

Molecuulbotsingen ontrafeld

Atomen en moleculen zijn de bouwstenen van materie. Deze minuscule deeltjes zijn overal en botsen voortdurend met elkaar. Maar wat gebeurt er precies tijdens zo'n molecuulbotsing? Deze ogenschijnlijk eenvoudige vraag blijkt erg lastig te beantwoorden. Dit artikel bespreekt hoe we met behulp van zeer precieze botsingsexperimenten en nauwkeurige theoretische modellen gedetailleerd in kaart kunnen brengen wat er tijdens molecuulbotsingen gebeurt. We hebben nieuwe effecten kunnen waarnemen en beschrijven, die ons meer inzicht geven in de interacties tussen de botsende deeltjes. Jolijn Onvlee

Klassiek of quantum?

Als een molecuul en een atoom met elkaar botsen, kunnen we dat vergelijken met een botsing tussen twee biljartballen. Met behulp van klassieke mechanica kunnen we beschrijven wat er met de botsende deeltjes gebeurt. Het is nu makkelijk in te zien dat bijvoorbeeld de massa en de snelheid van de deeltjes bepalen hoe ze na de botsing verder bewegen. Maar volgens de quantummechanica kunnen atomen en moleculen zich niet alleen als deeltjes maar ook als golven gedragen. Het golfkarakter van de botsende deeltjes kan leiden tot speciale effecten die men op basis van de klas-

sieke mechanica niet verwacht. Zo kan bijvoorbeeld een interferentiepatroon van materiegolven ontstaan.

Op de afdeling Theoretische Chemie in Nijmegen kunnen we dit soort effecten voorspellen met behulp van quantummechanische theorie. We maken gedetailleerde modellen waarmee we beschrijven wat er tijdens de botsing gebeurt. Om te controleren of deze modellen kloppen, zijn zeer geavanceerde experimenten nodig. In het laboratorium voor koude en gecontroleerde botsingen in Nijmegen laten we moleculen en atomen heel gecontroleerd met elkaar botsen. Vervolgens proberen we effecten waar te nemen die het golfkarakter van de botsende deeltjes blootleggen, zodat we onze theoretische modellen tot in elk detail kunnen testen. Deze krachtige combinatie van theorie en experiment stelt ons in staat om beter te begrijpen wat er met botsende moleculen en atomen gebeurt. In dit werk hebben we botsingen tussen stikstofmonoxidemoleculen (NO) en de edelgassen helium, neon, argon, krypton en xenon bestudeerd. Deze deeltjes zijn bijvoorbeeld aanwezig in onze atmosfeer. Tijdens een zogenaamde inelastische botsing tussen een

NO-molecuul en een edelgas kan het NO-molecuul naar een hogere rotati-onele quantumtoestand geëxciteerd worden – het kan harder gaan roteren door de botsing – en kan het van richting veranderen. Het doel van dit onderzoek is om heel precies te berekenen en te meten naar welke quantumtoestand het NO-molecuul wordt geëxciteerd en in welke richting het na de botsing wegvliegt. Op deze manier kunnen we veel leren over wat er tijdens de botsing gebeurt. Aangezien molecuulbotsingen een belangrijke rol spelen in onder andere de interstellaire ruimte, atmosferen en verbrandingsprocessen, kan dit uiteindelijk leiden tot een beter begrip van de processen die hier plaatsvinden.

Theorie en experiment

Hoe bestuderen we die botsingen nu precies? Met behulp van onze quantummechanische botsingsberekeningen kunnen we vrijwel exact voorspellen wat er gebeurt. Deze berekeningen zijn gebaseerd op zogenaamde potentiaaloppervlakken, die de interacties tussen de botsende deeltjes beschrijven als functie van de afstand tussen de deeltjes en de oriëntatie van de botsingspartners ten opzichte van elkaar. Dergelijke potentiaaloppervlakken

104

Jolijn Onvlee studeerde in 2012 cum laude af in de natuurwetenschappen in Nijmegen. Ze is daar gebleven voor haar promotieonderzoek bij Bas van de Meerakker, Gerrit Groenenboom en Ad van der Avoird. In februari 2017 verdedigde ze haar proefschrift *Unraveling Molecular Collisions: Experiments and Theory*. Sinds januari 2017 doet ze onderzoek naar molecular movies bij DESY in Hamburg.

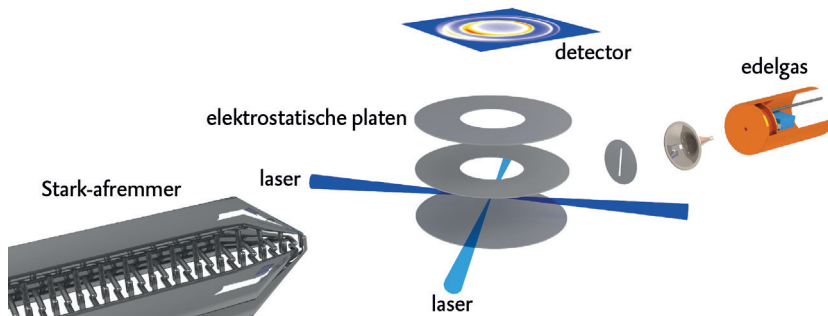


jolijn_onvlee@hotmail.com

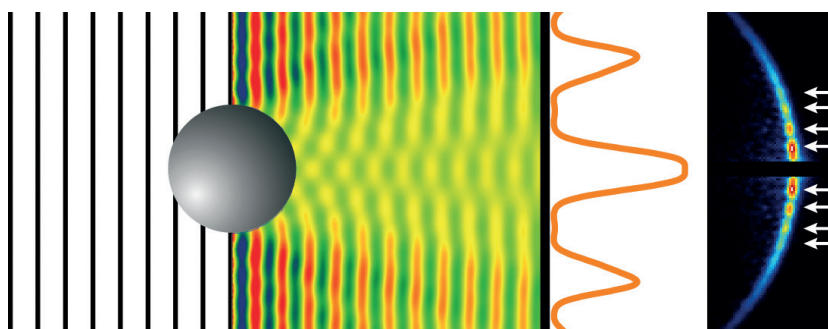
bepalen in grote mate wat er tijdens een botsing gebeurt. Om nauwkeurige voorspellingen te kunnen maken van een botsingsproces zijn daarom potentiaaloppervlakken van hoge kwaliteit vereist.

De experimenten zijn uitgevoerd in een gekruiste-bundelopstelling (figuur 1). In een 2,6 meter lange Stark-afremmer kunnen we met behulp van wisselende hoogspanningsvelden de snelheid en quantumtoestand van de NO-moleculen voor de botsing zeer nauwkeurig manipuleren. Het principe van deze afremmer is gebaseerd op het zogenoemde Stark-effect: moleculen met een dipoolmoment ondervinden een interactie met een elektrisch veld. De afremmer bestaat uit elektrodeparen waar de moleculen tussendoor vliegen. Door deze elektrodeparen op het juiste moment onder hoogspanning te zetten en zo een elektrisch veld te creëren, kunnen we moleculen afremmen of versnellen. Bovendien kunnen we moleculen in één rotationele quantumtoestand selecteren, doordat de interactie met het elektrisch veld afhangt van de quantumtoestand.

Als de moleculen uit de afremmer komen, laten we ze gecontroleerd botsen met een edelgas. Na de botsing ioniseren we de NO-moleculen met behulp van lasers. Hierbij maken we gebruik van de zogenoemde *resonance-enhanced multiphoton ionization*-techniek. Hiermee kunnen we naar NO-moleculen in één andere specifieke rotationele quantumtoestand kijken. Door de lasergolflengte te veranderen, kunnen we kiezen welke quantumtoestand we meten. Vervolgens detecteren we de gemaakte ionen met behulp van elektrostatische platen en een detector. Door gebruik te maken van de zogenaamde *velocity map imaging*-techniek, geeft het signaal op onze detector niet de positie, maar de snelheid en de richting van de NO-moleculen na de botsing aan. Op deze manier kunnen we plaatjes maken van de hoekverdeling van de gebotste NO-moleculen. De combinatie van een Stark-afremmer en een *velocity map imaging*-detector stelt ons in staat om de snelheid, de richting en de quantumtoestand van de NO-moleculen zowel vóór als ná de botsing exact te weten te komen. Dit helpt ons om zeer nauwkeurig te bepalen wat er tijdens de botsing gebeurt moet zijn. Ons lab is het eerste lab ter



Figuur 1 Experimentele opstelling voor het bestuderen van molecuulbotsingen. De NO-moleculen vliegen door een Stark-afremmer en botsen vervolgens gecontroleerd met een bundel van edelgasatomen. Na de botsing worden de moleculen in één specifieke rotationele quantumtoestand geïoniseerd met behulp van lasers. Deze moleculen detecteren we met behulp van de *velocity map imaging*-techniek. We meten een cirkel die de hoekverdeling van de gebotste moleculen representeert.



Figuur 2 Links: wanneer vlakke golven op een harde bol botsen, ontstaat een interferentiepatroon (oranje lijn). Rechts: een gemeten diffractiepatroon voor botsingen tussen NO-moleculen en heliumatomen. De kleuren geven weer hoeveel moleculen in een bepaalde richting zijn afgebogen door de botsing. Een patroon van afwisselend veel (rood) en weinig (blauw) moleculen, aangegeven door de pijlen, is zichtbaar in de hoekverdeling van de gebotste moleculen.

wereld dat deze krachtige combinatie van technieken heeft toegepast in een botsingsexperiment. Met onze zeer gedetailleerde experimentele resultaten kunnen we vervolgens de kwaliteit van onze theoretische voorspellingen testen.

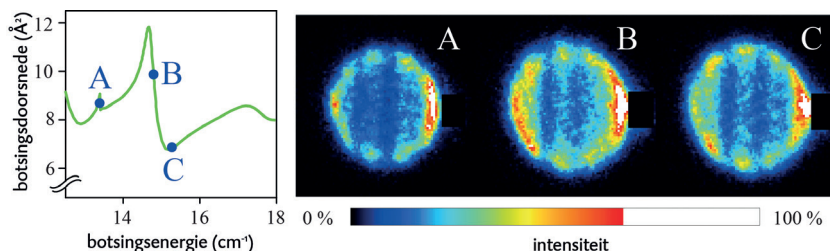
Diffractie-oscillaties

Onze combinatie van een Stark-afremmer en een *velocity map imaging*-detector zorgt voor zo'n hoge experimentele resolutie, dat we nu voor het eerst zogenaamde diffractie-oscillaties hebben kunnen waarnemen voor botsingen in specifieke quantumtoestanden [1]. Dit zijn de fijnste structuren die in een hoekverdeling kunnen optreden. Deze diffractie-oscillaties zijn het resultaat van quantummechanische interferentie van materiegolven en onthullen het golfkarakter van de botsende deeltjes. Je kunt dit vergelijken met vlakke golven, zoals licht, die op een harde bol botsen en vervolgens met elkaar interfereren. Dit is schematisch weergegeven in figuur 2, dat bovendien een experimenteel plaatje met diffractie-oscillaties laat zien.

Diffractie-oscillaties zijn sterk afhan-

kelijk van de theoretische potentiaaloppervlakken en modellen. In ons onderzoek hebben we gevonden dat de overeenstemming tussen de experimentele resultaten en de theoretische voorspellingen over het algemeen zeer goed is. Daarom kunnen we concluderen dat onze potentiaaloppervlakken en berekeningen erg accuraat zijn.

Er moet opgemerkt worden dat potentiaaloppervlakken op verschillende manieren berekend kunnen worden. Voor botsingen tussen NO-moleculen en argonatomen zijn in de afgelopen jaren twee verschillende potentiaaloppervlakken berekend, die een net iets ander diffractiepatroon voorspellen. Met behulp van het gemeten diffractiepatroon hebben we bepaald welke van de twee potentiaaloppervlakken het beste is [2]. Op deze manier hebben we de kwaliteit van de potentialen nauwkeurig getest en meer geleerd over de interacties tussen de moleculen en atomen. De combinatie van experiment en theorie heeft ons bovendien in staat gesteld om alle structuren in de hoekverdelingen van de gebotste NO-moleculen op te lossen en te begrijpen [3].



Figuur 3 Een resonantie voor botsingen tussen NO-moleculen en trage heliumatomen. Links: de theoretisch voorspelde botsingsdoorsnede als functie van de botsingsenergie. Rechts: bij specifieke energieën hebben we hoekverdelingen van de gebotste moleculen gemeten. Als er geen resonantie was geweest, zouden deze drie figuren vrijwel identiek zijn. Nu zien we dat de resonantie een sterke invloed heeft op deze hoekverdelingen. Dit is vooral zichtbaar aan de linkerkant van de plaatjes: in de buurt van de resonantie (B) komen daar meer moleculen terecht dan bij een lagere (A) of hogere (C) botsingsenergie.

Botsingsresonanties

De botsende moleculen en atomen gedragen zich in ons onderzoek voornamelijk als deeltjes, afgezien van de diffractie-oscillaties. Dit komt doordat we de deeltjes met hoge snelheid, oftewel bij een hoge botsingsenergie, op elkaar laten botsen.

Bij lage botsingsenergieën domineert echter het golfkarakter van de deeltjes het botsingsproces. Dit hangt samen met de De Broglie-golflengte van de deeltjes: hoe lager de botsingsenergie, hoe groter de De Broglie-golflengte en hoe belangrijker het golfkarakter van de moleculen en atomen.

Bij zeer specifieke en lage botsingsenergieën kunnen zogenoemde botsingsresonanties optreden. Het molecuul en atoom vormen dan tijdelijk een complex – ze draaien als het ware om elkaar – voordat ze als losse deeltjes verder vliegen. Dit gebeurt wanneer de botsingsenergie gelijk is aan de energie van een quasigebonden toestand in het potentiaaloppervlak. Dit proces verhoogt de kans op specifieke botsingsprocessen en kan de hoekverdelingen van de gebotste moleculen drastisch doen veranderen.

Botsingsresonanties en hun invloed op de hoekverdeling zijn al decennialang theoretisch voorspeld. Het is experimenteel gezien echter zeer uitdagend om hun invloed op de hoekverdeling te meten. Het is namelijk lastig om lage botsingsenergieën te bereiken in het experiment. Hiervoor moeten de deeltjes met extreem lage snelheid op elkaar botsen. Bovendien moet de botsingsenergie heel precies gecontroleerd worden: als de energie net iets te hoog of te laag is, is het effect van de resonantie niet goed zichtbaar. Daarnaast is een extreem hoge botsingsenergiereolutie nodig om

het effect van een resonantie op de hoekverdeling te kunnen meten. Als de resolutie te laag is, wordt de invloed van de resonantie uitgemiddeld en is het simpelweg niet meetbaar.

Resonanties ontcijferd

In ons experiment hebben we NO-moleculen die gecontroleerd zijn met de Stark-afremmer onder een hoek van 45° laten botsen met trage heliumatomen [4]. Dit stelde ons in staat om botsingsenergieën onder de 12 cm^{-1} te halen, wat correspondeert met een temperatuur lager dan 12 K. Dit is extreem koud voor moleculaire botsingen. Bovendien konden we de botsingsenergie heel precies controleren, met een heel hoge resolutie.

In figuur 3 is te zien wat er met de gebotste NO-moleculen gebeurt rondom een botsingsresonantie. In de linker grafiek is de theoretisch voorspelde botsingsdoorsnede, oftewel de kans dat een botsing plaatsvindt, uitgezet tegen de botsingsenergie. In deze grafiek is een duidelijke piek te zien, die correspondeert met een botsingsresonantie. Bij specifieke botsingsenergieën (A, B en C) hebben we de hoekverdeling van de gebotste NO-moleculen gemeten. Uit deze plaatjes blijkt dat de hoekverdeling van de gebotste moleculen veel verandert wanneer de botsingsenergie gevarieerd wordt rondom de resonantie. We hebben nu de invloed van botsingsresonanties op de hoekverdelingen van de gebotste moleculen gemeten en daarmee als het ware vingerafdrukken van resonanties waargenomen. Zonder onze Stark-afremmer was het niet mogelijk geweest om deze effecten op te lossen.

De botsingsresonanties zijn sterk afhankelijk van de kwaliteit van het potentiaaloppervlak en kunnen dus ge-

bruikt worden om de potentialen tot in detail te testen. In ons onderzoek hebben we een goede overeenstemming tussen experiment en theorie gevonden, wat een extra bevestiging is van de hoge kwaliteit van de gebruikte potentiaaloppervlakken. Met behulp van onze quantummechanische theorie hebben we de gemeten botsingsresonanties volledig kunnen karakteriseren en begrijpen. Bovendien hebben we een methode ontwikkeld waarmee we precies kunnen begrijpen hoe de resonanties de hoekverdelingen beïnvloeden.

Conclusie en vooruitblik

Dit onderzoek heeft ons gedetailleerde inzichten verschaft in de mechanismen en dynamica van molecuulbotsingen. Bovendien hebben we de theoretische potentiaaloppervlakken en methoden met onze experimenten zeer gevoelig kunnen testen. Onze combinatie van experiment en theorie heeft ons een stap dichterbij gebracht om molecuulbotsingen tot in het kleinste detail te leren begrijpen.

Het huidige onderzoek dient als opmaat voor toekomstige experimenten en berekeningen. We hebben tot nu toe gekeken naar botsingen tussen een molecuul en een atoom, maar over de interacties tussen twee botsende moleculen is tot op heden veel minder bekend. Beide botsingspartners kunnen nu gaan roteren en vibreren, en deze extra vrijheidsgraden maken zowel het experiment als de theorie veel ingewikkelder. We verwachten deze botsingen binnenkort met evenveel detail in kaart te kunnen brengen als botsingen tussen een molecuul en een atoom. Dit zal ons nog verder helpen om molecuulbotsingen tot in elk detail te ontrafelen, en zo de interacties tussen de botsingspartners bloot te leggen.

Referenties

- 1 A. von Zastrow, J. Onvlee, S.N. Vogels, G.C. Groenenboom, A. van der Avoird en S.Y.T. van de Meerakker, *Nature Chem.* **6** (2014) 216.
- 2 S.N. Vogels, J. Onvlee, A. von Zastrow, G.C. Groenenboom, A. van der Avoird en S.Y.T. van de Meerakker, *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014) 263202.
- 3 J. Onvlee, S.N. Vogels, A. van der Avoird, G.C. Groenenboom en S.Y.T. van de Meerakker, *New J. Phys.* **17** (2015) 055019.
- 4 S.N. Vogels, J. Onvlee, S. Chefdeville, A. van der Avoird, G.C. Groenenboom en S.Y.T. van de Meerakker, *Science* **350** (2015) 787.