

Kouder dan koud?

Bij temperaturen nabij het absolute nulpunt kan het gedrag van atomen en moleculen nauwkeurig gecontroleerd worden met een extern elektromagnetisch veld. Hierdoor bieden ultrakoude gassen unieke mogelijkheden voor fysisch en chemisch onderzoek. Dit artikel bespreekt hoe een moleculair gas afgekoeld kan worden naar het microkelvingebied, en welk botsingsgedrag zich bij dergelijke temperaturen voordoet.

Liesbeth Janssen

Iedereen die wel eens een feestje heeft georganiseerd weet dat bier op tijd koud moet worden gezet. Het koken van water, daarentegen, vergt slechts enkele minuten. Dat het afkoelen van materie vaak lastiger is dan het opwarmen is een feit dat niet alleen bekend is onder bierdrinkers, ook wetenschappers zijn al eeuwenlang geboeid door dit probleem. Zo schreef Francis Bacon in 1627 [1]: “heat we have in readiness in respect of the fire, but for cold we must stay till it cometh, or seek it in deep caves or high mountains. And when all is done, we cannot obtain it in any great degree.” Inmiddels richt het lage-temperatuuronderzoek zich op de sub-kelvinschaal – temperaturen van minder dan één graad boven het absolute nulpunt. Maar hoe kan bij dergelijke temperaturen, de allerlaagste in het universum, een object nog verder worden afgekoeld? En wat voor fysica manifesteert zich in deze kou?

Ultrakoude quantumgassen

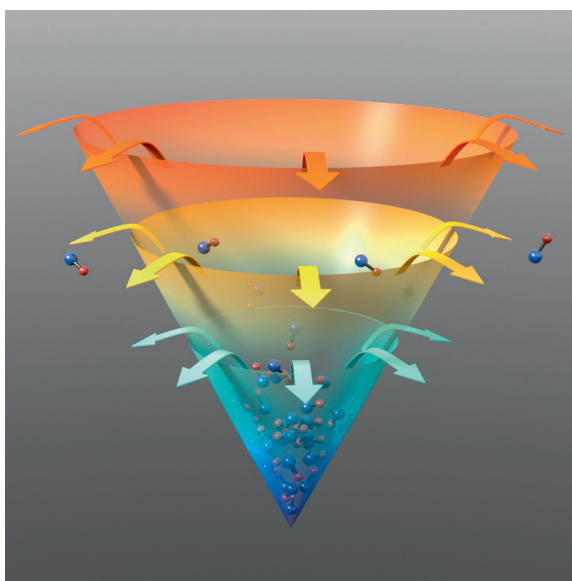
Het wetenschappelijke nut van kou werd door Bacon al treffend verwoord: “The producing of cold is a thing very worthy the inquisition, both for the use and disclosure of causes.” Met de komst van de quantummechanica kreeg dit credo nog een geheel nieuwe dimensie. Zo werd bijvoorbeeld duidelijk dat

het golf-deeltjeskarakter van atomen – normaal gesproken alleen merkbaar op microscopisch niveau – bij extreem lage temperaturen ook waarneembaar wordt op macroscopische schaal. Voorbeelden hiervan zijn supergeleiding en supervloeibaarheid, veel-deeltjeseffecten waarbij respectievelijk de elektrische weerstand van een metaal en de viscositeit van een vloeistof verdwijnen. Een ander exotisch quantumfenomeen is Bose-Einsteincondensatie, een proces waarbij vele identieke deeltjes samen één macroscopische materiegolf vormen. Hoewel dit effect al in 1925 werd voorspeld, zou het tot 1995 duren voor-

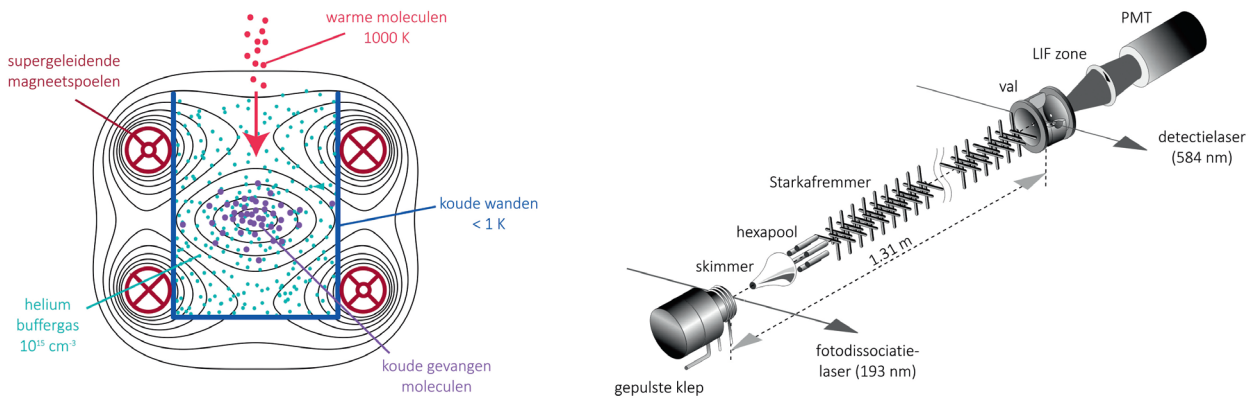
dat Eric Cornell en Carl Wieman erin slaagden om in een atomair gas bij 170 nanokelvin het eerste Bose-Einsteincondensaat te creëren. Behalve voor fundamenteel nieuwe fysica leent het lage-temperatuuronderzoek zich ook uitstekend voor de studie naar hogere-temperatuurverschijnselen. In het subkelvinregime zijn gassen namelijk, vanwege hun lage kinetische energie, zeer gevoelig voor elektromagnetische velden; hierdoor wordt het mogelijk om het gedrag van deeltjes systematisch te controleren en te manipuleren. Zo kan bijvoorbeeld de effectieve twee-deeltjesinteractie, de periodiciteit, en de mate van wanorde

in een systeem nauwkeurig worden getuned. Ultrakoude gassen worden daarom ook beschouwd als ideale ‘quantumsimulatoren’: processen die theoretisch moeilijk te modelleren zijn, kunnen met ultrakoude materie gedetailleerd worden nagebootst en bestudeerd.

Bovengenoemde experimenten zijn tot nu toe alleen gerealiseerd voor atomen. Een belangrijk doel van het huidige onderzoek is om ook moleculaire gassen af te koelen naar sub-(micro)kelvintemperaturen. Moleculen beschikken namelijk over veel meer vrijheidsgraden dan atomen en bieden daardoor unieke mogelijkheden voor nieuwe fysica. De elektrische dipool-dipoolinter-



Figuur 1 Principe van verdampingskoeling. Door de magnetische val minder diep te maken, worden de warmste deeltjes gedwongen de val te verlaten. Vervolgens kan zich een nieuw thermisch evenwicht instellen bij een iets lagere temperatuur. Credit: Baxley and Ye Group/JILA.



Figuur 2 Voorbeelden van koude-molecuulexperimenten voor NH. Links: principe van *buffer gas cooling*. Warme moleculen worden gekoeld tot circa 0,5 K door elastische botsingen met een cryogeen heliumgas. Een magnetisch veld zorgt ervoor dat de koude moleculen gevangen blijven [2]. Rechts: principe van Starkafremming. Met behulp van inhomogene elektrische velden kunnen polaire moleculen worden afgeremd tot een temperatuur van <1 K. De afgeremde moleculen kunnen vervolgens worden opgesloten in een elektromagnetische val [3].

actie tussen moleculen zou bijvoorbeeld een nieuw soort dynamica in Bose-Einsteincondensaten aan het licht kunnen brengen. Daarnaast zijn ultrakoude molecuulgassen bijzonder geschikt voor quantumsimulaties van sterk gecorreleerde materialen en voor ultranauwkeurige metingen van natuurconstanten. Een andere toepassing ligt in de scheikundige hoek. Bij temperaturen nabij het absolute nulpunt is het in principe mogelijk om, met behulp van externe straling, moleculaire botsingen te sturen en zo ultieme controle te krijgen over chemische reacties – een heilige graal in de chemie.

Verdampingskoeling

Maar hoe kunnen we moleculen zo koud krijgen dat dergelijke experimenten werkelijkheid worden? Om atomen af te koelen naar temperaturen van minder dan een microkelvin – het regime waar Bose-Einsteincondensatie optreedt – wordt vrijwel altijd gebruik gemaakt van verdamping. Dit koelproces heeft veel weg van de manier waarop een kopje koffie afkoelt: de warmste deeltjes verdampen in de lucht, waardoor er een koudere vloeistof achterblijft. In het geval van ultrakoude quantumgassen wordt de rol van het koffiekopje vervuld door een externe elektromagnetische val, bijvoorbeeld een magnetisch veld (figuur 1). Voor moleculaire gassen is afkoeling tot het Bose-Einsteinregime echter nog niet gerealiseerd. Of de verdampingsmethode hiervoor geschikt is hangt af van het botsingsgedrag van de moleculen. Efficiënt koelen kan namelijk alleen als de deeltjes in

de val voldoende elastische (thermaliserende) botsingen ondergaan. Niet-elastische, exotherme botsingen daarentegen zorgen voor opwarming van het gas en verlies van moleculen. Om meer grip te krijgen op het koelproces is het dus belangrijk om de botsingsdynamica van moleculaire gassen in kaart te brengen. Dergelijke kennis is ook nodig om bijvoorbeeld het gedrag van een moleculair Bose-Einsteincondensaat te begrijpen en om de mogelijkheden voor extern gecontroleerde ultrakoude chemie te onderzoeken.

Het NH-molecuul

In dit werk hebben we ons gericht op de botsingsdynamica van stikstofmonohydride (NH), een gas dat inmiddels kan worden opgesloten in een magnetische val bij een temperatuur van 0,5 K (figuur 2). Van alle moleculen die momenteel in aanmerking komen voor de verdampingsmethode is NH een van de weinige systemen die ook tot interessante koude chemie kan leiden (figuur 3). Aan de hand van berekeningen proberen we inzicht te verschaffen in het botsingsgedrag van ultrakoude NH-moleculen, om zo een duidelijker beeld te krijgen van de experimentele mogelijkheden voor dit systeem. Het quantummechanische begrip spin, dat klassiek geïnterpreteerd wordt als de draaiing van een deeltje om zijn as, speelt een belangrijke rol in de NH+NH-botsingsdynamica. De richting van de spin, of beter gezegd het spinprojectiequantumgetal (M_S), bepaalt of een molecuul aangetrokken of juist afgestoten wordt door de pool van

een magneet. Om koude NH-radicalen op te kunnen sluiten in een magnetische val is het dus noodzakelijk dat de moleculaire spins in de juiste richting wijzen (figuur 3). Dit maakt het verdampingsproces ook vrij gecompliceerd: de gevangen moleculen moeten veel elastische botsingen ondergaan om thermisch evenwicht te bereiken zónder dat daarbij hun spinprojectie verandert. Door inelastische NH+NH-botsingen kunnen de moleculen echter in een andere spintoeestand terecht komen en daardoor de val verlaten. Dergelijke spin-afhankelijke overgangen, die het koelproces bemoeilijken, kunnen daarnaast ook tot chemische reacties leiden. Al deze processen hebben we onderzocht met gedetailleerde quantummechanische modellen.

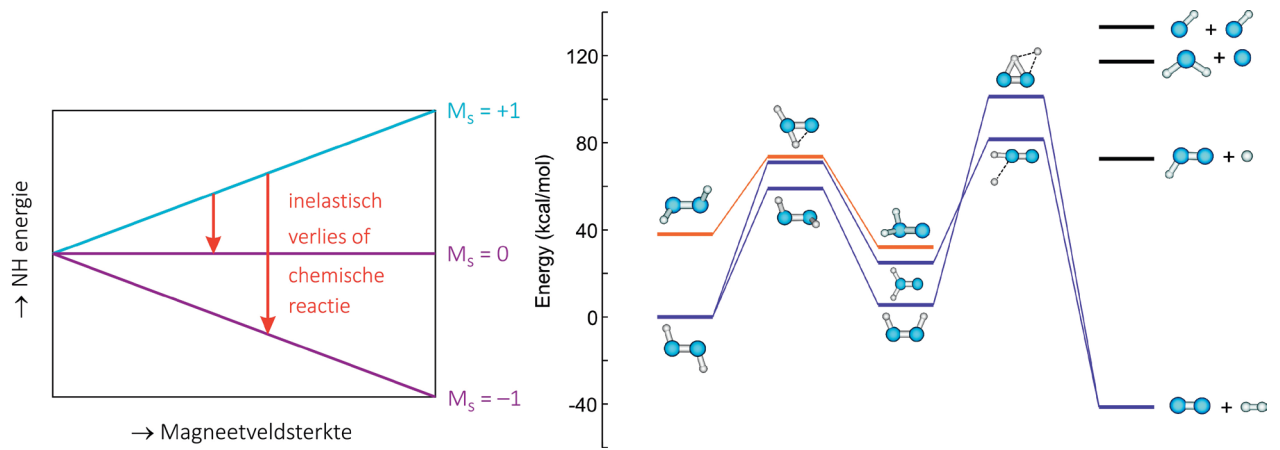
Botsingen in de val

Een theoretische beschrijving van elastische, inelastische en reactieve botsingsprocessen vereist allereerst nauwkeurige potentiaaloppervlakken

Liesbeth Janssen studeerde in 2008 summa cum laude af in de theoretische scheikunde in Nijmegen. In april 2012 promoveerde ze cum laude bij Ad van der Avoird en Gerrit Groenenboom aan de RU op het proefschrift *Cold Collision Dynamics of NH radicals*. Sinds mei 2012 doet ze onderzoek naar glasvorming aan Columbia University, New York, waarvoor ze een NWO-Rubiconbeurs ontving.



liesbethmcjanssen@gmail.com



Figuur 3 Links: Zeemandiagram van NH in een magnetisch veld. Alleen de quantumtoestand met spinprojectie $M_s=1$ kan opgesloten worden in een magnetische val. Inelastische botsingen naar $M_s=0$ of -1 leiden tot verlies van moleculen. Rechts: energiediagram van alle mogelijke producten van ultrakoude NH+NH-reacties.

die de interactie tussen de NH-moleculen bepalen. Dergelijke potentialen kunnen worden beschouwd als ‘energielandschappen’ waarop de moleculen zich voortbewegen tijdens de botsing. In het geval van NH+NH zijn er drie verschillende oppervlakken van belang, die elk horen bij een andere totale spin (S) van het botsingscomplex. Deze drie potentialen, die we hebben berekend met state-of-the-art-elektronenstructuurmethoden [4], zijn te zien in figuur 4. Vanwege spinbehoud kan een complex van twee magnetisch gevangen NH-moleculen zich uitsluitend bevinden op het hoogstgelegen oppervlak, de zogenaamde quintetpotential ($S=2$). Tijdens de botsing kunnen ze op deze potentiaal blijven en elastisch of inelastisch botsen, of via spin-afhankelijke interacties terechtkomen op een van de andere twee ($S=0,1$) potentialen. In dit laatste geval kan het NH+NH-botsingscomplex weer uiteenvallen in twee losse NH-moleculen, of reageren tot nieuwe producten.

Om de ultrakoude botsingsdynamica op deze drie gekoppelde potentiaaloppervlakken te beschrijven maken we gebruik van quantummechanische verstrooiingsberekeningen. Hierbij is het van belang om alle spin-afhankelijke interacties mee te nemen die tot inelastisch of reactief verlies kunnen leiden. Voor NH+NH zijn de belangrijkste interacties de intermoleculaire spin-spinkoppeling tussen de spins op de twee NH-moleculen – het magnetische equivalent van de elektrische dipool-dipoolwisselwerking – en de intramoleculaire spin-spinkoppeling tussen de ongepaarde elektronen binnen één NH-molecuul. In onze eerste

berekeningen hebben we ons beperkt tot niet-reactieve verstrooiing. Dergelijke botsingen blijken vrijwel uitsluitend op het quintetpotentialoppervlak plaats te vinden; slechts een klein deel van de verstrooiing wordt beïnvloed door de aanwezigheid van de andere potentialen. Daarnaast laten onze resultaten zien dat, ondanks de spin-afhankelijke interacties, veel koude botsingen elastisch verlopen en de moleculen dus netjes in de magnetische val blijven zitten [5]. Hierdoor kan er een nieuw thermisch evenwicht worden ingesteld en kan het gas in principe verder afgekoeld worden door middel van verdamping.

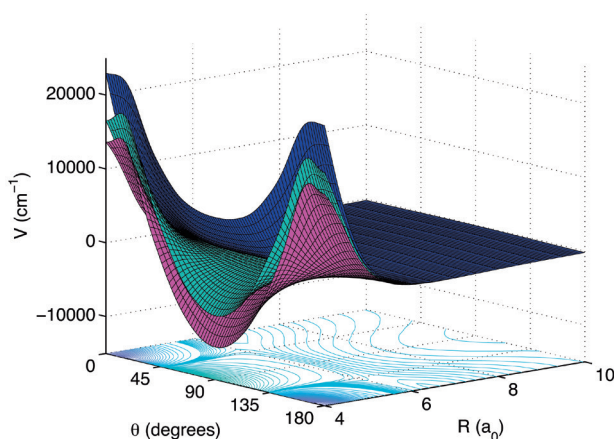
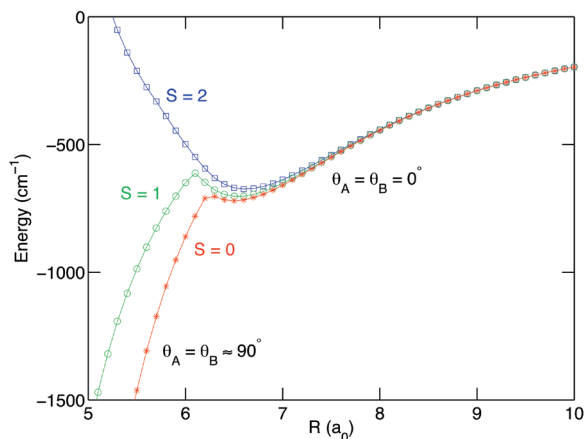
Verlies van moleculen

Maar hoe zit het met de niet-elastische NH+NH-botsingen? Voor de meeste inelastische processen, dat wil zeggen botsingen waarbij tenminste één molecuul de magnetische val verlaat, is de boosdoener de intermoleculaire spin-spininteractie [5]. Deze koppeling is vooral op grote afstand actief, als de botsingspartners nog ver van elkaar verwijderd zijn. De reden is als volgt: doordat de spinprojectie van één van de moleculen verandert, moet er, vanwege impulsbehoud, bij de botsing een baanmoment optreden dat leidt tot een centrifugaalbarrière. Bij ultralage temperaturen is er onvoldoende energie om over deze barrière heen te komen, maar bij grote afstanden is de baanimpulsenergie zo laag dat het inelastische proces daar ongehinderd kan verlopen. In dit gebied blijkt de intermoleculaire spin-spinwisselwerking al voldoende sterk om inelastische overgangen te induceren. We hebben dit mechanisme verder onderzocht met

een analytisch botsingsmodel waarbij de intermoleculaire spin-spinkoppeling beschouwd wordt als een zwakke storing tussen twee vrije NH-deeltjes [6]. De resultaten hiervan zijn in uitstekende overeenstemming met de numerieke verstrooiingsberekeningen en bevestigen daarmee dat het langeafstandsmechanisme de voornaamste bron van inelastisch verlies is.

Chemische reacties

Om de reactieve botsingen tussen ultrakoude NH-moleculen te bestuderen hebben we een nieuw verstrooiingsalgoritme ontwikkeld [7]. Hierbij is aangenomen dat bij voldoende korte afstand tussen de reactanten ieder botsingscomplex dat mogelijk een exotherme reactie kan ondergaan, dat ook irreversibel zal doen. Het is hiervoor echter wel noodzakelijk dat het NH+NH-complex eerst van de quintetpotential op een van de andere twee potentiaaloppervlakken terechtkomt. Onze berekeningen laten zien dat dit proces vooral wordt veroorzaakt door de intramoleculaire spin-spinkoppeling. Deze koppeling werkt via een indirect mechanisme dat een sterk anisotroop karakter van de potentialen vereist. Bij korte afstanden tussen de moleculen is deze anisotropie het sterkst, en dit is ook precies het gebied waar exotherme reacties kunnen optreden. Hierdoor kan de intramoleculaire spin-spininteractie relatief eenvoudig een chemische reactie induceren, mits de NH-reactanten elkaar voldoende dicht genaderd zijn. Daarnaast hebben we de invloed van het magnetisch veld op de reactiviteit van ultrakoud NH onderzocht. De resultaten laten zien dat deze invloed



Figuur 4 Links: minimum van de drie NH+NH-potentialoppervlakken als functie van de intermoleculaire afstand (R). Rechts: potentiaaldoorsnedes als functie van R en van de hoek θ die de oriëntatie van beide moleculen bepaalt wanneer ze in één vlak liggen.

beperkt is; de exothermiciteit van de chemische reacties is simpelweg te groot om met een relatief zwak magnetveld veel controle uit te oefenen. Zonder externe controle zullen chemische NH+NH-reacties, afhankelijk van de precieze botsingsenergie en veldsterkte, waarschijnlijk domineren over elastische botsingen en zo het koelproces bemoeilijken. Kortom, Bacons notie dat kou niet gemakkelijk te verkrijgen is, geldt ook voor NH.

De inzichten verkregen in dit onderzoek kunnen hopelijk een bijdrage leveren aan nieuwe experimenten in het sub-(micro)kelvinregime. Gezien de vele potentiële mogelijkheden van ultrakoude quantumgassen blijft “the producing of cold a thing very worthy the inquisition” en het is te hopen dat deze mogelijkheden ook ten volle worden benut.

Referenties

- 1 F. Bacon, *Sylva Sylvarum* (London, 1627).
- 2 W.C. Campbell *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 213001 (2007).
- 3 S. Hoekstra *et al.*, *Phys. Rev. A* **76**, 063408 (2007).
- 4 L.M.C. Janssen *et al.*, *J. Chem. Phys.* **131**, 224314 (2009).
- 5 L.M.C. Janssen *et al.*, *Phys. Rev. A* **83**, 022713 (2011).
- 6 L.M.C. Janssen, A. van der Avoird en G.C. Groenenboom, *Eur. Phys. J. D* **65**, 177 (2011).
- 7 L.M.C. Janssen, A. van der Avoird en G.C. Groenenboom, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 063201 (2013).

NTvN-Prijsvraag - Uitslag

De jury van de 20^e NTvN-prijsvraag voor promovendi en pas-gepromoveerden had deze keer een aangename maar moeilijke taak: de kwaliteit van de vijf inzendingen voor deze editie van de prijsvraag was namelijk heel hoog. Twee inzendingen sprongen echter bij alle juryleden direct in het oog: sprankelende artikelen die bijna zonder aanpassingen gepubliceerd kunnen worden. Deze inzendingen vielen op door hun zeer gestructureerde opbouw, de mooie figuren, hun wetenschappelijke inhoud, de illustratieve voorbeelden en het correcte Nederlands. Dit alles maakt deze artikelen interessant, goed leesbaar en aansprekend voor een brede groep lezers met een natuurkundige achtergrond.

De jury heeft besloten dat het artikel van Liesbeth Janssen, *Kouder dan koud?*, de eerste prijs verdient. Liesbeth is er in geslaagd om een zeer helder en boeiend artikel te schrijven over een lastig onderwerp: de quantummechanische berekeningen aan botsingen van moleculen die ze tijdens haar promotieonderzoek aan de Radboud Universiteit Nijmegen heeft uitgevoerd. Ze maakt gebruik van aansprekende voorbeelden en plaatst het onderzoek in historische context. Het winnende artikel is in dit nummer afgedrukt.

De tweede prijs gaat dit jaar met complimenten van de jury naar Klaus Jäger (Technische Universiteit Delft) met *Strooien met licht*. Het artikel van Klaus gaat over het ver-

beteren van de lichtabsorptie in zonnecellen middels het optimaliseren van nanotexturen. Deze inzending viel op door de zeer gestructureerde opbouw en de bijzonder informatieve kaders. Omdat de andere drie inzendingen kwalitatief heel dicht bij elkaar lagen was het niet eenvoudig om de derde prijs te selecteren, maar uiteindelijk is de keuze van de jury gevallen op de bijdrage van Erik van der Bijl, *Data, data, data*, over zijn promotieonderzoek aan de Universiteit Utrecht. De artikelen van Klaus Jäger en Erik van der Bijl zullen worden gepubliceerd in het aprilnummer van het NTvN.

De prijzen worden uitgereikt tijdens FYSICA 2014, op 1 april in Leiden. De jury bestond dit jaar uit Aernout van Enter, Hans Muller, Gerard van Rooij en ondergetekende. We willen er graag op wijzen dat de prijsvraag ook dit jaar weer georganiseerd wordt; de deadline is 1 december 2014. Kent u een promovendus of iemand die pas gepromoveerd is? Wijs dan op de mogelijkheid om aan deze prijsvraag mee te doen. We nodigen ook speciaal mensen uit die het Nederlands niet machtig zijn maar wel in een Nederlandse groep promoveren. Zij mogen een Engelstalig artikel insturen, zodat de Nederlandse natuurkundige gemeenschap toch kennis kan nemen van hun onderzoek.

Iwan Holleman,
Voorzitter van de jury