

# NANOACHEMIE



## Klein, kleiner, kleinst

**N**anotechnologie is het sleutelen aan atomen en moleculen. Terwijl veel chemici zich nog behelpen met gekleurde plastic bolletjes en staafjes of met computersimulaties, is de moleculaire wereld al werkelijkheid voor nanotechnologen. Inmiddels lijkt het allemaal nano wat de klok slaat: nanochips, nanodeeltjes, nanodraadjes, nanobuisjes, nanomedicijnen, nanorobots en nanolaboratoria. Bijna ieder vakgebied houdt zich met de nieuwe technologie bezig.

Vaak vormt de natuur daarbij een inspiratiebron. De evolutie heeft immers talloze spontaan geordende systemen voortgebracht en deze nanomachines vormen de motor van complexe levensprocessen. Op basis daarvan wordt geprobeerd (nano)bouwstenen te synthetiseren voor toekomstige 'slimme' producten en materialen.

Tot die bouwstenen behoren ook koolstof nanobuisjes – de zusjes van de bekendere buckyballen. Er wordt veel verwacht van deze bijzondere buisjes, bijvoorbeeld in chips of sensoren. Maar voorlopig lijken ze toch vooral het speelterrein van onderzoekers.

### In deze Chemische Feitelijkheid

- De Context: Nano hier, nano daar. Wat houdt nanochemie precies in, en wat staat ons allemaal nog te wachten?
- De Basis: Groningse onderzoekers hebben nanoschakelaars en nanomotoren gemaakt met spiegelbeeldmoleculen. Hoe speelden ze dat klaar?
- De Diepte: Volgens insiders hebben nanobuisjes de toekomst. Welke struikelblokken moeten deze koolstofstructuren nog overwinnen?

Nanotechnologen sleutelen aan atomen en moleculen. Zo hopen ze betere materialen te maken, of snellere computers en nóg kleinere deeltjes. Nanotech is *hot*, maar wat houdt het precies in en wat belooft deze **nieuwe tak** van wetenschap?

# De nanometer is de maat

Zou het niet mooi zijn als je minuscule robots zou kunnen doorslikken die in je lichaam op jacht gaan naar ziekteverwekkers? Iets dergelijks gebeurde al in de sciencefictionfilm *Fantastic Voyage* uit 1966. Daarin ging Hollywood aan de haal met een idee van de vermaarde Amerikaanse fysicus en Nobelprijswinnaar Richard Feynman. Hij was in de jaren vijftig de eerste wetenschapper die het serieus voor mogelijk hield dat materie beheersbaar is op atomaire en moleculaire niveau.

Natuurkundige wetten staan dit gedachtegoed niet in de weg. In de levende cel draait de moleculaire machinerie immers op volle toeren bij de opbouw en afbraak van vitale verbindingen als eiwitten, koolhydraten en vetten. Feynman voorzag een toekomst waarin de mens een soortgelijke machinerie zou gebruiken om elke denkbare stof te maken. Zijn ideeën vormden het fundament voor de nanotechnologie.

Nano is afgeleid van het Oudgriekse woord *nanos*, dat dwerg betekent.



Micromotor gemaakt van nikkel en plexiglas met behulp van een speciale lithografiertechniek om driedimensionale microstructuren te realiseren. Hierbij wordt gebruik gemaakt van synchrotronstraling.

Daarmee is niets teveel gezegd, want een nanometer meet  $10^{-9}$  meter ofwel een miljoenste millimeter. Ter vergelijking: een menselijke haar is ongeveer 100 micrometer dik – altijd nog 100.000 keer méér dan een nanometer. In één nanometer past een rijtje van tien waterstofatomen of vijf wat grotere siliciumatomen, en een DNA-molecuul heeft een diameter van 2 nanometer. Inmiddels hebben tal van wetenschappers zich

gestort op deze ‘wereld van het kleine’. Zij focussen op alles wat zich afspeelt tussen de 0,1 en 100 nanometer, de schaal van atomen en moleculen.

## DROOM EN WERKELIJKHEID

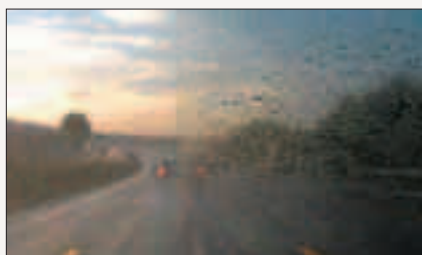
Zo klein als die schaal lijkt, zo groot blijkt het terrein waarover nanotechnologie zich verspreidt. Veelbelovende toepassingen worden overal gemeld. Van de computerbranche tot de chemische technologie, van de geneeskunde tot de materiaalkunde en elektronica. Het lijkt allemaal nano wat de klok slaat: nanochips, nanodeeltjes, nanodraadjes, nanobuisjes, nanomedicijnen, nanorobots en nanolaboratoria. Het ultieme doel: snellere computers, betere medicijnen, efficiëntere energieproductie, gezondere voeding en slimmere materialen.

De ontwikkelingen in laboratoria gaan bovendien vliegensvlug. Succesvolle experimenten hebben bijvoorbeeld nanosensors opgeleverd om ziekten op te sporen en zeer kleine analysers die specifieke moleculen kunnen detecteren – een zogeheten *lab-on-a-chip*. Maar de weg van ‘proof of concept’ naar alledaagse toepassing is nog lang. Nanorobots die in het lichaam kankercellen vernietigen of moleculaire motors die op macroniveau arbeid verrichten, blijven voorlopig toekomstdromen.

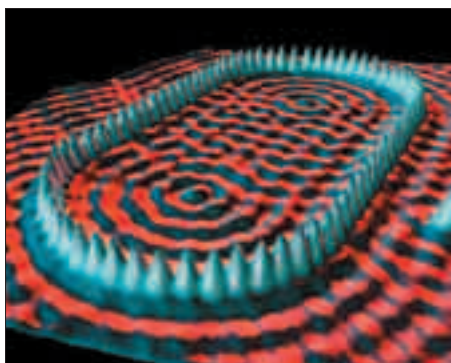
Dichter bij de werkelijkheid staat de nanomicroscopie: het gebruik van *scanning tunneling* microscopie (STM) en *atomic force* microscopie (AFM). Beide microscopische tasttechnieken zorgden twee decennia terug voor een wetenschappelijke doorbraak in de nanotechnologie. Kon men met een lichtmicroscop deeltjes tot ongeveer één micrometer waarnemen, met deze nieuwe technieken

## NANOCOATINGS

De ontwikkeling van zelfreinigende coatings valt eveneens binnen de nanotechnologie. De werking berust op eigenschappen van nanostructuren, want men probeert bij zo’n coating het zoge-



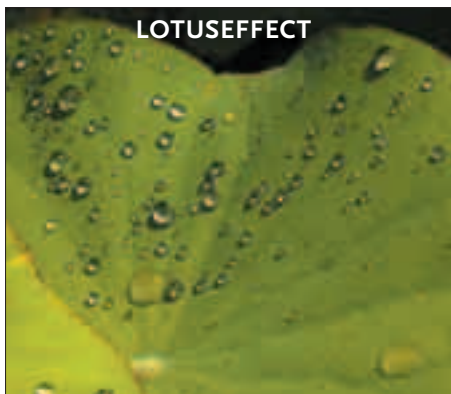
heten ‘lotuseffect’ te imiteren. Dankzij een bijzondere nanostructuur aan het oppervlak blijft een lotusbloem altijd maagdelijk schoon. Die structuur bestaat uit een speciale waslaag in combinatie met een zeer ruw oppervlak van kegeltjes, waarop weer bolletjes zitten van ongeveer 0,1 à 1 micrometer groot. Waterdruppels komen altijd terecht op die bolletjes – de toppen van het oppervlak – en vallen niet dieper doordat ze stevig liggen en doordat de lager gelegen waslaag waterafstotend is. Bij beweging van de bloem rollen de druppels van het blad af en nemen ze onderweg al het vuil en stof mee. |



Scanning tunneling microscopen kunnen atomen 'zien' door de buitenkant van materialen af te tasten, waardoor de afzonderlijke atomen aan het oppervlak zichtbaar worden. De verwante atomic force microscopen kunnen atomen bovendien verplaatsen. Ontdekkers Gert Binnig en Heinrich Rohrer ontvingen hiervoor in 1986 de Nobelprijs voor natuurkunde.

is de vergroting opgevoerd met een factor duizend. Daardoor komt de nanowereld letterlijk in beeld: door met een ultradunne naald zeer nauwkeurig een materiaal of object af te tasten, wordt het oppervlak op moleculair en atomair niveau zichtbaar. De naald scheert rakelings over het oppervlak en registreert een signaal dat afhangt van hobbels en oneffenheden in de nanostructuur. Het gemeten signaal wordt omgezet in een driedimensionaal reliëfplaatje van het oppervlak.

Dergelijke microscopen zijn nu zó verfijnd en verbeterd dat ze geschikt zijn voor routinematig gebruik. In het Nanolab van de Radboud Universiteit Nijmegen zijn STM- en AFM-technieken bijvoorbeeld commercieel beschikbaar. Bedrijven kunnen er terecht om kleine foutjes op te sporen in producten of processen. Een afwijking op nanoniveau, die voor een gewone microscoop onzichtbaar blijft, kan bijvoorbeeld verklaren waarom een partij CD's is mislukt.



Door het nanogestructureerde oppervlak rollen de waterdruppels van het blad en nemen en passant al het vuil mee.

## VAN GROOT NAAR KLEIN

De zoektocht naar 'moleculaire maakbaarheid' door moleculen te assembleren tot werkzame systemen heet in de nanotechnologie de bottom-up benadering. Een andere manier om in het nanodomein terecht te komen is de top-down benadering: miniaturisering, de ontwikkeling van groot naar klein en nog kleiner. Deze vorm van nanotechnologie is sterk verbonden met de ICT-sector. Schakelingen (transistoren) worden steeds kleiner, waardoor er op één chip steeds meer transistoren passen. Een moderne computerchip telt er al meer dan 125 miljoen – die per stuk nauwelijks 90 nanometer breed zijn. We spreken dan ook niet meer van microchips, maar van nanochips.

Een ander mooi voorbeeld zijn zogeheten nanosuspensies. Suspensies zijn vloeistoffen waarin onoplosbare deeltjes (colloïden) bewegen. Ze worden onder andere gebruikt voor de productie van vloeibare zeep, verven, crèmes, zalven, sprays en sauzen. De trend is om deeltjes steeds kleiner te maken, zodat de werking van deze producten verbetert. Ook hier is de nanogrens inmiddels bereikt, want in de VS schijnen de meeste nano-octrooien op naam te staan van cosmeticafabrikant l'Oréal.

## KOFFIEDIK KIJKEN

Ondanks alle hoge verwachtingen maken sommige mensen zich ook zorgen over de veiligheid en onbekendheid van het nanodomein. Door de kleine schaal treden we immers een wereld binnen die niet meer aan de klassieke natuurwetten gehoorzaamt, maar waar dingen zich gedragen volgens de wetten van de kwantummechanica. Er is dan ook weinig bekend over eventuele schadelijke effecten van nanodeeltjes. In 2003 publiceerde de Canadese milieu-organisatie ETC een rapport waarin wordt gewaarschuwd voor nadelige gezondheidseffecten, zoals die al bekend zijn van fijn stof. Niet voor niets heeft de Europese commissie eind 2005 zeven miljoen euro uitgetrokken voor het 'Nanosafe'-project, waarin de veiligheid van nanodeeltjes moet worden onderzocht.

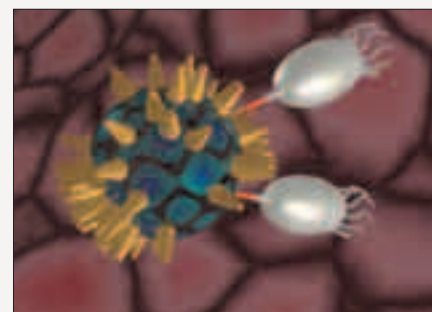
Onderzoek volop, maar slechts weinigen wagen zich aan een voorspelling over wat nanotechnologie over vijftig jaar voor ons in petto heeft. Dat blijft koffiedik kijken. De huidige nanoschakelaars en -motoren vormen eigenlijk niet meer dan de eerste voorzichtige stappen richting moleculaire maakbaarheid. Toch verwachten deskun-

## NANOGENEESKUNDE

### MEDICIJN ALS PAARD VAN TROJE

Geneesmiddelen verpakken om ze vervolgens op de juiste plaats in het lichaam te krijgen (*drug targeting*) is niet bepaald nieuw. Wél nieuw is, behalve het modewoord nanogeneeskunde, dat de eerste in nanobolletjes verpakte medicijnen inmiddels op de markt zijn verschenen. Voordeel van dergelijke geavanceerde middelen is dat ze vooral lokaal – dus op de plek van de aandoening – hun werk doen. Daarmee blijven bijwerkingen in andere delen van het lichaam beperkt. Gert Storm van de Universiteit Utrecht verpakte bijvoorbeeld een corticosteroïde, een ontstekingsremmer die wordt gebruikt tegen reuma en artritis, in een liposoom. Dit vetbolletje van 100 nanometer groot beschermde hij tegen aanvallen van het immuunsysteem door het aan de buitenkant te omgeven met de polymeer polyethyleenglycol. Eenmaal op de plek van de ontsteking aangekomen breken speciale ontstekingscellen (macrofagen) de liposomen af, waarna het medicijn vrijkomt.

Storm en zijn collega's hebben aangetoond dat hun aanpak uitstekend werkt tegen reuma, en bij toeval ontdekten zij dat ook tumoren ermee behandeld kunnen worden. Nadeel is dat de liposomen bij hoge doses ook naar de handen en voeten migreren, waardoor tijdelijk huidirritaties kunnen optreden. Dit gebeurt bijvoorbeeld wanneer het antitumormiddel doxorubicine in de liposomen wordt verpakt. Als spin-off van dit onderzoek is met subsidie van BioPartner het bedrijf Enceladus opgericht, dat momenteel klinische studies doet met het liposomale corticosteroïde.



Nanomedicijnen die als kleine robots zieke cellen uit de weg ruimen.

digen dat de tijd tussen fundamentele ontdekkingen en de introductie van innovatieve nanoprodukten op de markt veel korter zal zijn dan bij lasers. Gelukkig maar, want daarbij liet de grootschalige massaproductie van CD-spelers en barcode-scanners destijds zo'n dertig jaar op zich wachten.



Onze cellen zijn complexe chemische microfabrieken, waarin **nanomachines** en moleculaire processen het leven gaande houden. In het lab proberen wetenschappers dergelijke nanostructuren na te bootsen.

# Werken met moleculen

Het menselijk lichaam is een fascinerende verzameling van moleculaire machines. Neem bijvoorbeeld de optische retinal-schakelaar waardoor we kunnen zien, of de ribosomen die als eiwitfabriek fungeren in cellen. Of, minstens zo mooi: de motoreiwitten myosine en actine die alle bewegingen mogelijk maken. Onze spieren worden aangedreven door de interactie van beide eiwitten; myosine 'loopt' daarbij als het ware over actine heen, waardoor een spier samentrekt.

Eén van de belangrijkste gereedschappen waarvan de natuur zich bedient om moleculen te activeren en bioprocessen mogelijk te maken is zelf-organisatie. In principe is elk eiwit – of het nu gaat om

een motoreiwit, een transporteiwit, een enzym of een receptor – niet meer dan een aaneengeregen keten aminozuren. Afhankelijk van de functie vouwt die keten zichzelf tot een specifieke structuur, bijvoorbeeld tot een membraaneiwit dat moleculen de cel in of uit transporteert.

## MOLECULAIRE ARCHITECTEN

Lange tijd lagen de finesses van de natuur buiten bereik van het menselijk kunnen. Maar dat zou snel veranderen, zo dacht men toen de nanotechnologie in ras tempo de wereld begon te veroveren. Er werd een fantastische toekomst voorspeld, waarin nanomachines uiteindelijk zelfs zichzelf in elkaar zouden kunnen knutselen. Die *nanohype* is inmiddels

over zijn hoogtepunt heen. Serieuze nanowetenschappers hebben het niet meer over materialen die atoom voor atoom in elkaar worden gezet, maar zijn nu druk bezig met het synthetiseren van moleculen die de bouwstenen kunnen vormen voor toekomstige 'slimme' producten en materialen. Biologische systemen en componenten vormen hun grote inspiratiebron.

Chemici zijn zeer bedreven in het maken van allerlei verbindingen. Dat kunnen bulkstoffen zijn die in grote hoeveelheden worden geproduceerd, maar ook fijnchemicaliën. In het laatste geval worden met grote precisie stoffen gesynthetiseerd die specifieke eigenschappen hebben, bijvoorbeeld geneesmiddelen. Nanochemici gaan echter nog een stapje verder. Als moleculaire architecten ontwerpen zij moleculen met voorgeprogrammeerde en controleerbare functies. Waar de natuur zich moet bedienen van een beperkt aantal bouwstenen zoals aminozuren en suikers, beschikt de nanotechnicus over een legodoos vol moleculaire bouwstenen.

## SPIEGELBEELDEN

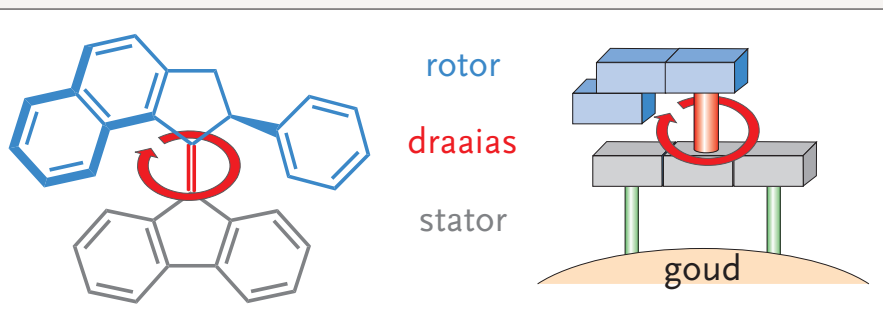
Een voorbeeld daarvan zijn chirale moleculen. Chiraliteit ofwel spiegelbeeldsymmetrie betekent dat een en hetzelfde molecuul twee varianten kent. Zowel een links- als rechtsdraaiende enantiomeer, die qua (chemische) eigenschappen van elkaar kunnen verschillen. Dit principe vormt de basis van een optische nanoschakelaar: een chiraal molecuul dat onder invloed van licht overgaat van de ene chirale vorm naar de andere. Op die manier kan met licht een bepaalde functie aan- of uitgeschakeld worden.

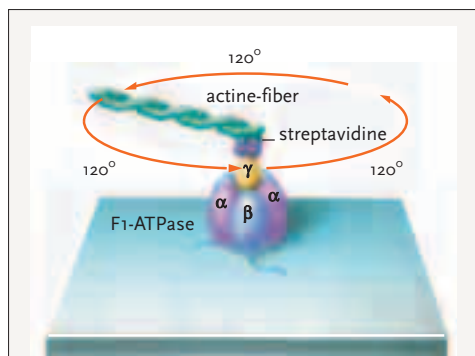
Door die aan- en uitstand te definiëren

## MOLECULAIRE MOTOR

Voorbeeld van een nanomotor die werkt met een soort propeller. Het geheel bestaat uit drie onderdelen: een vast gedeelte, een as en een rotor die ronddraait. Het vaste gedeelte is voorzien van twee pootjes waarmee de motor kan worden verankerd. Chemisch gebeurt dit door twee ketens aan elkaar te koppelen die ieder bestaan uit drie of vier hexagonale koolstofringen. De twee onderdelen van het molecuul zijn precies in het midden met

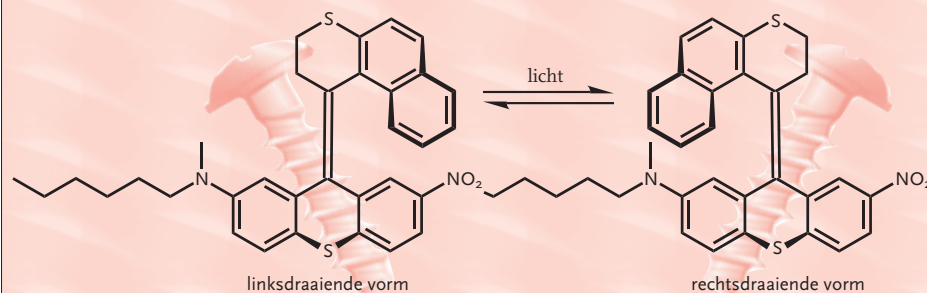
elkaar verbonden door een dubbele covalente binding. Dit vormt de draaias. Aan het onderste gedeelte van het molecuul hechten twee zwavelatomen die fungeren als de pootjes. Wanneer de stof over een dunne goudplaat wordt uitgesmeerd, plakken de zwavelpootjes spontaan – via zelfassemblage – aan de goudmoleculen. Onder invloed van uv-licht draait het bovenste gedeelte van het molecuul om zijn as.





Membraan-eiwitcomplex F<sub>1</sub>-ATPase. Aan het eiwit is een sliertvormige actine-fiber bevestigd. ATP-moleculen worden gevormd als het middelste gedeelte van het eiwitcomplex om zijn as draait.

## OPTISCHE SCHAKELAAR



Een moleculaire schakelaar die bestaat uit twee spiegelbeeldvormen van hetzelfde molecuul. Onder invloed van licht klapt de schroefvormige helixstructuur om van links- naar rechtsdraaiend. De synthese van dit soort moleculen is zeer complex en tijdrovend: vaak zijn tien of meer afzonderlijke stappen nodig om tot het gewenste resultaat te komen.

als een 'o' en een '1' kan het systeem in theorie worden gebruikt voor data-opslag. Met zo'n moleculaire schakelaar als transistor zou een opslagcapaciteit in de orde van terabytes ( $10^{12}$  bytes) haalbaar zijn. Al schuilt er een addertje onder het gras: het opslaan van data is geen probleem, maar het uitlezen wel. Daartoe zouden de moleculen afzonderlijk 'geadresseerd' moeten kunnen worden. En dat lukt nog lang niet, omdat de moleculaire transistors veel te dicht op elkaar gepakt zijn. Zelfs *scanning tunneling* microscopie biedt geen soelaas, want met de huidige techniek kunnen alleen geïsoleerde moleculen gemanipuleerd worden.

## CHIRALE MOTOREN

Chirale moleculen zijn ook de bouwstenen voor moleculaire motoren. De onderzoeksgroep van de Groningse hoogleraar Ben Feringa had in 1999 de primeur van zo'n nanomotor. Het betrof een chiraal moleculair systeem dat uv-licht omzet in een gecontroleerde rotatie. De ene helft van de chirale schakelaar draait daarbij ten opzichte van de andere helft – wat een rotatie oplevert van ongeveer  $100^\circ$ . Voor een volledige rotatie van  $360^\circ$  moeten een aantal schakelaars gecombi-

neerd worden. Normaal gesproken is er in zo'n systeem echter geen voorkeursrichting voor de draaiing. En dan heb je in feite een motor die willekeurig voor- en achteruit loopt.

Dit probleem losten de onderzoekers op door diastereomeren te maken: moleculen met twee chirale centra in plaats van één. Onderling beïnvloeden beide centra elkaar zodanig dat onder invloed van licht rotatie plaatsvindt in één specifieke richting. Met deze 'stuurbare' beweging was de moleculaire motor geboren.

Aanvankelijk waren vier afzonderlijke stappen nodig om de motor een volledige omwenteling te laten maken, maar er werd vervolgens flink gesleuteld aan het roterende molecuul. Dankzij deze verfijning haalt de tweede generatie motoren vijftig omwentelingen per seconde – een miljoen keer zoveel als hun voorgangers. In plaats van hoog-energetisch uv-licht gebruiken ze inmiddels zichtbaar licht. Ook zijn er motormoleculen ontwikkeld die een chemische reactie gebruiken als energiebron. En door twee 'pootjes' aan de moleculen te koppelen, kunnen de moleculen zelfs als een soort buitenboordmotor worden vastgezet aan een goudbolletje.

## MINDER FUTURISTISCH

De volgende stap is het maken van grotere macroscopische structuren met nanobouwstenen. Basistechnologie daarvoor is de supramoleculaire chemie, waarbij moleculen met uiteenlopende structuren en functies geïntegreerd worden in één werkzaam systeem. De groep van Feringa is er al in geslaagd om hun moleculaire motoren te mengen met vloeibare kristallen. Onder invloed van licht gaan de nanomotors draaien en oriënteren de kristallen zich anders, waardoor de kleur verandert. Dit biedt een aanknopingspunt voor de ontwikkeling van slimme displays.

In een andere experimentele toepassing werd geprobeerd de moleculaire beweging op macroschaal te benutten. De kunst is om via spontane ordening een groot aantal nanomotors te laten hechten aan een oppervlak. Het is gelukt om op deze manier een soort nanowindmolenpark te creëren, dat onder invloed van licht in beweging komt. Door de gezamenlijke werking van de motormoleculen kunnen objecten in beweging worden gebracht die meer dan tienduizend keer groter zijn dan de moleculen zelf.

Beide experimenten tonen aan dat met de moleculaire motor arbeid kan worden verricht op macroscopische schaal. Dit vormt een goede basis voor de verdere ontwikkeling van nanopompen of nanomixers, die via lichtpulsjes aangestuurd kunnen worden. Voorlopig blijft het speculeren of dit ook tot alledaagse toepassingen zal leiden. Maar vast staat dat nanotechnologen hun grip op functionele nanobouwstenen verstevigen en dat ze steeds meer fundamentele principes van zelforganisatie weten bloot te leggen. De nanowereld wordt minder futuristisch.

## NANOMOTOR LEVERT ARBEID



Nanomotoren kunnen op macroscopisch niveau arbeid leveren: aangedreven door moleculaire rotoren draait een klein glasstaafje rond binnen een matrixpatroon. De afmeting van dit staafje bedraagt 5 bij 28 micrometer. Vanuit menselijk perspectief gezien is dat klein, maar vergeleken met het formaat van een motormolecuul heeft dit staafje reusachtige dimensies.

Ze ogen als een rol kippengaas, maar dan ontelbare keren kleiner: nanobuisjes van **koolstof**. Volgens voorspellingen zijn ze ideaal voor supersterke materialen, razendsnelle chips en hypergevoelige sensoren. Even geduld echter, want nanobuisjes lijken de labtafel nog niet ontgroeid.

# Proeftuin van nanobuisjes

Rond 1985 raakten wetenschappers in de ban van de buckybal. Naast grafiet en diamant bleek deze bolvormige structuur een derde vorm van koolstof. In buckyballen zijn zestig koolstofatomen met elkaar verbonden in vijf- en zeshoeken – precies als in een voetbal. De bijzondere structuur van het koolstof leverde bijzondere eigenschappen op, waardoor de wetenschappelijke belangstelling snel was gewekt.

Amper vijf jaar later werd een vierde vorm van koolstof ontdekt: de nanobuis, een holle cilinder van koolstofatomen. De Japanse onderzoeker Sumio Iijima beschreef deze voor het eerst in 1991. Hij kwam de buisjes tegen tussen roetdeeltjes en ontdekte dat ze bij zeer hoge temperaturen (minimaal 800 °C) ontstaan uit methaangas. Onderzoekers waren direct onder de indruk van deze nieuwe nano-deeltjes, omdat de buisjes zo egaal en sterk zijn. Ze worden inmiddels verwerkt

in allerlei producten, variërend van auto-banden tot telescopen.

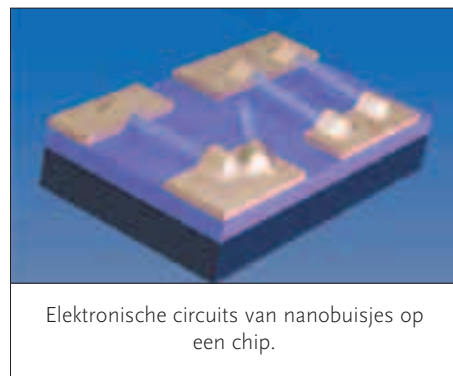
## AANTREKKELIJK

De koolstof nanobuisjes bestaan uit daaneen geschakelde zeshoekige koolstofringen, waardoor een holle, buisvormige structuur ontstaat met een diameter van ongeveer één nanometer. De lengte van de buisjes varieert van éénuizendste tot ééntiende millimeter. Ze zijn niet alleen sterk, maar ook licht. Deze eigenschappen maken nanobuisjes zeer aantrekkelijk als grondstof voor kabels. Die zouden duizend keer sterker zijn dan staal en toch zesmaal zo licht. Russische wetenschappers zijn er al in geslaagd om op laboratoriumschaal een vezel te maken van de nanobuisjes van grafiet, maar het gaat nog om experimentele ontwerpen en technieken die nog verder ontwikkeld moeten worden.

Behalve bijzondere mechanische kwaliteiten hebben nanobuisjes ook opvallende geleidende eigenschappen. Sommige varianten zijn metallisch, andere halfgeleidend. De halfgeleidende buisjes kunnen gebruikt worden als een zeer kleine transistor, die afhankelijk van de spanning veel of juist nauwelijks stroom doorlaat. Hoe de buisjes elektronen transporteren, hangt af van de manier waarop ze zijn opgerold. De hoek waaronder de atomen gerangschikt zijn ten opzichte van de lengterichting verschilt per buis.

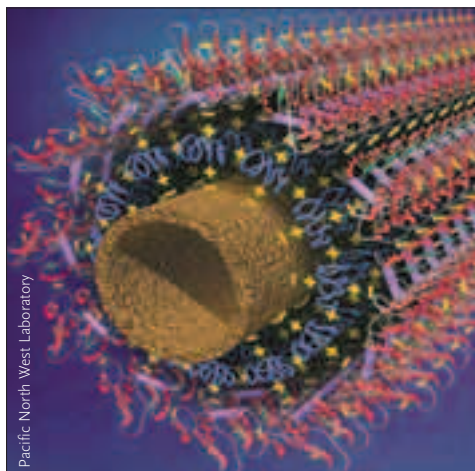
## NANO-ELEKTRONICA

Nanobuisjes zijn enkelvoudige moleculen en daardoor geschikt om elektrische geleiding te bestuderen op moleculaire schaal. Acht jaar geleden lukte het



Elektronische circuits van nanobuisjes op een chip.

University of Pennsylvania

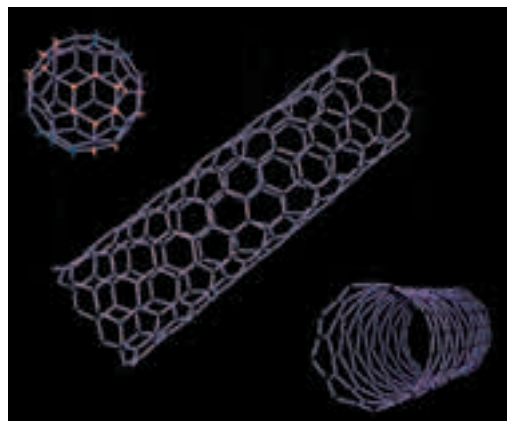


Koolstofbuisjes met zes lagen enzymen zijn gevoelige biosensors.

Pacific North West Laboratory

Delftse onderzoekers onder leiding van prof. Cees Dekker als eersten om elektrische geleiding te meten in individuele moleculen. Daarmee zetten zij een belangrijke stap op weg naar nanoelektronica. De onderzoekers toonden aan dat nanobuisjes gebruikt kunnen worden in elementaire 'moleculair-elektronische' schakelingen, die elektronische functies kunnen realiseren zoals in een computer. Maar helaas zijn de resultaten tot nu toe vrij mager: de moeilijkste berekening ooit met nanotransistors gemaakt is  $3 \times 5 = 15$ .

Het blijkt nog erg lastig om dergelijke transistors in grote hoeveelheden aan elkaar te koppelen. Eén van de problemen is dat bij de productie van nanobuisjes een mengsel ontstaat van verschillende soorten deeltjes. Sommige hebben meerdere wanden, andere hebben wel de gewenste enkele wand, maar zijn atomair niet zodanig gerangschikt dat ze halfgeleidend zijn. Voor het maken van transistors selecteert men de buisjes eerst afzonderlijk via *atomic force* microscopie. Wanneer een geschikt buisje is gevonden, worden daaromheen twee elektrodes en



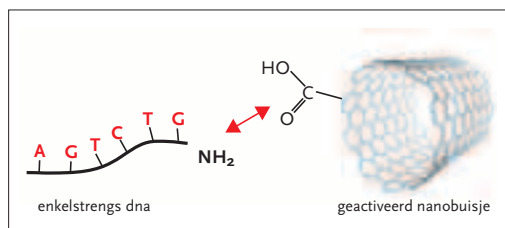
Koolstofstructuren in de vorm van buckyballen en holle cylinders (nanobuizen).

www.nccr-nano.org

een elektrisch circuit geëst. Dat is zeer arbeidsintensief en tijdrovend. Chips bestaan tegenwoordig uit honderden miljoenen transistors en het is natuurlijk ondoenlijk om nanobuisjes stuk voor stuk op het chipoppervlak te brengen.

#### VERBETERDE PRODUCTIE

Een idee voor een snellere productie van dergelijke chips is om de koolstof nanobuisjes via zelfassemblage te laten koppelen aan de chip. Dat kan via dna-moleculen: een stukje enkelstrengs dna wordt dan aan de nanobuisjes gehecht, terwijl het daaraan complementaire dna wordt bevestigd aan het chipoppervlak. Op die manier vinden de nanobuisjes zelf hun plaats en ontstaat de chip via spontane ordening. Onderzoekers hebben aangetoond dat dit principe werkt, maar voor grootschalig gebruik moet deze zelfassemblage verder verfijnd worden.



Een ander idee is om de buisjes op de chips te laten 'groeien'. Daartoe worden op de gewenste plekken ijzerdeeltjes aangebracht die als katalysator werken. De voorbereikte chip plaatst men vervolgens in een oven die gevuld is met methaan-gas. Door een elektrisch veld aan te brengen groeien de buisjes in de gewenste richting. Deze aanpak blijkt te werken, al speelt ook hier een probleem: de elektrische circuits moeten handmatig worden aangebracht. Op nanoschaal groeit er namelijk al gauw iets scheef en bij

gebruik van een standaard ets zouden de nanobuisjes nooit precies op de voorbestemde plek en in de juiste richting groeien.

Wetenschappers van IBM hebben onlangs echter een specifiek bindingsmolecuul ontworpen en gesynthetiseerd waarmee het wél mogelijk is een nanobuisje precies op een bepaalde plek te plaatsen. Het molecuul werkt als een intermediair tussen nanobuisje en chipoppervlak. Hierbij wordt een siliciumplaatje, voorzien van banen aluminiumoxide, gedoopt in een mengsel van nanobuisjes en de 'intermediaire' moleculen. Die hechten aan het aluminiumoxide, maar laten los als het siliciumplaatje wordt verhit tot 600 °C. Dankzij Van der Waals-interacties blijven de nanobuisjes daarbij op hun plek.

#### BIOSENSOR

Behalve op een chip kunnen nanobuisjes ook gebruikt worden als transistor in een sensor. Er wordt momenteel hard gewerkt aan dit soort nanosensors. Die lijken bijvoorbeeld bruikbaar om in bloed minieme concentraties eiwitten en andere biodeeltjes (zoals virussen) te detecteren. Voordeel van koolstof nanobuisjes is dat ze extreem gevoelig zijn: als er één deeltje vastplakt aan de buis, beïnvloedt dit direct de geleidbaarheid. Om een nanosensor selectief te maken voor één bepaalde stof gebruiken wetenschappers een bioactief molecuul, zoals een enzym of een antilichaam.

Onderzoekers van het Amerikaanse Pacific Northwest National Laboratory hebben op deze manier selectieve nanobiosensors gerealiseerd. De koolstofbuisjes werden gecoat met een geladen polymeer, dat vervolgens bindt aan een enzym – in dit geval glucoseoxidase. Glucose in het bloed bindt met het sensorenzym, waarbij een redoxreactie een stroompje veroorzaakt dat gedetecteerd kan worden als gevolg van de veranderde geleidbaarheid van het koolstofbuisje.

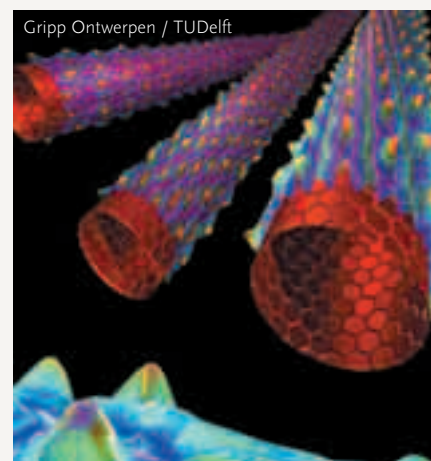
De meetmethode moet nog geperfectioneerd worden. De gevoeligheid valt bijvoorbeeld verder te verhogen door meerdere lagen van het polymeer-enzym te gebruiken. Deze tak van wetenschap bevindt zich echter nog in een proeftuin. Echte vooruitgang wordt pas geboekt als er een stroomverschil gemeten kan worden zodra één enkel molecuul aan een nanobuisje bindt. Theoretisch is het dan eveneens mogelijk om vorm- en ladingsveranderingen van een bepaald eiwit in de tijd te volgen.

## KWANTUMMECHANICA

### VERSTILDE BEWEGING

Nanobuisjes mogen dan een nanometer dik zijn, ze kunnen enkele micrometers lang zijn. Gedragen ze zich als objecten die je met het blote oog kunt zien en volgen ze de klassieke mechanica-wetten, of zijn ze zó klein dat ze luisteren naar de wetten van de kwantummechanica? Waar liggen de grenzen van de wereld die met klassieke natuurkunde wordt beschreven? Interessante fundamentele vragen, waarmee nanotechnologen zich volop bezighouden.

In de kwantummechanica kan het gedrag van individuele deeltjes alleen in termen van waarschijnlijkheid worden uitgedrukt. Die waarschijnlijkheden worden beschreven door golf functies. Anders gezegd: de kans dat een deeltje zich tijdens een bepaald meetmoment ergens of in een bepaalde energietoestand bevindt. In theorie kunnen wetenschappers kwantumdeeltjes identificeren aan de manier waarop deeltjes zouden trillen bij het absolute nulpunt. Het is echter niet eenvoudig om deze nulpuntsbeweging te berekenen. Niet alleen is het lastig een temperatuur van min 273 °C te bereiken of er dicht in de buurt te komen, ook is het moeilijk om de trillingen van nanobuisjes te meten. Als die trillingen er bij de lage temperaturen nog zijn, bedragen ze waarschijnlijk slechts enkele picometers (een miljardste millimeter). Tot nu toe is het nog niemand gelukt dit waar te nemen.



Artist impression van nanobuizen met daarop afgebeeld de golf functies. De waarschijnlijkheid waarmee op een bepaalde plaats elektronen zijn aan te treffen wordt aangegeven door de hoogte van de pieken; de gebruikte kleuren benadrukken dat extra. De atomaire opbouw van een nanobuisje is hexagonaal, weergegeven met de 'gaas'-achtige structuren. Duidelijk zichtbaar is dat de periodiciteit van het golfpatroon anders is dan die van het atoomrooster.



# Meer weten

## AANBEVOLEN LITERATUUR

- Om het kleine te waarderen: een schets van nanotechnologie: publiek debat, toepassingsgebieden en maatschappelijke aandachtspunten, 2004. Den Haag, Rathenau Instituut, 2004. ISBN: 90-77364-05-6
- Eric K. Drexler 'Engines of creation', 1986. Garden City, Anchor/Doubleday, ISBN: 0-385-19972-4
- Hoe groot kan klein zijn? Kanttekeningen van de Werkgroep 'gevolgen nanotechnologie', 2004. Den Haag, Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen
- Victor E. Berisenko en Stefano Ossicini 'What is what in the nanoworld: a handbook on nanoscience and nanotechnology', 2004. Weinheim, Wiley-VCH, ISBN: 3-527-40493-7

## AANBEVOLEN WEBSITES

- Nanoned, het netwerk voor nanotechnologie in Nederland: [www.nanoned.nl](http://www.nanoned.nl)
- Nanotechnologie onderzoek, KNAW: [www.onderzoekinformatie.nl/nl/oi/nanotechnologie/](http://www.onderzoekinformatie.nl/nl/oi/nanotechnologie/)
- Verschillende artikelen over nanotechnologie op kennislink: [www.kennislink.nl](http://www.kennislink.nl)
- EU over nanotechnologie: [http://ec.europa.eu/research/leaflets/nanotechnology/index\\_nl.html](http://ec.europa.eu/research/leaflets/nanotechnology/index_nl.html)
- Nanotechnologie voor leerlingen en docenten in het voortgezet onderwijs: [www.natuurkunde.nl/artikelen/view.do?supportId=710099](http://www.natuurkunde.nl/artikelen/view.do?supportId=710099)

## VOOR OP SCHOOL

1. Zelforganisatie in eiwitten wordt geregeld door de primaire, secundaire en tertiaire structuur. Beschrijf deze structuren.
2. Geef aan welke inter- en intramoleculaire krachten de zelforganisatie van eiwitketens bepalen. Wat zijn verschillen en overeenkomsten met zelforganisatie in nanobuisjes?
3. Geef met illustraties drie voorbeelden van enantiomere chiraliteit.
4. Maak een (foto)montage waarin je de werking van retinal in het oog illustreert.

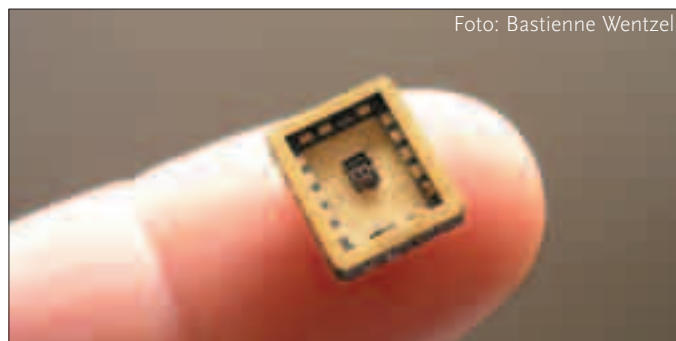


Foto: Bastienne Wentzel

Een schakeling waarmee onderzoekers van de TU Delft de kwantummechanische eigenschappen van nanodeeltjes meten.

5. Als je een doos met kiezelstenen van divers formaat schudt, krijg je een zelforganisatie naar grootte van de stenen. Maak een geschikt model om zelfordening van (vloeibare) kristallen met behulp van een chirale moleculaire motor te illustreren.
6. Geef aan waardoor vloeibare kristallen gezien hun ruimtelijke vorm wél en eiwitketens minder geschikt zijn voor gebruik in LCD's.
7. De optische schakelaar maakt gebruik van licht van diverse golflengtes om de pi-binding van de dubbele binding (tijdelijk) op te heffen en draaiing mogelijk te maken. Elektronen uit de HOMO gaan naar de LUMO en zorgen tijdelijk voor een anti-bindende baan. Leg uit waardoor de chirale schakelaar diverse golflengtes gebruikt.
8. De synthese van chirale moleculaire schakelaars is complex. Stel je begint met 1000 gram grondstof en elk van de tien reactiestappen heeft een rendement van 10 procent. Hoeveel gram chirale schakelaar heb je dan in je reageerbuis?
9. Nanobuisjes bestaan uit 'kippengaas' dat is opgerold. Geef overeenkomsten en verschillen met grafiet, diamant en buckyballen.
10. Op atomair niveau speelt kwantummechanica een rol. Het antwoord op de vraag 'wat is een elektron?' blijkt dan niet gemakkelijk te zijn. Formuleer jouw voorstelling van een elektron. Hoe wordt een elektron in de wetenschap geschetst?

## COLOFON

**Chemische Feitelikheden:** actuele encyclopedie over moleculen, mensen, materialen en milieu. Losbladige uitgave van de KNCV, verschijnt drie maal per jaar met in totaal tien onderwerpen.

### Redactie:

Alexander Duyndam (C2W)  
Marian van Opstal (Bèta Communicaties)  
Arthur van Zuylen (Bèta Communicaties)  
Gerard Stout (Noordelijke Hogeschool Leeuwarden)

**Basisontwerp:** Menno Landstra

### Redactie en realisatie:

Bèta Communicaties  
tel. 070-306 07 26  
[betacom@planet.nl](mailto:betacom@planet.nl)

### Uitgever:

Roeland Dobbelaer  
Bèta Publishers  
Postbus 249, 2260 AE Leidschendam  
tel. 070-444 06 00  
fax 070-337 87 99  
[info@betapublishers.nl](mailto:info@betapublishers.nl)

### Abonnementen opgeven:

Abonnementenland  
De Trompet 1739, 1967 DB Heemskerk  
tel. 0251-31 39 39  
fax 0251-31 04 05  
[aboservice@aboland.nl](mailto:aboservice@aboland.nl)

Abonnementen kunnen elk moment ingaan. Abonnementen worden automatisch verlengd tenzij vóór 1 november van het lopende jaar een schriftelijke opzegging is ontvangen.

### Abonnementen:

• papieren editie en toegang tot digitaal archief op internet: eerste jaar (inclusief verzamelmap): € 90,-  
KNCV- en KVCV-leden: € 80,-  
tweede jaar en verder: € 56,-  
KNCV- en KVCV-leden: € 46,-

• alleen toegang tot digitaal archief op internet: eerste jaar: € 70,-  
KNCV- en KVCV-leden: € 60,-  
tweede jaar en verder: € 45,-  
KNCV- en KVCV-leden: € 40,-

## NANO CHEMIE

editie 50  
nummer 227  
juni 2006

### Met dank aan:

- Dr. Peter Hadley, TU, Delft  
e-mail: [p.hadley@tnw.tudelft.nl](mailto:p.hadley@tnw.tudelft.nl)
- Prof. Dr. Ben Feringa, Rijksuniversiteit Groningen  
e-mail: [b.l.feringa@chem.rug.nl](mailto:b.l.feringa@chem.rug.nl)
- Drs. Tomas van Dijk, wetenschapsjournalist  
e-mail: [tomasvd@xs4all.nl](mailto:tomasvd@xs4all.nl)
- Ir. Iddo Heller, TU Delft  
e-mail: [i.heller@tudelft.nl](mailto:i.heller@tudelft.nl)