

# nano

Nanospektakel! De constructie van nanodeeltjes zichtbaar gemaakt

Rede uitgesproken bij de aanvaarding van het ambt van profileringshoogleraar Synchrotron and Theoretical Spectroscopy of Catalytic Nanomaterials in het department Scheikunde van de betafaculteit van de Universiteit Utrecht op vrijdag 22 oktober 2010 door Frank de Groot

# s p e k t a k e l ! !

Nanospektakel! De constructie van nanodeeltjes zichtbaar gemaakt

Rede uitgesproken bij de aanvaarding van het ambt van profileringshoogleraar Synchrotron and Theoretical Spectroscopy of Catalytic Nanomaterials in het department Scheikunde van de betafaculteit van de Universiteit Utrecht op vrijdag 22 oktober 2010

door Frank de Groot

## Meneer de rector magnificus, Geachte toehoorders,

Komt dat zien! Het nanospektakel, ofwel het boeiende schouwspel dat de levensloop van nanodeeltjes oplevert, trekt steeds meer toeschouwers. Wetenschappers uit verschillende disciplines drommen samen om de nanowereld beter te leren begrijpen en waar mogelijk te manipuleren.

Maar alle belangstelling ten spijt is er nog steeds verrassend weinig bekend over de specifieke aard van deze deeltjes. Mijn grootste uitdaging voor de komende jaren is om de constructie van katalytische nanodeeltjes in verschillende opzichten bloot te leggen. Dat wil zeggen: om enerzijds het beeld dat we hebben van nanodeeltjes meer in te kleuren en anderzijds deze nanodeeltjes ook te maken en te gebruiken. Puttend uit de vooruitgang in de spectroscopie en microscopie, en gestuurd door het theoretisch begrip van de spectra, wil ik het uitwendige gedrag en de complexe inwendige structuur van nanodeeltjes in meer detail ontsluiten.

In mijn lezing zal ik drie manieren beschrijven waarop de constructie van nanodeeltjes begrepen kan worden, namelijk:

1. Het construeren van een nanodeeltje als object;
2. Het construeren van een beeld, dat wil zeggen, de visualisatie van nanodeeltjes;
3. Het actief construeren of 'bouwen' van nanodeeltjes.

Ik hoop dat u aan het eind van mijn rede een idee heeft gekregen hoe ik mijn zoektocht naar de constructie van nanodeeltjes vorm probeer te geven, en waarom het nanospektakel de moeite waard is om bekeken en begrepen te worden.

DE EERSTE CONSTRUCTIE

# De nanowereld als object

In de vijfde eeuw voor Christus schreef de sofist Gorgias *'Over de natuur ofwel het niet-bestaande'*<sup>1,2</sup>. Deze tekst is verloren gegaan maar delen ervan zijn bewaard gebleven in het boek *Tegen de professoren* van de Romeins filosoof en geneeskundige Sextus Empiricus uit de tweede eeuw voor Christus.<sup>3,4</sup>

*'Tegen de professoren'* bevat een interessante tekst over de realiteit waarin Gorgias de kern van zijn leer in drie stellingen uiteenzet:

1. De werkelijkheid bestaat niet;
2. Als de werkelijkheid zou bestaan zou je haar niet kunnen kennen;
3. Als je de werkelijkheid zou kunnen kennen, zou je haar niet kunnen communiceren.

Voor sommigen zijn dit intrigerende constatering, en voor anderen een vorm van ironisch nihilisme. Ik interpreteer deze drie stellingen naar de zienswijze van Paul Feyerabend, zoals te vinden in bijvoorbeeld zijn boek *'Farewell to Reason'*.<sup>5</sup> Feyerabend komt uit op een aantal thesen en één daarvan luidt:

*'De wereld, zoals beschreven door onze wetenschappers en antropologen bestaat uit gebieden met specifieke wetten en concepten van realiteit.*

*De poging om een universele waarheid (en een universele weg om deze waarheid te vinden) op te dringen heeft geleid tot grote ongelukken in het sociale domein en tot lege formalismen gecombineerd met nooit-te-ervullen beloften in de natuurwetenschap.'* (Einde citaat; mijn vertaling)<sup>5 (p.61)</sup>

*'De werkelijkheid bestaat niet'* zou ik hiermee willen interpreteren als het niet kunnen bestaan van een realiteit buiten een bepaalde traditie om. Eén van deze tradities is die van de

moderne natuurwetenschap. Binnen deze traditie is het doel van wetenschap om te komen tot een zo exact en algemeen mogelijke beschrijving van de werkelijkheid door middel van waarnemingen.

Met dit doel voor ogen worden nieuwe objecten geconstrueerd en bestaande objecten opnieuw gedefinieerd. Deze waarnemingen zijn daarmee niet neutraal maar passen binnen een bepaald vooropgesteld plan. De concepten en objecten die vanuit die wetenschappelijke waarnemingen worden geconstrueerd zijn beïnvloed door de manier van kijken en daarmee alleen een realiteit binnen die traditie. De moderne natuurwetenschap is niet objectief, maar gekleurd door haar traditie.

Mijn pleidooi is niet om deze kleuring te voorkomen. Zoals Feyerabend aangeeft is zij fundamenteel en in die zin onvermijdelijk. Ik citeer uit *Conquest of Abundance*.<sup>6</sup>

*'Iedereen die probeert zin te geven aan een raadselachtige opeenvolging van gebeurtenissen (...) wordt gedwongen om ideeën te introduceren die niet in de gebeurtenissen zelf zitten, maar die ze in perspectief zetten (...) Er is geen ontkomen aan: het begrijpen van een onderwerp betekent het transformeren ervan (... )'* (Einde citaat; mijn vertaling)<sup>6 (p.12)</sup>

Van belang is echter wel dat men zich zoveel mogelijk bewust is van het feit dat transformatie ofwel constructie plaatsvindt, en daarmee insluiting van de ene en uitsluiting van de andere realiteit - al is het maar om de ongelukken te voorkomen waar Feyerabend het over heeft.

In de natuurwetenschap heeft het streven naar exactheid, universaliteit en eenvoud vrijwel altijd de consequentie dat waarnemingen worden samengevat in wiskundige concepten

en formules. Zonder het nut van deze werkwijze te willen betwisten, is het mijn streven, en manier van wetenschap beoefenen, om het nanospektakel zo weinig mogelijk te temmen, en zoveel mogelijk complexiteit ervan te behouden.

Los van het streven naar universaliteit is het najagen van pluriformiteit in ons begrip van de (nano)wereld van groot belang. Dit betekent bijvoorbeeld dat, naast een exacte mathematische beschrijving, ook een meer intuïtieve benadering, gebaseerd op ideeën over de chemische binding, een wezenlijke bijdrage kan leveren aan de ontsluiting van de wereld van de nanodeeltjes.

DE TWEEDE CONSTRUCTIE

# De visualisatie van nanodeeltjes



Figuur 1  
Een regenboog gedraagt zich als een prisma en geeft een spectrum aan kleuren.

We gaan met deze uitgangspunten als achtergrond naar de natuur kijken, en dan vooral naar de spectroscopie. Spectroscopie is de wetenschap van het meten van een spectrum. Denk aan een kleurspectrum zoals dat van een regenboog (Figuur 1). Zonlicht bestaat uit verschillende golflengten die ieder een andere kleur hebben. Waterdruppeltjes zorgen voor een brekingseffect dat afhankelijk is van de kleur. Dit zien we bijvoorbeeld bij een regenboog. In de spectroscopie meten we onder meer hoeveel licht, afhankelijk van de kleur, door een materiaal wordt geabsorbeerd.

Nieuwe objecten worden geconstrueerd door nieuwe waarnemingen, en nieuwe waarnemingen zijn mogelijk door de ontwikkeling van een nieuwe manier van kijken, bijvoorbeeld door de technische ontwikkeling van een nieuw apparaat. Denk bijvoorbeeld aan de ontwikkeling van een nieuwe microscoop. Het op deze manier verkrijgen van nieuwe waarnemingen, en het hieruit construeren van een nieuwe wereld, is voor mij een belangrijke wetenschappelijke drijfveer.

De ontwikkeling van nieuwe gecombineerde microscopische en spectroscopische methoden voor de bestudering van nanodeeltjes gaat razendsnel. Door mijn theoretische kennis van de spectroscopie kan ik een belangrijke bijdrage leveren aan het optimaal gebruiken van deze methoden. Ik kom daar later op terug. Ik introduceer nu eerst de nanodeeltjes zelf.

## Nano

Wat is een nanodeeltje? Een nanodeeltje is een object dat kleiner is dan 100 nanometer. Maar hoe groot is nu 100 nanometer? We hebben meestal een redelijk goed idee van macroscopische objecten en kunnen hun grootte goed aanvoelen.

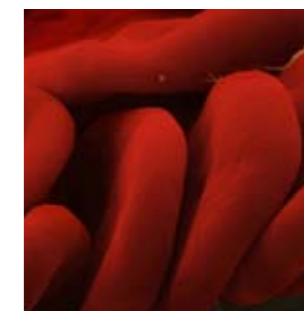
Een voetbalveld is 100 meter lang, de spelers bijna 2 meter groot en de voetbal 20 centimeter in doorsnee. Het aanvoelen van de groottes in de microscopische wereld is al lastiger. Een zoutkristal kan 1 millimeter groot zijn en een rode bloedcel is 10 micrometer in doorsnee (Figuur 2). Er gaan 1000 micrometer in 1 millimeter, dus 100 rode bloedcellen op een rij geeft de lengte van 1 zoutkristal.

Nu naar de nanometer: Er gaan 1000 nanometer in 1 micrometer. Objecten in de nanowereld zijn bijvoorbeeld virussen en DNA moleculen (Figuur 3). Zeg dat een virus 100 nanometer groot is, dan geven 100 virussen op een rij 10.000 nanometer, ofwel ze zijn even groot als de rode bloedcel van 10 micrometer. Nog kleiner is een enkel atoom dat een grootte heeft van ongeveer 0,2 nanometer. 5 atomen op een rij in een klein molecuul geeft 1 nanometer; 50 duizend atomen op een rij geeft dan een rode bloedcel van 10 micrometer en een zoutkristal van 1 millimeter bevat 5 miljoen atomen op een rij.

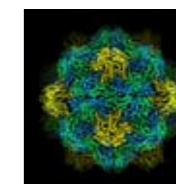
## Quantummechanica

Waarom is een nanostructuur eigenlijk zo bijzonder? Om dat te kunnen begrijpen moet ik iets vertellen over de chemische binding. De chemische binding is een binding tussen twee atomen tot een molecuul (Figuur 4). Atomen bestaan uit atoomkernen waar omheen elektronen bewegen.

U ziet twee atomen gebonden aan elkaar met daaromheen een schil die aangeeft waar de elektronen zich bevinden. Een chemische binding bestaat dan uit (1) de interacties tussen de atoomkernen, (2) de interacties tussen de kernen met de elektronen en (3) de interacties tussen de elektronen onderling. Objecten in de nanowereld, zoals moleculen en elektronen,



Figuur 2  
Een rode bloedcel.



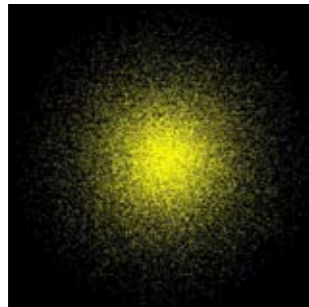
Figuur 3  
Objecten in de nanowereld. Van boven naar beneden: een molecuul van 1 nm, een eiwit van 10 nm, een virus van 100 nm en een bacterie van 1000 nm.



Figuur 4  
De elektronendichtheid van een  $H_2$  molecuul.  
De positie van de waterstofatomen wordt  
gegeven door de kleine cirkels.

gedragen zich anders dan objecten in de macrowereld. Om u enig idee te geven van de nanowereld geef ik een paar van deze verschillen met de macrowereld kort weer.

Een eerste verschil is dat het onmogelijk is om van een elektron zowel zijn plaats als zijn snelheid te kennen. Dit in tegenstelling tot bijvoorbeeld een auto die een meetbare snelheid heeft en waarvan ook de plaats kan worden bepaald. Voor een elektron bestaat alleen een kans het ergens aan te treffen. Figuur 5 laat de kansverdeling van een elektron zien. In het midden zit de atoomkern en ieder puntje geeft een mogelijke positie van het elektron. Je kunt je een elektron daarom beter niet voorstellen als een klein geladen bolletje, maar meer als een wolk die aangeeft waar het elektron zich zou kunnen bevinden. De wolken die het gebied aangeven waarbinnen het elektron zich 90% van de tijd bevindt worden orbitalen genoemd. Een consequentie van deze kansverdeling, weergegeven in orbitalen, is dat wanneer een elektron op een muur botst, er een kans bestaat dat het elektron er doorheen tunnelt. Ik zou dit met een auto niet proberen.



Figuur 5  
De plaatsafhankelijkheid van de positie  
van een elektron in een 1s orbitaal.

Een tweede eigenschap van elektronen is dat ze ononderscheidbaar zijn. Dat wil zeggen dat je twee elektronen van plaats kunt verwisselen zonder dat dit een meetbaar effect geeft. Dit weer in tegenstelling tot de macroscopische wereld: als je Robben en Stekelenburg van plaats verwisselt krijg je waarschijnlijk wel een meetbaar effect.

De derde en meest spectaculaire eigenschap van elektronen is echter dat hun positie niet geleidelijk kan veranderen. Een elektron kan alleen springen van één bepaalde toestand naar een andere toestand. De toestanden van het elektron zijn gekwantiseerd. Voor macroscopische objecten heeft deze kwantisering geen invloed. Uw toestand in de zaal lijkt gekwanti-

seerd maar u kunt zich langzaam bewegen van stoel 1 naar stoel 2. Een elektron kan dat niet; dat zit eerst in toestand 1 en vervolgens in toestand 2, maar nooit ertussenin.

De theorie die de interacties tussen elektronen beschrijft is de quantummechanica. De eigenschappen van een elektron zoals de onbepaaldheid van plaats en snelheid, de ononderscheidbaarheid en de gekwantiseerdheid volgen alle drie direct uit de quantummechanica.

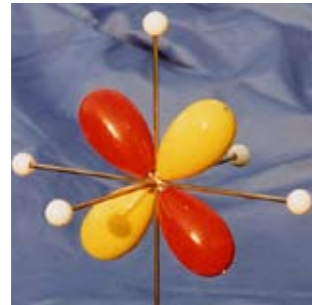
De fundamentele onzekerheid die onderdeel uitmaakt van de quantummechanica werd (of wordt) door sommige wetenschappers gezien als problematisch. God dobbelt niet volgens Einstein.<sup>7</sup> De natuur dobbelt echter wel en sinds de formulering van de quantummechanica ongeveer 100 jaar geleden is er nog nooit één waarneming gedaan die ermee in tegenspraak is. Hierdoor is het vertrouwen in de quantummechanica zo groot geworden dat berekeningen die ervan uitgaan ab-initio - vanaf het begin - worden genoemd.

## Quantumchemie

Met de quantummechanica hebben we in de scheikunde een theorie die vrijwel alles beschrijft en die altijd klopt. In hoeverre de huidige quantumchemie een systeem ook daadwerkelijk kan beschrijven hangt echter sterk af van het soort chemische systeem. De systemen waar ik aan werk zijn meestal zeer slecht te beschrijven met de standaardmethoden binnen de quantumchemie. Wat bepaalt nu of een systeem eenvoudig te beschrijven is of niet?

Om deze vraag te kunnen beantwoorden moet ik u eerst iets vertellen over de methode waarmee op basis van de formules uit de quantummechanica een chemisch systeem wordt berekend. De standaardmanier waarop de interactie tussen elektronen wordt beschreven is door uit de positie van alle elektronen, een ladingsverdelingsveld te maken. De elektrische potentiaal van dit veld laat men dan inwerken op een elektron, en omdat deze interactie binnen de quantumchemische beschrijving exact bekend is, levert dat een beschrijving van het elektron in het chemische systeem op, en daarmee van het hele systeem.

Men kan hier een vergelijking maken met de sociale wereld. De maatschappij wordt gevormd door alle mensen in die maatschappij. De maatschappij als geheel beïnvloedt tegelijkertijd weer ieder individu dat er deel van uitmaakt. Zoiets gebeurt ook bij elektronen. In het geval van elektronen ontstaat er echter een probleem voor de beschrijving van het systeem. Een bepaald elektron is samen met alle andere elektronen de oorzaak van een elektromagnetisch veld, en dit veld beïnvloedt weer datzelfde elektron. Dit probleem staat bekend als het zelfinteractie-effect. Voor sommige systemen kan de zelfinteractie van elektronen worden verwaarloosd maar voor de nanodeeltjes die ik bestudeer is dit een heel belangrijk effect.



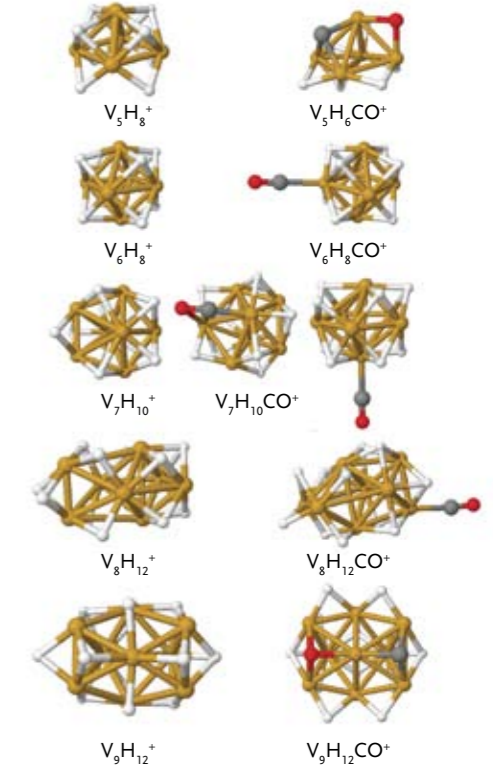
Figuur 6  
Een tekening van een  $3d_{z^2}$  orbitaal.  
Rood geeft het positieve deel van de golf functie aan en geel het negatieve.

Welke systemen zijn nu gevoelig voor zelfinteractie-effecten? Dit betreft systemen waarin de elektronen sterk gecorreleerd zijn, dat wil zeggen waar de elektronen een complexe en intense interactie met elkaar hebben. Het blijkt dat de correlatie-effecten erg groot zijn bij de zogenoemde 3d orbitalen in metalen zoals ijzer en nikkel.

Een 3d orbitaal heeft twee lobben in tegengestelde richting en daartussen een ring (Figuur 6). Omdat de elektronen nu

asymmetrisch verdeeld zijn in de ruimte is de interactie tussen 3d orbitalen sterk richtingsafhankelijk. Daarnaast zijn de correlatie-effecten voor 3d orbitalen sterk omdat deze orbitalen relatief klein zijn. De sterke correlatie-effecten geven aanleiding tot allerlei interessante eigenschappen zoals magnetisme en supergeleiding, en ook tot materialen die katalytisch actief zijn. De sterke correlatie zorgt er echter ook voor dat berekeningen van de elektronische structuur vele malen moeilijker worden.

Door de complexe correlatie-effecten zijn de ab-initio berekeningen aan nanodeeltjes bestaande uit metalen als ijzer en nikkel nog steeds maar gedeeltelijk succesvol. Sommige eigenschappen, zoals de posities van de atomen, kunnen vaak goed worden berekend. Een paar jaar geleden hebben we in mijn groep hele kleine nanodeeltjes gemaakt die u ziet in figuur 7.<sup>8,9</sup> De positie en dus ook de vibraties van de atomen waren zeer nauwkeurig te berekenen. We weten kortom hoe deze kleine nanodeeltjes wat betreft de positie van de atomen eruit zien. Maar door de sterke correlatie-effecten zijn de elektronische structuur, en daarmee de magnetische en katalytische eigenschappen, uitermate lastig te berekenen en nog grotendeels onbekend.



Figuur 7  
 $V_xH_y$  clusters.<sup>8</sup>

## De kracht van nanodeeltjes

We weten nu hoe groot nanodeeltjes zijn en kennen een paar consequenties van de quantumchemie. Maar waarom zijn nanodeeltjes eigenlijk zo bijzonder?

De voornaamste reden is dat ze zo klein zijn dat kwantiseringseffecten een rol gaan spelen. Als de deeltjes iets groter worden, zeg een micrometer, zijn ze qua beschrijving klassiek,



Figuur 8  
Goudstaven en gouden munten.

dat wil zeggen, ze gedragen zich zoals objecten in de macroscopische wereld. Nanodeeltjes zijn echter zo klein dat ze zich niet klassiek gedragen. Een mooi voorbeeld is hun kleur. Macroscopisch goud is altijd goudkleurig (Figuur 8), maar nanoscopisch goud kan vele kleuren hebben, zoals rood, groen of oranje. De kleur is nu afhankelijk geworden van de grootte van de gouden nanodeeltjes. Het inzicht dat gouden en zilveren nanodeeltjes alle kleuren van de regenboog kunnen hebben werd al in de Middeleeuwen gebruikt om glas-in-lood ramen in te kleuren (Figuur 9). De glaswerkers van toen kunnen we hiermee beschouwen als nanotechnologen avant la lettre.



Figuur 9  
Een glas-in-loodraam met gouden en zilveren nanodeeltjes.

Een tweede belangrijke eigenschap van nanodeeltjes is dat ze zo klein zijn dat een significant deel van de atomen aan de buitenkant van het deeltje zit. Een atoom is ongeveer 0,2 nanometer groot. Als je een kubus maakt van 3 bij 3 bij 3 atomen is de zijde 0,6 nanometer lang en zijn er 27 atomen, waarvan er 26 aan de buitenkant zitten en 1 binnenin. Maken we de kubus 4 bij 4 bij 4, dan zitten er 8 atomen binnenin en 56 aan de buitenkant. Een 5 bij 5 bij 5 kubus heeft 125 atomen waarvan er 27 binnenin zitten (Zie figuur 10). Bij grotere nanodeeltjes zitten er dus relatief steeds meer atomen aan de binnenkant. Een zoutkristal van 1 vierkante millimeter heeft 5 miljoen atomen op een rij en hier zit minder dan 1 miljardste deel van de atomen aan de buitenkant.

Waarom is dit zo belangrijk? Een atoom aan het oppervlak kan binden met moleculen. Dit is bijvoorbeeld het principe achter een katalysator, zoals de katalysator in uw auto die de schadelijke koolmonoxide en stikstofoxiden in de uitlaatgasen omzet in minder schadelijke stoffen. Als je nanodeeltjes maakt in plaats van een groot kristal kun je met dezelfde hoeveelheid materiaal veel meer oppervlak creëren. Omdat de katalysator in uw auto bestaat uit platina nanodeeltjes zit hier

ook een kostenaspect aan. Als je minder platina nodig hebt voor kleine nanodeeltjes is dat goedkoper. Ook is gebleken dat kleine nanodeeltjes sowieso het meest actief zijn voor veel katalytische reacties.

## Nano nu

Waarom is nano nu opeens zo belangrijk? Is er sprake van een hype? Anders gesteld: waarom was nano dertig jaar geleden niet belangrijk? De voornaamste reden is dat toentertijd objecten op nanoschaal niet direct zichtbaar te maken waren. Men wist wel dat er nanodeeltjes bestonden en hun eigenschappen konden worden voorspeld, maar de experimentele data kenden weinig detail.

De standaardmanier om de microscopische wereld zichtbaar te maken is de microscoop gebaseerd op zichtbaar licht. De plaatsresolutie van lichtmicroscopen kan theoretisch nooit beter kan zijn dan de diffractielimiet, die ongeveer gelijk is aan de golflengte van het gebruikte licht. Hiermee is de plaatsresolutie gelimiteerd tot ongeveer 500 nanometer.

In de afgelopen dertig jaar heeft men twee oplossingen gevonden om dit probleem te omzeilen. De eerste optie is om de afstand van de microscoop tot het object te verkleinen tot minder dan de golflengte. De resolutie van deze zogenoemde nabij-veld technieken is zelfs beter dan 1 nanometer zodat men hiermee losse atomen kan zien. Met nabij-veld technieken kijkt men echter alleen naar de buitenkant van een materiaal.

De tweede oplossing is het verkleinen van de golflengte. Een kleinere golflengte betekent dat een betere resolutie mogelijk



Figuur 10  
Een Rubiks kubus van respectievelijk 3, 4 en 5 vierkanten op een rij.



Figuur 11

Een tegeltableau van Röntgen aan de muur in de Schalkwijkstraat in Utrecht; Daaronder een foto van de hand van Röntgens vrouw.



Figuur 12

Een moderne tandartsröntgenfoto.

is. Als men de golflengte onder de 10 nanometer brengt kan ook de resolutie in principe op deze waarde worden gebracht.

## Röntgen

In 1895 werd een nieuw soort licht ontdekt door de natuurkundige Wilhelm Röntgen. Röntgen deed een experiment met een kathodebuis onder hoge spanning. De kathodebuis gaf straling die door een muur heen op een fluorescerend scherm zichtbaar was. Hij noemde deze onzichtbare straling X-stralen, nu röntgenstraling genoemd<sup>10</sup>.

Röntgen heeft als student in Utrecht gewoond en in de Schalkwijkstraat ziet u figuur 11 op de muur. Er staat: *'In dit huis woonde van 1863 tot 1865 Röntgen, de ontdekker van de röntgenstralen'*. Röntgen werd echter niet toegelaten op de universiteit en vertrok naar Zürich.

Je kunt röntgenstraling niet zien. Je kunt echter wel een foto maken met materiaal wat gevoelig is voor röntgenstraling. Op deze foto, de allereerste röntgenfoto uit de geschiedenis, zijn de botten donkergekleurd omdat zij meer röntgenstraling absorberen dan hun omgeving. De ring zie je heel goed zitten omdat hij van een zwaar materiaal, namelijk goud, is gemaakt. Dit principe van verschillen in het absorptievermogen van materialen wordt nog steeds gebruikt in ziekenhuizen en bij tandartsen, wanneer zij een röntgenfoto maken.

Traditionele röntgenbronnen op basis van een kathode zijn al meer dan 100 jaar hetzelfde. Het blijkt niet mogelijk de intensiteit significant te verhogen. Recente tandartsfoto's zijn nauwelijks beter dan de röntgenfoto's van honderd jaar geleden (Figuur 12).

## Synchrotron

In de jaren zestig van de vorige eeuw werd een ander type röntgenbron ontwikkeld, en wel op basis van deeltjesversnellers. Deeltjesversnellers zijn apparaten van ongeveer een kilometer omtrek waarin elektronen rondjes draaien. Vergelijkbare deeltjesversnellers worden in de hoge energie fysica gebruikt voor botsingsexperimenten, denk aan CERN in Geneve. Bij een synchrotron gaat het echter niet om de deeltjes in de ring, maar om de röntgenstraling die ze produceren. De intensiteit van de röntgenstraling is een miljard maal groter dan een traditionele röntgenbron. Dit gegeven schept een groot aantal nieuwe mogelijkheden voor experimenten.

In de afgelopen twintig jaar heb ik me in hoge mate gericht op synchrotron-onderzoek (Figuur 13). Los van het feit dat synchrotrons zich veelal op internationaal interessante locaties bevinden - ik heb vooral gewerkt in Parijs, Berlijn, New York, Chicago en San Francisco<sup>11</sup> - trokken de snelle experimentele ontwikkelingen die zij boden mijn aandacht.

De experimenten met synchrotrons stelden mij in staat om de theorie van röntgenspectroscopie te ontwikkelen aan de hand van volledig nieuwe en zeer overvloedige informatie. De grote snelheid waarmee nieuwe gegevens vrijkwamen leverde wel een probleem op: deze gegevens moesten worden ingepast in de bestaande kennis en eigenlijk is dit inpassen maar zeer ten dele gebeurd. Mijns inziens hebben we een grote achterstand in het theoretische inzicht in veel synchrotron-experimenten. Eén van mijn uitdagingen is om in de komende jaren deze achterstand in het begrip van de röntgenspectroscopie te helpen wegwerken. Met de kennis die zo ontstaat kunnen de vele nieuwe experimentele mogelijkheden veel beter worden benut dan nu het geval is.



Figuur 13  
Het Advanced Light Source (ALS) synchrotron in Berkeley, Californië.

## Röntgenabsorptie spectroscopie

De belangrijkste interactie van röntgenstraling met materialen is röntgenabsorptie, waarbij het röntgenfoton verdwijnt en de energie wordt overgedragen aan een elektron. Hierdoor krijgt een elektron een hoge energie en ontsnapt hij aan de atoomkern. Het ontsnapte elektron komt daarmee in een nieuwe toestand terecht, die nog leeg was voordat het foton was geabsorbeerd. Het blijkt dat het röntgenabsorptiespectrum een weergave is van de lege toestanden van een systeem en hiermee een goed beeld geeft van de chemische bindingen in een systeem. Door het vergelijken van het röntgenabsorptiespectrum met theoretische berekeningen kan de elektronische structuur van het systeem in detail worden bepaald. Het blijkt dat het röntgenabsorptiespectrum bij uitstek geschikt is voor het bepalen van de sterke correlatie-effecten, ook wel veeldeeltjes effecten genoemd. Zoals eerder vermeld zijn het precies deze effecten die de kern vormen van veel belangrijke toepassingen, zoals supergeleiding en magnetisme. Ook kunnen deze correlatie effecten de katalytische eigenschappen in hoge mate bepalen.

Het verkrijgen van gedetailleerde kennis over de elektronische structuur van materialen is dus cruciaal voor een fundamenteel begrip van deze effecten.

Dit is mijn inziens de belangrijkste reden om röntgenspectra te meten. Ik zie het als mijn taak om de komende jaren te werken aan een beter begrip van röntgenspectra en daaraan gekoppeld een beter begrip van de chemische binding, en de consequenties daarvan voor magnetische en katalytische eigenschappen.<sup>12</sup>

Nu is er één groot probleem. Het is tot nu toe helaas niet mogelijk om alle röntgenabsorptiespectra ab-initio te bereke-

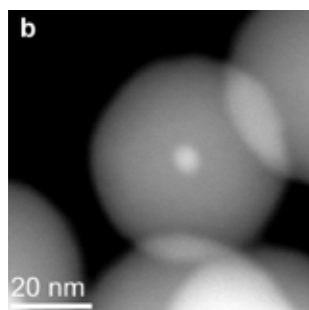
nen. Dit is voor de theorie van röntgenspectroscopie een zeer onbevredigende stand van zaken. De sterke correlatie-effecten, mede geïnduceerd door het elektron dat is verdwenen, begrijpen we nog steeds niet goed genoeg om ze vanuit een ab-initio theorie te kunnen verklaren. Dit heeft te maken met de combinatie van sterke locale interacties rond het missende elektron, gecombineerd met de lange-afstands-interacties van de valentie-elektronen in een bepaald materiaal. De ontwikkeling van deze ab-initio theorie is voor mij een ander belangrijk project voor de toekomst.

## Microscopie

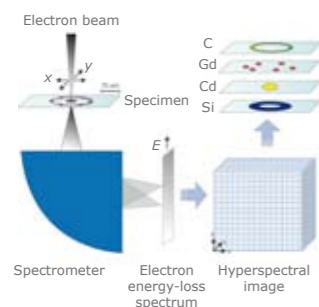
Naast de energieresolutie is in de afgelopen twintig jaar ook de plaatsresolutie van röntgenmicroscopen bij synchrotrons sterk verbeterd, van millimeters via micrometers tot 10 nanometer nu. Hierdoor kun je nu direct kijken naar nanostructuren met een röntgenmicroscop. 10 nanometer is geen slechte resolutie maar de resolutie van een elektronenmicroscop is 100 keer beter en minder dan 0,1 nanometer.<sup>13</sup> Ik zal daarom eerst kort de mogelijkheden van de elektronenmicroscop bespreken, en vervolgens ingaan op de vraag waarom we daarnaast ook een röntgenmicroscop willen gebruiken.

## De elektronenmicroscop

De elektronenmicroscop kan door materiaal heen kijken en heeft een atomaire resolutie. Als je met een elektronenmicroscop naar een systeem kijkt zie je gebieden die meer, en gebieden die minder elektronen doorlaten. Dat intensiteitsverschil kun je meten en weergeven in een foto, analoog aan de röntgenfoto van de tandarts.



Figuur 14  
Een TEM foto van een organisch-anorganisch nanodeeltje.<sup>14</sup>



Figuur 15  
Een schematische tekening van de procedure van een STEM-EELS meting.<sup>14</sup>

In figuur 14 zie je grijze nanodeeltjes van ongeveer 20 nanometer doorsnee, met een witte kern van 5 nanometer doorsnee<sup>14</sup>. Buiten de nanodeeltjes zie je kleinere grijze structuren. Een witte structuur betekent dat op die plek weinig elektronen op de detector vallen, wat wijst op de aanwezigheid van zware atomen. Zonder extra kennis is het echter vrijwel onmogelijk om uit een foto met een intensiteitverdeling gedetailleerde informatie af te lezen over de verdere interne structuur van de nanodeeltjes.

Als je wil weten welk soort atoom zich waar bevindt kun je op ieder pixel een spectrum meten dat informatie geeft die vergelijkbaar is met een röntgenabsorptiespectrum. Figuur 15 laat zien hoe dat werkt. De elektronen gaan door het monster en daarna wordt hun energie gemeten. Ieder element heeft een specifieke energie waarbij de elektronen op de detector vallen. Daardoor is het mogelijk op iedere plek te bepalen hoeveel van een bepaald element er aanwezig is. Met de kleuren is aangegeven waar deze verschillende elementen zich bevinden.

Op basis van dit soort chemische foto's kan de structuur worden onderverdeeld in haar chemische elementen. Soms kunnen zo ook de chemische eigenschappen van deze elementen worden bepaald, bijvoorbeeld of het element metallisch is of geoxideerd. De metingen aan het nanodeeltje geven dan de verdelingen van de elementen over het nanodeeltje (Figuur 16). Hiermee hebben we de chemische samenstelling van het nanodeeltje in kaart gebracht.<sup>14</sup>

Dit is de tweede manier waarop een nanodeeltje wordt geconstrueerd: de constructie van een atomair beeld van het inwendige van een nanodeeltje met behulp van een elektronenmicroscop.

Als een elektronenmicroscop dit allemaal kan meten met een veel betere resolutie, waarom zou je dan nog een röntgenmicroscop gebruiken?

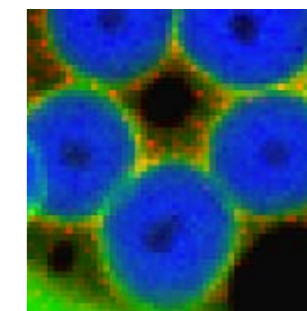
De reden is dat een elektronenmicroscop een aantal beperkingen heeft. Ik noem er drie:

1. De experimenten kunnen alleen in vacuüm worden uitgevoerd;
2. Het monster moet erg dun zijn om er met elektronen doorheen te kunnen schieten;
3. Voor het maken van elementspecifieke microscopische foto's zijn zoveel elektronen nodig dat de chemische bindingen van de meeste systemen hierdoor worden vernietigd.

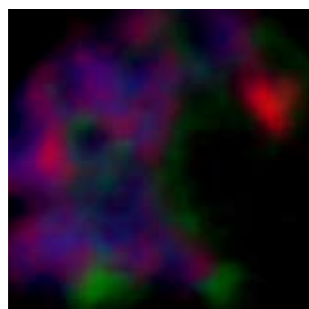
Dit betekent dat de chemie van het nanodeeltje niet kan worden blootgelegd en dat er geen dynamische processen kunnen worden bestudeerd. Deze beperkingen verdwijnen grotendeels met een röntgenmicroscop.

## De röntgenmicroscop

De röntgenmicroscop heeft dus een honderd maal slechtere plaatsresolutie dan een elektronenmicroscop, maar wel het voordeel dat de metingen onder normale druk en temperatuur kunnen worden uitgevoerd. Daarmee kan er bijvoorbeeld een situatie zoals in een katalysator worden nagebootst. Ook is de invloed van de meting (en de eventuele schade) veel kleiner. De slechtere plaatsresolutie wordt dus gecompenseerd door een veel grotere zichtbaarheid van chemische processen en de mogelijkheid tot het uitvoeren van metingen tijdens chemische reacties.<sup>15</sup>

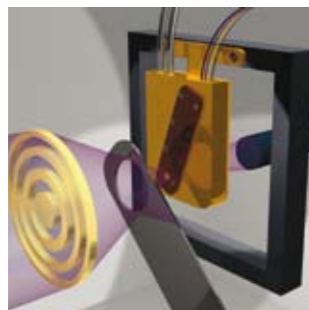


Figuur 16  
Een elementenkaart gegenereerd uit een STEM-EELS meting aan een organisch-anorganisch nanodeeltje.<sup>14</sup>



Figuur 17

Een katalytisch ijzeroxide nanodeeltje onder 1 bar waterstof bij 450 °C. Rood is ijzer metaal, groen Fe<sup>2+</sup> en blauw Fe<sup>3+</sup>.



Figuur 18

Een schematische tekening van een STXM microscoop.<sup>15</sup>

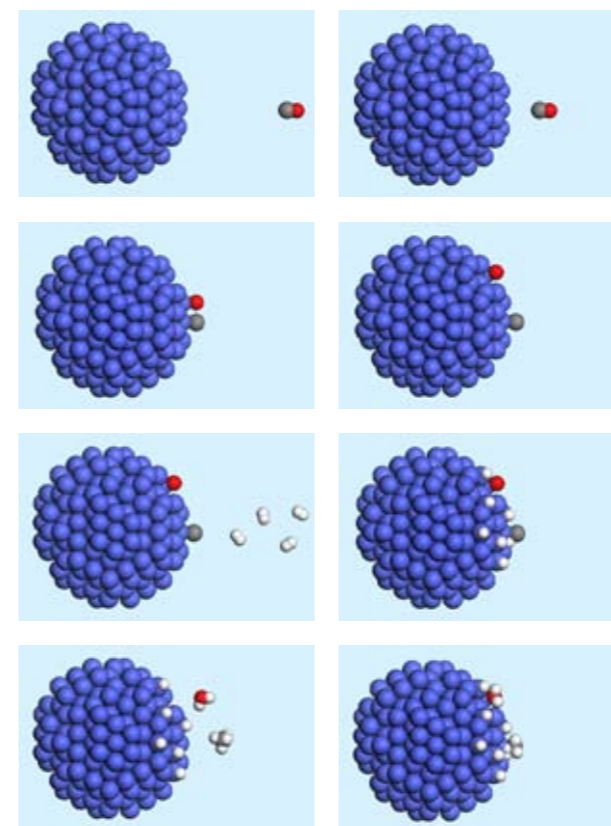
Grotere nanodeeltjes kunnen met de 10 nanometer resolutie heel mooi worden afgebeeld onder reactieomstandigheden. Figuur 17 laat een Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodeeltje zien. Als je de temperatuur verhoogt onder een waterstofdruk reduceert het oxide (blauw) langzaam tot een ijzer metaal (rood) nanodeeltje. Hier zie je dus de dynamische constructie van een ijzer nanodeeltje uit zijn oxide. Deze experimenten zijn vooralsnog uniek in de wereld. De afgelopen jaren hebben wij een aantal katalytische systemen op deze manier bestudeerd.

## Katalyse

Het grootste voordeel van röntgen spectromicroscopische experimenten is dat zij worden uitgevoerd onder katalytisch relevante omstandigheden. Ijzer nanodeeltjes zijn bijvoorbeeld katalytisch actief in de omzetting van biomassa in brandstof. Op dit moment worden de transportbrandstoffen gemaakt van aardolie, maar over een aantal jaren is de hoeveelheid aardolie niet meer voldoende voor de vraag naar brandstof. Een alternatieve route is het gebruik van aardgas, biomassa en steenkool in het zogenaamde Fischer-Tropsch proces. Hierbij wordt eerst koolmonoxide en waterstof gemaakt, die vervolgens worden omgezet in transportbrandstoffen.

De katalysator voor dit proces is gebaseerd op ijzer nanodeeltjes. In de nanoreactor (Figuur 19) hebben we gekeken naar de correlatie tussen de mate van oxidatie van de ijzer nanodeeltjes en de hoeveelheid en chemische samenstelling van de koolstof. Met deze studies - waarbij we de chemie van zowel de katalysator als de gekatalyseerde reactie op nanoschaal volgen - hopen we een nog beter inzicht te krijgen in de fundamentele stappen van het katalyseproces.

Omdat de katalyseprocessen (Figuur 19) worden bestudeerd onder omstandigheden die de processen in de industrie in realiteit benaderen, levert dit ook een bijdrage aan de verdere ontwikkeling van nieuwe commerciële katalysatorsystemen. Ons streven in de komende jaren is om de meetcondities verder te verruimen zodat we dezelfde metingen kunnen doen bij hogere druk en temperatuur. Op deze wijze kan een aantal commerciële katalyseprocessen nog beter worden gesimuleerd.

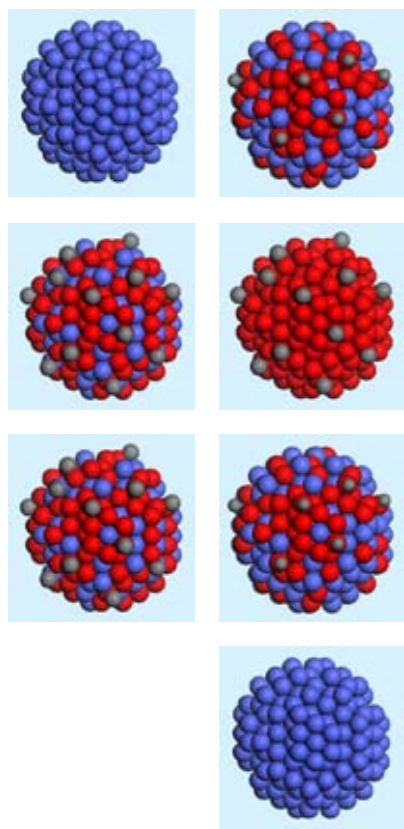


Figuur 19

Tekening van de katalytische activiteit van een nanodeeltje dat CO and H<sub>2</sub> omzet in CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O.

DE DERDE CONSTRUCTIE

# Het construeren van de nano-toverbal



Figuur 20  
Tekening van de adsorbat-geïnduceerde  
verandering van een CoNi legering nanopartikel  
van een nikkeloppervlak (blauw) naar een  
cobaltoppervlak (rood).

De interessantste nanodeeltjes hebben een grootte van minder dan 10 nanometer. De huidige resolutie van de röntgenmicroscopen is dus niet goed genoeg om de inwendige structuur van deze nanodeeltjes op te helderen. De enige methoden met voldoende resolutie leggen ofwel alleen de buitenkant bloot, of ze vernietigen de chemische bindingen.

Een alternatief is het meten van een groot aantal identieke nanodeeltjes. Als we dit doen met een oppervlaktegevoelige techniek zoals röntgenfoto-emissie krijgen we een goed beeld van het oppervlak van een nanodeeltje. De metingen geven een heel dynamisch beeld van nanodeeltjes. We gebruiken een nanodeeltje bestaande uit een kobaltijzer legering als voorbeeld (Figuur 20). Het nanodeeltje heeft in eerste instantie een buitenste laag bestaande uit kobalt, weergegeven in blauw. Als je het nanodeeltje vervolgens laat reageren met koolmonoxide, bindt koolmonoxide aan de buitenkant, waarbij het koolmonoxide het nanodeeltje transformeert. Het nanodeeltje wordt langzaam rood omdat het blauwe kobalt naar binnen gaat en het rode ijzer naar buiten onder invloed van de adsorptie. Als je het CO weer verwijdert wordt het nanodeeltje weer blauw. Het nanodeeltje gedraagt zich dus als een toverbal die afwisselend rood en blauw kleurt. Dit dynamische gedrag van nanodeeltjes is nog grotendeels onbekend.

Het heeft echter grote consequenties. Als je bijvoorbeeld een nanodeeltje in detail karakteriseert in vacuüm en het vervolgens gebruikt in een katalytische reactie, is het nanodeeltje door deze reactie geheel veranderd. Het gekarakteriseerde nanodeeltje is totaal iets anders dan het actieve nanodeeltje waarmee men begon.

Met röntgenfotoemissie kun je de nano-toverbal mooi in beeld brengen, maar deze techniek werkt alleen onder va-

cuüm of lage drukken van maximaal 10 millibar. Recent hebben we echter een nog mooiere methode ontwikkeld. In de komende jaren zullen we deze techniek - waarmee op gedetailleerde wijze de interactie tussen een nanodeeltje en zijn omgeving onder realistische omstandigheden in kaart kan worden gebracht - verder uitwerken.

Wij naderen nu het einde van mijn rede. Ik heb u willen meenemen naar de constructie van het nanodeeltje als object, de visualisatie van nanodeeltjes met behulp van nieuwe technieken, en het construeren van nano-toverballen.

De komende jaren wil ik me richten op het verder ontwikkelen van de vele nieuwe mogelijkheden van de röntgenspectroscopie, die ontstaan door de snelle vooruitgang in de techniek. Daarnaast wil ik me richten op een beter theoretisch begrip van röntgenspectra, waardoor we de nieuwe experimentele mogelijkheden maximaal gaan benutten. Door middel van een combinatie van nieuwe röntgenspectroscopie en -theorie, samen met microscopie en experimenten onder relevante condities, wil ik nog mooiere werelden construeren van nanodeeltjes dan de werelden die wij nu al kennen.

Ons zien is theoriegeladen: het construeren van nanodeeltjes is een activiteit die de werkelijkheid ordent volgens een bepaald principe. De ordening die de röntgenspectroscopie met zich meebrengt is naar mijn mening een heel vruchtbare voor het zichtbaar maken van het nanospektakel.

Dit brengt mij bij het slot van deze rede.

## Dankwoord

Allereerst wil ik het College van Bestuur, het bestuur van de Betafaculteit en het bestuur van het departement scheikunde bedanken voor mijn aanstelling als profileringshoogleraar Theorie en Synchrotron Spectroscopie van Katalytische Nano-deeltjes.

Mijn ontwikkeling als wetenschapper werd in eerste instantie vormgegeven aan de Universiteit van Nijmegen door mijn promotor John Fuggle en door Theo Thole en George Sawatzky aan de Universiteit van Groningen. Zij brachten mij een interesse bij op het kruisvlak van theorie en experiment, en ook op het kruisvlak van de scheikunde en de natuurkunde, maar bovenal gaven ze me een diep inzicht in de spectroscopie en de unieke kijk op materialen die daaruit voortvloeit.

De reden dat ik hier sta is dat Diek Koningsberger mij 12 jaar geleden naar Utrecht heeft gehaald. Ik wil hem daarvoor hartelijk bedanken.

Binnen het departement scheikunde ben ik werkzaam in de groep Anorganische Chemie en Katalyse. Ik wil mijn collega hoogleraren Bert Weckhuysen en Krijn de Jong, alsmede de staf, secretaresses, postdocs, promovendi en studenten heel hartelijk danken voor de prettige wetenschappelijke werkomgeving binnen onze groep met meer dan 70 leden.

De afgelopen 25 jaar heb ik mogen samenwerken met wetenschappers over de hele wereld en experimenten uitgevoerd bij de diverse synchrotrons in Europa en Amerika.

I would like to thank my friends from different parts of the world for the many wonderful, creative moments that I shared

with them. I also thank them for being prepared to listen to a story in Dutch for the past 45 minutes.

Ik heb veel te danken aan mijn ouders en ik wil ze vanaf deze plek bedanken voor alle steun en liefde in de afgelopen 46 jaar.

Er zijn meer spektakels dan alleen nanospektakels. Adriaan en Samuel wil ik bedanken voor de vele mooie spektakels die zij mij, ons, hebben bezorgd sinds hun intrede in deze wereld.

Tot slot bedank ik prof. dr. H.F.M. te Molder. Lieve Hedwig, we hebben inmiddels al een fantastische 23 jaar samen beleefd. Ik ben ervan overtuigd dat onze toekomst net zo mooi zal zijn.

# Ik heb gezegd.

BIJLAGEN

# Referenties en Curriculum Vitae

## Referenties

1. R.K. Sprague (ed.), *The Older Sophists* (University of South Carolina, Columbia SC, 1972).
2. C. F. Higgins, *Internet Encyclopedia of Philosophy*. Available at: [www.iep.utm.edu/gorgias/](http://www.iep.utm.edu/gorgias/) (accessed 22 October 2010).
3. R.G. Bury, (trans.), Sextus Empiricus. In: *Loeb Classical Library* (Harvard University Press, Cambridge, MA, 1949).
4. K. Vogt, *Ancient skepticism*, *Stanford Encyclopedia of Philosophy*. Available at: <http://plato.stanford.edu/entries/skepticism-ancient/#SexEmp> (accessed 22 October 2010).
5. P. Feyerabend, *Farewell to Reason* (Verso, London, 1987).
6. P. Feyerabend, *Conquest of Abundance* (University of Chicago Press, Chicago, 1999).
7. A. Einstein, 'I, at any rate, am convinced that He does not throw dice.' Letter to Max Born, 4 December 1926. In: *The Born-Einstein Letters* (translated by Irene Born) (Walker and Company, New York, 1971).
8. I. Swart, A. Fielicke, B. Redlich, G. Meijer, B.M. Weckhuysen and F.M.F. de Groot, Hydrogen-induced transition from dissociative to molecular chemisorption of CO on vanadium clusters. In: *Journal of the American Chemical Society* 129, 2516 (2007).
9. I. Swart, *Adsorption of CO and H<sub>2</sub> on Transition Metal Clusters*. PhD thesis (Utrecht University, 2008).
10. W. Röntgen, On a new kind of rays (Über eine neue Art von Strahlen). In: *Ann. Phys.* 300, 1 (1895).
11. [www.lightsources.org/](http://www.lightsources.org/) (accessed 22 October 2010).
12. F. de Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids* (Taylor & Francis CRC Press, Boca Raton, 2008).
13. F.M.F. de Groot, E. de Smit, M.M. van Schooneveld, L.R. Aramburo, and B.M. Weckhuysen, In-situ scanning transmission X-ray microscopy of catalytic solids and related nanomaterials. In: *ChemPhysChem* 11, 951 (2010).
14. M.M. van Schooneveld, A. Gloter, O. Stephan, L.F. Zagonel, R. Koole, A. Meijerink, W.J. M. Mulder and F.M.F. de Groot, Imaging and quantifying the morphology of an organic-inorganic nanoparticle at the sub-nanometre level. In: *Nature Nanotechnology* 5, 538 (2010).
15. E. de Smit, I. Swart, J.F. Creemer, G.H. Hoveling, M.K. Gilles, T. Tyliczszak, P.J. Kooyman, H.W. Zandbergen, C. Morin, B.M. Weckhuysen and F.M.F. de Groot, Nanoscale chemical imaging of a working catalyst by scanning transmission X-ray microscopy. In: *Nature* 456, 222 (2008).



[www.anorg.chem.uu.nl/people/staff/FrankdeGroot](http://www.anorg.chem.uu.nl/people/staff/FrankdeGroot)

## Curriculum vitae

Frank de Groot is hoogleraar Synchrotron and Theoretical Spectroscopy of Catalytic Nanomaterials in het departement Scheikunde aan de Universiteit Utrecht. Zijn werk richt zich op de theoretische en experimentele aspecten van de röntgenspectroscopie. Zijn huidige interesse ligt vooral bij het gebruik van röntgenspectroscopie voor de studie van de elektronische en magnetische structuur van nanodeeltjes, overgangsmetaal-oxiden en heterogene katalysatoren onder in-situ omstandigheden.

Frank de Groot studeerde scheikunde aan de Radboud Universiteit Nijmegen, met afstudeerrichting Theoretische Chemie. In 1991 ontving hij aan diezelfde universiteit zijn Ph.D. diploma (cum laude). De titel van zijn proefschrift was: X-ray absorption spectroscopy of transition metal oxides. Vanaf 1992 was hij als postdoctoraal onderzoeker verbonden aan het LURE Synchrotron in Orsay, Frankrijk. In 1995 werd hij Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen (KNAW)-onderzoeker aan de Rijksuniversiteit Groningen. Hij ontving een persoonlijke Vidi subsidie van de Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO) in 2001. Eind 2006 werd hij gehonoreerd met de prestigieuze NWO Vici subsidie.

In juli 2009 won hij de Edward Stern Outstanding Achievement Award, de hoogste onderscheiding van de IXAS die iedere drie jaar wordt toegekend vanwege een buitengewone bijdrage aan de röntgenabsorptie spectroscopie. Frank de Groot ontving de onderscheiding voor zijn fundamentele bijdrage aan de theorie van de röntgenspectroscopie.

Hij gaf 165 lezingen en publiceerde 207 artikelen die tezamen meer dan 6800 keer geciteerd zijn.