

Een chemische reactie echt zien. Dat is al decennialang een droom van chemici. In Nijmegen lukte het, op een gouden oppervlak.

Margriet van der Heijden

HET KLINKT 'mooi', het is een 'fantastisch idee', maar 'ons lijkt het onhaalbaar'. Dat was, zegt chemicus Hans Elemans van de Radboud Universiteit, het oordeel van de commissie van de Nederlandse onderzoeksfinitancier NWO, toen hij drie jaar geleden een zogeheten Veni-beurs aanvraag. Des te leuker is het dat zijn idee nu toch succesvol is uitgevoerd – met Veni-beurs overigens, die hij kreeg "wegens lef, geloof ik". Deze week berichten Elemans en zijn collega's in *Nature Nanotechnology*

dat zij er voor het eerst in zijn geslaagd een chemische reactie op een grensvlak tussen een vaste stof en een vloeistof molecuul voor molecuul in kaart te brengen.

Het was een heel geploeter, zegt fysicus Bas Hulsken. Hij is eerste auteur van het artikel en maakte tijdens zijn promotie-onderzoek de meetopstelling. Het belangrijkste onderdeel daarin is de STM, de *scanning tunneling* microscoop. Die kan een oppervlak atoom voor atoom afstanden door er met een ultrascherp naaldje vlak boven te bewegen – zonder het oppervlak te raken. In zo'n meting wordt een spanningsverschil aangelegd tussen oppervlak en naald, waardoor elektronen gaan overspringen. Omdat de mate waarin ze dat doen, sterk afhankelijk van de afstand tot de naald kan de techniek worden gebruikt om een heel precieze 'hoogtekaart' van het oppervlak te maken.

HOOG VACUÛM Hulsken moest ervoor zorgen dat zulke STM-metingen ook in een vloeistof uitgevoerd konden worden. "Tot dusver waren vrijwel alle me-

NIJMEEGSE GROEP BEKIJKT REACTIE MOLECUUL VOOR MOLECUUL

Bedekt goud

tingen aan oppervlakken uitgevoerd in hoog vacuüm", zegt hij. Niet zo vreemd, want de geringste vervuiling kan de metingen al verstoren. Bijvoorbeeld doordat verontreinigingen zich aan het te meten oppervlak hechten en zo voor storende hoogteverschillen zorgen. Of doordat er in de vloeistof elektrische geladen ionen ontstaan die de meting in de war sturen wanneer ze in de elektrische velden rond de STM-naald bewegen.

Om zulke effecten uit te sluiten, koos Hulsken alkanen als vloeistof. Deze verzadigde koolwaterstoffen reageren nauwelijks, zijn elektrisch neutraal en hebben als bijkomend voordeel dat ze water weren. "Water is juist een vervelende stoorzender omdat het vrijwel meteen met vrijwel alles reageert." Voor het oppervlak viel de keuze op een ultravak laagje goud, dat uit aaneengeschaalde kleine kristallen bestond. "Die 'polykristallijne ordening' was voor het verloop van de reactie niet belangrijk, maar de metingen zijn makkelijker te interpreteren als je precies weet waar de goudatomen zitten."

Door zo nagenoeg even 'schoon' te werken als in hoog vacuüm bleek het inderdaad mogelijk het goudoppervlak af te tasten met een STM die door de vloeibare alkanen bewoog. En dat was mooi voor Hulsken, die op dit werk gaat promoveren. De proeven daarna bleken bo-

• Dit beeld is samengesteld uit STM-opnames. De blauwe welvingen geven weer hoe porfyrienes – platte ringvormige moleculen – op een goudoppervlak zijn gevestigd. De rode pieken zijn porfyrienes die een zuurstofatoom hebben gebonden en daardoor iets uitsteken boven het oppervlak. BEELD RU NIJMEGEN

vendien voor chemici interessant. Door stoffen toe te voegen aan de alkanen konden zij aan het goudoppervlak chemische reacties laten optreden, die de STM daarna stap voor stap en molecuul voor molecuul kon volgen.

Allereerst loste het team in de alkanen een kleine dosis porfyrienes op, die geleidelijk aan het goud bedekten. "Na een uur of twee lagen de porfyrienes netjes

Alle zuurstof wordt gebonden, zodat geen afval kan ontstaan

naast elkaar in een vlakke laag op het goud," zegt Hulsken.

De keuze voor porfyrienes was niet toevallig, voegt Elemans toe. Het zijn namelijk "hele dankbare moleculen", licht hij toe, omdat ze tijdens reacties vaak van een kleur veranderen. En dat vergemakkelijkt het bestuderen van de reactie. Simpel gezegd, legt Elemans uit, bestaan porfyrienes uit een ringvormig molecuul met een holletje in het midden waarin precies bepaalde metaal-atomen passen. In het porfyriene dat bloed zijn rode kleur geeft, zit bijvoorbeeld een ijzeratoom. In planten zit een porfyriene met magnesium, dat licht vangt en zorgt voor een groenige kleur. En in het lab in Nijmegen werd een por-

fyriene gebruikt met mangaan. "Een dennengroenachtige stof", zegt Elemans. "Die bruin wordt wanneer het mangaan een zuurstofatoom bindt." Het mooie was dat dit proces precies kon worden waargenomen nadat zuurstof was toegevoegd aan de vloeistof. Niet alleen door de grootschalige kleurverandering van groen naar bruin. Maar ook molecuul voor molecuul met de STM, die direct bemerkte wanneer een zuurstofatoom gebonden werd, doordat het resulterende molecuul steeds ietsje boven het oppervlak uitstak. "En zonder dat we dat van te voren van plan waren, noem het serendipiteit, hebben die proeven nog een paar mooie dingen laten zien", zegt Elemans.

SCHOON De eerste verrassing was de manier waarop het zuurstof aan het met porfyrienes bedekte goudoppervlak bond. Zuurstofatomen zitten steeds twee aan twee gebonden in moleculen en onverwacht bleek dat ze ook steeds twee aan twee door naast elkaar liggende porfyrienes werden gebonden. "Hoe dat werkt, moeten we nu verder onderzoeken", zegt Elemans. "Het maakt de reactie in elk geval erg 'schoon'. Alle zuurstofatomen worden gebonden, zodat er geen afvalproducten kunnen ontstaan uit reacties van overgebleven losse zuurstofatomen." Nog een verrassing zat in het onderzoek

• Bij toeval ontdekte de Nijmeegse groep dat een vlakke laag porfyrienes, afgezet op goud, als katalysator kan werken. De porfyrienes nemen zuurstof uit de omringende vloeistof op. Daarna staan ze het af aan het alkeen cis-stilbeen, dat oxideert tot een epoxide. Epoxides zijn een tussenproduct in de bulkchemie.

aan de vervolgreactie waarin de zuurstofatomen aan andere moleculen werden doorgegeven. In dit geval aan cis-stilbeen – een alkeen – dat aan de vloeistof werd toegevoegd. Door het zuurstof over te nemen van de porfyriene werd het cis-stilbeen omgezet in cis-stilbeenoxide (een epoxide). Het oppervlak bracht dus een reactie op gang tussen cis-stilbeen en zuurstof, die uit zichzelf in de met zuurstof verrijkte vloeistof niet plaatsvond. Het werkte als een katalysator. "En het mooie was dat die werking heel stabiel was. Na vier dagen wisselden de porfyrienes op het goudoppervlak nog steeds evenveel zuurstof uit met het vloeistofmengsel

als in het eerste uur van de meting." In de chemische wereld wordt dus niet alleen de techniek maar ook de reactie belangstellend bekeken, zegt Elemans. Onder meer omdat die zo schoon is. "In de bulkchemie worden geregeld alkenen omgezet in epoxides, die een veelzijdig tussenproduct zijn om bijvoorbeeld composietmaterialen te maken. In die reactie worden meestal behoorlijk agressieve zuurstofverbindingen gebruikt, terwijl onze reactie gewoon met moleculair zuurstof verloopt."

VERTEKEND BEELD Kanttekeningen zijn er ook, benadrukt Elemans. "Het risico van de STM-techniek is dat het sterke elektrische veld rond de naald van de STM reacties uitlokt en zo een vertekend beeld geeft. Dat is alleen uit te sluiten door het reactieproces op een alternatieve manier na te meten." In Nijmegen ging dat dus via de kleurverandering. Daarnaast kan de relatief trage STM-techniek alleen langzame reacties in beeld brengen. Maar och, dat zijn details die nu nog even het plezier niet vervallen.

