

Moleculen en Fotonen, draaiend uit en in elkaar

Rede uitgesproken door

Prof.dr. M.C. van Hemert

bij het aanvaarden van het ambt van hoogleraar
op het vakgebied van de theoretische chemie,
aan de Universiteit Leiden
op vrijdag 15 oktober 2004

*Mijnheer de rector magnificus,
Zeer gewaardeerde toehoorders,*

Aan tweedejaars studenten scheikunde gaf, en geef, ik het college moleculaire kwantummechanica. In dat college wordt de theorie achter de chemie besproken. Ik begin dat college vaak met de vraag wat is chemie, en moet dan meestal zelf het antwoord geven: chemie is de chemische reactie, je mengt een paar stoffen en er komen nieuwe stoffen uit. Als voorbeeld kies ik dan, bepaald niet willekeurig, de knalgasreactie. Op papier: twee moleculen waterstof reageren met één molecuul zuurstof waarbij er twee water moleculen worden gevormd. Op papier, want wat gebeurt er nu echt. Allereerst, je kunt waterstof gas en zuurstof gas rustig in de verhouding 2 op 1 mengen en schudden zonder dat er iets gebeurt. Pas als je in het mengsel een vonk laat overgaan, treedt de reactie op, heftig, met de bekende knal. We constateren/concluderen dat er eerst een beetje energie moet worden toegevoerd om de reactie op gang te brengen, waarna het verdere verloop explosief is, er komt in korte tijd veel energie vrij in de vorm van warmte. De hamvraag is wat doet die vonk? Hij splijt een zuurstof molecuul in twee zuurstof atomen en die atomen zijn veel reactiever dan de ongesplitste moleculen. De volgende stap is de reactie van het zuurstof atoom O met een waterstof molecuul H₂ en dan vormt zich OH, het hydroxyl radicaal, en er blijft een waterstof atoom, H, over. Het OH reageert door met een ander H₂ of met een eerder gevormd OH waarbij er water wordt gevormd en in het geval van OH als partner ook nog een zuurstof atoom dat de ketting reactie onderhoudt. Maar water is hoe dan ook het eindproduct van de knalgasreactie: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

De knalgasreactie behandel ik op college, maar de omgekeerde reactie, hoe maak ik uit water weer waterstof en zuurstof, of OH radicalen, is één van de reacties die ik langdurig heb onderzocht. U zult zich afvragen, hoe kan iemand met zo'n eenvoudige reactie zo lang bezig zijn. Ik hoop U dat zo duidelijk te kunnen maken.

Één van de dingen die je na vele jaren college geven mee krijgt is dat je de aandacht van een student, en ook ander gehoor, niet langer dan een kwartier aan één gesloten vast kunt houden. Je moet na een kwartier een pauze inlassen, over iets heel anders gaan praten, een spelletje doen of als het kan een anekdote vertellen. In een collegeuur van drie kwartier kom je zo tot een natuurlijke driedeling van drie keer een kwartier. Ik wil die driedeling ook vandaag aanbrengen bij het bespreken van het breken en maken van de chemische binding met als titel '*Moleculen en Fotonen, draaiend uit en in elkaar*'. Het eerste kwartier zal gaan over het breken van de chemische binding met behulp van licht, fotonen, en het tweede kwartier zal gaan over het maken van de chemische binding, waarbij ook fotonen zijn betrokken. In het laatste kwartier zal ik ingaan op computers die we bij ons onderzoek nodig hebben en we, dat zijn wij theoretisch chemici.

Moleculen en Fotonen.

In helder daglicht verbleekt de kleurrijke aquarel tot een saai door een blauw groene kleur gedomineerd plaatje. Het veel in de zon gedragen kledingstuk is van knal rood roze geworden. Na een paar jaar bladdert de verf van het huis af en de toplaag van de plasticuinstoelen vergaat tot poeder. Het voor deze afbraak door licht verantwoordelijke proces wordt fotofragmentatie genoemd. Licht is een verzameling fotonen, licht deeltjes die vanuit de lichtbron op ons afgevuurd worden. Fotonen zijn merkwaardige deeltjes, ze hebben namelijk geen rustmassa, alleen een impuls afkomstig van de noodzakelijke beschrijving met behulp van de relativiteitstheorie. Omdat ze wel een impuls hebben kan je dus met fotonen biljart spelen, dit wil zeggen je kunt ze versproeien, bijvoorbeeld aan elektronen. Verder hebben fotonen door hun impuls via de relatie van prins Louis de Broglie uit 1928, volgens de Fransen het geboorte jaar van de kwantummechanica, ook een golflengte $\lambda = h/p$, (de constante van Planck h gedeeld door de impuls p) en via de relatie van Einstein (1905) ook een energie: $E = hv$, de energie E is gelijk aan de constante van Planck h maal de frequentie v die zelf weer gelijk is aan de lichtsnelheid gedeeld door de golflengte λ . Impuls, golflengte, frequentie en energie hangen dus allemaal samen.

Het daglicht bestaat uit fotonen die allemaal verschillende golflengten hebben dus ook allemaal verschillende energieën. Ons zien berust op wat er met die fotonen gebeurt. Wanneer we een voorwerp zwart noemen, dan is dat omdat alle op dat voorwerp vallende fotonen geabsorbeerd worden. Is iets rood, dan blijven de groene fotonen er in achter, en bij een blauw voorwerp zijn dat de oranje fotonen. We nemen dus de complementaire kleuren waar.

Terug naar de fotofragmentatie. Als het foton niet gereflecteerd wordt, wordt het dus geabsorbeerd en de vraag is dan waar blijft dat foton? Het materiaal waar het foton in terecht komt bestaat uit moleculen. Het foton is niet erg uitgebreid, het is een in de ruimte gelokaliseerde elektromagnetische golf, die zich over ongeveer een lengte gelijk aan zijn golflengte uitstrekt, voor zichtbaar licht is dat dus een fractie van een miljoenste meter. Het foton verplaatst zich met de lichtsnelheid. Via de elektrische component van de golf, het is immers een elektromagnetische golf, kan het foton een molecuul schudden. Als het mee zit, het goed past, wordt de energie van het foton omgezet in energie van het molecuul. Het foton is weg en de moleculen beschikken opeens over extra energie, belanden in wat wij noemen een aangeslagen toestand.

Het maken van een vergelijking met de macroscopische wereld is altijd riskant. De moleculen zijn opgebouwd uit atomen die op tamelijk hechte manier aan elkaar zitten, ongeveer zoals een stel biljartballen, eventueel van verschillende grootte, via een bepaald patroon aan elkaar verbonden zouden kunnen worden met stevige elastieken of veren. In moleculen wordt de veerkracht tussen de atomen geleverd door de elek-

tronen. Door de manier waarop hun negatieve lading in de ruimte is uitgesmeerd zorgen zij voor de chemische binding tussen de positief geladen atoomkernen.

In mijn verzameling biljartballen kan ik energie stoppen door de elastieken of veren uit te rekken, en als ik het systeem dan los laat zal het gaan trillen, en blijven trillen tenzij ik die energie afvang bijvoorbeeld in de vorm van wrijving. Bij moleculen kan dat ook, je kunt met fotonen energie stoppen in de beweging van de atomen, oftewel de inwendige trillingen. De fotonen die je hiervoor gebruikt zijn laag energetisch en de bijbehorende golflengte ligt in het infrarood. Als je de elastieken of veren tussen de biljartballen niet te ver uitrekt blijft het systeem meestal wel heel, en dat is ook bij moleculen het geval. Een belangrijk verschil tussen de biljartballen met veren en de moleculen met wat ik elektronenlijm zal noemen, is dat je bij de biljartballen de veer op iedere afstand kunt uitrekken, en zo dus ook iedere willekeurige hoeveelheid energie aan het systeem kunt toevoeren. Bij moleculen is dat niet zo, de energie kan alleen met discrete porties veranderen, porties die specifiek zijn voor de bewegingsvorm die aangeslagen wordt. Zo'n portie noemt men een kwantum, vandaar dus kwantummechanica.

Door de aanslag met fotonen uit daglicht, die veel meer energie hebben dan de infrarood fotonen, kunnen de moleculen wel kapot gaan. Ik gaf al eerder een paar voorbeelden uit het dagelijks leven. Niet langer wordt de energie van het foton meteen in de toegenomen beweging van de kernen gestopt. De fotonenergie gaat nu zitten in de elektronen, we spreken over elektronische aanslag. De elektronenladingsverdeling verandert, en daardoor ook de manier waarop de atomen aan elkaar gebonden worden. De kans is dan groot dat er na absorptie van een daglicht foton bindingen kapot gaan of verlegd worden. Soms is dat heilzaam, bijvoorbeeld wanneer in de huid onder invloed van zonlicht uit previtamine D het voor de botvorming zo essentiële echte vitamine D ontstaat. Maar meestal is dat, ook in de huid, schadelijk, denk aan de waarschuwingen tegen overvloedige blootstelling aan de zon in Australië met het oog op huidkanker. Goed of slecht het hangt in belangrijke mate af van de golflengte van het licht. Terugkomend op de aquarel, die werd blauw-groenig, alleen de complementaire kleuren oranje en rood worden nog geabsorbeerd, het blauwe en het groene licht wordt gereflecteerd. De moleculen ooit verantwoordelijk voor de absorptie van de kortgolvi-ge blauwe fotonen zijn kapot gestraald.

De bestudering van processen in de huid, van verkleurende truitjes en schilderijen is voor mij eigenlijk te moeilijk. Ik bestudeer voornamelijk kleine moleculen, eerst met twee en nu met 3 atomen zoals water, H_2O . Het voordeel van het bestuderen van kleine moleculen is dat je het heel erg fundamenteel kan doen. Je hoopt daarbij dat je de opgedane kennis later kunt gebruiken voor grotere systemen. Ik bestudeer die moleculen met behulp van de theorie, de kwantummechanica. Het gedeelte van de theorie dat gaat over de chemische binding noemt men kwantumchemie, en het gedeelte dat de beweging, de dynamica, van de atomen in de moleculen behandelt heet kwantumdynamica.

Draaiend uit elkaar

In draaiend uit elkaar kijk ik naar water in de gasfase, dus steeds naar één enkel water molecuul, twee waterstof atomen gebonden aan één zuurstof atoom. Er zijn in water dus twee bindingen, met een lengte van ongeveer 0.1 nanometer (10^{-10} meter) en de bindingshoek is ongeveer 105 graden. Terwijl het water door de ruimte vliegt, tolt het en trilt het, met deftige woorden, het roteert en vibreert. Omdat het water molecuul geen bolletje is, kan je de tolbeweging ook nog een voorkeursrichting geven, om welke as of assen zal het water draaien. De vibratie heeft, iets vereenvoudigd, drie vormen, de buigvibratie waarin de bindingshoek afwisselend groter en kleiner wordt, de symmetrische strekvibratie, waarbij de twee OH bindingen gelijktijdig langer en korter worden en de asymmetrische strekvibratie waarbij één binding langer wordt en de andere korter, en even later omgekeerd. In al die bewegingsvormen kan je dus energie stoppen, met infrarood fotonen.

Als je met kortgolvig licht water bestraalt, en er dus een kans is dat je het water molecuul kapot maakt, kan je het fragmentatie proces experimenteel in redelijk detail volgen. Waterdamp maken in een meetcel is een fluitje van een cent. Meten hoeveel licht er geabsorbeerd wordt is iets minder makkelijk en bepalen wat er na bestraling aan fragmenten over blijft, is gewoon moeilijk. Water en waterdamp zijn erg doorzichtig, de fotonen moeten hoogenergetisch, kortgolvig, zijn voordat ze geabsorbeerd worden. Zo kortgolvig dat ze in daglicht niet aanwezig zijn. De kortgolvige fotonen die wel degelijk in de zonnestraling te vinden zijn worden in onze dampkring door de daar aanwezige moleculen geabsorbeerd. Stikstof neemt de meest kortgolvige kant voor zijn rekening, dan komt zuurstof en dan ozon. Even tussendoor, het wegvallen van ozon in de dampkring, het optreden van het ozongat, heeft dus tot gevolg dat er meer van die schadelijke UV straling op aarde terecht komt. Om te meten aan waterdamp moet je dus uit je apparatuur alle zuurstof en stikstof verwijderen, wegzuigen, werken in het vacuüm ultraviolet en dat deed ik voordat ik in de theorie belandde.

De fragmenten die het eerst, in termen van toenemende fotonenergie of van afnemende golflengte, kunnen ontstaan zijn H atomen en OH radicalen. Bij wat hogere energie komen ook H_2 moleculen en zuurstof atomen vrij. De energie van het foton wordt gedeeltelijk gebruikt om een binding te verbreken en de resterende energie wordt gegeven aan de fragmenten, in de vorm van translatie energie, de energie waarmee ze uit elkaar vliegen, en voor de moleculen H_2 en OH ook in de vorm van rotatie en vibratie energie. Dus, als een watermolecuul na absorptie van een VUV foton uit elkaar valt zal het gevormde OH radicaal trillen en draaien. Hoe de verdeling van de energie van het foton over die fragmenten is hangt af van de energie van het foton.

Bij water zijn er in het vacuüm UV twee onderscheiden golflengtegebieden waar absorptie van fotonen plaats vindt, er zijn twee absorptie banden. Bij de eerste band is

de elektronenlijm zo gewijzigd dat waar er eerst een bindende kracht was tussen een waterstof atoom en een zuurstof atoom er nu een antibindende kracht is, één van de twee waterstof atomen vliegt er af en er blijft een OH radicaal achter, een beetje trillend van de terugslag en ook een beetje tollend. Op dit punt zou visualisatie wel handig zijn. Bij colleges gebruik ik vaak handen en voeten om deze processen te illustreren en dat zal ik nu ook proberen: Het water heeft zogenaamde nulpuntsvibratie, trilt altijd wat, dat moet van de kwantummechanica door Heisenbergs onzekerheidsrelatie. Dan komt het foton. Één band wordt repulsief, het H atoom vliegt weg, je merkt de terugstoot als bij het afschieten van een geweer.

In de tweede absorptie band wil het molecuul in eerste aanleg lineair worden en dan ook nog een H atoom verliezen. Daar gaat het dus ongeveer zo: Water is gebogen in het begin, dan komt er een foton, er komt een kracht die zorgt voor opening van de bindingshoek en dan gaat de lijm kapot, het OH radicaal komt er nu heftig tollend uit, en het tolt in een richting tegengesteld aan die voor de eerste band.

Het fragmentatie proces verloopt razend snel. Om de fragmentatie te onderzoeken gebruiken de experimentatoren gepulste lasers met een pulsduur van de orde van 0.1ps (10^{-13} sec). Er worden in die korte tijd een heleboel fotonen op de watermoleculen afgevuurd. Na zo'n puls valt een aantal watermoleculen uit elkaar en er wordt gekeken hoe lang het duurt voordat de brokstukken op een detector vallen. Uit die time of flight (vluchtduur) plaatjes kun je terugrekenen wat de fragmenten waren en in welke rotatie en vibratie toestand ze waren gevormd. De experimentatoren hebben één grote handicap, ze zijn er tot nu toe alleen maar in geslaagd dit soort experimenten bij een zeer beperkt aantal golflengtes uit te voeren. Om een krachtige kortdurende kortgolvlaserpuls te maken moet je een reeks lasers laten samenwerken, en dat lukt voorlopig alleen bij een beperkt aantal frequenties. Toevallig ook bij een frequentie die overeenkomt met een emissie lijn in het waterstofspectrum, Lyman alpha, zeer essentieel voor het gebeuren in het interstellair medium, waarover zo meteen meer.

Wij theoretici kunnen het beter. Met onze kwantumchemische en kwantumdynamische theorieën en uiteraard computer programma's en een krachtig computersysteem, kunnen we precies uitrekenen hoe de energie verdeeld wordt over de mogelijke fragmenten.¹⁻³ We kunnen dat doen bij alle foton energieën, we krijgen dus een veel omvangrijker beeld dan de experimentatoren. Het werk van de experimentatoren is echter van onschatbare waarde, het is ons ijkpunt. Alleen door te vergelijken met het experiment kunnen we zien dat we het met onze theorieën goed doen. En we doen het goed, zo goed dat onze berekeningen naast een interpretatieve, hoe verloopt de fotofragmentatie precies, ook een voorspellende waarde hebben.

Intermezzo

Het eerste kwartier is nu ruim om, tijd dus voor even iets anders. Vaak wordt de vraag gesteld wat levert dit fundamentele onderzoek op? Soms heb ik iets waarmee ik kan laten zien dat je voor de verkregen kennis ook nog iets kan kopen, maar als je dit soort onderzoek begint staat dat kunnen kopen aspect niet voorop. Op termijn komt er altijd wel iets uit, maar wanneer en hoe is onbekend. Als voorbeeld: toen in 1936 de grote Leidse fysicus Gorter probeerde de mogelijkheid van magnetische resonantie aan te tonen had hij geen idee dat zijn werk mede het fundament zou leggen voor zowel de NMR techniek waar de huidige chemicus niet buiten kan, als voor de MRI techniek die nu een van de belangrijkste diagnostische hulpmiddelen is in de geneeskunde. Tussen Gorter's werk en het doordringen in de chemie lagen 25 jaar, voor de geneeskunde duurde het nog ca 15 jaar langer.⁴

Wat leverde ons water onderzoek op? Het absorptie spectrum was al goed bekend, voor het kortgolvlige deel leverden wij de verklaring van de structuur van het spectrum. We droegen veel kennis bij over het lot van de fragmenten. Is dat belangrijk om te weten? Ja, in onze dampkring wordt veel waterdamp door fotonen gefragmenteerd, we zeggen ook wel gefotodissocieerd. De OH radicalen die daarbij gevormd worden kunnen weer met andere moleculen in onze dampkring reageren waardoor nieuwe moleculen gevormd worden. Dat is zogenaamde atmosferische chemie. Onze landgenoot Paul Crutzen kreeg in 1995 voor onderzoek op dit gebied de Nobelprijs voor de Scheikunde. De snelheid van die volgreacties hangt in sterke mate af van de rotatie en vibratie toestand van die OH radicalen. Met metingen in de atmosfeer kan je daar maar een beperkte indruk van krijgen, een aanvulling uit berekeningen is dus zinvol. Ook in de dampkring van sommige planeten komt water voor dat fotodissocieert en waardoor OH radicalen ontstaan die verder reageren. Zo waren onze berekeningen aan de fotodissociatie van het waterisotopomeer HOD, water waarin 1 H atoom vervangen is door het deuterium isotoop, in de eerste absorptie band essentieel bij het geven van een verklaring van de deuterium isotoopverrijking op Mars.⁵ Er ontstaat namelijk bij de fotodissociatie van HOD veel meer OD dan OH, en er reageert dus meer OD door dan OH. Hoeveel meer hangt af van de golflengte. HOD kan je moeilijk in een laboratorium meten, het vormt een evenwicht met H₂O en D₂O, en dan weet je niet meer goed waaraan je meet. De theoreticus heeft daar geen last van. Ook zijn onze berekende resultaten voor de fotodissociatie van water gebruikt bij de ontwikkeling van een nieuwe methode voor het testen van de efficiency van raketmotoren⁶ doordat het voor ons niet veel moeite kostte om de berekeningen uit te voeren voor water in een aangeslagen vibratie toestand, zoals dat voorkomt in een hete vlam, terwijl zo'n experimentele bepaling niet mogelijk is.

In één enkele kwantumtoestand.

Op één gecombineerd experimenteel theoretisch onderzoek wil ik iets nader ingaan. Bij de fotodissociatie van HOD in de tweede absorptie band met Lyman alpha straling, werd een paar jaar geleden experimenteel iets zo onverwachts gevonden dat men het experiment niet durfde te geloven. Lyman alpha straling is de straling die uitgezonden wordt door aangeslagen waterstof atomen en heeft een golflengte van 121.5 nm en komt dus overeen met een hoge energie. Daardoor kan het OD fragment niet alleen in de grondtoestand worden gevormd, maar ook in een elektronisch aangeslagen toestand, die meestal wel een tijdje (tientallen nanoseconden) blijft bestaan. Het bleek dat die elektronisch aangeslagen OD radicalen voor 80% gevormd werden in één rotatie kwantumtoestand, gekarakteriseerd door het hoge rotatie kwantumgetal $N=28$.

Het maken van moleculen in een enkele kwantumtoestand is iets wat experimentatoren graag willen, maar wat ze eigenlijk zelden lukt. Hier gebeurde dat min of meer vanzelf. We hebben het verantwoordelijke mechanisme ontrafeld. Door de Lyman alpha straling wordt er, zoals gezegd, veel energie in het HOD molecuul gestopt. Bij het uiteen vallen gaat die energie voornamelijk zitten in de rotatie van de fragmenten. Dat leidt er toe dat het OD en H zo hard om elkaar heen gaan draaien dat de daardoor opgebouwde centrifugaal barrière de dissociatie onmogelijk maakt. Het HOD zou wel uit elkaar willen vallen maar kan het niet, althans even niet. Dit proces bestaat ook in de klassieke mechanica en voor een kwalitatieve beschrijving van de HOD fotodissociatie kan je ook de wetten van de klassieke mechanica gebruiken, in baan berekeningen. Wat er even later gebeurt, is dat een deel van die rotatie energie weer omgezet wordt in translatie energie. En zodra de centrifugaal barrière daardoor laag genoeg is geworden treedt alsnog dissociatie op. De filmpjes die we van de bijbehorende trajecten hebben gemaakt zijn heel spectaculair. Je ziet daarin dat het OD radicaal en H atoom om elkaar heen blijven draaien in het krachtveld dat hoort bij de aangeslagen elektronentoestand van HOD, totdat voldoende rotationele koeling is opgetreden.

We weten nu uit onze in principe exacte kwantummechanische berekeningen dat het mogelijk zal zijn ook bij andere golflengten dan Lyman alpha uit HOD OD te maken met één bepaald rotatie kwantumgetal. Alleen de kwantummechanica kan verklaren waarom dat alleen maar zal lukken in een beperkt aantal golflengte intervallen en voor een beperkt aantal rotatie kwantumgetallen. Niet alleen voor OD uit HOD, maar ook voor OH uit H_2O . En we begrijpen ook waarom het bij geen enkele golflengte lukt voor OD uit zwaar water, D_2O .⁷

Wat doe je daar nog meer mee dan blij zijn dat je iets bijzonders hebt ontdekt en hebt begrepen? Bijvoorbeeld kijken of je de emissie lijnen van het elektronisch aangeslagen OD met rotatiekwantumgetal $N=28$ terug kunt vinden in de spectra van kometen.

Immers, in de staart van de kometen komen heel veel H atomen in aangeslagen toestand voor, en die zenden allemaal Lyman alpha straling uit als ze naar de grondtoestand terugkeren. Met die straling kunnen dan watermoleculen afkomstig uit de verdamping van het kometaire ijs gefotodissocieerd worden. In het ijs zit naast gewoon water, H₂O, een heel klein beetje HOD, in een verhouding van ongeveer 1 op 5000. Misschien zou je dat OD wel beter kunnen zien door bij een net iets andere golflengte te kijken dan tot nu toe is gedaan, en misschien zou je daardoor dan wel op een heel goedkope manier achter de hoeveelheid D in kometair ijs kunnen komen. Misschien.

Draaiend in elkaar

Ook bij het maken van moleculen kun je fotonen gebruiken en ook daar blijkt dan draaien belangrijk te zijn. In het laboratorium moleculen in elkaar zetten is niet zo moeilijk, maar in het interstellaire medium, het ijle gas tussen de sterren, en in de ijle-geedeelten van een dampkring is het dat wel. In het laboratorium roer je allerlei 'reactanten' door elkaar en wacht. Soms begint de reactie vanzelf, soms moet je even helpen, zoals in het geval van de knalgasreactie. Bij de meeste reacties komt energie vrij en die energie wordt afgevoerd door overdracht aan buurmoleculen en uiteindelijk aan de wand van het reactievat.

Wanneer twee deeltjes botsen om samen te gaan tot een nieuw deeltje dan is het afvoeren van de overtollige energie noodzakelijk. Als dat afvoeren niet lukt, dan vliegen die deeltjes even zo vrolijk weer uit elkaar. In het laboratorium lukt die afvoer door botsingen met buur moleculen in een drie of meer deeltjes botsing. Dat derde atoom of molecuul gaat daardoor harder lopen, equivalent met temperatuurstijging. In het interstellaire medium zijn er haast geen buurmoleculen en dus zijn daar andere mechanismen voor de afvoer van de overtollige energie nodig. Een uitweg is het interstellaire stof. Op het oppervlak van dat stof, afmeting van een micron, verlopen veel reacties en aan die stofdeeltjes kan je gemakkelijk de reactiewarmte kwijt, de stofdeeltjes vormen een prima 'heatsink'. De stofdeeltjes zelf raken de opgenomen energie weer kwijt door infraroodstraling de ruimte in te sturen.

Er zijn gedeelten in het interstellaire medium waar er weinig of geen stof is en toch worden ook daar moleculen gevormd. Een pure gasfase reactie van het type $A + B \Rightarrow AB$ kan ook nog verlopen als de overtollige energie in de vorm van een foton kan worden weggestuurd. Dit proces noemt men radiatieve associatie, er is geen Nederlandse vertaling voor, maar betekent natuurlijk samengaan onder uitzending van straling.

Processen die met het spontaan uitzenden van straling gepaard gaan zijn verre van efficiënt. Stel je voor, de deeltjes A en B zweven door de ijle ruimte, de kans dat ze elkaar tegenkomen is gering. Als ze elkaar dan toch ontmoeten, een zogenaamd bot-

singscomplex vormen, dan is dat meestal maar voor heel korte duur. Wil er uit dit botsingscomplex een molecuul gevormd worden dan moet dat foton gedurende die korte ontmoeting worden uitgezonden. Alles bij elkaar een onwaarschijnlijk geheel. En toch gebeurt het in het interstellaire medium, daar heeft men immers tijd van leven.

Op aarde een proces nabootsen met een levensduur van duizenden jaren is problematisch. Natuurlijk, het is een proces gebaseerd op kansen, dus als je maar veel botsingen zou bestuderen dan heb je kans ooit één succesvolle botsing tegen te komen. Maar hoe neem je in een laboratorium experiment waar dat er echt af en toe een molecuul gevormd wordt? Het makkelijkste zou zijn om het geproduceerde foton te detecteren, maar dat is tot nu toe niemand gelukt. Ideaal werk dus voor de theorie en nog relevant ook voor het completeren van het begrip van de chemie in het interstellaire medium.

Voorbeelden: CH^+ ionen kunnen gevormd worden uit H atomen en C^+ ionen, en evenzo CH_2^+ ionen uit H_2 moleculen en C^+ ionen. H en H_2 zijn in het interstellaire medium veel voorkomende, abundante, deeltjes. Ook C^+ ionen zijn redelijk ruim voorradig, door ionisatie van neutraal koolstof met behulp van de kosmische achtergrondstraling. Deze twee reacties vormen de eerste stappen in het maken van organische moleculen in de ruimte. In deze twee voorbeelden wordt verwacht dat het associatie proces, doordat we ionen gebruiken, een betere kans van slagen heeft. Immers, de interactie van een botsingspartner, hier dus H of H_2 met een ion is veel sterker dan met een neutraal deeltje. Door die sterkere interactie wordt de levensduur van het botsingscomplex aanzienlijk verlengd.

Radiative association is bijna het omgekeerde van fotodissociatie. Bij fotodissociatie begin je met een molecuul en een foton, en eruit komen fragmenten. Bij radiative association begin je met fragmenten en eruit komen een molecuul en een foton. Er zijn echter verschillen. Bij fotodissociatie ken je, althans op papier, de precieze uitgangstoestand van je molecuul, water in de elektronische grondtoestand, met nulpuntsvibratie, en goed gedefinieerde rotatie kwantumgetallen, je kent de golflengte van het foton en je weet dus hoeveel energie er over is voor de fragmenten. Het enige wat je berekenen moet is de verdeling van de overschot energie over de translatie, rotatie en vibratie van de fragmenten. Bij radiative association kan je uitgaan van goed bepaalde translatie, vibratie en rotatie energie van de fragmenten. Je weet niets over de golflengte van de straling die zal worden uitgestuurd en dus weet je evenmin iets over de toestand waarin het molecuul vanuit het botsingscomplex zal worden gevormd.

De methodiek die we op dit moment in onze berekeningen voor fotodissociatie van 3-atomige systemen gebruiken is het propageren in de tijd van een 3-dimensionaal

golfpakket met behulp van de tijdsafhankelijke Schrödinger vergelijking. Een 2-dimensionaal golfpakket is de foto die je maakt van de golven in een vijver nadat je er een steen in hebt gegooid, propageren is het maken van een reeks van foto's op opeenvolgende tijdstippen. In de kwantumdynamica is de eerste foto die van de golf voor het systeem net nadat het een foton heeft ingevangen, de volgende foto's volgen uit de Schrödinger vergelijking die je vertelt hoe het systeem zich in de tijd zal ontwikkelen. Eén van de aantrekkelijke eigenschappen van de kwantummechanische wetten is dat je uit de tijdsontwikkeling alle stationaire eigenschappen van een systeem terug kunt vinden, dus ook die van het systeem als het in stukken uit elkaar ligt. In de praktijk voer je voor fotodissociatie een beperkt aantal berekeningen uit die verschillen in de begintoestand, voor een paar rotatie kwantumgetallen. De propagatie in de tijd vergt een paar duizend tijdstappen die samen goed zijn voor een kwart picoseconde ($0.25 \cdot 10^{-12}$ seconde, fotodissociatie is een snel proces). Het golfpakket wordt beschreven op typisch een miljoen punten in een doosje van een kubieke nanometer (10^{-21} cm^3). Afhankelijk van hoe hard het molecuul tolt, de waarde van de rotatie kwantumgetallen, duurt een enkele fotodissociatie berekening één tot meerdere dagen op een werkstation, dat is een veredelde PC.

Voor radiative association moet je veel meer berekeningen doen. Omdat we de fotodissociatie aanpak gebruiken moeten we nu alle mogelijke toestanden waarin bij radiative association een molecuul gevormd kan worden gebruiken als uitgangstoestand en dat kunnen er best veel zijn. Daarnaast is er het probleem dat radiative association vooral succesvol verloopt als het botsingscomplex relatief lang leeft, typisch als de levensduur van dezelfde orde van grootte is als zijn zogenaamde stralende levensduur. Die is voor een systeem met een redelijke stralingswaarschijnlijkheid een paar nanoseconden (10^{-9} seconde). Dat is weliswaar kort, maar toch meer dan 1000 maal de propagatieduur die we toepasten voor fotodissociatie. Alleen onder heel bepaalde botsingsomstandigheden blijkt een lang levend botsingscomplex te kunnen ontstaan. Van alle botsingspaden zijn er enkele waarin het H atoom of H_2 molecuul precies in een soort geostationaire baan terecht komt en dan gaat draaien om het C^+ ion. Het is hetzelfde soort baan als bij fotodissociatie verantwoordelijk was voor het ontstaan van fragmenten in één bepaalde kwantumtoestand bij één bepaalde energie, het is het invangen achter een rotatie barrière. Bij de radiative association die wij bestudeerd hebben, is het energie interval waarin deze resonantie optreedt veel nauwer dan bij de fotodissociatie van water. Net als bij het lanceren van een satelliet, moet je zorgen voor precies de juiste energie en hoek waaronder je schiet. Je hebt dat in een moleculair botsingsproces niet zelf in de hand, alle botsingen komen voor. Voor het systeem C^+ met H zijn de berekeningen afgerond,⁸ maar willen we die speciale omstandigheden ook in onze berekeningen betrekken voor C^+ met H_2 dan zouden ze in plaats van een dag minstens 1000 dagen gaan duren. Dat gaat natuurlijk niet. Eén van de grote uitdagingen voor een theoretisch chemicus is het vinden van methodes waarmee binnen zeg een paar dagen toch een zinvol resultaat kan worden gevonden.

Computers, Hardware en Software. Het laatste kwartier

Computers, daar heb ik iets mee. Zoals gezegd kan je met, of op, computers elektronenstructuur berekeningen uitvoeren en invulling geven aan de formules die je voor fragmentatie en associatie uit de kwantummechanica hebt afgeleid. Wij kunnen dus niet zonder computers. De rekenvoorschriften die we gebruiken zijn omvangrijk. We schrijven ze voor een deel zelf en dan meestal in de zich alsmaar aan de tijd aanpassende programmeertaal Fortran. Voor de kwantumchemie neemt de opslag van de bron code 10 megabyte in beslag, voor de dynamica is dat iets minder. In vergelijking tot wat je nodig hebt voor het opslaan van een kleurenfoto in hoge resolutie lijkt 10 megabyte niet veel, maar het komt wel overeen met minstens 200000 regels platte tekst met instructies van de soort “tel het kwadraat van twee getallen op, neem de wortel uit die som en vermenigvuldig dit nog eens met de sinus van een hoek”. Deze bewerking komt overeen met het uitvoeren van ongeveer 25 floppen. Dat zijn floating point, drijvende komma, operaties en die 25 floppen duren op een PC met een 2 gigahertz (GHz) Intel Pentium processor ongeveer 10 nanoseconden. In een seconde kan je die bewerking dus 100 miljoen keer uitvoeren.

Onze elektronenstructuur berekeningen duren uren, dagen of soms weken. Het geeft aan dat die berekeningen gecompliceerd zijn. Over de onderliggende oorzaak van die complexiteit wil ik hier alleen zeggen dat die hem in de eerste plaats zit in het feit dat we de beweging van een veeldeeltjes systeem willen beschrijven. De deeltjes zijn de atoomkernen en de elektronen. In het water molecuul hebben we 3 atoom kernen en 10 elektronen die elkaar zien volgens de wet van Coulomb. Daarbij hoort een lange dracht, de wisselwerkingsenergie neemt maar af met het omgekeerde van de afstand. De beweging van de elektronen is daardoor niet in termen van onafhankelijke bewegingen van individuele elektronen te beschrijven. De elektronen bewegen gecorreleerd. Verder moeten we om de krachten in het molecuul te bepalen de elektronenstructuur berekening herhalen voor veel geometrien. Voor water beschouwen we voor de twee bindingen 20 verschillende bandlengtes en voor de hoek ook 20 waarden, samen een paar duizend punten. Voor moleculen met meer atomen wordt het aantal snel groter.

De rekenkracht van computers neemt iedere 18 maanden met een factor 2 toe, dat is een vertaling van de wet van Moore die zegt dat iedere 18 maanden het aantal transistoren in een rekenchip met een factor 2 toe neemt. Gordon Moore formuleerde zijn wet in 1965, 3 jaar voordat hij Intel oprichtte. Tot op de dag van vandaag blijkt die wet te gelden. Gelukkig blijft daarbij de prijs van de chip constant zodat je iedere 18 maanden voor hetzelfde geld 2 maal zoveel rekenkracht kan kopen. Onze ab initio elektronenstructuur berekeningen schalen slecht met de afmetingen van het systeem waar naar je kijkt. Als een molecuul 2 x zoveel elektronen heeft, dan stijgt de rekestijd met een factor die ligt tussen de 2^3 en 2^4 , tussen de 8 en 16. Als we alleen gebruik zou-

den maken van de wet van Moore, dan zouden we ca 10 jaar moeten wachten voordat we aan 2 maal zo grote systemen kunnen gaan werken. Dat willen we natuurlijk niet.

In de kwantumchemie zijn er alternatieve methoden die bijna lineair schalen met de afmetingen, maar vooralsnog zijn die vooral succesvol voor systemen in de elektronische grondtoestand. Er wordt in de wereld om ons heen veel aandacht besteed aan de verdere ontwikkeling van deze dichtheidsfunctionaal methoden en voor semi- kwantitatieve doeleinden zijn ook voor de elektronisch aangeslagen toestand de resultaten 'bemoedigend'. Ook in onze dynamica berekeningen proberen we verder te komen door bestaande algoritmes te verbeteren en nieuwe te onderzoeken. Dat is iets wat je niet in je eentje kunt doen. We hebben daarom constant ons oog gericht op wat onze collega's ontdekken.

Daarnaast proberen we in onze groep de rekenkracht toch nog wat sneller uit te breiden dan overeenkomt met verdubbeling van de capaciteit iedere 18 maanden. En dat lukt. In het voorjaar van 1997 stelden we de eerste echte parallele computer in Leiden in bedrijf, in ons lab, een IBM SP2 met 15 nodes. Helemaal alleen voor het uitvoeren van theoretisch chemische berekeningen. Die toch wel dure machine kon worden aangeschaft met steun uit de toen bestaande vernieuwingsfondsen van faculteit en CvB en met steun van IBM via een uniek SURE (shared university research) agreement. Elke node was een krachtige computer op zich, maar het hele systeem was zo ingericht dat je, indien gewenst, al die nodes aan één en het zelfde karwei kon zetten. Met die 15 nodes samen kon dat ene karwei opeens 15 keer zo snel klaar zijn als op een enkele node. Die versnelling met een factor 15 is een theoretische limiet, in de praktijk is dat vaak veel minder door de 'overhead' door de communicatie tussen de nodes. De rekenkracht van de SP2 was ruim 7 Gigaflops (7 miljard drijvende komma bewerkingen per seconde).

Sinds een jaar hebben we in plaats van de SP2 twee cluster computers met samen 50 nodes met elk 2 processoren met een totale rekenkracht van bijna 250 Gigaflops en volgens processor fabrikant Intel zelfs het dubbele. Hoe dan ook, de doorzet van onze rekenfaciliteiten is in 6 jaar tijd een factor 50 groter geworden, veel beter dan de factor 16 volgens Moore (72 maanden is 4 maal 18 maanden, goed voor 4 maal verdubbelen). Deze winst van een extra factor 3, bij een zelfs aanzienlijk geringer geïnvesteerd bedrag, is bereikt door in de clusters uit te gaan van min of meer standaard PC componenten. Dit zogenaamde Beowulf concept is eind negentiger jaren ontwikkeld door NASA in de Verenigde Staten van Amerika en snel overgenomen door de universiteiten in Californië en tenslotte doorgesijpeld naar Europa.

We verwachten ons cluster systeem binnenkort verder uit te kunnen breiden en daarbij de capaciteit minstens te verdubbelen. Uitzoeken hoe dat het beste kan, welke processoren het meest geschikt zijn, welke leverancier die het beste/voordeligste op een

moederbord en in een rek kan zetten, en wat er dan nog verder nodig is om al die processoren met elkaar samen te laten werken via een extreem snel netwerk, is gewoon leuk. Er is een grote keuze uit processoren met bekende namen: Intel Pentiums, Xeons en Itaniums, en AMD Opterons. De Xeon processoren hebben onverwacht een uitbreiding van 32 naar 64 bit technologie gekregen, in analogie met de Opteron processoren. Kunnen we die processoren nu al gebruiken in 'onze' codes? Moeten we ons ontzettend inspannen om alles op die nieuwe chips weer aan het werk te krijgen? Niemand kan ons dat echt vertellen, we moeten dat gewoon zelf uitzoeken. En zo zijn we dus niet alleen bezig met theorie, kwantumchemie en kwantumdynamica en waar dat allemaal goed voor is, maar ook een beetje met spelen met computers.

De toekomst

Ruim twee jaar geleden zond de VPRO in het programma Noorderlicht het debat uit tussen John Maddox en John Horgan. John Maddox voormalig hoofdredacteur van het tijdschrift Nature en schrijver van het boek met de titel: "What remains to be discovered"? In dat boek kan je lezen wat er allemaal nog te ontdekken valt. John Horgan ex redacteur van Scientific American en schrijver van "The End of Science"¹⁰ waarin gesteld wordt dat de grote ontdekkingen al gedaan zijn en dat we ons nu alleen nog op de toepassingen van die ontdekkingen hoeven richten. Ik denk dat de waarheid in het midden ligt. Inderdaad de wetten van de kwantummechanica werden grotendeels al voor 1930 geformuleerd. Het duurde nog tot 1951 dat Roothaan de Schrödinger vergelijking voor het gedrag van elektronen in moleculen in een bruikbare, zij het enigszins benaderde, vorm wist te gieten.¹¹ Deze Roothaan SCF vergelijkingen vormen tot op de dag van vandaag de start van kwantumchemische berekeningen. Het corrigeren van de benaderingen, en dat is het beter rekening houden met de eerder genoemde elektronencorrelatie, is een kunst die nog volmaakt moet worden, en hopelijk zal worden. Aan de hand van draaiend in en uit elkaar heb ik geprobeerd te laten zien hoe ver je kunt komen met een volledige *ab initio* aanpak voor een klein systeem als H₂O of CH₂⁺. De quantumchemische algoritmes verder ontwikkelen zodanig dat zij even bruikbaar zijn voor grotere systemen is de grote uitdaging. Het gebruik van steeds krachtiger computers alleen is niet voldoende.

Het succes in de ontwikkeling van nieuwe geneesmiddelen hangt in belangrijke mate af van ons begrip van de wisselwerking tussen moleculen en hoe die wisselwerking de beweging van moleculen zal sturen. Naast de kwantumchemie voor heel veel elektron systemen is ook de kwantumdynamica van veel atoom systemen een terrein waarop nog fundamentele doorbraken gevonden moeten worden. De fotodissociatie van een 3-atomig molecuul verloopt in een fractie van een picoseconde, de radiatieve associatie in enkele nanoseconden en dat is voor de theorie al lang. Het docking proces tussen enzym en substraat duurt weer grootte orden langer en speelt zich bovendien niet in de gasfase af maar in vloeistof. In sommige gevallen geeft de klassieke mechanica al

een voldoende duidelijk beeld. Echter het antwoord op een vraag als waarom ons DNA juist de Guanine-Cytosine en Adenine-Thymine base paren heeft en geen andere, lijkt gegeven te gaan worden door de kwantummechanica. Het gaat om de fotostabiliteit, de mate waarin de basen tegen de straling uit het heelal konden in de ontstaansgeschiedenis van het leven. Deze fotostabiliteit volgt uit de details van de elektronenstructuur in de aangeslagen toestand en de dynamica die daar uit volgt.¹² De klassieke mechanica laat ons daarbij volledig in de steek.

Wat theoretisch chemici moeten doen in de toekomst is soms meer van hetzelfde, maar waar het gaat om steeds meer deeltjes en verschillende tijdschalen zal het ook fundamenteel anders moeten zijn. Hoe anders, daar kan ik geen antwoord op geven. Het zoeken naar de juiste weg zal gaan met vallen en opstaan, vele strategieën zullen worden getest, de meest geschikte zullen overblijven, zo ging het immers 100 jaar geleden ook.

Het bouwwerk van kwantumchemie en kwantumdynamica is nog lang niet af al staat er een stevig fundament.

Het menselijk aspect.

Het onderzoek waarover ik sprak is voor een groot deel gedaan door slimme promovendi en postdocs. Mijn ideaal is altijd geweest goed, leuk, uitdagend onderzoek voor slimme mensen mogelijk te maken. Ik geloof dat ik daar redelijk in geslaagd ben. Drie van deze slimme mensen mag ik sinds kort weer als collega aanspreken.

-In 1977 kwam Ewine van Dishoeck als student bij mij werken aan de fotodissociatie van het positieve methaanion. Met haar haalde ik de mooiste quantumchemische programmatuur op bij de theoriegroep van Professor Sigrid Peyerimhoff in Bonn. Later werd ik door haar, nu als promovenda bij de Sterrewacht, overgehaald om naar interstellaire moleculen te kijken. Ewine is nu al weer bijna 10 jaar hoogleraar moleculaire astrofysica. Zij was het die vroeg of wij ook radiative association konden bestuderen. Ik ben dankbaar voor de inspiratie die zij mij steeds geeft.

-Wybren Jan Buma stond als student op het fysische chemisch practicum waaraan ik mede leiding gaf. In 1983 werkten wij tijdens zijn hoofdvakpracticum samen aan niet-adiabatische effecten en spin-baan koppeling. In Wybren Jans promotie onderzoek, bij de natuurkunde, keken we naar de vervorming van aromatische moleculen door aanslag naar de triplet toestand. Hiermee haalden we zo waar de editorial van eerder genoemde John Maddox van Nature. Ook WJB is al een aantal jaren hoogleraar, bij de UvA, maar WJB geeft mij toch nog regelmatig door zijn vragen en opmerkingen reden tot diep na denken.

-Geert-Jan Kroes werd in 1992 als postdoc aangesteld op een gemeenschappelijk project van Ewine van Dishoeck en mij: fotodissociatie van interstellaire moleculen. Door Geert-Jans bijdragen in dat onderzoek konden we succesvol de overstap maken van 2 naar 3-atomige moleculen. Geert-Jan stond een klein jaar geleden op deze plaats. We

hebben een unieke wetenschappelijke en organisatorische symbiose die hoop ik nog ruime tijd zal duren.

Ik besprak draaiend uit en in elkaar. Dat werk werd gedaan door Rob van Harrevelt en Girts Barinovs. Rob bestudeerde eerst als promovendus en later als postdoc alle facetten van de fotodissociatie van water^{1,2} Girts werkte en werkt als postdoc aan de radiative association.⁷ Het dagelijks nauw met hen samenwerken gaf en geeft mij veel voldoening.

-Hooggeleerde van der Waals, beste Joan. Zo'n 35 jaar geleden waren er iedere maandagochtend om 9 uur werkbesprekingen 'theoretische chemie'. Ook al hoorde jij formeel bij de natuurkunde, de theoretisch chemici konden daar altijd veel van jouw vragen leren. Zo ook over Jahn-Teller vervormingen, al dan niet pseudo. Dat je me nog steeds de oplossing van het probleem van de Jahn-Teller vervorming in $3d^0$ -tetroxo-anionen toevertrouwt waardeer ik zeer, evenals de vele gesprekken over het reilen en zeilen van onze universiteit en onze schepen.

-Hooggeleerde Groenen, beste Edgar, eveneens formeel uit de natuurkunde. Jij plaats me voor de uitdaging te kijken naar steeds grotere moleculen. Ik waardeer die uitdaging en ik zal het voor elkaar krijgen, de density functional berekeningen van het krachtveld nodig voor de vibratie analyse van het 146 atomen tellende hart van het blauwe kopereiwit azurine.

-Hooggeleerde Mulder, beste Jan Kees, jou dank ik voor de stimulans om mijn eigen weg te gaan. Een stimulans die je genereus hebt gematerialiseerd door onvoorwaardelijk de vervangingsgelden die jij kreeg voor je bestuurlijke werkzaamheden aan mij ter beschikking te stellen. Met dat geld kon ik getalenteerde promovendi en postdocs aantrekken.

De financiële armslag van de universiteit is beperkt, te beperkt. Het is daarom goed dat er ook vanuit andere hoek middelen beschikbaar worden gesteld. Onze rots in de branding daarbij is NWO, vroeger via SON en nu via CW, het gebied chemische wetenschappen. Mijn ervaring is dat als je bij NWO/CW aanklopt met een goed voorstel, wel op het goede moment, dat wil zeggen in een passend programma, dan krijg je je geld, voor mensen en machines. En dus zaten en zitten we er voor een groot deel van onze computers dankzij NWO goed bij. De Pionier laureaten Van Dishoeck, de Groot en Kroes, investeerden alle drie vanuit hun NWO subsidies in de computers voor theoretisch chemisch onderzoek en ik kon daarvan profiteren. Ik dank NWO voor de steun die zij ook direct aan mij in velerlei vorm heeft gegeven.

Dames en heren studenten. U studeert in een voor de universiteiten roerige tijd. Een tijd waarin de universiteiten niet alleen meer moeten doen met minder geld, maar zich ook moeten aanpassen aan de Europese eenwording. Geldgebrek dat er ook toe heeft geleid dat aankomende studenten in Leiden nog steeds niet met financiële steun

van de universiteit een labtop kunnen kopen. Wanneer wij de ELO, elektronische leeromgeving, hoog in het vaandel hebben, is een labtop voor iedere student toch wel een vereiste. Ik zal proberen daar iets aan te doen. Als één van de eerste consequenties van Europa zijn er nu bachelor en master opleidingen, in plaats van propedeuse en doctoraal. De aanpassing aan die nieuwe situatie is nog niet overal optimaal. Er mede voor mogen zorgen U toch een passende opleiding te geven en U succesvol, bachelor, master of doctor te maken zie ik als een eervolle en uitdagende taak.

Mijn moeder, mijn drie kinderen, mijn kleindochter, mijn broer en schoonzuster, mijn neefjes, zij herinneren mij er steeds aan dat er nog een ander leven is, naast de theoretische chemie, en dat is goed. Lieve Froukje, jij bent de spil waar dit andere leven om draait.

Tenslotte dank ik het College van Bestuur en het bestuur van de faculteit Wiskunde en Natuurwetenschappen voor het in mij gestelde vertrouwen bij mijn benoeming tot hoogleraar in de theoretische chemie.

Ik heb gezegd.

Referenties.

- 1 R. van Harrevelt and M.C. van Hemert, "Photodissociation of water. I. Electronic structure calculations for the excited states", *J. Chem. Phys.* **112**, 5777-5786 (2000).
- 2 R. van Harrevelt and M.C. van Hemert, "Photodissociation of water. II. Wave packet calculations for the photofragmentation of H₂O and D₂O in the B band", *J. Chem. Phys.* **112**, 5787-5808 (2000).
- 3 R. van Harrevelt and M.C. van Hemert, "Photodissociation of Water in the \bar{A} Band Revisited with new Potential Energy Surfaces", *J. Chem. Phys.* **114**, 9543 (2001).
- 4 J. H. van der Waals: "Gorter's Footprints on the Trail That Led to Magnetic Resonance", *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonances*, Vol. I, Wiley (1995).
- 5 C. E. Miller and Y. L. Yung, "Photo-Induced Isotopic Fractionation", *J. Geophys. Res.* **D 105**, 29039 (2000).
- 6 J. A. Wehrmeyer, L. A. Ribarov, D. A. Oguss, and R. W. Pitz, "High Temperature Flow Tagging Velocimetry with 193 nm H₂O Photodissociation", *Applied Optics* **38**, pp. 6912-6917 (1999).
- 7 S.A. Harich, X.F. Yang, X. Yang, R. van Harrevelt and M.C. van Hemert, "Single Rotational Product Propensity in the Photodissociation of HOD". *Phys. Rev. Lett.* **87**, 263001 (2001).
- 8 G. Barinovs, M.C. van Hemert, "CH⁺ Potential Energy Curves and Photodissociation Cross Section", *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 406 (2004).
- 9 J. Maddox, "What Remains to Be Discovered: Mapping the secrets of the universe, the origins of life, and the future of the human race", MacMillan Publishers (1998).
- 10 J. Horgan, "The End of Science", Addison-Wesley (1996).
- 11 C.C. J. Roothaan, "New developments in molecular orbital theory", *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951)
- 12 A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, "Excited-state hydrogen detachment and hydrogen transfer driven by repulsive $^1\pi\sigma^*$ states: A new paradigm for nonradiative decay in aromatic biomolecules", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1093- 100 (2002).

