

IETS over trillende moleculen

Citation for published version (APA):

Rossen, E. T. R. (2012). *IETS over trillende moleculen: een PhD project verklaard*. Technische Universiteit Eindhoven.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/2012

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

IETS over Trillende Moleculen

Voor je ligt een boekje waarin ik uitleg waarmee ik mij de afgelopen vier jaar heb beziggehouden, namelijk mijn promotieproject over inelastisch tunnelen, oftewel: hoe kun je een enkel molecuul laten trillen, en hoe meet je dit? Het beschrijft het project zelf, de vernieuwende elementen, maar geeft ook een overzicht van de al langer bestaande experimentele technieken en theorieën. Bij het schrijven ben ik ervan uitgegaan dat de lezer geen voorkennis heeft over mijn project of over natuurkunde in het algemeen. Daarom heb ik de tekst geschreven zonder formules te gebruiken en heb ik veel nieuwe ideeën en concepten vergeleken met alledaagse voorbeelden. Achtergrondinformatie die wellicht nodig is om de lopende tekst te begrijpen, alsook extra aanvullende informatie die niet direct nodig is om de lopende tekst te begrijpen, staan apart vermeld in kleurrijke boxen. Eenieder die na het lezen van dit boekje benieuwd is naar mijn echte proefschrift, maar geen exemplaar ter beschikking heeft, raad ik aan om mij hierop aan te spreken. Ik zal je dan alsnog een exemplaar hiervan aanbieden. Veel leesplezier!

Inhoudsopgave

Trillende moleculen	2
Hoe werkt de neus?	4
Tunnelmicroscop	6
IETS	8
Dichtheidsfunctionaaltheorie	10
Greense functietheorie	13
De LOIT methode	15
Een voorbeeld: welke tip is gebruikt in welk experiment	16
Samenvatting	18
Dankwoord	19

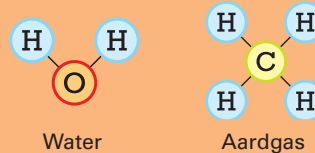
Trillende moleculen

Of we het nu vibratie noemen, of slingering, rilling, beving of oscillatie, we hebben allemaal wel een voorstelling van wat een trilling is. Het kunnen de bibbers zijn die je voelt als je het koud hebt, een regelmatige, periodieke verandering van een bepaalde waarde rondom zijn gemiddelde, of dat specifieke gevoel dat je krijgt wanneer je favoriete muziek je een goede *vibe* geeft. We hebben allemaal wel eens trillingen in actie gezien. Maar hoe zit dat eigenlijk met onzichtbare trillingen? Trillingen die zo klein zijn, dat we ze niet kunnen zien met het blote oog, of met de beste microscopen ter wereld? Trillende moleculen? Wat weten we hiervan? Kunnen moleculen trillen? Welke beweging maken ze bij het trillen? Hoe laten we ze trillen? Deze vragen komen aan bod in mijn proefschrift “*A New Theoretical Model for Inelastic Tunneling in Realistic Systems*” en zal ik ook hier gaan beantwoorden.

De meeste mensen zien een molecuul voor zich als een verzameling knikkers (atomen), bij elkaar gehouden met veren. Komen de atomen te dicht bij elkaar, dan stoten ze elkaar af; komen de atomen te ver van elkaar af, dan trekken ze elkaar aan. Een trillend molecuul is dan een molecuul waarvan de atomen een trillende beweging maken met elk dezelfde frequentie. Deze frequentie en de uitwijkingen van de atomen (die *amplitude* heet) kunnen dan in principe willekeurig zijn. Met behulp van deze trillingen kunnen we moleculen gaan identificeren. Hieronder zal ik uitleggen hoe dit proces in zijn werk gaat. Uitgangspunt hierbij is dat je ergens een molecuul hebt liggen, je weet alleen niet welk molecuul dit is. Dat wordt dus meten!

In praktijk kunnen de atomen niet met een willekeurige frequentie trillen. De toegestane frequenties van een trillend molecuul hangen af van het molecuul zelf. Dit is niet alleen zo bij trillende moleculen, maar bij elk trillend systeem. Denk bijvoorbeeld aan een stemvork, waarbij de frequentie die je hoort vastligt voor elke stemvork. Wanneer je de stemvork iets aanpast, qua lengte of gewicht, dan zal hij met een andere frequentie trillen, oftewel anders klinken. Bij grote objecten worden deze specifieke frequenties resonanties genoemd. Iets soortgelijks geldt voor moleculen. Bij welke frequenties een molecuul gaat trillen, kun je uitrekenen met dichtheidsfunctionaaltheorie. Hier kom ik later nog op terug. Aangezien elk molecuul een unieke verzameling van frequenties heeft, hoeven we dus alleen maar te meten met welke frequenties het molecuul trilt, en dan weten we gelijk welk molecuul we hadden. Blijft alleen nog een probleem hoe we gaan meten met welke frequentie een molecuul trilt.

Molecuul of atoom?



Wanneer je zou kunnen inzoomen op een stuk materiaal, zul je vinden dat elk materiaal is gemaakt van *atomen*. Atoom is Grieks voor ondeelbaar, en lang werd gedacht dat dit de kleinste bouwstenen van de natuur waren. Er zijn slechts ongeveer 100 verschillende soorten atomen, waarvan koolstof, zuurstof, silicium en ijzer enkele voorbeelden zijn. Enkele atomen samen kunnen een *molecuul* vormen. Bijvoorbeeld een watermolecuul bestaat uit één zuurstofatoom en twee waterstofatomen. Deze worden bij elkaar gehouden door de zogeheten molecuulbinding. Een molecuul kun je je dan voorstellen als een verzameling knikkers, die bij elkaar gehouden worden door kleine veren.

Je kunt je voorstellen dat het energie kost om de veren een beetje uit te rekken en in te drukken. Hoe verder je deze uitrekt, hoe meer energie dit kost. Er bestaat dus een direct verband tussen de amplitude van de atomen binnen een bepaalde trilling enerzijds en de energie van die trilling anderzijds. Wanneer je de amplitude van de trilling heel klein maakt, is de bijbehorende energie ook heel klein.


Trillende moleculen zijn echter zo klein dat we nieuwe natuurkunde nodig hebben om dit te kunnen beschrijven. De klassieke wetten die iedereen kent, gelden namelijk niet meer voor hele kleine systemen! In plaats hiervan moeten we de wereld beschrijven met *kwantummechanica*. De gehele kwantummechanica uitleggen is een onbegonnen werk hier. Toch zal ik een paar eigenaardigheden van kwantummechanica in dit boekje aanstippen die van belang zijn om trillende moleculen te kunnen beschrijven.

Eén van de eigenaardigheden van kwantummechanica is dat energie gekwantiseerd is. Hieraan verleent de theorie zelfs zijn naam! Wat wil dit zeggen? In het geval van trillende moleculen wil dit zeggen dat de energie van elke trilling opgedeeld kan worden

in energiepakketjes. Er is dus een bepaalde minimum energie die benodigd is om een trilling “aan” te kunnen zetten, namelijk de hoeveelheid energie van één pakketje. Je kunt een molecuul wel harder laten trillen. Dan heb je twee energiepakketjes nodig, of drie, of meer natuurlijk. Maar wanneer je minder dan één energiepakketje ter beschikking hebt, dan kun je het molecuul niet aan het trillen brengen, ook niet een heel klein beetje. Bovendien moet het gehele energiepakketje in één keer aangeleverd worden. Zo zijn de regels van de kwantummechanica!

Hoe groot zo'n energiepakketje is, hangt af van de frequentie van de trilling, zoals hiernaast wordt aangetoond. Dit betekent dat we enkel hoeven te meten welke energie we in één keer aan een molecuul moeten geven voordat hij gaat trillen. We kunnen dan met de Planck relatie uitrekenen welke frequentie hierbij hoort, en dan weten we welk molecuul het was. Blijft alleen nog een


Kleine afstanden



Omdat we met hele kleine afstanden werken, hebben we eenheden nodig die niet voor iedereen bekend zijn. Vandaar dat ik ze hier even op een rijtje zet.

Naam	Gelijk aan	
mm millimeter	10^{-3} m	0,001 m
μ m micrometer	10^{-6} m	0,001 mm
nm nanometer	10^{-9} m	0,001 μ m
Å angstrom	10^{-10} m	0,1 nm

De Planck relatie



De energie van een trilling is recht evenredig met zijn frequentie. In formulevorm is dit:

$E = h \nu$

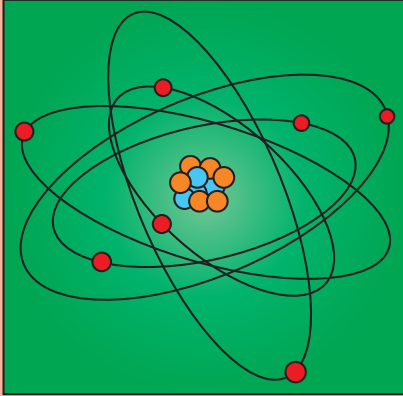
Hierbij is E de energie van de trilling, ν de frequentie en h de constante van Planck. Wanneer de energie in elektronvolt (eV) uitgedrukt wordt, wat gebruikelijk is in kwantummechanica, dan kunnen we stellen dat:

$h = 4,1 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$

Een typische vibratie-energie is 200 meV, dus hierbij hoort een frequentie van ongeveer 50×10^{12} Hz, oftewel 50 biljoen trillingen per seconde. Zonder kwantummechanica kunnen we geen enkel object zo snel laten trillen.

probleem hoe we die energie gaan aandienen en meten. Dit zal ik verderop uitleggen, maar eerst even iets anders.

Atoombouw



Hoewel men lang dacht dat een atoom het kleinste deeltje van de natuur was, weten we nu ook hoe een atoom van binnen uitziet. Het lijkt een beetje op een heel klein zonnestelseltje. In het midden bevindt zich de kern, welke bestaat uit positief geladen *protonen* en ongeladen *neutronen*. De kern is ongeveer 100.000 keer zo klein als het atoom zelf. Om de kern vliegen met razende vaart negatief geladen *elektronen* in verschillende banen. Er zijn doorgaans evenveel elektronen als protonen, zodat een atoom ongeladen is. In grote lijnen zijn slechts de elektronen verantwoordelijk voor het gedrag van een materiaal.

Wanneer twee atomen bijvoorbeeld een molecuulbinding aangaan, vormen van beide atomen elk één elektron een paar, dat tezamen rond beide atomen heen beweegt en ze zo bij elkaar houdt. En wanneer een materiaal stroom geleidt, betekent dit dat elektronen makkelijk kunnen bewegen van het ene atoom naar het andere.

Hoe werkt de neus?

Tijdens mijn promotie heeft menigeen gevraagd naar de mogelijke toepassingen van mijn onderzoek. Wat kunnen we ermee? Is het het onderzoeksgeld wel waard? Wat voor nut dient het de mensheid? Ten eerste wil ik kwijt dat deze vraag een irrelevante vraag is (of zou moeten zijn) in wetenschappelijk onderzoek. Wetenschap wordt gedreven en bedreven door nieuwsgierige knappe koppen die het mysterie der natuur willen ontrafelen. Zij zijn niet geïnteresseerd in wat het de mensheid oplevert qua geld of welvaart; zij hebben slechts een honger naar kennis. Waarom de maatschappij dit dan toch zou moeten bekostigen? Omdat er veelal onbedoeld wel toepassingen uitrollen, alleen zijn bij het zoeken naar die kennis nog niet bekend welke dit zijn. Enkele voorbeelden uit de vorige eeuw hiervan zijn GPS (denk relativiteitstheorie), lasers (denk foto-elektrisch effect, Nobelprijs natuurkunde 1921), computers (denk transistors, Nobelprijs natuurkunde 1956), MRI scanners (denk supergeleiders, Nobelprijs natuurkunde 1972, 1987 en 2003) en de huidige harde schijven (denk giant magnetoresistance, Nobelprijs natuurkunde 2007). Zonder nieuwsgierige wetenschappers waren deze producten nooit op de markt gekomen. Ik kan nu geen gegarandeerde toepassingen noemen van mijn onderzoek; als ik dit wel kon, had ik ze wel gebouwd! Ik hoop echter de wetenschap in zijn geheel ermee vooruit geholpen te hebben.

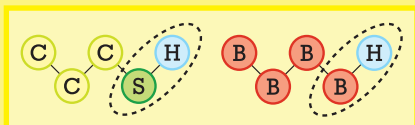
Dit gezegd hebbende zijn er wel enkele richtingen te noemen waarbinnen dit onderzoek tot toepassingen zou kunnen leiden. Oftewel: waarom zouden we moleculen willen kunnen identificeren? Mijn proefschrift behandelt deze mogelijke toepassingen in zijn geheel niet; ik noem ze hier slechts ter demonstratie. Een eerste voorbeeld is gasdetectie, bijvoorbeeld een koolstofmonoxide-detector. Deze moet een alarm laten afgaan wanneer er een minieme hoeveelheid CO in de lucht gedetecteerd wordt. Met

de techniek die ik verderop zal bespreken kun je in principe de trillingen van één enkel molecuul meten. Een betere gasedetector dan dat is er niet! Over de nadelen zal ik het maar even niet hebben, bijvoorbeeld dat je het molecuul eerst ergens op moet zetten en dat je het dan moet weten te vinden voordat je het kan meten. Details...

Ook het menselijk lichaam maakt gebruik van het identificeren van moleculen. Een voorbeeld hiervan is ons afweersysteem. Om indringers te kunnen vernietigen, moet het afweersysteem deze eerst herkennen. Dat wil zeggen dat het afweersysteem onderscheid moet kunnen maken tussen wat lichaamsvreemd en wat lichaamseigen is. Het afweersysteem kan dit onderscheid maken doordat alle cellen identificatiemoleculen op hun oppervlak hebben. Een cel met moleculen op het oppervlak die niet identiek zijn aan die op de eigen lichaamscellen, wordt als lichaamsvreemd geïdentificeerd.

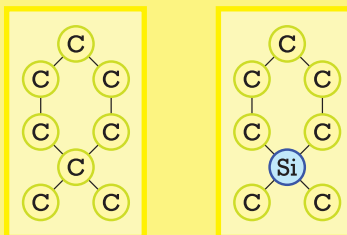
De neus: vorm meten of trillingen meten?

Functionele groepen



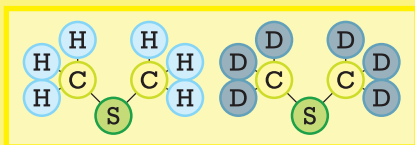
Hierboven staan twee moleculen, een met een zwavel-waterstof (SH) verbinding, de ander met een boorwaterstof (BH) verbinding. Moleculen met een SH groep stinken typisch naar rotte eieren. Het is aangetoond dat moleculen met een BH groep, dat een andere vorm heeft dan een SH groep, ook naar rotter eieren ruiken. De trillingsfrequentie van de BH groep is wel gelijk aan die van de SH groep. Dit suggereert dat de vibratietheorie correct is.

Isosteren



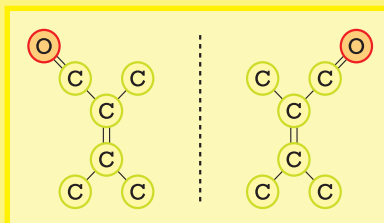
Isosteren zijn moleculen waar verschillende atomen in zitten, maar waarvan de vorm gelijk is. De twee moleculen hierboven zijn isosteren. Ze hebben een verschillende geur, terwijl hun vorm identiek is. Wel hebben ze elk een eigen trillingsfrequentie. Dit suggereert dat de vibratietheorie correct is.

Isotopen

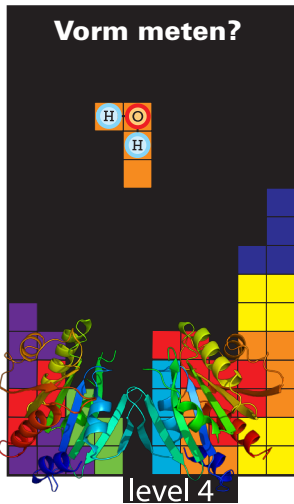


Isotopen zijn atomen van hetzelfde element, maar met een verschillende massa. Doordat niets dan de massa is veranderd, is de vorm hetzelfde gebleven. De trillingsfrequenties veranderen wel hierdoor. Hierboven staan twee moleculen dimethylsulfide, waarbij rechts de waterstofatomen zijn vervangen door deuterium, een isotoop van waterstof. Ze hebben een verschillende geur. Dit suggereert dat de vibratietheorie correct is.

Enantiomeren



Enantiomeren zijn moleculen die elkaars spiegelbeeld zijn. De twee moleculen hierboven zijn enantiomeren. Ze hebben een verschillende geur, terwijl hun trillingsfrequenties identiek zijn. Wel hebben ze in drie dimensies elk een eigen vorm. Dit suggereert dat de vibratietheorie incorrect is.



Het afweersysteem valt deze cel vervolgens aan. De identificatie van deze moleculen gebeurt door eiwitten met een unieke vorm, waarin de te herkennen moleculen precies passen, zoals een sleutel precies op een slot past.

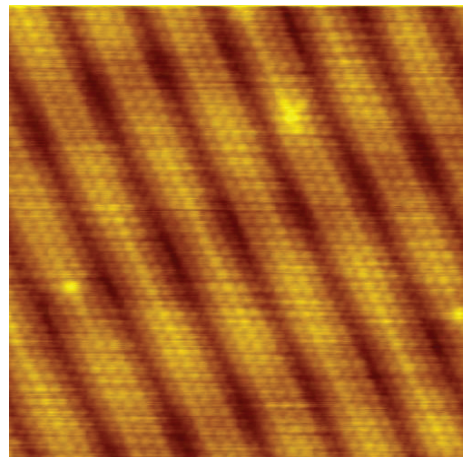
Ook de neus herkent specifieke moleculen, en dat is maar goed ook: zo kun je de eieren die je wel wil eten tenminste onderscheiden van de eieren die je beter niet meer kan eten! Over hoe de neus deze moleculen herkent, lopen de meningen uiteen. Een grote meerderheid is van mening dat de receptoren in de neus hetzelfde werken als die in het afweersysteem en dat dus de vorm van de geurmoleculen afgetast wordt. Anderen echter zijn van mening dat de neus de vibraties van de geurmoleculen meet en zo herkent welke eieren je aan de kant moet schuiven. Tot op de dag van vandaag is er geen consensus over hoe de neus het nou daadwerkelijk voor elkaar krijgt. De box

op de vorige pagina geeft een aantal argumenten voor en tegen de beide theorieën.

Een bekend mechanisme om de vorm van moleculen te herkennen in het menselijk lichaam is met zogenaamde G-proteïnen. Een mechanisme om trillingen van moleculen te meten in het menselijk lichaam is tot op heden nog nooit bewezen. In 1996 stelde de biochemicus Luca Turin voor dat *IETS* wel eens de manier zou kunnen zijn waarop de neus dit zou kunnen doen, waarbij IETS staat voor *inelastic electron tunneling spectroscopy*. Hoe dit in zijn werk gaat zal ik verderop uitleggen.

Tunnelmicroscop

Voordat ik ga uitleggen hoe IETS in zijn werk gaat, zal ik eerst uitleggen hoe de “machine” werkt waarmee ik dit in het lab heb uitgevoerd. De experimentele opstelling heet een *STM*, wat een afkorting is voor *scanning tunneling microscope*. Dit is een microscoop waarmee je zover kunt “inzoomen” dat je van een oppervlak de individuele atomen kunt zien liggen. Hier is zo’n plaatje te zien van een goudoppervlak, welke ik in mijn afstudeerperiode gemaakt heb. De lichte gebieden (geel) betekent een verhoging en de donkere gebieden (bruin) betekent een verlaging. De individuele atomen en de geribbeldeheid van het oppervlak komen duidelijk naar voren.



Een STM plaatje van een goud oppervlak. De bolletjes zijn de individuele goudatomen.

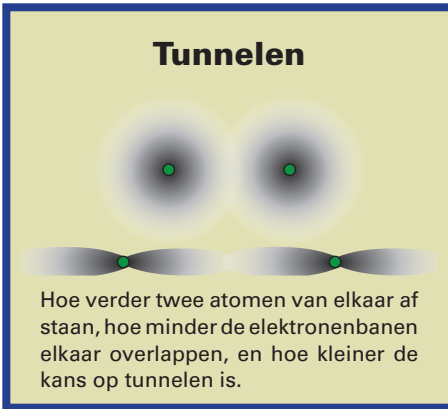
Microscope

Zo een tunnelmicroscop werkt echter niet als een “normale” microscoop door licht door sterke lenzen te laten gaan, waardoor je steeds meer inzoomt. Hiermee kun je namelijk nooit individuele atomen zien. Dit komt doordat licht een bepaalde *golflengte*

heeft. Zo zijn de lichtdeeltjes die we met het oog kunnen detecteren tussen de 400 en de 800 nm. Dit is vele malen groter dan de afmeting van een atoom, welke typisch ongeveer 0,25 nm is. Dit betekent dat een lichtdeeltje invalt op vele atomen tegelijkertijd en je zo dus nooit objecten kleiner dan een lichtdeeltje kan zien.

Tunneling

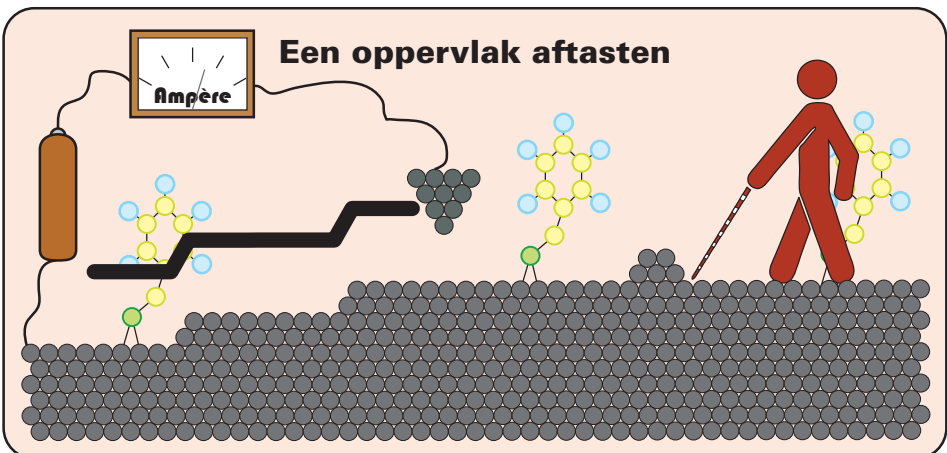
Een tunnelmicroscopie werkt echter door het oppervlak niet te bekijken, maar door het af te tasten zoals een blinde met een blindestok. De blindestok is in dit geval een heel erg scherpe naald, welke we een *tip* noemen. We plaatsen deze tip nu heel dichtbij, maar niet op het oppervlak en sluiten een spanning aan tussen de tip en het oppervlak.



Op de middelbare school krijg je bij het vak natuurkunde geleerd dat er alleen een stroom kan lopen indien de stroomkring gesloten is. Echter, hier tovert de kwantummechanica wederom een verrassend konijn uit haar hoge hoed. Wanneer de afstand tussen de tip en het oppervlak maar klein genoeg is, kan een elektron zich toch verplaatsen van de tip naar het oppervlak, of andersom. Dit effect heet *tunnelen*. Hoe groter de afstand tussen de tip en het oppervlak, hoe kleiner de kans dat een elektron hier doorheen tunnelt, en dus hoe kleiner de stroom.

Scanning

Wanneer je nu een bepaalde stroom meet, weet je niet precies hoe ver de tip zich van het oppervlak bevindt. Je weet alleen dat hij heel dichtbij zit. Je weet ook dat wanneer je hem nog dichterbij zet, de stroom groter wordt, en wanneer je hem verder weg haalt, de stroom kleiner zal worden. Deze verplaatsingen zijn met een nauwkeurigheid van ongeveer 10 pm mogelijk met zogenaamde piezo-elementen. Stel nu dat je de tip in horizontale richting beweegt en dat op de nieuwe plek een atoom ligt dat een beetje uitsteekt. De afstand tussen tip en oppervlak is nu kleiner en de stroom is toegenomen. Nu kun je de tip een beetje terugtrekken, net zolang tot de stroom die je meet even groot is als de stroom die je van tevoren gemeten hebt. Je weet nu dat de afstand tussen



Stroom door een open stroomkring?

Hoe komt het dat men zegt dat er bij een open kring geen stroom kan lopen, terwijl elektronen toch door een gat kunnen tunnelen? Dit komt doordat de kans dat ze dit daadwerkelijk doen heel snel afneemt. Exponentieel zelfs. Dit betekent dat de kans dat een elektron tunnelt halveert bij elke toename van een bepaalde afstand. Laten we eens uitrekenen hoe groot een gat moet zijn wil een elektron er niet meer doorheen kunnen tunnelen. Bij een standaard STM is de afstand tussen de tip en het oppervlak 0,5 nm en loopt er 1 nA aan stroom doorheen. 1 nA aan stroom is equivalent aan ongeveer 6 miljard elektronen per seconde. Laten we aannemen dat de stroom halveert

bij elke toename van de afstand van 0,1 nm. Dit betekent dat wanneer de tip 1 nm terugtrekt, de stroom een factor 2^{10} kleiner is geworden, wat ongeveer 1000 is. Hoe groter het gat tussen tip en oppervlak, hoe kleiner deze stroom wordt. Hieronder staat een tabel met afstanden en het gemiddelde aantal elektronen dat per tijdseenheid door het gat tunnelt. Te zien valt dat bij een gat van ongeveer 10 nm de kans dat er één elektron is die deze afstand tunnelend overbrugt binnen 13,7 miljard jaar, de leeftijd van het universum, zo klein is dat we met een gerust hart kunnen stellen dat wanneer je met het blote oog het gat kunt waarnemen, er geen stroom doorheen kan lopen.

0.5 nm	6,25 miljard per seconde	3.8 nm	1 per seconde
1.0 nm	195 miljoen per seconde	5.0 nm	1 per uur
1.5 nm	6,1 miljoen per seconde	5.7 nm	1 per week
2.0 nm	190.000 per seconde	6.3 nm	1 per jaar
3.0 nm	minder dan 200 per seconde	9.7 nm	1 per 13,7 miljard jaar

tip en oppervlak weer hetzelfde was als van tevoren. Als je bijgehouden hebt hoever je je tip teruggetrokken hebt, weet je dus ook hoeveel dit nieuwe atoom uitsteekt ten opzichte van de vorige positie. Wanneer het nieuwe atoom niet uit zou steken, maar juist dieper in het oppervlak zou liggen, dan moet je dichterbij komen met de tip om wederom dezelfde stroom te kunnen meten. Het variëren van de hoogte van de tip om de stroom constant te houden gebeurt met een feedback-systeem. Wanneer je nu de tip over het oppervlak heen beweegt en van elk punt bijhoudt hoever je omhoog of omlaag moet gaan om de stroom gelijk te houden, tast je zo het oppervlak af en kun je hoogteverschillen met een zeer hoge nauwkeurigheid vaststellen. Wanneer je nu aan iedere hoogte een kleur toekent, krijg je prachtige STM plaatjes. Een nadeel is dat je met STM alleen oppervlakken kunt bekijken die elektriciteit geleiden. Voor niet-geleidende oppervlakken zijn er overige technieken beschikbaar zoals AFM, maar die zal ik hier niet verder uitleggen omdat ik die niet gebruikt heb.

IETS

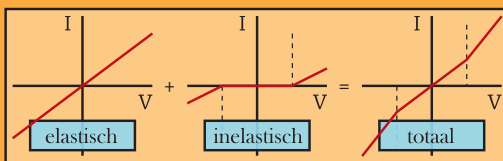
Met een STM kunnen we hele mooie plaatjes schieten met atomaire resolutie van bijvoorbeeld een metalen oppervlak. Wanneer je hier nu moleculen aan bindt, dan kun je deze ook zien liggen met de STM. Je kunt vaststellen of de moleculen geordend gerangschikt zitten op het oppervlak, en deze ordening kun je bepalen. Echter, elk molecuul op het oppervlak ziet er hetzelfde uit! Het lijkt allemaal op een bergje op het landschap. Natuurlijk zijn grote moleculen in het algemeen wel grotere bergen, maar je

kunt niet in het molecuul kijken om te zien welk molecuul er nu ligt. Hier komt IETS dus om de hoek kijken!

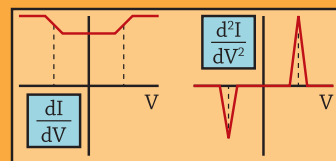
IETS staat voor inelastic electron tunneling spectroscopy en het werkt als volgt. Stel je voor dat je een STM plaatje hebt gemaakt van moleculen op een oppervlak en dat je precies weet waar de moleculen liggen. Je kunt dan de STM tip boven een van deze moleculen zetten en hier stil houden. Je verandert de hoogte dus ook niet, het feedback-systeem zet je uit. Nu laat je de spanning die je aangebracht hebt tussen de tip en het oppervlak langzaam toenemen. Het gat waar de elektronen doorheen moeten tunnelen kun je zien als een hele grote weerstand, van ongeveer 100 MΩ. Vanwege de wet van Ohm geldt dat de stroom recht evenredig is met de aangelegde spanning. Wanneer je de stroom dus meet als functie van de spanning, zul je een rechte lijn vinden die door de oorsprong gaat, want bij nul spanning is er ook nul stroom. De richtingscoëfficiënt van de lijn heet de geleiding. Tot nu toe weinig spannends.

Het laten toenemen van de spanning betekent echter ook dat je de tunnelende elektronen steeds meer energie geeft. Bij het tunnelproces zelf verliest het elektron geen energie. Processen waarbij geen energie verloren gaat worden binnen de natuurkunde *elastische processen* genoemd. Zoals we eerder gezien hebben kan het elektron het molecuul niet aan het trillen brengen als het minder energie heeft dan één energiepakketje. Echter, wanneer we de spanning zover opvoeren dat een tunnelend elektron wel voldoende energie heeft om een trilling aan te kunnen slaan, dan heeft het elektron opeens keuze: zal ik het molecuul laten trillen of zal ik het niet laten trillen? Wanneer het elektron tunnelt en tegelijkertijd energie verliest door het molecuul te laten trillen, dan spreken we van *inelastisch tunnelen*. Er zijn nu dus twee paden mogelijk voor het elektron: een elastisch en een inelastisch tunnelpad. In het algemeen geldt dat wanneer een elektron kan kiezen tussen twee paden, de totale weerstand kleiner wordt en de geleiding dus toeneemt. De grafiek waarin stroom tegen spanning staat uitgezet zal daarom plotseling een knik vertonen. De positie van die knik ligt qua voltage precies bij die energie die nodig is om het molecuul te laten trillen. IETS is nu de techniek waarin die voltages bepaald worden waarbij knikken in de stroom te zien zijn en identificeert zo de trillingen van het molecuul, en daarmee het molecuul zelf.

IV curves

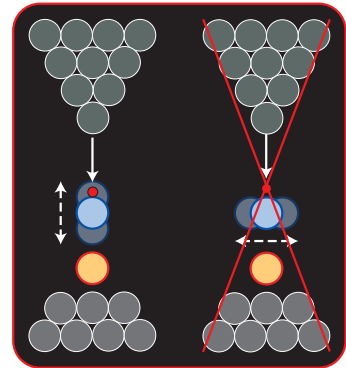


De totale stroom is de optelsom van de elastische stroom en de inelastische stroom, die pas begint wanneer de tunnelende elektronen voldoende energie hebben om een trilling aan te slaan. Bij deze energie kun je een knik meten in de I tegen V grafiek. De inelastische geleiding is typisch veel kleiner dan de elastische.



De eerste afgeleide van een knik levert een stap op en de tweede afgeleide een piek of dip. Deze antisymmetrische piek in de tweede afgeleide is de vingerafdruk van een trilling van het molecuul.

Een mooie techniek dus, waarmee je één enkel molecuul kunt identificeren: vele malen gevoeliger dan elk ander identificatieprincipe tot dusverre. IETS werd voor het eerst met een STM uitgevoerd in 1998 en het lijkt dus oude koek wat we onderzoeken. Er is echter een probleem. Ik meldde wel dat een elektron een molecuul kan laten trillen, maar de kans dat hij dit ook daadwerkelijk doet is erg laag. In de meest gunstige gevallen slaat ongeveer 10% van de elektronen een trilling aan, wat tevens een toename in geleiding van 10% betekent. In typische gevallen slaat echter maar ongeveer 1% van de elektronen een trilling aan, en in bijzondere gevallen nog veel minder. Nu is een verandering in geleiding van 1% nog net te meten op een goede dag, maar een nog kleinere verandering echt niet meer. We willen dus graag kunnen voorspellen onder welke omstandigheden een elektron een trilling aanslaat. Je kunt je bijvoorbeeld voorstellen dat wanneer een elektron verticaal door een molecuul gaat, hij het molecuul wel verticaal kan laten trillen, maar niet horizontaal. Binnen de kwantummechanica zijn deze selectieregels niet heel duidelijk, maar het principe blijft gelijk. We gebruiken geavanceerde theorieën om uit te rekenen hoe een molecuul kan trillen, en hoe een elektron beweegt door de tip en door het molecuul. Hoe dit gebeurt, zal ik uitleggen in de volgende secties. Tijd om met theorie aan de slag te gaan!

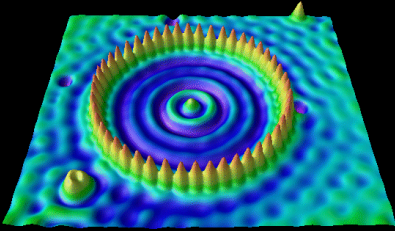


Dichtheidsfunctionaaltheorie

Om het experiment te simuleren, moeten we uitrekenen hoe groot de stroom is door een STM opstelling. De berekeningen die ik dienstenbehoefte (mooi woord he?) uitgevoerd heb, maken gebruik van twee in de natuurkunde welbekende theorieën: de *dichtheidsfunctionaaltheorie* (DFT) en de *Greense functietheorie*. De eerste theorie wordt gebruikt om de meest gunstige positie van de atomen en de elektronen in een bepaalde cluster atomen uit te rekenen, uitgaande van een ongeveer correcte beschrijving van de structuur. Hierbij is de structuur in evenwicht, oftewel in rust; er is geen spanning over aangebracht en er loopt geen stroom doorheen. Deze resultaten worden vervolgens gebruikt in de tweede theorie, die berekent hoe de elektronen zich gaan bewegen als je wel een spanning aanlegt over de structuur en zo berekent hoeveel stroom er gaat lopen.

Binnen elk kwantummechanisch probleem zijn de grote vragen: waar zitten de elektronen, hoe worden zij beïnvloed door de omgeving en hoe beïnvloeden zij op hun beurt de elektronen om hen heen? En alsof dat nog niet ingewikkeld genoeg is, het wordt nog gecompliceerder wanneer je bedenkt dat binnen kwantummechanica elektronen geen vaste positie en snelheid hebben, maar dat je slechts kunt spreken over een kans dat ze op een bepaalde plek in de ruimte zitten en een bepaalde snelheid hebben. Deze kansverdeling noemen we de *golffunctie* van het systeem. Met deze golffunctie kunnen we in principe alle eigenschappen uitrekenen waarin we geïnteresseerd zijn. Het is dus zaak om zo goed mogelijk de golffunctie uit te rekenen. Eén van de belangrijkste eigenschappen is de totale energie van het systeem. We zijn immers op zoek naar de structuur in evenwicht, en dit betekent per definitie dat de energie zo laag mogelijk is. Echter, met al vlug zo'n 5.000 elektronen in een heel kleine structuur is het een

Golffunctie



De kansverdeling waar de elektronen zitten, ook wel de golffunctie genoemd, kunnen we niet alleen berekenen en meten met een STM, we kunnen hem zelfs manipuleren. De maker van bovenstaand plaatje heeft ijzeratomen in een ring neergelegd (hoge elektrondichtheid, rode bergjes) op een koper oppervlak. Hierdoor verandert ook de golffunctie binnenin de ring: het begint te rimpelen. Het zijn niet de atomen die hier omhoog en omlaag komen, slechts de kans om op die plek een elektron aan te treffen. Uit: *Science* **262**, 218-220 (1993).

onmogelijke opgave om deze golffunctie exact uit te rekenen. Dat is de reden dat we bepaalde benaderingen moeten gebruiken.

Een eerste, veelgebruikte benadering is de *Born-Oppenheimer benadering*. Je neemt dan aan dat de kernen van de atomen stilstaan, zodat de invloed van de omgeving op de elektronen tenminste niet afhangt van de tijd. De reden waarom je dit kan aannemen is dat de elektronen veel lichter zijn en daarom veel sneller bewegen dan de kernen. De elektronen kunnen zich dus direct aanpassen aan de langzame bewegingen van de kernen. Dit maakt het probleem al een stuk eenvoudiger, maar nog steeds niet uit te rekenen.

Een tweede onmisbare benadering in deze berekeningen is de *gemiddeld-veld benadering*. Je neemt dan aan dat de elektronen niet op elk ogenblik alle andere elektronen op dat ogenblik voelen, maar slechts de overige elektronen gemiddeld over de tijd. De invloed van de overige elektronen op één elektron is dan ook niet

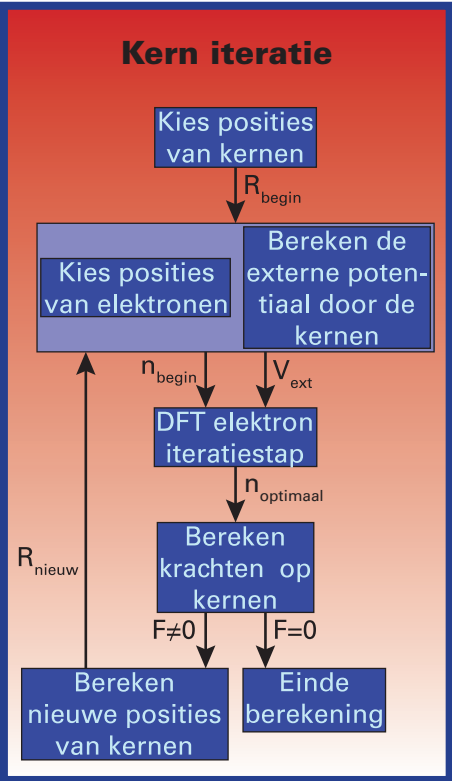
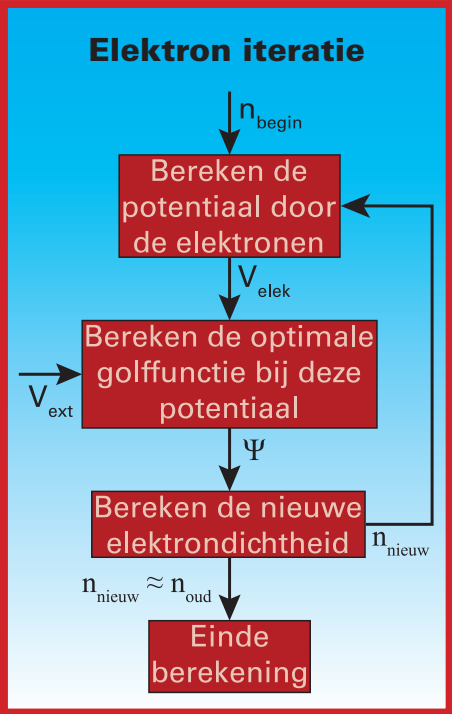
meer afhankelijk van tijd. Wanneer de beweging van twee elektronen echter gecorreleerd is, dan is dit geen goede benadering. Deze benadering wordt in praktijk altijd gebruikt in DFT berekeningen.

DFT is een theorie die ontwikkeld is in de jaren '60, vóór de ingebruikname van de huidige computers. Tegenwoordig wordt ze op grote schaal gebruikt door natuur- en scheikundigen. Ze is gebaseerd op een stelling die bewezen is door de heren Hohenberg en Kohn. Deze stelling zegt dat er in evenwicht een één-op-één-relatie is tussen de dichtheid van de elektronen in de ruimte en de golffunctie van het systeem. Dit betekent dat wanneer je de elektrondichtheid kent, oftewel wanneer je weet waar de elektronen zich gemiddeld bevinden, je de golffunctie en zo de totale energie kunt uitrekenen. Om deze energie uit te rekenen, hoef je alleen maar de dichtheid in te vullen in een universeel functionaal. Het woord *universeel* houdt hier in dat de precieze wiskundige vorm van de functionaal niet afhangt van het systeem dat je beschouwt. We zoeken dus die elektrondichtheid voor welke de uitgerekenende energie minimaal is.

Een eenvoudige opgave dus, dat minimum van een functionaal vinden. Er zijn echter drie problemen met het toepassen van deze theorie. De eerste is dat wel is aangetoond door de heren Hohenberg en Kohn dat er een universeel functionaal bestaat waar je de dichtheid invult en de totale energie uitkomt, maar de precieze vorm hiervan is onbekend. We moeten dus een functionaal gebruiken die ongeveer hetzelfde doet. Er zijn verschillende manieren om zo een functionaal te construeren. De meest gebruikte manier is om de hierboven beschreven gemiddeld-veld benadering te gebruiken. De functionaal maakt dan slechts gebruik van de gemiddelde elektrondichtheid in plaats van de echte elektrondichtheid. Een tweede probleem is dat er veel elektronen zijn

die zo dicht bij de kern zitten, dat ze ten eerste nooit kunnen loslaten en dus nooit stroom kunnen geleiden en ten tweede ook nooit een elektronpaar kunnen vormen om een molecuulbinding aan te gaan. Ze doen dus eigenlijk voor spek en bonen mee. De berekeningen worden veel sneller wanneer de elektronen dichtbij de kern niet expliciet meegenomen worden in de berekening. Hun enige invloed is dan om de elektrische lading van de kernen een beetje af te schermen. Een derde probleem is dat de dichtheid afhangt van de golf functie en dat de golf functie afhangt van de dichtheid. We weten in het begin van de berekening echter geen van beide! We gaan dan uit van een elektrondichtheid die ongeveer klopt en berekenen hiermee wat de bijbehorende golf functie zou zijn. Met deze golf functie berekenen we vervolgens welke elektrondichtheid hierbij hoort. In het algemeen wijkt dat een klein beetje af van de oorspronkelijke dichtheid, dus we corrigeren deze een beetje en rekenen hiermee opnieuw de golf functie uit. Dit corrigeren doen we een aantal keer, net zo lang totdat de correcties heel erg klein zijn. Dit proces van een berekening herhalen totdat de correcties heel klein zijn heet een iteratief proces. Uiteindelijk heb je een één-op-één relatie tussen dichtheid en golf functie, en de stelling hierboven zegt dat dit alleen het geval is in evenwicht. Dit is precies wat je wilde bereiken.

Tot nu toe gingen we er steeds van uit dat de kernen stil stonden, maar ook deze positie ken je niet van tevoren. Nadat je bovenstaand beschreven iteratieproces hebt toegepast op een systeem met een bepaalde vooraf bepaalde positie voor de kernen, weet je dus waar de elektronen zich zouden bevinden in evenwicht. Nu kun je uitrekenen welke krachten de elektronen uitoefenen op de kernen. Je kunt de kernen vervolgens een klein beetje in de richting van die krachten bewegen en de gehele procedure hierboven opnieuw uitvoeren. Uiteindelijk zullen alle



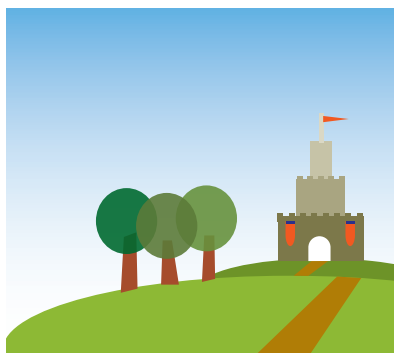
krachten die op de kernen worden uitgeoefend door de elektronen elkaar uitmiddelen, waardoor de netto kracht op de kernen nul is en de kernen dus stilstaan. Dit heet dan de geometrische evenwichtsstructuur van het systeem. Een groot deel van de rekentijd gaat zitten in het vinden van deze optimale structuur, want je moet dit wederom met een iteratief proces uitrekenen, waarbij je bij elke nieuwe positie van de kernen een tweede iteratief proces moet uitvoeren om de positie van de elektronen uit te rekenen.

Het programma waarmee ik de DFT berekeningen uitgevoerd heb, heet *Spanish Initiative for the Electronic Structure calculations of Thousands of Atoms*, of kortweg SIESTA. Wanneer ik dus niet met IETS bezig, was ik wel met SIESTA bezig. Ik zal verder niet uitleggen hoe het precies in zijn werk gaat (staat allemaal uitvoerig uitgelegd in mijn proefschrift), maar met deze theorie kun je behalve de optimale atoomposities en de optimale elektrondichtheid ook uitrekenen met welke frequenties bepaalde moleculen gaan trillen, in welke richting de atomen dan bewegen en hoe groot de kans is dat je hem met een elektron aan het trillen kan brengen.

Greense functietheorie

Bij deze nodig ik de lezer uit de laatste zin in de vorige paragraaf nogmaals te lezen. Staat hier nou echt dat we met DFT de kans kunnen uitrekenen dat een elektron een molecuul laat trillen? Maar dan zijn we er toch? Wanneer de kans bijvoorbeeld 10% is dat een elektron een molecuul laat trillen wanneer hij hier doorheen gaat, dan is de toename van de geleiding toch gewoon 10%? Dan hebben we toch geen tweede theorie nodig?

Helaas is het echter niet zo eenvoudig. We zien namelijk iets over het hoofd hier. We kunnen wel uitrekenen hoe groot de kans is dat een elektron een trilling kan aanslaan wanneer hij een bepaald pad aflegt, maar dit pad dat hij aflegt weten we niet met DFT. In bovenstaand voorbeeld kan het elektron bijvoorbeeld een ander pad kiezen dan door dat gedeelte van het molecuul waar de atomen trillen. Vergelijk het met een prachtig kasteel langs een klein rustiek landweggetje. De kans dat je dit kasteel ziet wanneer je er langs rijdt is vrij groot. Toch zullen de meeste automobilisten het kasteel niet zien, omdat ze liever de snelweg eromheen nemen. Het afgelegde pad van zowel automobilisten als elektronen is dus van belang voor wat zij meemaken onderweg.



Met DFT kun je wel uitrekenen hoe groot de overlap is tussen twee elektron-orbitalen, zoals weergegeven in de box ‘Tunnelen’. Neem even voor het gemak aan dat deze orbitalen gecentreerd zijn rondom twee verschillende atomen. Wanneer de overlap groot is, is het gemakkelijk voor een elektron om te bewegen van het ene atoom naar het andere. In het algemeen geldt dat hoe verder de twee orbitalen van elkaar verwijderd zijn, hoe kleiner de overlap is. De atomen die diep in de tip zitten en de atomen die diep in het oppervlak zitten, zijn zo ver van elkaar verwijderd, dat de kans dat een elektron van het ene atoom naar het andere beweegt nihil is. Toch kan een elektron deze route afleggen! Dit doet hij dan niet rechtstreeks, maar via vele kleine stukjes. Eerst beweegt het elektron zich naar zijn buuratom, vervolgens nog eentje verder, vervolgens tunnelt het naar het oppervlak, en daar vervolgt het zijn weg naar het atoom dat je oorspronkelijk voor ogen

had. De kans dat een elektron zo'n pad aflegt hangt af van alle kansen afzonderlijk dat het elektron een bepaalde stap zet. Al deze kansen moet je met elkaar vermenigvuldigen en dan weet je de kans dat het elektron zulk een pad aflegt. Er zijn echter meerdere paden mogelijk tussen twee atomen, elk met een eigen kans dat het elektron dit pad neemt. De totale kans voor het elektron om van A naar B te komen is dan de optelsom van alle kansen van de afzonderlijke paden. De transportkansen tussen elk paar atomen worden bijgehouden in een grote tabel, die we Greense functie noemen, vernoemd naar de 19^e eeuwse wiskundige heer Green. Met behulp van de Greense functie kunnen we uitrekenen hoe groot de kans is dat bij een bepaald aangelegd voltage een elektron van een atoom in de tip naar een atoom in het oppervlak gaat, en hiermee kunnen we de tunnelstroom berekenen.

Hoewel het principe niet zo heel moeilijk is, kost het enorm veel computerrekentijd om deze berekeningen een beetje fatsoenlijk uit te voeren. Ook hier moeten we dus weer benaderingen toepassen. De eerste benadering die we altijd toepassen is dat de kans dat

Stapstenen



Het springen van een elektron van orbitaal naar orbitaal kun je zien als het oversteken van een vijver met behulp van zogenaamde stapstenen. De kans om van A naar B te komen zonder in het water te vallen is de vermenigvuldiging van de kansen dat je niet in het water valt per sprong die je maakt onderweg van A naar B. Hoe dichter de stenen bij elkaar liggen, hoe makkelijker je een bepaalde sprong kan maken. De 'tunnelstap' is de verste sprong, en dit bepaalt in grote mate je succes om zonder nat te worden de overkant te bereiken. Hoe je je pad ook kiest, het is slim om deze sprong maar één keer te wagen!

een elektron tunnelt zo klein is, dat het dit hooguit één keer doet. Alle paden waarin het elektron meer dan één keer tunnelt (dus van tip naar oppervlak, terug naar de tip, en weer terug naar het oppervlak) worden verwaarloosd. Een tweede benadering is hoe we de kans op tunnelen uitrekenen. In principe volgt dit uit een DFT berekening met de tip boven het oppervlak. Er blijkt dan al gauw dat deze tunnelkans enorm sterk afhangt van de positie van de tip ten opzichte van het oppervlak. Voor elke positie van de tip zouden we dan opnieuw een DFT berekening moeten uitvoeren. Dit is echter te tijdrovend. In plaats hiervan rekenen we met DFT de tunnelkans uit voor een aantal tipposities en we nemen aan dat we hiermee de kans voor elke positie hier tussenin kunnen uitrekenen door middel van interpolatie. De manier van interpolatie, in dit geval een zogenaamde Slater-Koster parameterisatie, is belangrijk voor de uiteindelijke uitkomst en dient dus correct, nauwkeurig en toch efficiënt te worden uitgevoerd. Hierop valt momenteel nog wel wat te verbeteren.

Het programma waarmee ik de Greense functie berekeningen uitgevoerd heb heet GREEN, maar dit is geen afkorting voor het een of ander. Suggesties anders dan *Gives Reasonable Estimates for Experimental Nonsense* zijn van harte welkom! Het programma is geschreven door mijn collega in Madrid, Jorge Cerdá.

De LOIT methode

De hierboven beschreven methode om de stroom door de STM opstelling te berekenen, houdt geen rekening met inelastische effecten. Wanneer we echter ook in de berekeningen willen meenemen dat elektronen een trilling kunnen bewerkstelligen, moeten we opnieuw een benadering doen. Deze benadering is de kern van mijn proefschrift, en de meest bijdragende factor aan het veld. Hij is eigenlijk best eenvoudig om uit te leggen. Hiervoor moeten we ons realiseren hoe een elektron een trilling kan aanslaan. Dit is namelijk altijd bij een stap van een elektron-orbitaal naar een ander (of soms hetzelfde) elektron-orbitaal. We maken nu onderscheid tussen de volgende twee gevallen:

1. De twee orbitalen behoren tot twee atomen die óf allebei in de tip zitten, óf allebei in het oppervlak. De kans dat een elektron een trilling aanslaat kan dan vrij groot zijn, want de orbitalen liggen dichtbij elkaar en overlappen elkaar veel.
2. De twee orbitalen behoren tot twee atomen waarvan er één in de tip zit en de ander in het oppervlak. De kans dat een elektron een trilling aanslaat is dan vrij klein, want de orbitalen overlappen elkaar nauwelijks. Een stap van tip naar oppervlak met tegelijkertijd een trilling aanslaan wordt inelastisch tunnelen genoemd.

De benadering is nu om een van beide processen te verwaarlozen. In eerste instantie zou je denken dat je het tweede proces kan verwaarlozen, omdat deze kansen vele malen kleiner zijn dan in het eerste proces. Deze benadering is ook degene die het meest is toegepast in bestaande vakliteratuur. Ik toon echter in mijn proefschrift aan dat het noodzakelijk is om proces 2 ook mee te nemen in de berekening, en tevens dat proces 1 vaak wel verwaarloosd mag worden! Hoe kan dat nou?

Knelpunten aanpakken

Transport door tip
Tunnel-transport
Transport door oppervlak

Transport door tip
Tunnel-transport
Transport door oppervlak

Wanneer je de doorstroming van een rits auto's wil verhogen, kun je wel simpelweg nieuw asfalt aanleggen, maar het is effectiever om het knelpunt aan te pakken. In dit geval is de tunnel het knelpunt, en stroomt het verkeer veel beter door wanneer je

die verbreedt. Hetzelfde geldt voor de STM. Om de geleiding het meest te verhogen, is een kleine toename in de tunnelkans veel belangrijker dan een grotere toename in geleiding binnen het tip of het oppervlak. Dat is de kern van de LOIT methode.

De reden dat je proces 2 niet mag verwaarlozen is dat weliswaar de kans klein is dat je een molecuul laat trillen, maar dat het “concurrerende” pad, elastisch tunnelen, ook een zeer kleine kans heeft. Wanneer je het tunnelen dus een klein beetje kan helpen door een extra pad in te bouwen, zal dit relatief veel invloed hebben op de stroom. De geleiding neemt hierdoor relatief gezien best veel toe. Om dezelfde reden kun je proces 1 vaak

verwaarlozen. Je laat door het toevoegen van een extra (inelastisch) pad binnen de tip of binnen het oppervlak de geleiding wel toenemen, maar omdat de geleiding daar toch al groot was, zal dit relatief weinig invloed hebben.

Een tweede stelling die blijkt uit het proefschrift is dat je ook voor het inelastische tunnelen kunt aannemen dat de elektronen dit slechts éénmaal doen. Het aantal malen tunnelen in een berekening noemen we de orde van het tunnelproces, en daarom hebben we deze nieuwe methode om de stroom te berekenen de *lowest order in inelastic tunneling* methode genoemd. Zeg maar LOIT. Binnen een zeer eenvoudig model hebben we deze LOIT methode getest, en het blijkt dat hij erg nauwkeurig is zolang je aan bepaalde voorwaarden voldoet waar je bij een STM in het algemeen wel aan voldoet. Daarna heeft Jorge de methode ingebouwd in GREEN en hebben we het toegepast op een aantal realistische STM systemen.

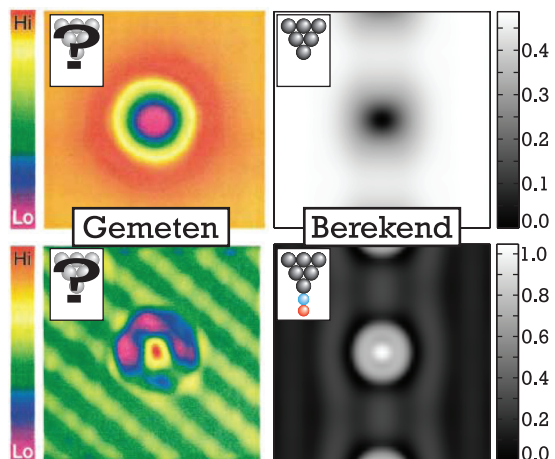
Een voorbeeld: welke tip is gebruikt in welk experiment?

De resultaten van het toepassen van de methode op realistische systemen zijn nogal technisch van aard. Voor diegene die er echt in geïnteresseerd is, raad ik aan om mijn proefschrift erop na te slaan. Hier laat ik echter met een tweetal voorbeelden zien hoe de ontwikkelde LOIT methode kan helpen om data te interpreteren

Bij een STM experiment weet je niet precies hoe het uiteinde van je tip eruit ziet. Hij kan scherp zijn of bot, en er kunnen moleculen aanzitten waarvan je eigenlijk alleen verwacht dat ze op je oppervlak zitten. Dat je dit niet weet kan een probleem opleveren, want het kan van groot belang zijn voor hoe je STM plaatjes en je IETS grafieken eruit zien. We hebben hiervoor dus de berekeningen nodig om de experimentele resultaten juist te interpreteren.

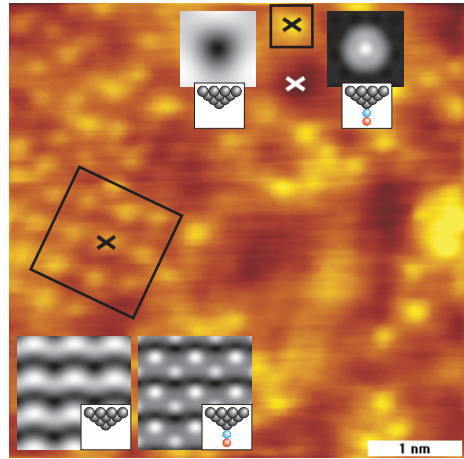
Hiernaast staan aan de linkerkant twee STM plaatjes gemaakt van een eenzaam koolstofmonoxide (CO) molecuul op een zilver oppervlak, gemaakt met twee verschillende tips. Je verwacht dat het molecuul uitsteekt en dat je dus altijd een bultje zou meten met behulp van de STM. Toch zie je dat in de bovenste van de twee gevallen het molecuul uitziet als een dal! Hoe dit precies kan, gaat te ver om hier uit te leggen. Dit is echter precies waar we modellering nodig hebben

voor de juiste interpretatie. De STM plaatjes kunnen we namelijk ook berekenen, met het grote verschil dat we in de berekening wel weten hoe het uiteinde van de tip eruit ziet. Sterker nog, dat kunnen we zelf bepalen! Je kunt dus per tip voorspellen hoe een eventueel STM plaatje eruit zou zien, en door deze te vergelijken met het experimentele plaatje kun je nagaan welke tip gebruikt is in het experiment. Wanneer we het STM plaatje berekenen met een schone, scherpe tip van zilver, dan zie je dat het molecuul ook eruit ziet als een dal (rechtsboven), terwijl het molecuul eruit ziet als een bultje wanneer we het STM plaatje berekenen met een scherpe tip van zilver met een CO molecuul

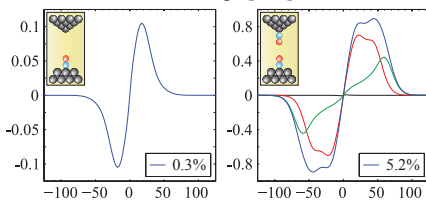
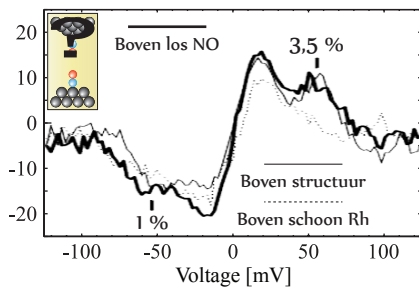


hieraan vast (rechtsonder). Hieruit concluderen we dat het plaatje linksboven gemaakt is met een schone tip en het plaatje linksonder met een tip met een molecuul eraan.

Soms zijn STM plaatjes alleen echter niet voldoende om je tip uit te zoeken. Hiernaast zie je een experimenteel STM plaatje van stikstofmonoxide (NO) moleculen op een rhodium oppervlak. Links in het midden zie je de moleculen in een mooie structuur bij elkaar zitten, en bij het kruisje midden bovenin zie je een los molecuul. De vraag is nu met welke tip dit plaatje gemaakt is. De plaatjes ernaast geven twee berekende STM plaatjes van de structuur en twee van een los molecuul, elk gemaakt met een verschillende tip; eentje met een NO molecuul aan de tip, de ander zonder. Bij de structuur lijkt het plaatje gemaakt met de schone tip het meeste op het experiment (bultjes in een vierkant patroon), maar bij het losse molecuul lijkt het plaatje gemaakt met de tip met het NO molecuul het meeste op het experiment (bultje in plaats van dal). We kunnen hieruit dus niet concluderen welke tip in het experiment gebruikt is.



Met deze tip zijn echter ook IETS grafieken gemaakt. Deze zijn hieronder te zien. We beschouwen nu de IETS grafiek die gemaakt is met de tip boven een los NO molecuul, bovenaan in het midden, maar dezelfde trend geldt voor de IETS grafiek die gemaakt is met de tip boven de structuur. Rond 50 mV is een toename van de geleiding (te zien als een piek in de IETS grafiek) gemeten van 3,5%. De twee grafieken eronder geven twee berekende IETS grafieken met de LOIT methode. Deze is hier toegepast met een extra benadering, de zogenaamde *wide band limit* of *vlakke bandbenadering*, waarin alle effecten in de IETS grafiek worden weggegooid, behalve diegene die veroorzaakt worden door het laten trillen van moleculen. Je kunt zien dat zonder NO aan de tip er bijna geen trillingen gemeten zouden worden. In totaal minder dan 1% toename



van de geleiding en geen toename rond 50 mV. Met een NO aan een soortgelijke tip is de toename van de geleiding meer dan 5%. De precieze toename is afhankelijk van vele details, maar je kunt in ieder geval zien dat dit veel hoger is dan zonder NO aan de tip. Nadere bestudering leert ons dat de toename gedeeltelijk komt doordat je het NO molecuul op het oppervlak laat trillen (de rode lijn geeft deze bijdrage weer), maar deels ook omdat het NO molecuul aan de tip meetrilt (de groene lijn geeft deze bijdrage weer). Alle gebruikte tips met een NO molecuul eraan laten een dergelijke toename bij 50 mV zien, en geen enkele van de gebruikte tips zonder een NO molecuul eraan. Hieruit concluderen we dat

het STM plaatje gemaakt is met een tip met een NO molecuul eraan.

Mijn proefschrift beschrijft nog meer toepassingen van het gebruik van de LOIT methode, en bovendien nog een hoofdstuk over de structuurbevestiging van een bepaalde laag van moleculen, aangebracht op een zilver oppervlak. Dit is echter te technisch van aard, en deze wil ik hier dan ook niet behandelen.

Samenvatting

In conclusie kun je aan de hand van dit onderzoek zeggen dat de LOIT methode die we ontwikkeld hebben een goede methode is om de stroom te berekenen door een STM opstelling, waarbij we rekening houden met trillende moleculen. Hoe goed een methode is hangt af van twee (tegenstrijdige) kenmerken: hoe nauwkeurig is de methode en hoe efficiënt is de methode? In het algemeen geldt dat hoe nauwkeuriger je iets uitrekent, hoe langer dit duurt. Enerzijds is de LOIT methode nauwkeurig omdat hij toestaat dat je veel details toelaat in de berekeningen, zoals hoe de tip er precies uitziet. Dit is van cruciaal belang om verschillen te kunnen verklaren in verschillende STM plaatjes en IETS grafieken, zoals ik in het vorige stukje al liet zien. Anderzijds is de LOIT methode efficiënt doordat we een benadering gemaakt hebben die weinig tot geen invloed heeft op het eindresultaat, maar wel veel rekentijd bespaart. Zonder deze benadering was het onmogelijk om eenzelfde soort berekening uit te voeren met evenveel detail. Deze combinatie van nauwkeurigheid en efficiëntie maakt de LOIT methode een toegevoegde waarde aan de huidige stand van de wetenschap.

Nieuwe geuren maken



Het toestaan van details maakt ook mogelijk dat we als "tip" een gecompliceerd eiwit kunnen nemen, die in de neus zou kunnen voorkomen. We kunnen dan de kans uitrekenen dat dit eiwit een geurmolecuul kan laten trillen en kijken of er een verband gevonden kan worden tussen deze kans en de geursterkte. Voordat het zover is moeten we echter eerst weten hoe zo'n eiwit uitziet en hoe een geurmolecuul hieraan vast zit. Hierbij moeten we rekening houden met de biologische omgeving binnen de neus, oftewel met water en zouten hierin opgelost. Dit levert extra complicaties op die eerst opgelost moeten worden. Daarom zie ik de LOIT methode pas toegepast worden op het vraagstuk over de neus indien hier eerst meer aandacht aan is besteed.

Dankwoord

Zo, de thesis is af; dat zit erop! Nu alleen nog een dankwoord schrijven, een stuk tekst dat enerzijds niet als het belangrijkste van een thesis ervaren wordt, maar dat paradoxaal genoeg wel het meest gelezen wordt. Natuurlijk wil iedereen die ook maar zijdelings betrokken is geweest bij het werk van de promovendus nagaan of de betrokken persoon vermeld wordt en wat de promovendus hierover te melden heeft. Ik zal jullie dan ook niet teleurstellen door eveneens een dergelijk stuk proza te vervaardigen.

Want hoewel het cliché klinkt, een proefschrift zoals deze komt inderdaad niet tot stand zonder de bijdragen van verschillende mensen om mij heen. Als eerste wil ik mijn co-promotor en dagelijks begeleider van harte bedanken. Kees, ik ben blij dat je altijd tijd voor me vrij wist te maken, waardoor ik praktisch op elk ogenblik van de dag bij je binnen kon vallen om mijn resultaten en ideeën te delen, om inspiratie op te doen voor interpretaties van data, om adviezen te vragen, of om te discussiëren over spannende fysica. Ook buiten de natuurkunde om heb ik je ervaren als een aangenaam persoon, waarmee je altijd zowel een stevige discussie kan voeren als een terloops praatje kan maken, onder het genot van een kop koffie of een glas Italiaanse wijn. Bedankt voor de afgelopen vijf en een half jaar!

During my PhD project, I had the luck to not have only one, but two co-promotors! Almost the entire contents of this thesis are the result of a fruitful collaboration with my daily supervisor, mentor, teacher and colleague during my seven months which I spent in Madrid. Jorge, muchas gracias for your never-ending guidance and enthusiasm! I have learned so much from you about DFT and NEGF in particular, about how to perform gigantic calculations in general, and about how to critically write a thesis. And to all the people who have the luck to work together with Jorge once in their life: try to have him invite you to come over for dinner: he is a great cook and his kids are amazing company.

Behalve twee co-promotoren is een promotor natuurlijk onontbeerlijk: iemand die het overzicht behoudt op je voortgang, iemand die je werk kritisch kan beoordelen vanaf een zeker afstand. René, hartelijk bedankt dat je mij deze mogelijkheid tot het behalen van mijn PhD geboden hebt en voor je opgewekte persoonlijkheid tijdens groepsbijeenkomsten en de spaarzame momenten dat je de tijd vond om koffie te drinken op Spectrum.

Bij deze wil ik ook graag mijn twee paranimfen bedanken. Kevin, je wetenschappelijke kunde, je sterke gevoel voor humor en je nimmer aflatende goedhartigheid zorgen ervoor dat ik al meer dan tien jaar graag met je samenwerk op professioneel vlak, maar nog meer dat ik al die tijd blij ben met jou als vriend. Marian, dankzij onze promoties hebben we elkaar leren kennen, en dat klikte meteen. Ik ben blij dat we elkaar zo goed aanvoelen en altijd een gezellige tijd samen hebben.

Ik heb met vele collega's mogen samenwerken de afgelopen vijf en een half jaar. Bij deze wil ik iedereen bedanken voor zijn of haar bijdrage aan mijn werk. Joris, ik wil jou bedanken dat je mij hebt begeleid tijdens mijn afstuderen en mij wegwijs gemaakt hebt met de STM. Gerard, bedankt dat je de STM in topconditie gehouden hebt, door hem binnen no time gerepareerd te hebben wanneer er weer eens iets stuk was of door uitbreidingen te helpen verzinnen en bouwen. Wijnand, bedankt voor het delen van je kunde op het vlak van elektronica en computers; zonder jou had ik al die berekeningen niet kunnen uitvoeren vanuit Eindhoven. Richard, bedankt voor het verrichten van HREELS experimenten voor mij en voor de gezellige spelletjesavonden. Jos en Nando, bedankt voor de samenwerking om de experimenten bij lage temperaturen te kunnen

verrichten. *Juanma, thanks a lot for keeping the computers in Madrid up and running. Without you, both Jorge and I would be helpless. Take it easy!* Erik, bedankt voor het mij introduceren in het fenomeen Adobe; nu kan ik tenminste mooie figuren maken, foto's bewerken en, niet geheel onbelangrijk, belachelijke filmpjes maken! *Furthermore, I would like to thank all colleagues of M2N for a pleasant time: Reinder, Martijn, Marta, Cristina, Alex, Friso, Rein, Yingxin, Rik, Nick, Jiri, Ron, J(u)an, Ondra, Zdenek, Stephan, Sjors, Dimitri, Klara, Simon, Wijnand, Christian, Augusta, Marije, Peter, Stan, Michael, Zubal, Andrzej, Salomon, Siebe, Rein, Marco, Marco, Jos, Pavel, Arpan, Igor, Seva, Willem, and everybody of M2N at the chemistry side.*

A sincere thanks to the reading committee, for your critical reading and plentiful comments. Jan, Harald, Henk and Thomas: thanks in advance for the tough defense!

Naast mijn collega's wil ik natuurlijk ook al mijn vrienden bedanken, die ervoor gezorgd hebben dat ik de afgelopen jaren een leuke tijd gehad heb en dat ik Eindhoven echt als mijn 'thuisstad' ben gaan ervaren. Gelukkig zijn het er teveel om allemaal bij naam te noemen hier. Armanda, ik vond het fijn om al die jaren met jou in huis te wonen. Behalve mijn vrienden wil ik hierbij ook mijn vader en moeder, Albert en Annelies, en mijn zus en haar familie, Jolanda, Richard, Isa en Milan, bedanken.

Monica, it were this PhD project and faith that brought us together. Since then you know how to get the best out of me. I hope we never stop completing each other.