

Molecular collisions

would be seen to have a particular amount of rotational energy. How much does this rotational energy increase or decrease after the molecule enters into collision with another molecule? His experiment enables scientists to make this type of observation and makes possible quantitative measurements of the energy transfer which take place in a given collision.

Using quantum mechanics, the rotational energy of a molecule can be specified exactly by certain quantum numbers. Dr. Oka has demonstrated that during collisions these quantum numbers change only in some particular ways which are determined by the nature of the molecule and the colliding partner. These experiments have advanced knowledge of molecular collisions from a stage where only the average result of many collisions was known to a stage where one can make a definite statement about the effects of a collision on a molecule in a particular rotational state.

"We use the trial and error concept in a relatively simple experiment," explains Dr. Oka. "We steadily disturb one part of the system and observe how the other parts are affected. Our aim is to see what happens to molecules with a known rotational energy after they enter into collision. How is their rotational speed changed?"

Dr. Oka was the first to discover (in 1966) that collision-induced transitions in rotational energies do not occur randomly to all levels but selectively, only to certain levels. Just as is the case with electronic and vibrational transitions, and with rotational changes due to the absorption or emission of radiation, Dr. Oka found that the rotational changes due to collisions also follow specific rules, called selection rules. Before this discovery the enormous number of molecular collisions which researchers were confronted with in laboratory experiments had led them to assume that all collisions gave random changes in rotational energy. Dr. Oka's discovery of selection rules in collision-induced transitions opened up a whole new field in chemical physics.

"There was some luck involved in the application of this work to interstellar molecules," Dr. Oka says. "Professor Townes — he is one of the inventors of the laser — and his group at Berkeley discovered the first interstellar polyatomic molecule, ammonia, in late 1968. This was just as the initial phase of my work was being concluded. My research was of considerable academic interest but I was looking for some applications of the results — trying to find a case where the consequences of the 'selection rules' appear on a macroscopic scale."

"Townes' observation of the ammonia cloud in the Sagittarius B2 region indicated that a single such cloud had great differences in temperatures. When I read this, I immediately realized that our work on the 'selection rules' of collision-induced transition in ammonia could explain this anomaly. The anomalous rotational distribution in interstellar ammonia was just the case we were looking for. Here was a consequence of the 'selection rule' on a macroscopic, awesomely macroscopic scale."

"Many polyatomic molecules have since been discovered in interstellar space and several turned out to be precisely those giving the best results in our experiments — formaldehyde, hydrogen cyanide, ammonia, carbonyl sulfide and methyl alcohol," he says. "Since then, interstellar molecules have been one of my main interests."

"We have come a long way from the rather crude experimental data and very approximate theories of several years ago. However, the whole field of collision-induced transitions, despite the recent discoveries, is still at a very rudimentary stage and much research remains to be done." □ Earl Maser

Dr. Frank Chu with an apparatus being constructed to study rotational distribution of simple molecules shortly after evaporation from a surface. • Le Dr Frank Chu et l'appareil en cours de construction pour étudier la répartition rotationnelle de molécules simples peu de temps après évaporation sur une surface.

Collisions moléculaires...

ces nombres quantiques ne changent que sous certains aspects qui sont déterminés par la nature de la molécule et de la particule avec laquelle elle entre en collision. Ces expériences ont fait progresser nos connaissances sur les collisions moléculaires du stade où l'on ne connaissait que le résultat moyen de nombreuses collisions jusqu'à celui où l'on peut formuler des données précises sur les effets d'une collision avec une molécule se trouvant dans un état rotationnel bien déterminé.

Écoutons le Dr Oka: "Nous utilisons la méthode empirique pour une expérience relativement simple en perturbant en permanence une partie du système et en nous contenant d'observer en quoi les autres parties sont affectées. Notre objectif est de découvrir ce qui arrive aux molécules ayant une énergie rotationnelle connue après être entrées en collision. De quelle façon la vitesse rotationnelle est-elle changée?"

Le Dr Oka a été le premier à découvrir, en 1966, que les transitions, induites par les collisions, des énergies rotationnelles, ne se produisent pas aléatoirement à tous les niveaux mais au contraire sélectivement et à certains niveaux seulement. Comme dans le cas des transitions électroniques et vibratoires et des variations rotationnelles dues à l'absorption ou à l'émission de radiations, le Dr Oka a trouvé que les variations rotationnelles dues aux collisions suivent également des règles bien précises appelées règles de sélection. Avant cette découverte, l'énorme quantité de collisions moléculaires observées par les chercheurs en laboratoire les avait conduits à penser que toutes les collisions produisaient des variations aléatoires de l'énergie rotationnelle. La découverte du Dr Oka sur les règles de sélection dans les transitions induites par les collisions a ouvert un domaine entièrement nouveau en chimie physique.

"C'est un peu par hasard que nous avons appliqué ces travaux à l'étude des molécules interstellaires. Le Professeur Townes, l'un des inventeurs du laser, et ses collaborateurs de Berkeley, avaient découvert la première molécule polyatomique interstellaire, l'ammoniac, à la fin de l'année 1968, c'est-à-dire à l'époque où j'achevais la phase initiale de mes travaux. Mes recherches étaient d'une importance considérable sur le plan théorique mais je souhaitais trouver quelques applications: un cas où les conséquences des "règles de sélection" apparaissent à l'échelle macroscopique".

"L'observation d'un nuage d'ammoniac par Townes et ses collègues, dans la région B2 du Sagittaire montrait qu'il y avait de grandes différences de température dans un nuage de ce type. En l'apprenant, il m'est immédiatement apparu que nos travaux sur les "règles de sélection" des transitions résultant des collisions dans l'ammoniac pouvaient expliquer cette anomalie. La répartition rotationnelle anormale observée dans l'ammoniac interstellaire constituait exactement le type d'exemple que nous cherchions. C'était là la conséquence de la "règle de sélection" à l'échelle macroscopique, extraordinairement macroscopique".

"Depuis on a découvert de nombreuses molécules polyatomiques dans l'espace interstellaire et plusieurs d'entre elles se sont précisément trouvées être celles qui ont donné les meilleurs résultats dans nos expériences; ce sont: l'aldéhyde formique, l'acide cyanhydrique, l'ammoniac, le sulfure de carbone et l'alcool méthylique. Les molécules interstellaires constituent depuis lors un de mes principaux domaines d'intérêt".

"Nous sommes loin des premières données expérimentales vagues des théories très approximatives de ces dernières années mais il n'en demeure pas moins, qu'en dépit des récentes découvertes, la totalité du domaine des transitions induites par les collisions se trouve encore à un stade très rudimentaire et bien des études restent à faire", a conclu le Dr Oka. □