

# Individuele moleculen 'zien' tijdens een reactie

**Met een rastertunnelmicroscop (*scanning tunneling microscope, STM*) is de splitsing van moleculaire zuurstof door mangaanporfyrynes geobserveerd op de schaal van individuele moleculen. De hoge resolutie van de STM, gekoppeld aan de gevoeligheid voor subtiele verschillen in elektronische eigenschappen, maakte het mogelijk om vier verschillende tussentoestanden en producten van de reactie waar te nemen op het grensvlak van een vaste stof met een vloeistof. Door een moleculaire laag in *real space* en realtime te volgen, zijn overgangen van individuele moleculen waargenomen tussen de verschillende toestanden. Dit kan leiden tot unieke inzichten in een scheikundige reactie die verborgen blijven voor andere analysemethoden.** Duncan den Boer

72

## Moleculen en atomen zien

Eén van de grote doorbraken van de nanowetenschap is de uitvinding van de rastertunnelmicroscop (*scanning tunneling microscope, STM*) door Binnig en Rohrer van IBM in 1981. Deze microscoop maakt het mogelijk om materialen te bestuderen op de nanometerschaal – de schaal van enkele atomen en moleculen. Aanvankelijk werd de STM alleen in ultrahog-vacuümomgevingen gebruikt, maar tegenwoordig gebeurt dat ook in de scheikundig relevantere omgeving van een vloeistof. Daardoor kan de STM een belangrijke rol gaan spelen in het bestuderen van scheikundige reacties op de moleculaire schaal.

## Werking van de rastertunnelmicroscop

De werking van de STM is relatief eenvoudig. Als een naald van een geleidend materiaal op zeer korte afstand (ongeveer 1 nm) van een geleidend oppervlak wordt gebracht, zullen op een gegeven moment elektronen hiertussen heen en weer tunnelen. Als nu een

spanning wordt aangebracht tussen deze naald en het oppervlak, zal een netto tunnelstroom gaan lopen (zie figuur 1). De naald is bevestigd aan piezomateriaal dat gecontroleerd kan inkrimpen of uitrekken en daardoor kan de naald zeer nauwkeurig worden bewogen. De tunnelstroom is erg afhankelijk van de afstand tussen de naald en het oppervlak. Hierdoor leent deze stroom zich erg goed voor gebruik als regelparameter. Een regelsysteem verandert de afstand tussen de punt en het oppervlak op zo'n manier dat de stroom gelijk blijft. De naald beweegt lijn voor lijn over het oppervlak, terwijl het regelsysteem de afstand tussen de naald en het oppervlak continu gelijk houdt. Zo wordt het verschil in hoogte dat de naald bewogen moet worden geregistreerd en kan een hoogteplaatje van het oppervlak worden opgebouwd. Doordat de tunnelstroom dient als regelparameter, zal een beter geleidend gedeelte 'hoger' lijken in het hoogteplaatje en er wordt daarom ook gesproken

over de 'schijnbare hoogte'. Dit geeft de mogelijkheid om meer van de elektronische eigenschappen van het oppervlak te weten te komen.

## Splitsen van zuurstof door mangaanporfyrynes

Voor dit promotieonderzoek is de STM gebruikt om mangaanporfyrynes te bestuderen. Porfyrynes zijn veelzij-

Duncan den Boer studeerde technische natuurkunde in Delft. Na een jaar bij de European Patent Office promoveerde hij onder begeleiding van Sylvia

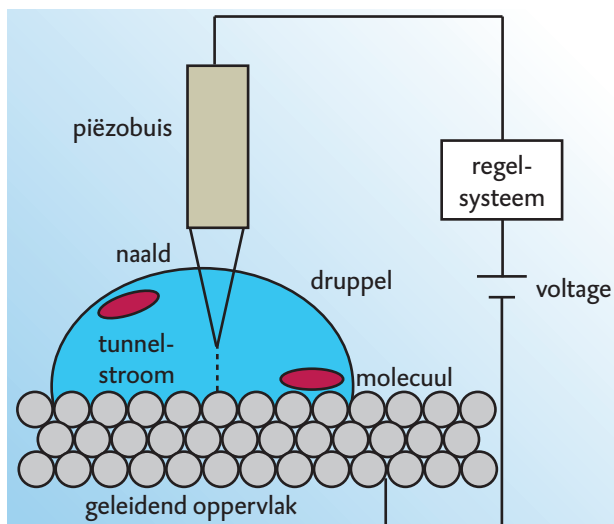


Speller, Roeland Nolte en Hans Elemans in Nijmegen. Na een kort verblijf in de groep van Steven De Feyter in Leuven is hij nu met een Marie Curiebeurs werkzaam als postdoc op het Massachusetts Institute of Technology (Boston, VS) in de groep van Tim Swager. Vanaf zomer 2013 zal hij werkzaam zijn als postdoc in Eindhoven bij René Janssen.

ddboer@mit.edu

dige moleculen, die op vele plaatsen in de natuur voorkomen. Ze hebben een metaalatom in hun centrum, dat de functie van het molecuul bepaalt. In rode bloedlichaampjes bijvoorbeeld bevinden zich porfyrienes met een ijzerkern, ze spelen hier een belangrijke rol in het zuurstoftransport. In bladgroen zitten porfyrienes met een magnesiumkern die een cruciale functie hebben bij de fotosynthese. Mangaanporfyrienes worden sinds enkele decennia uitvoerig bestudeerd, omdat zij kunnen fungeren als modelsysteem voor het enzym cytochroom P450, dat in de lever giftige stoffen afbreekt. Bovendien kunnen ze ook fungeren als oxidatiekatalysator. Mangaanporfyrienes kunnen een zuurstofmolecuul splitsen tot twee zuurstofatomen, die daarna in een substraatmolecuul, zoals een alkeen of een alkaan, kunnen worden ingebouwd. Ondanks een groot aantal studies zijn er nog steeds onduidelijkheden over het exacte reactiemechanisme.

Een schematische weergave van het reactiemechanisme (gebaseerd op gepubliceerd onderzoek en op onze bevindingen) is weergegeven in figuur 2. Een mangaanporfyriene kan een zuurstofmolecuul binden, maar moet daarvoor eerst een elektron opnemen, waardoor het mangaancentrum van een 3+ lading naar een 2+ lading gaat (aangegeven door de Romeinse III en II). Zonder deze reductiestap is de mangaanporfyriene inert. Na het binden van een zuurstofmolecuul is de binding tussen de twee zuurstofatomen zwakker en wanneer deze breekt kan dat leiden tot de vorming van twee mangaanporfyriene-zuurstofcomplexen, waarbij beide mangaanporfyrienes gebonden zijn aan een enkel zuurstofatoom. Dit enkele atoom kan vervolgens in een ander molecuul ingebouwd worden. Als dat niet gebeurt, is het ook mogelijk dat een tweede porfyriemolecuul bindt aan de bovenkant van het gebonden zuurstofatoom waardoor er een zoge-



**Figuur 1** Schematische tekening van een rastertunnelmicroscop opererend in vloeistof.

naamd 'dubbeldekkermolecuul' gevormd wordt: twee mangaanporfyrienes op elkaar met een zuurstofatoom ertussen.

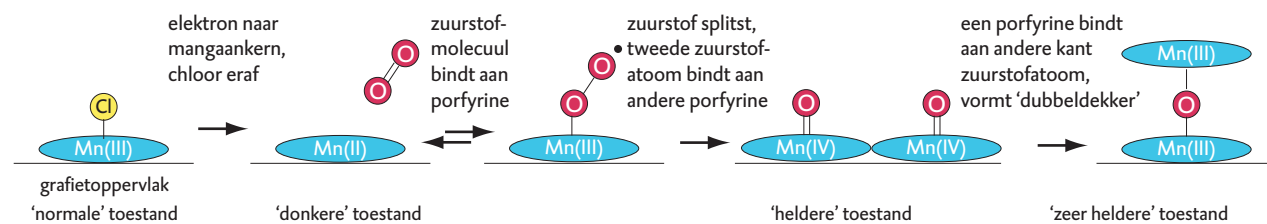
### Mangaanporfyriene zichtbaar in verschillende toestanden

In een poging om de stappen van deze reactie op de moleculaire schaal waar te nemen, hebben we de mangaanporfyriene die is weergegeven in figuur 3a bestudeerd. Door de lange koolwaterstofstaarten aan het molecuul vormt deze mangaanporfyriene door middel van spontane zelforganisatie stabiele lagen van slechts één molecuul dik op een grafietoppervlak. Na het aanbrengen van een druppel *l*-octaanzuur met daarin de porfyrienes opgelost wordt de STM-naald in de buurt van het oppervlak gebracht, zodat deze zich in de druppel bevindt. De STM-metingen laten vervolgens de moleculaire monolaag zien op het grensvlak tussen *l*-octaanzuur en grafiet (figuur 3b). Bij het begin van de meting zijn alle moleculen in dezelfde toestand, de 'normale' toestand, overeenkomend met de moleculen waarmee gestart wordt, de mangaanporfyrienes met een gebonden chlooratoom. Na twintig tot dertig minuten verschijnen geleidelijk drie andere toestanden (figuur

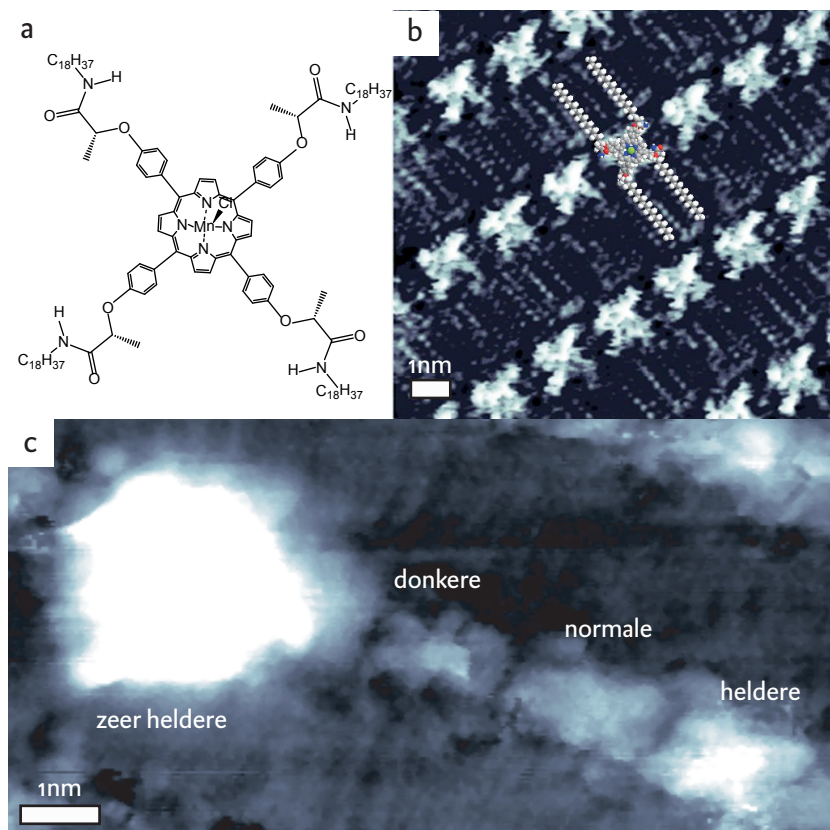
3c). Behalve de 'normale' toestand verschijnen er ook een 'donkere' toestand (donkerder dan de 'normale'), een 'heldere' toestand (helderder dan de 'normale') en een 'zeer heldere' toestand (het helderst en het grootst).

### De 'heldere' toestand

Om te achterhalen of deze toestanden te maken hebben met de reactie van de mangaanporfyrienes met zuurstof, is het experiment uitgevoerd in een zuurstofarme en in een zuurstofrijke omgeving. Deze omgeving is gecontroleerd door een glazen stolp over de STM te zetten die gevuld werd met argon of met zuurstof. In deze twee omgevingen is vervolgens de relatieve aanwezigheid van de vier toestanden over de tijd bestudeerd (figuur 4). Opmerkelijk is dat de relatieve aanwezigheid van de 'heldere' toestand (de rode lijn) na 4,5 uur in de zuurstofrijke omgeving veel hoger is dan in de zuurstofarme (20% in plaats van 3%). Een mogelijke interpretatie van de heldere toestand is dat er een zuurstofmolecuul gebonden is aan de mangaanporfyriene. Van dat deeltje is echter bekend dat het zeer instabiel is, terwijl de heldere toestand langer dan een uur werd geobserveerd. Een andere kandidaat voor de heldere toestand



**Figuur 2** Voorgesteld (vereenvoudigd) schema van mogelijke reacties van mangaanporfyrienes met moleculaire zuurstof, met daaronder de toekenningen aan toestanden in de STM-metingen.



**Figuur 3** a) Moleculaire structuur van de gebruikte mangaanporfyriene. b) STM-meting van de mangaanporfyrienes op het grensvlak tussen 1-octaanzuur en grafiet. Een mangaanporfyriene is ingetekend. c) Na een aantal uur op -800 mV zijn er vier toestanden zichtbaar.

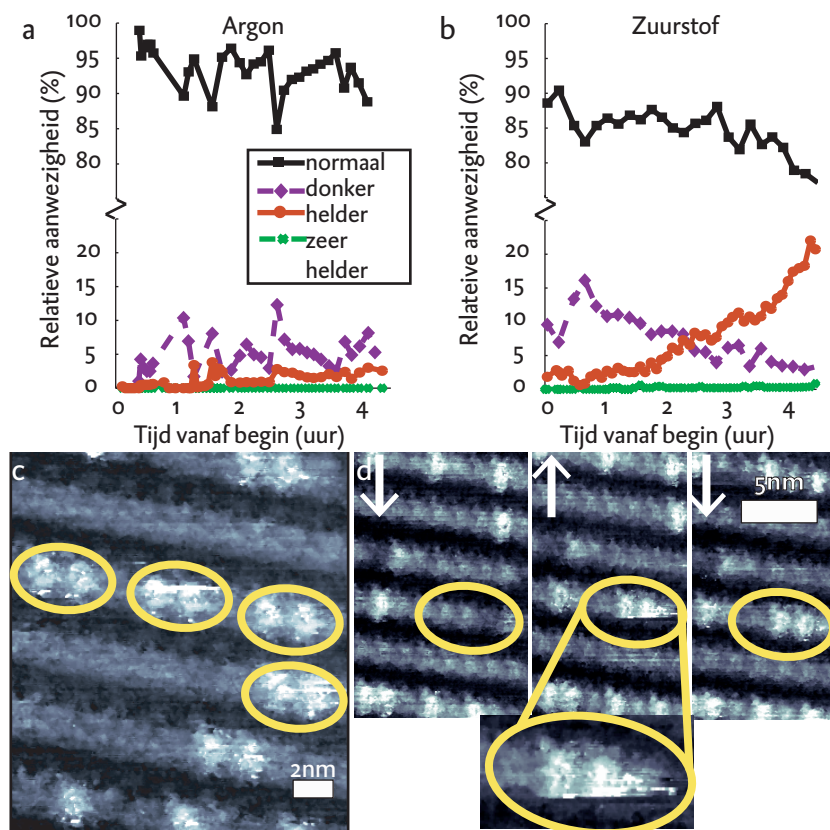
is een complex waarbij een zuurstofatoom (in plaats van een zuurstofmolecuul) aan de mangaanporfyriene gebonden is. In dat geval is het mogelijk dat één zuurstofmolecuul leidt tot twee van dit soort complexen en zou er een voorkeur voor paren te verwachten zijn. Voor de heldere toestand lijkt dit inderdaad zo te zijn, zie figuur 4c. Bovendien is vele malen direct de vorming van deze heldere toestanden geobserveerd, waarbij in meerdere gevallen twee naast elkaar gelegen mangaanporfyrienes tussen twee scanlijnen tegelijk een overgang hadden naar de heldere toestand (figuur 4d). Vanwege deze correlatie werd geconcludeerd dat een gebonden  $O_2$  aan één van de mangaanporfyrienes gesplitst wordt en het tweede zuurstofatoom aan de mangaanporfyriene-‘buurman’ bindt, en de twee identieke heldere toestanden dus mangaanporfyrienes met daaraan een enkele zuurstof gebonden voorstellen.

### De ‘zeer heldere’ toestand

De ‘zeer heldere’ toestand heeft een schijnbare hoogte die meer dan twee keer de waarde heeft van die van de andere toestanden, hetgeen kan betekenen dat het hier om een ‘dubbeldekker’ gaat (twee moleculen bovenop elkaar). De gemeten schijnbare hoogte van 0,4-0,5 nm komt ook overeen met andere, soortgelijke dubbeldeckermoleculen die men gemeten heeft met de STM. Een hogeresolutie-STM-meting (figuur 5a en b) laat zien dat de oriëntatie van het porfyriene centrum in de zeer heldere toestand een hoek maakt van ongeveer  $45^\circ$  ten opzichte van de porfyriene moleculen eromheen. Een computermodel laat zien dat bij een zuurstofgebrugde dubbeldekker dit ook de waarde is die verwacht wordt tussen de bovenste en onderste porfyriene (figuur 5c). Ook is de aanwezigheid van de zeer heldere toestand afhankelijk van de concentratie van de mangaanporfyrienes en van de aanwezigheid van zuurstof. De zeer heldere toestand wordt daarom toegekend aan een door een zuurstofatoom gebrugde dubbeldekker.

### De ‘donkere’ toestand

Voordat mangaanporfyrienes kunnen reageren met zuurstof, moet het mangaan centrum eerst een extra elektron krijgen en mangaan(II) worden. In de natuur gebeurt deze reactie door



**Figuur 4** a,b) De relatieve aanwezigheid van de vier verschillende toestanden van de mangaanporfyrienes als functie van de tijd, in een argon- (a) en een zuurstofomgeving (b). c) STM-meting, waarin verscheidene paren van mangaanporfyrienes in de heldere toestand zijn aangegeven met gele ellipsen. d) Vorming van twee naast elkaar gelegen heldere toestanden tussen twee opeenvolgende scanlijnen (tijd tussen scanlijnen is 0,4 s, tussen metingen 3 minuten). De scanrichting is aangegeven door de pijlen.

## NTvN-Prijsvraag - Uitslag

De jury van de 19<sup>e</sup> NTvN-prijsvraag voor promovendi en pas-gepromoveerden had deze winter een aangename klus; de kwaliteit van de zeven inzendingen voor de prijsvraag was bovengemiddeld. Twee inzendingen sprongen bij alle juryleden direct in het oog: artikelen waar je als redacteur maar weinig aan toe te voegen hebt. Dat zijn stukken met een logische opbouw, een introductie die een snelle indruk geeft van wat je van het artikel verwachten kan en waarin je in het ideale geval warm gemaakt wordt om het hele stuk te lezen. Dan volgt een in correct Nederlands geschreven geheel, neergezet in een duidelijke context, geschreven voor de niet-specialist met een natuurkundige achtergrond, zonder vakspecifiek jargon en met verhelderende illustraties. En tot slot een duidelijke conclusie. De jury van de prijsvraag waardeert het dan nog in het bijzonder als de eigen rol van de promovendus in het onderzoek duidelijk naar voren komt.

De jury vindt het artikel van Duncan den Boer, *Individuele moleculen 'zien' tijdens een reactie*, het meest geslaagd en daarom verdient hij de eerste prijs. Duncan schrijft op een boeiende manier over zijn promotieonderzoek aan de TU Delft: het waarnemen van individuele moleculen met een rastertunnelmicroscopie tijdens het splitsen van moleculair zuurstof door mangaanporfyrienen. Het artikel is in dit nummer afgedrukt.

De tweede prijs gaat dit jaar overtuigend naar Paul Jansen (Vrije Universiteit) met *Een alcoholtest voor zwalkende na-*

*tuurconstanten*, over de zoektocht naar veranderingen in de massaverhouding tussen het proton en het elektron.

Het was iets lastiger om uit de overige artikelen een keuze te maken voor de derde prijs, omdat er vrijwel geen artikelen waren die overduidelijk niet tot de winnaars konden behoren. Uiteindelijk viel onze keuze op het artikel *Inhomogene supervloeistoffen* van Jildou Baarsma (UU) over theoretisch onderzoek aan een supervloeibaar mengsel van lithium-6- en kalium-40-atomen. Haar artikel en dat van Paul Jansen worden afgedrukt in het aprilnummer van het NTvN.

De prijzen worden uitgereikt tijdens FYSICA 2013, op 19 april in Delft. De jury bestond dit jaar uit Helko van den Brom, Gerard van Rooij, Rob de Jeu en ondergetekende.

We willen er graag op wijzen dat de prijsvraag ook dit jaar weer georganiseerd wordt; de deadline is 1 december 2013. 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 Nederlands niet als moedertaal hebben 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.

Claud Biemans

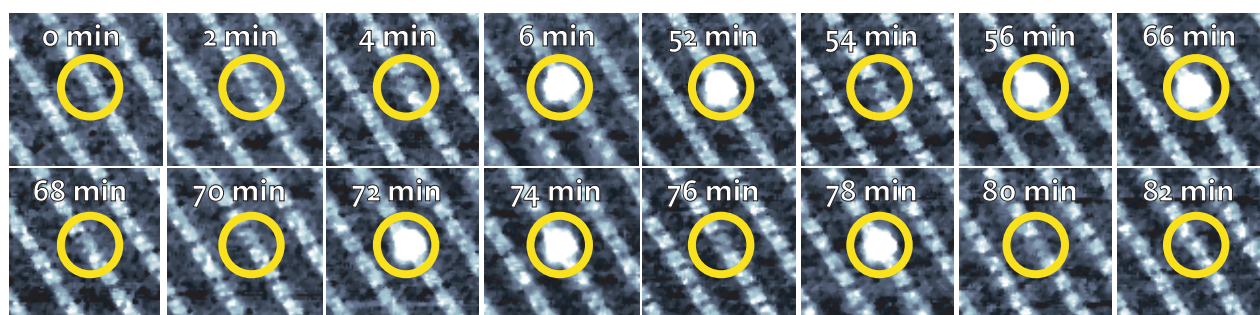
Voorzitter van de jury



Deze prijs is mede mogelijk gemaakt door Delft Nanotechnology.



**Figuur 5** a) Hogeresolutie-STM-meting van de zeer heldere toestand die de submoleculaire structuur van de porfyriene laat zien. b) Het gestippelde kruis geeft de oriëntatie van het porfyriene centrum aan in de zeer heldere toestand en het doorgetrokken kruis in een nabije normale toestand. De witte lijn verbindt de centra van deze moleculen. Inzet: de indicatie van de hoek  $\theta$  tussen de twee oriëntaties van ongeveer  $45^\circ$ . c) Computermodel van een door een zuurstofatoom gebrugde 'dubbeldekker' van mangaanporfyrienen (de koolwaterstofstaarten zijn weggelaten).



**Figuur 6** Serie van STM-metingen, waarin een mangaanporfyriene (aangegeven met de gele cirkels) herhaaldelijk van toestand wisselt.