejátszódása stb. Ezek az ún. elsődleges ütközési folyamatok, amelyeket a lövedék eltávolodása után másodlagos – a visszamaradt céltárgyon legerjesztődésével járó – jelenségek is követhetnek. Itt akár a céltárgy további ionizációja is bekövetkezhet, amikor például egy elektron legerjesztődése során felszabaduló energia egy külső héjon lévő elektron kilökdösését eredményezi, amit a szakirodalom Auger-folyamatként tart számon. Ezekről a folyamatokról bővebben is olvashatunk az [1,2] munkákban. Az atomoktól eltérően a molekulák több szórócentrummal rendelkeznek. Ha csupán az elektronátmeneteket tekintjük, az ion-atom ütközésekben megismert folya-

céltárgyra irányítjuk az ionnyalábot. Az ütközés során szétrepülő részecskék töltésének, energia- és szögeloszlásának meghatározása lehetőséget nyújt az eredeti ütköző partnerek belső szerkezetének, és a köztük fellépő kölcsönhatások mind részletesebb megismerésére. Nagyszámú részecske esetén ez igen komoly feladatot jelent, így rendszerint csak néhány kilökdösött elektron vagy ion tulajdonságainak meghatározására van reális lehetőség. Ez annak ellenére is elmondható, hogy a mérési eljárások jelentős fejlődésen mentek keresztül az elmúlt évtizedekben. A koincidencia méréstechnika elterjedése lehetővé tette több részecske egyidejű detektálását. Az Elektron Ciklotron Rezonancia (ECR) elven alapuló ionforrások és a tárológyűrűk területén végbement fejlődés jelentősen bővítette a bombázó ionok energia- és töltésválasztékát. A lézer vagy az elektron hűtési technika megjelenése a céltárgy kezdeti állapotának preparálásában hozott jelentős előrelépést. Így napjainkban egyszerű rendszerek esetén kinemati-

lásuk és alkalmazásuk a molekuláris ütközési jelenségek tanulmányozására napjainkban is folyik. Ezekről a közelmúltban jelent meg ismertető a Természet Világában [5].

A kísérletekből nyert adatokat rendszerint elméleti számítások eredményeivel vetjük össze. Az egyezés pontossága a valóságról alkotott képünk helyességét tükrözi vissza. Modelljeinket a kvantummechanika eszköztárából építjük fel, de – amint látni fogjuk – bizonyos körülmények között a klasszikus mechanikát is eredményesen alkalmazhatjuk [6,7]. Elsősorban az elektronhéjon végbemenő változásokat vizsgáljuk, amelyekből következtethetünk a molekulászerkezeti változásokra is. Modelljeink általában bonyolultak, különösen ha több elektron átmenetét vizsgáljuk, ahol az elektronok egymás közötti kölcsönhatásai (elektronkorreláció) is fontosak. Az ütközési modelleket célszerű az ütközés energiája szerint osztályozni. Nagy, ill. közepes energiájú ütközésekről akkor beszélünk, amikor a bombázó ion sebessége közel azonos vagy nagyobb a folyamatban résztvevő elektronok pályasebességeinél. Ilyen esetekben az ütközés igen gyorsan játszódik le, az elektronok átmenetei rendszerint közbenső állapotok nélkül, vagy egy-két közbenső állapoton keresztül valósulnak meg, ami jól modellezhető a perturbációs (azaz a rendszer csekély mértékű megzavarását feltételező) közelítésben. Az elektronok kölcsönhatása révén létrejövő átmenetek az ütközési időnél jóval nagyobb időskálán valósulnak meg, így az ionok által generált gyorsan lezajló állapotváltozásokban az elektronkorreláció szerepe jó közelítéssel elhanyagolható. Ekkor a többelektronos átmenetek az ún. függetlenrészecske képben írhatók le. Az egyes elemi események egymástól függetlenül játszódnak le, és egy többelektronos átmenet valószínűsége az egyelektronos átmenetek valószínűségeinek a megfelelő (binomiális vagy multinomiális) statisztikájú kombinációjaként adható meg. A nagy tömegből és sebességéből eredően a bombázó ionok által az ütközésben átadott energia elhanyagolható az ütközés előtti energiájukhoz képest, ezért jó közelítéssel a lövedék mozgását egy klasszikus egyenes vonalú vagy hiperbola pályával írhatjuk le. Ez az eljárás az irodalomban félklasszikus módszerként ismert, mivel az elektronok mozgását továbbra is a kvantummechanika eszközeivel tárgyaljuk.

Alacsony energiájú ütközések esetén (a bombázó ion sebessége jóval kisebb az elektron pályasebességénél) a lövedékion elég hosszú ideig tartózkodik a céltárgy terében, és az elektronoknak elég idejük van alkalmazkodni a megváltozott potenciális energia viszonyokhoz. Az egyes elektron-



2. ábra. Az uracil molekula proton lövedék által kiváltott teljes ionizációs hatáskeresztmetszete. Kísérleti adatok: háromszög, [11]; telt kör, [12]. Elméletek: szaggatott vonal, CDW-EIS; pontozott vonal, CBI; pontozott-szaggatott vonal, CTMC-COB [13,14]; folytonos vonal, jelen CTMC számítások

matok – a molekulák eltérő elektronszerkezetét tükrözve – hasonlóan megfigyelhetők az ion-molekula ütközésekben is. Viszont a kép jelentősen bonyolódhat, ha az ütközés során szóródott lövedékionok vagy a visszalökődött molekulaionok eloszlását vizsgáljuk, mivel már egy-két elektron átmenete is a molekula szétredezéséhez, fragmentálódásához vezethet, ami akár nagyszámú töredékion megjelenését is eredményezheti.

Atomi és molekuláris ütközési folyamatok tanulmányozása során rendszerint valamilyen gáz vagy gőz halmazállapotú

kialig teljes mérések is végezhetőek, köszönhetően a közelmúltban kifejlesztett, a néhány Kelvin hőmérsékletre lehűtött céltárgy és a visszalökött ionspektroszkópia kombinálása révén megvalósult ún. COLTRIMS (COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) berendezések révén [3]. AZ MTA Atomki Atomi Ütközések Osztályán folyó kísérleti vizsgálatokhoz igen komoly instrumentális háttérünk van. Világszerte elismert elektron- és ionspektrométereket fejlesztettünk ki az évek során, elsősorban az atomi ütközési folyamatok vizsgálatára [1,2,4]. Adaptá-

átmenetek már nem tekinthetők függetleneknek, mivel jelentős a csatolás a különböző reakciócsatornák között. Az ütközés során egy ún. kvázimolekula alakul ki, és a rendszer számos köztes állapoton megy keresztül, mire eléri a végállapotot. Ezen folyamatok a meglehetősen bonyolult és számításgépes csatolt-csatornás (coupled-channel, CC) eljárásokkal írhatók le.

A hatvanas évektől kezdődően a klasszikus mechanikai alapokon nyugvó ún. klasszikus pályájú Monte-Carlo-(Classical Trajectory Monte Carlo, CTMC) módszereket is alkalmazzák az atom- és molekulafizikai problémák tárgyalásában [8]. A módszer lényege, hogy a kvantummechanikai rendszert mint parányi naprendszert tekintik, ahol a részecskék mozgását a Newton-törvények irányítják. Nagyszámú egyedi pálya meghatározásával és kiértékelésével, statisztikai úton számítják ki a különféle fizikai tulajdonságokat és a reakciók jellemző paramétereit. A kiinduló pályák excentricitását és a Kepler-sík irányát véletlen számok segítségével állítják be úgy, hogy az elektron kötési energiája megegyezzen az irodalmi értékkel. A fenti atom- és molekulafizika jelenségek igen részletes ismertetése megtalálható a közelmúltban kiadott áttekintésben [9].

Néhány kutatási eredmény az Atomkiből

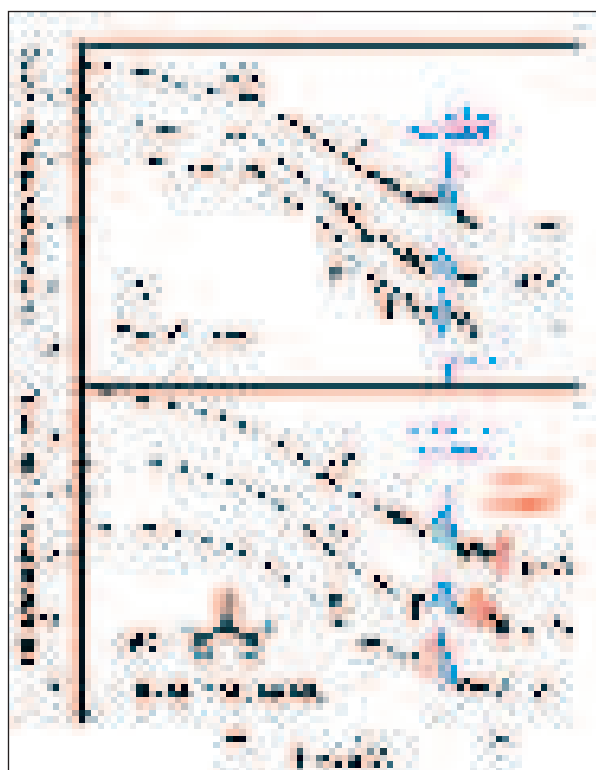
A továbbiakban néhány, az MTA Atomki Atomi Ütközések Osztályán a nagyenergiájú molekuláris ütközések kutatásában elért eredményt ismertetünk röviden. Ezeket a vizsgálatokat nagy részben a jelenleg is futó *Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA) K 109440* számú kutatási pályázatának támogatásával végeztük. Az **1. ábrán** a metán molekula fragmentációs folyamatainak hatáskeresztmetszeteit tüntettük fel a bombázó energia függvényében (hatáskeresztmetszet: a tekintett folyamat valószínűségét jellemző mennyiség, amelynek atomfizikai egysége cm^2). A CH_4 molekulát nagyenergiájú proton lövedékkel bombázzva, arról protonok, ill. hidrogénatomok válnak le. Amint az ábra is mutatja, az egyes CH_q^+ ionok megjelenésére vonatkozó kísérleti és elméleti hatáskeresztmetszetek igen jól egyeznek a bombázó energia szinte teljes tartományán (a lövedékionok energiáját megaelektronvolt (MeV), ill. kiloelektronvolt (keV) egységekben mérjük, lásd az ábrákat). A számításokat egy ún. folytonosan torzított hullámmű perturbációs közelítésben (Continuum Distorted Wave with Eikonal Initial State, CDW-EIS) végeztük el [10]. Elsődleges folyamatként a metán molekula egyszeres és többszörös ionizációjának valószínűségeit számítottuk ki. Az ionizációt köve-

tően a CH_4^{n+} ionok – irodalomból vett – ún. fragmentációs útvonalainak segítségével határoztuk meg az egyes CH_q^+ ionok megjelenésének valószínűségeit.

Az uracil molekula az RNS-ben található négy nukleobázis egyike. A **2. ábra** az uracil teljes ionizációs hatáskeresztmetszetét mutatja a lövedék protonok energiájának függvényében. Számításainkat, amelyet folytonos vonal jelöl, a klasszikus pályájú Monte-Carlo-közelítésben végeztük el. Az ábra más, kvantummechanikai számítások eredményeit is tartalmazza, összevetve a meglévő néhány kísérleti adattal. Jól látható, hogy 100 keV feletti bombázó energiák esetén a klasszikus számítás eredményei igen jól egyeznek a kísérleti adatokkal és többi elméleti

arra utal, hogy a kilökődő elektront mindaddig virtuális részecskeként kezelik, amíg az energiája nem elegendő a többi részecske által keltett potenciálgödörből való kijútasához. A CTMC-COB eredményeket publikáló szerzők viszonylag kevés számú (néhány száz) pályát számítottak végig, szemben a mi munkánkkal, amelyben a tekintett ütközési események száma több tízmillió volt. Ráadásul a mi modellünkben az aktív elektron végig – a nehéz magok és passzív elektronok által kialakított átlagtérben mozogva – valós részecskeként volt kezelve.

A negatív hidrogénion (H^-) egy lazán és egy erősen kötött elektronnal rendelkezik, könnyen ionizálható, és nincs stabil gerjesztett állapota. Természetbeni előfordulásáról számos bizonyíték tanúskodik. Jelenléte kimutatható a Nap vagy a csillagközi gázok átlátszóságának vizsgálata során is. Nagy reakcióképessége miatt számos kémiai folyamatban is fontos szerepet tölt be. Általánosan elfogadott, hogy H^- ionok rendszerint lassú elektronok vagy protonok valamilyen hidrogéntartalmú molekulákkal történő ütközésekor bekövetkező elektronátadás és gerjesztődés, majd az azt követő disszociáció révén jönnek létre. Egy közelmúltban a molekulák ütközése során kilépő elektronok energia- és szögeloszlását mérve, negatív hidrogénionoktól származó csúcspontokat azonosítottunk [15] (**3. ábra**). Az OH^- - argon és OH^- - acetone rendszereken elvégzett mérések eredményei csak úgy voltak értelmezhetőek, ha feltételeztük, hogy a H^-



3. ábra. Negatív ionok megfigyelésének hatáskeresztmetszetei OH^- - argon és OH^- - acetone ütközésekben a meglökött ionok energiájának függvényében különböző megfigyelési szögeknél [15]

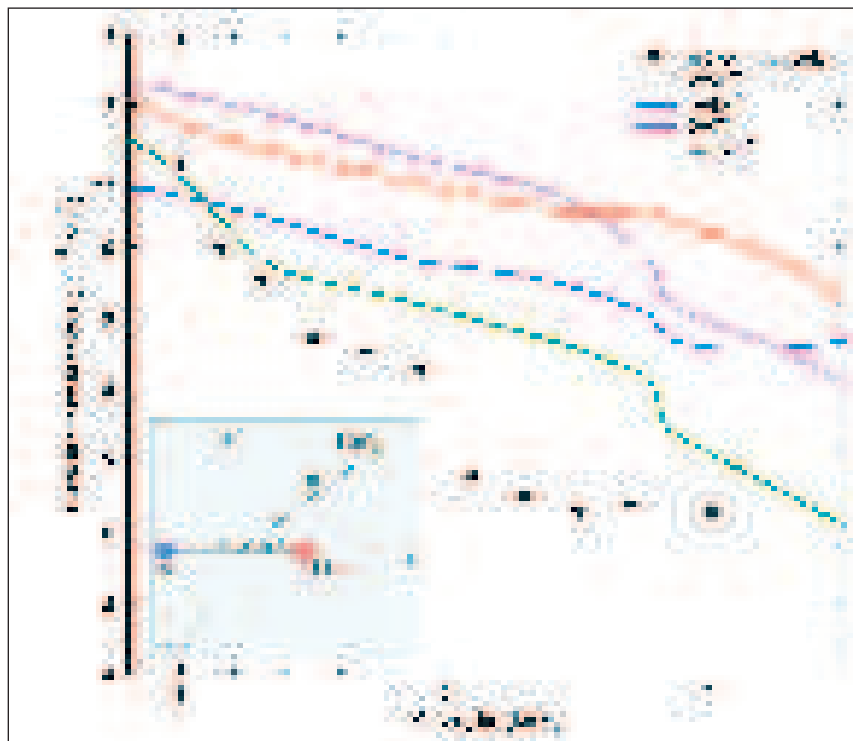
leírás eredményeivel is. A 100 keV alatti ütközési energiákon lényeges eltérés mutatkozik a különböző elméleti jóslatok között, és pontosságuk megítéléséhez nincs megfelelő kísérleti adat. Az azonban kijelenthető, hogy a perturbációs eljárások ezen az alacsonyabb energiatarományon már jelentősen veszítenek érvényességükből, amit a CDW-EIS és az elsőrendű Born (Coulomb Corrected first Born, CB1) számítási eredmények közötti eltérés is jól mutat. Eltérés mutatkozik a jelen CTMC és a CTMC-COB számítások eredményei között is. Az utóbbi közelítésben a COB (Classical Over the Barrier) jelölés

ionok a hidrogént tartalmazó molekulákból kéttest ütközés – egy proton és egy másik nehéz részecske, pl. Ar vagy O mag közötti ütközés – következtében válnak le. Egy ilyen mag-mag ütközés során, ami a klasszikus Rutherford-szórással is jól értelmezhető, a leváló protonok néhány százalékos valószínűséggel ragadnak magukkal két elektront. Ezt a kéttest ütközési képet a közelmúltban a H^- ionok leválására végzett kísérleteink is alátámasztották. Ezek a megfigyeléseink azt mutatják, hogy a negatív hidrogénionok keletkezése sokkal általánosabb a vártnál,

és nem szükséges hozzá speciális kiinduló molekulaállapot. A kísérleti vizsgálatokat egy nemzetközi együttműködés keretében, a franciaországi GANIL (Caen) laboratóriumban végeztük, míg az adatok kiértékelése és értelmezése Debrecenben történt.

fizikai szempontból igen fontos molekula. Az ütközés során a lövedék elég hosszú időt tölt el a céltárgy terében ahhoz, hogy egy ún. kvázimolekula kialakulásáról beszélhessünk, amelynek elektronállapotaira jelentős hatással van a magok mozgá-

Az OTKA (K 109440) kutatási pályázat résztvevői: Bene Erika, Gulyás László, Herczku Péter, Juhász Zoltán Kovács Sándor, Sarkadi László és Sulik Béla.



4. ábra. Elektronbefogási hatáskeresztmetszetek a He^+ - NO ütközésekben a bombázó energia függvényében a molekula különböző orientációi esetén. Színes vonalak: jelen számításai eredmények; telt fekete körök: kísérleti adatok [16]

Az eddig ismertett munkákban a molekulák orientációját (a molekulatengely és a lövedék sebességvektora által bezárt szög) nem figyeltük meg, ezek a számításokban átlagolni kellett. Továbbá az ütközések elég gyorsan zajlottak le ahhoz, hogy a nehéz magok forgási és rezgési módusait elhanyagolhassuk (Frank-Condon-közelítés). Ez azt jelenti, hogy az elméleti leírásokban az egyensúlyi magtávolságokhoz tartozó nivók közötti elektron átmeneteket tekintettünk. Egy további vizsgálatunkban a bombázó lövedék energiája mindössze néhány keV volt, ami túl alacsony volt a perturbációs módszer alkalmazásához. Ugyanakkor, még elég magas ahhoz, hogy megmaradhassunk a fentebb említett félklasszikus modellel keretein belül. Vagyis a lövedékion mozgását klasszikusan (egyenes vonalú pálya megadásával) jellemeztük, míg az elektron átmeneteket a kvantummechanikai csatolt-csatolás módszerrel számítottuk ki. Konkrétan, a töltés-kicsérélődési reakciót tanulmányoztuk a He^+ ionok nitrogén-monoxid (NO) molekulával történő ütközéseiben. Az NO mind légköri, mind bio-

sa. A kialakuló HeNO^+ kvázimolekula különböző energianívói közötti átmenetek figyelembevételével vizsgáltuk a töltés-kicsérélődés mechanizmusát a céltárgy molekula különböző orientációi esetén. Az eredményeket a 4. ábra szemlélteti, a kis ábra az ütközési geometriát és az orientációt jellemző θ szöveget mutatja abban speciális esetben amikor a lövedék a molekula középpontján halad át. A különböző elektronállapotokhoz tartozó potenciális energia görbéket és a csatolási tagokat nagy pontosságú *ab initio* kvantumkémiail módszerekkel határoztuk meg. Kiderült, hogy a töltés-kicsérélődési folyamatban meglehetősen sok, NO^+ -gerjesztett elektronállapot játszik szerepet, ami jócskán megnehezítette a számításokat. Kimutattuk, hogy a céltárgy molekula orientációját változtatva, a töltés-kicsérélődés erősen anizotróp jelleget mutat: a molekulatengelyre merőleges irányba kapott hatás-kiosztásmetszet értékek mutatják a legjobb egyezést a kísérleti értékekkel, míg a molekulatengely irányába ($\theta=0^\circ, 180^\circ$) számított közel azonos adatok jóval nagyobbak adódtak.

Irodalom

[1] Sarkadi L., *Atomi ütközések fizikája - Három évtized kutatásai az Atomki-ban*, Fizikai Szemle, 123. old. (2004).
 [2] Berényi D. és mtsi., *Section of Atomic Collisions*, ATOMKI ANNUAL REPORT, 1-22 old. (2009).
 [3] lásd pl. J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt, and H. Schmidt-Böcking, Rep. Prog. Phys. **66**, 1463 (2003), vagy D. Fischer, D. Globig, J. Gouillon, M. Grieser, R. Hubele, V. L. B. de Jesus, A. Kelkar, A. LaForge, H. Lindenblatt, D. Misra et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 113202 (2012).
 [4] Kövér Á., Elektrosztatikus elektronspektrométerek fejlesztése az Atomki-ban, Fizikai Szemle 339 old. (2010).
 [5] Kovács S. Sulik B.: *Gyógyító veszélyes sugárzások*, Természet Világa **143** 225 old. (2012).
 [6] H. B. Bransden and M. R. C. McDowell, *Charge exchange and the Theory of Atomic Collisions*, Calderon Press, Oxford (1992).
 [7] M. S. Child, *Molecular Collision Theory*, Academic Press London and NewYork (1974).
 [8] Lohner R., Tökési K., *Atomi ütközések klasszikus megközelítésben*, Fizikai Szemle 405. old. (2014).
 [9] Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics, Editor: Gordon W. F. Drake
 [10] L. Gulyás, I. Tóth, L. Nagy, Journal of Physics B **46** (2013) 07520.
 [11] A. Itoh, Y. Iriki, M. Imai, C. Champion, and R. D. Rivarola, Phys. Rev. A **88** 052711 (2013) .
 [12] J. Tabet, S. Eden, S. Feil, H. Abdoul-Carime, B. Farizon, M. Farizon, S. Ouaskit, and T. D. Märk, Phys. Rev. A **82** 022703 (2010).
 [13] C. Champion, M. E. Galassi, P. F. Weck, S. Incerti, R. D. Rivarola, O. Fojón, J. Hanssen, Y. Iriki, and A. Itoh, Nucl. Instrum. and Meth. B **314** 66 (2013).
 [14] H. Lekadir, I. Abbas, C. Champion, O. Fojón, R. D. Rivarola, and J. Hanssen, Phys. Rev. A **79** 062710 (2009).
 [15] Z. Juhász, B. Sulik, J. Rangama, E. Bene, B. Sorgunlu-Frankland, F. Frémont and J.-Y. Chesnel, Phys. Rev. A **87** 032718 (2013).
 [16] E Bene and M.-C. Bacchus-Montabonel, Eur. Phys. J. D **68** 167 (2014).