

University of Groningen

Interaction dynamics in collisions of ions with molecules and clusters

Postma, Jos Jacob Uilke

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2011

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Postma, J. J. U. (2011). *Interaction dynamics in collisions of ions with molecules and clusters*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Een groot aantal objecten dat kan worden waargenomen in de interstellaire ruimte heeft gemeenschappelijk dat ze emissielijnen vertonen in het infrarode en microgolf deel van het elektromagnetische spectrum. Deze emissielijnen, of een emissiespectrum, zijn als het ware een vingerafdruk van de onderliggende processen en stoffen. Dit valt te vergelijken met het geel-oranje licht dat door straatlantaarns wordt uitgezonden en dat veroorzaakt wordt door een heel specifiek proces binnen het natriumatoom.

Observaties van deze emissiespectra laten zien dat deze ruwweg gelijkmatig voorkomen over grote afstanden en vanuit alle richtingen en dit toont aan dat de bron wijd verspreid moet zijn. De oorzaken van deze spectra zijn lang onbekend gebleven, maar tegenwoordig wordt de hypothese breed gesteund dat zogenaamde *polycyclische aromatische koolwaterstof* moleculen (En: *polycyclic aromatic hydrocarbons* oftewel PAHs) in verschillende vormen de veroorzakers zijn. Er wordt gedacht dat dit type moleculen energetisch wordt aangeslagen door absorptie van ultra-violet (UV) fotonen en fluorescentie vertoont in het infrarood- en microgolfgebied. Er zijn een aantal redenen waarom men deze hypothese veronderstelt [6]. Ten eerste kunnen deze kleine deeltjes extreem heet worden wanneer ze een UV-foton absorberen. De elektronisch geabsorbeerde energie verdeelt zich over vibratievrijheidsgraden en vervolgens treedt er infraroodemissie op corresponderend met deze laatstgenoemde vrijheidsgraden. Zo kunnen deze deeltjes infraroodemissie vertonen door wisselwerking met het interstellaire stralingsveld, ook al zijn ze niet dicht bij een lichtbron. Ten tweede is het infraroodspectrum niet continu, maar vertoont een lijn- of bandenstructuur. Dit wijst op een moleculaire oorsprong en niet op grotere (vaste stof) objecten.

Het interstellaire medium wisselwerkt niet alleen door het interstellaire stralingsveld met PAHs, zoals zojuist genoemd, maar ook met sterrenwinden, schokgolven en heet, geïoniseerd gas. PAHs worden waargenomen over grote afstanden en daarmee rijst de vraag wat nu precies de wisselwerkingsdynamica van PAHs met deze (destructieve) verschijnselen is. Onderzoek brengt verheldering of PAHs deze extreme omstandigheden min of meer intact zouden kunnen overleven of dat bescherming door middel van grotere (supra-moleculaire) stofdeeltjes vereist is om deze immense afstanden in de ruimte ongeschonden af te leggen.

Het merendeel van de studies van PAH-wisselwerkingen is gewijd aan de fotofysica van PAHs en zo is er relatief weinig bekend over processen die zich afspelen in sterrenwinden en schokgolven.

In dit proefschrift is een eerste experimentele studie gepresenteerd van de wisselwerkingen van keV-ionen met PAH-moleculen [20]. Het sub-keV-bereik van kinetische energieën is gemodelleerd en onderzocht met behulp van computersimulaties van de moleculaire bot-

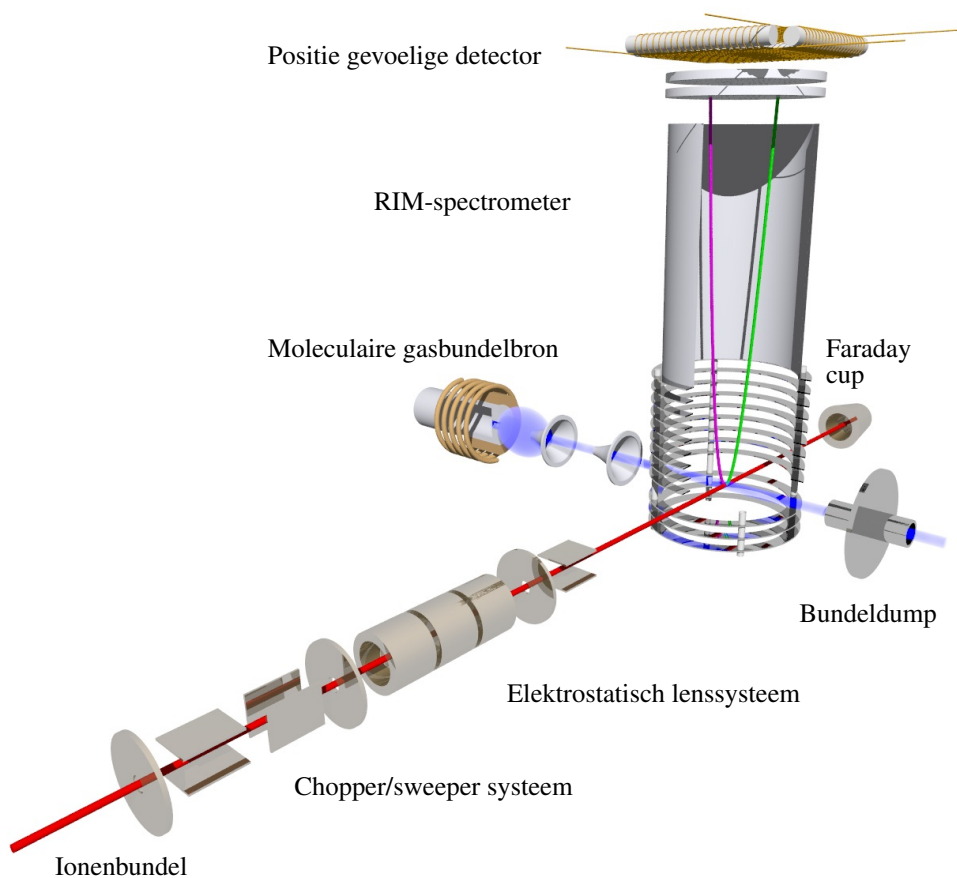
singsdynamica. De keV is een maat voor energie, equivalent aan de versnelling van het enkelvoudig geladen ion over een potentiaalverschil van 1 kilovolt. Voor een proton komt dit overeen met een snelheid van ca. 440 km/s.

In de experimenten met PAHs hebben we vluchttijd-massaspectra gemeten van botsingen van keV protonen (waterstofkernen) en α -deeltjes (heliumkernen) met het PAH-molecuul anthraceen. Substantiële fragmentatie en vorming van meervoudig geladen fragmenten zijn daarbij waargenomen. In het geval van α -deeltjes worden meer en kleinere fragmenten gevormd dan met protonen. Het verhogen van de projectielsnelheid leidt tot een toename in fragmentatie van het molecuul en een verschuiving naar kleinere fragmentmassa's voor beide projectielen. Voor α -deeltjes, in tegenstelling tot protonen, geeft het aantal waterstofatomen in de fragmenten aan dat er voldoende energiedepositie optreedt zodat de invloed van de beginstructuur van het molecuul op het fragmentatiepatroon sterk onderdrukt is. Een zogenaamd *electronic stopping*-model is gebruikt om de moleculaire excitatieënergie af te schatten die optreedt door inelastische wisselwerkingen. Hieruit wordt geconcludeerd dat een 30 keV α -deeltje en een 10 keV proton een vergelijkbare excitatie veroorzaken. Het verschil in fragmentatiepatronen tussen beide projectielen kan worden toegeschreven aan tweevoudige elektroneninvangst in het geval van α -deeltjes. Dubbele elektronenvangst is een zwak reactiekanaal in het geval van protonen.

Dit proefschrift beschrijft ook computersimulaties van moleculardynamica van waterstof- en heliumdeeltjes in het sub-keV-bereik van kinetische energieën die wisselwerken met PAHs. Het anthraceenmolecuul wordt in detail beschouwd. In de literatuur is o.a. een analytisch model beschreven dat ion-PAH-wisselwerkingen beschouwd aan de hand van een *binaire-botsingsbenadering*. In dit model wordt het PAH-molecuul benaderd als een aantal 'vrije' koolstofatomen. De moleculaire natuur wordt niet in rekening genomen. Met behulp van computersimulaties, waarin het gehele molecuul wordt beschouwd, is in dit proefschrift een geavanceerder model gepresenteerd. Een van de conclusies die volgen is dat directe fragmentatie in het binaire botsingsmodel sterk wordt overschat.

In dit proefschrift is verder de constructie en ingebruikname van een nieuwe opstelling beschreven. Deze is schematisch weergegeven in figuur 6.3. Deze opstelling combineert een supersonische moleculaire gasbundelbron met een zogenaamde 'recoil ion momentum spectrometer' (RIMS). Dit type spectrometer extraheert elektrisch geladen botsingsfragmenten en beeldt ze af op een positiegevoelige plaat en meet tevens de vluchttijden van de fragmenten. Dit kan coïncident voor alle fragmenten die voortkomen uit het botsingsproces gedaan worden. Deze informatie kan dan worden terugvertaald naar nauwkeurige informatie over het botsingsproces zelf. Deze opstelling geeft dus de mogelijkheid gedetailleerde, kinematisch complete metingen te verrichten aan de wisselwerkingen van hooggeladen ionen met moleculen en clusters van atomen en moleculen.

De nieuwgebouwde moleculaire bundelbron is gekarakteriseerd voor verscheidene stagnatiecondities door de moleculaire bundel te kruisen met bundels hooggeladen ionen en door vervolgens de geladen reactiefragmenten te meten met behulp van een hoge-resolutie vluchttijdmassaspectrometer, een zogenaamd *reflectron*. In deze metingen zijn in argonbundels argonclusters waargenomen wanneer dit volgens schaalwetten wordt verwacht bij een zekere druk en temperatuur. Clusters werden dan ook niet waargenomen wanneer de stagnatiecondities zodanig waren dat enkel monomeren worden verwacht. Dit is een bevestiging van het



Figuur 6.3: Schematisch overzicht van de opstelling voor recoilionen-spectroscopie van moleculen en clusters.

correct functioneren van de moleculaire bundelbron.

In de eerste karakterisatiemetingen zijn afschattingen gemaakt van fragment kinetische energieën die vrijkomen bij wisselwerkingen van argonclusters en hooggeladen ionen.

De eerste metingen van interacties van argonclusters en hooggeladen ionen met de nieuwe opstelling waren succesvol in het meten van de vluchtijdspectra van de geladen fragmenten. Ook werd succesvolle positiemeting gedemonstreerd waarmee bundelsnelheden van de supersonische expansies konden worden bepaald. Deze resultaten komen goed overeen met wat uit theoretische overwegingen verwacht kan worden. Daarnaast is ook de multi-hit capaciteit van de spectrometer gedemonstreerd aan de hand van fragmentatieprocessen van een moleculair doelwit, namelijk het koolmonoxide (CO) molecuul.

Er kan worden geconcludeerd dat de nieuwe opstelling voor kinematisch complete me-

tingen van wisselwerkingen tussen hooggeladen ionen (of andere projectielen) en moleculen en clusters naar behoren functioneert.

In een vooruitzicht kunnen systematische, kinematisch complete metingen van argon clusters en hooggeladen ionen worden voorgesteld. Dit zou onder andere de details van argondimeren en grotere clusters en hun mogelijk overleven na ladingsoverdracht kunnen ontrafelen, waar tot nu toe relatief weinig onderzoek aan verricht is. Ook zou met een kleine aanpassing een oventje kunnen worden toegevoegd aan de opstelling. De moleculaire bundel wordt in zo'n geval door een damp van een molecuul van interesse geleid voordat deze gekruist wordt met een bundel hooggeladen ionen in het interactiepunt. De damp kan ook worden gecoëxpandeerd met het draaggas. Met deze technieken kunnen moleculen naar het interactiepunt worden getransporteerd waar ze kunnen wisselwerken met een bundel van hooggeladen ionen. Een eerste kandidaat voor zulke experimenten zijn polycyclische aromatische koolwaterstoffen. Zo zouden de details van hun wisselwerkingen met hooggeladen ionen verder opgehelderd kunnen worden en daarmee kan een beter inzicht in hun gedrag in de interstellaire ruimte verkregen worden.

Grotere moleculen die niet intact verdampt kunnen worden zouden kunnen worden *geëlectrosprayed* en verzameld kunnen worden in een zogenaamde *ringelektrodeval*. Deze moleculen worden dan vervolgens in dichte wolkjes gecontroleerd uit de val geleid voor gekruiste bundel experimenten. Zo'n interface geeft de mogelijkheid onderzoek te doen aan de wisselwerking van grote (>50 C atomen), astrofysisch relevante PAH-moleculen met (hooggeladen) ionen en andere projectielen.