

# Snelle metingen aan water

Water is een stof waarmee iedereen vertrouwd is. Desondanks is water een zeer gecompliceerde stof, doordat watermoleculen waterstofbruggen met elkaar kunnen vormen. Aan deze waterstofbruggen hebben we te danken dat water geen gas is, zoals het geval is bij andere kleine moleculen. In vloeibaar water worden deze waterstofbruggen voortdurend aangemaakt en weer verbroken. Verrassend genoeg was er tot voor kort weinig directe experimentele informatie beschikbaar over de details van dit proces. De reden hiervoor moeten we zoeken in de snelheid waarmee de waterstofbrugdynamica plaatsvindt bij kamertemperatuur, die buiten het bereik lag van experimentele technieken. Sinds een jaar of vijf biedt spectroscopie met korte mid-infraroodpulsen echter de mogelijkheid het gedrag van de waterstofbruggen van water in de tijd te volgen. Han-Kwang Nienhuys



Han-Kwang Nienhuys studeerde experimentele natuurkunde in Utrecht. Hij promoveerde op 30 januari 2002 aan de TU Eindhoven op het proefschrift "Femtosecond mid-infrared spectroscopy of water". Zijn promotieonderzoek verrichtte hij bij Huib Bakker aan het FOM-Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica in Amsterdam. Sinds 1 mei is hij als postdoc werkzaam bij de vakgroep 'Chemical Physics' aan de Universiteit van Lund in Zweden.

In water is een waterstofbrug de binding tussen de OH-groep van het ene watermolecuul en een zuurstofatoom van een ander molecuul, kortweg genoteerd als OH...O. Deze binding ligt qua sterkte in tussen de Vanderwaalsbinding en de covalente binding zoals je die binnen moleculen hebt. Ieder watermolecuul (H<sub>2</sub>O) kan tot vier waterstofbruggen vormen met naburige watermoleculen, waardoor er een netwerkstructuur ontstaat. Figuur 1 geeft een voorstelling van zo'n netwerk. Aangezien water een vloeistof is, valt te verwachten dat dit waterstofbrugnetwerk zeer dynamisch is: elke waterstofbrug bestaat slechts gedurende een beperkte tijd, waarbinnen zijn lengte fluctueert en waarna hij verbroken wordt terwijl er elders weer nieuwe waterstofbruggen gevormd worden. Hoe snel gaat dat nu? Je kunt een ruwe

afschatting maken aan de hand van de zelfdiffusiecoëfficiënt van water. Een watermolecuul heeft een straal  $r \approx 0,15$  nm en een zelfdiffusiecoëfficiënt  $D = 2,26 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. De typische tijd waarin een watermolecuul een afstand ter grootte van zijn eigen straal aflegt, is dan  $r^2/2D \approx 5$  ps. Dit is een indicatie voor de levensduur van een waterstofbrug in vloeibaar water. Voordat een individuele waterstofbrug daadwerkelijk ophoudt te bestaan, zal hij nog de nodige snelle lengtefluctuaties ondergaan; dit getal is dus een bovengrens. Een ondergrens voor de tijdschaal wordt gedefinieerd door de eigentrilling van een O...HO-vibratie, die in het infrarood zichtbaar is bij ongeveer 6 THz (50 nm), wat overeenkomt met een typische tijdschaal van 30 fs.

## TIJDOPGELOSTE MID-INFRA-ROOD-SPECTROSCOPIE

Om iets te weten te komen over de dynamica van waterstofbruggen in water heb je dus een experimentele techniek nodig die gevoelig is voor processen op een tijdschaal tussen de 30 fs en 5 ps. Mid-infraroodspectroscopie, dat wil zeggen spectroscopie met golflengtes tussen de 2 en 10  $\mu$ m, vormt hiervoor de basis. In de scheikunde wordt mid-infraroodspectroscopie gebruikt om stoffen te analyseren. Moleculaire vibraties, waarbij de atomen van een molecuul ten opzichte van el-

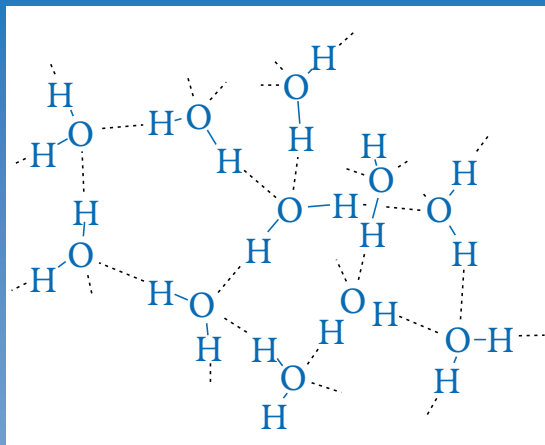


Figure 1 **Netwerk van waterstofbruggen in vloeibaar water. Bij kamertemperatuur heeft een watermolecuul gemiddeld 3,4 waterstofbruggen.**

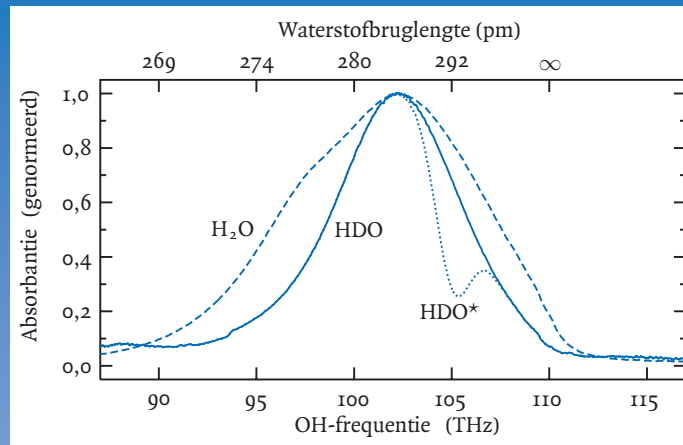


Figure 2 **Infrarood-absorptiespectra van vloeibaar HDO (opgelost in D<sub>2</sub>O) en puur H<sub>2</sub>O. Op de schaal bovenin staan de corresponderende waterstofbruglengtes, gedefinieerd als de OH-O-lengte, voor HDO-moleculen. De curve 'HDO\*' geeft schematisch weer hoe het spectrum eruit zou zien na excitatie bij 105 THz.**

kaar trillen, absorberen namelijk typisch bij dergelijke golflengten, met frequenties die karakteristiek zijn voor de structuur van het molecuul. Een watermolecuul absorbeert bijvoorbeeld rond 102 THz (3 mm) als gevolg van de OH-vibratie. De precieze frequentie van deze vibratie blijkt af te hangen van de lengte van de bijbehorende waterstofbrug [1]. De absorptiefrequentie in het infrarood is dus een maat voor de waterstofbruglengte.

In een H<sub>2</sub>O-molecuul zitten twee OH-groepen, die zich gedragen als gekoppelde slingers. Het gezamenlijke systeem heeft in dit geval twee dicht bij elkaar liggende eigenfrequenties. Om de interpretatie te vereenvoudigen is het meestal makkelijker om een van de twee waterstofatomen door een deuteriumatoom (tweemaal zo zwaar als een waterstofatoom) te vervangen, waardoor de OH-vibratie grotendeels ontkoppeld raakt van de rest van het molecuul en waardoor er een eenduidig verband ontstaat tussen de vibratiefrequentie en de waterstofbruglengte. Figuur 2 toont de absorptiespectra van H<sub>2</sub>O en HDO. De laatste heeft door zijn ontkoppelde en daardoor geïsoleerde OH-vibratiemode een wat smaller en symmetrischer spectrum. Dankzij het verband tussen de OH-frequentie en de waterstofbruglengte is het absorptiespectrum van HDO ook te lezen als een distributie van waterstofbruglengtes.

In tijdsopgeloste infraroodspectroscopie slaat een intense infrarode laser-

puls ('pomppuls') zó veel OH-groepen in een monster aan dat het absorptiespectrum van het water daarna meetbaar is veranderd. Een moleculaire vibratie is per slot van rekening een kwantummechanisch systeem, dat door resonant licht vanuit de grondtoestand ( $n = 0$ ) naar de eerste aangeslagen toestand ( $n = 1$ ) wordt gebracht. Als voldoende OH-groepen aldus zijn aangeslagen, zal het absorptiespectrum van het monster een 'gat' vertonen bij de excitatiefrequentie (de gestippelde lijn in Figuur 2). De vorm en tijdsevolutie van dit spectrale gat is te meten met behulp van een tweede infraroodpuls ('probe-puls') die een variabele korte tijdsvertraging ten opzichte van de eerste heeft. Voorts zijn de frequenties van beide pulsen verstembaar en hebben ze een duur van zo'n 200 fs (1 femtoseconde is  $10^{-15}$  seconde), vandaar de term 'femtoseconde-spectroscopie.' Figuur 3 geeft weer hoe zo'n experiment er in de praktijk uitziet.

#### TRANSIËNTE SPECTRA

Figuur toont hoe het gat in het absorptiespectrum van HDO opgelost in D<sub>2</sub>O eruit ziet op diverse tijdstippen kort na excitatie op 107 THz. Uiteraard zal dit gat verdwijnen wanneer het monster terugkeert naar thermisch evenwicht. Omdat dit proces van thermalisatie zich binnen enkele picoseconden voltrekt, noemen we deze spectra ook wel transiënte spectra. De eerste stap in de thermalisatie is het vervallen van aan-

geslagen OH-vibraties naar hun grondtoestand, met een tijdsconstante van 740 fs.

De OH-vibratie is enigszins anharmonisch, waardoor de  $1 \rightarrow 2$ -overgang een frequentie heeft die typisch zo'n 8 THz lager ligt dan de  $0 \rightarrow 1$ -overgang. De eerstgenoemde overgang wordt daardoor zichtbaar als een positief signaal (geïnduceerde absorptie) aan de linkerkant van het spectrum. Door de excitatie zijn er immers moleculen bijgekomen die bij die lagere frequentie absorberen. De mate waarin een OH-vibratie anharmonisch is, hangt samen met de lengte van de bijbehorende waterstofbrug: is deze korter, dan is het verschil tussen  $0 \rightarrow 1$ - en  $1 \rightarrow 2$ -frequenties groter. Daardoor loopt de  $1 \rightarrow 2$ -band breed uit naar links. De  $1 \rightarrow 2$ -band overlapt gedeeltelijk met de  $0 \rightarrow 1$ -band; de laatste loopt in werkelijkheid iets verder naar lage frequenties door dan figuur 4 op het eerste gezicht suggereert.

#### LENGTEFLUCTUATIES BETRAPT

Het effect van de lengtefluctuaties zien we duidelijker in figuur 5, met de absorptieveranderingen als functie van de tijd na excitatie. De gekozen excitatiefrequentie van 107 THz slaat die moleculen aan die toevallig op dat moment een waterstofbruglengte van 299 pm hadden. Direct na hun excitatie hebben we dus een spectraal gat rond 107 THz en een bijbehorende geïnduceerde absorptie (positief signaal) bij ongeveer 100 THz. De curve in

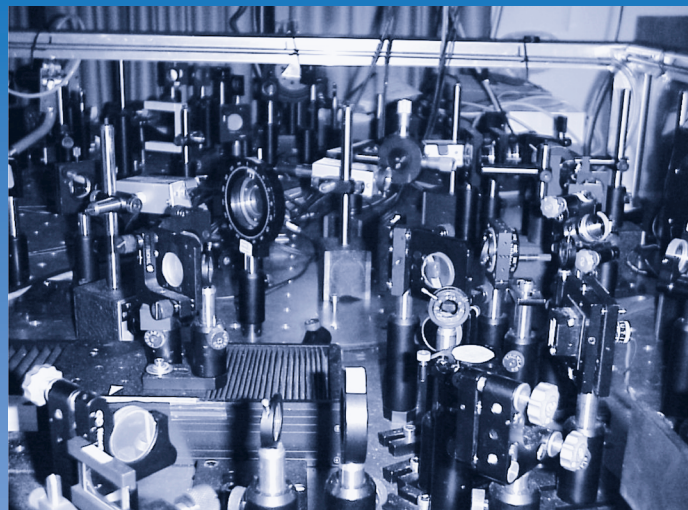
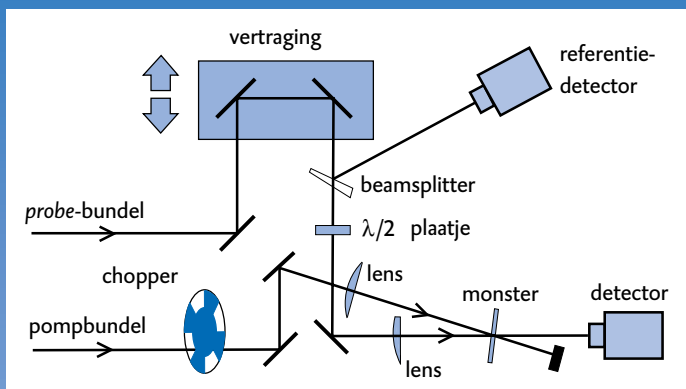


Figure 3 **Pomp-probe-opstelling.** Een tweetal beweegbare spiegels zorgt voor een instelbare tijdsvertraging tussen de pomp- en probe-pulsen. Een chopper blokkeert om de andere pomp-pulsen, waardoor het experiment gevoelig is voor kleine veranderingen in de absorptie-eigenschappen van het monster. De referentiedetector dient ter compensatie van fluctuaties in de pulsintensiteit en met het  $\lambda/2$ -plaatje kan de polarisatie van de probe-pulsen worden ingesteld. De foto toont hoe deze opstelling er in werkelijkheid uitziet: zoals de meeste optische experimenten een wirwar van spiegels en andere componenten.

figuur 5 die is gemeten bij 100 THz stijgt dan ook zeer snel, slechts gelimiteerd door de experimentele tijdsresolutie. Dit positieve signaal verdwijnt echter weer bijna even snel als het kwam en maakt plaats voor een negatief signaal vanaf een halve picoseconde na excitatie. Dit gedrag is te begrijpen in termen van lengtefluctuaties. Zoals we kunnen aflezen in figuur 2, ligt 299 pm ruim boven de gemiddelde waterstofbruglengte. De meeste van deze aangeslagen moleculen zullen na enige tijd een waterstofbrug hebben die rond de gemiddelde lengte van 285 pm ligt. Hierbij schuift de frequentie van de  $0 \rightarrow 1$ -overgang (negatieve bijdrage) van 107 naar 102 THz en die van de  $1 \rightarrow 2$ -overgang (positieve bijdrage) van 100 naar 94 THz. Het effect op de meting bij 100 THz is duidelijk: het positieve signaal verdwijnt uit beeld en maakt plaats voor een negatief signaal. De 0,5 ps die dat kost is een indicatie voor de tijd waarbinnen waterstofbruggen typisch van lengte veranderen.

Bij 85 THz ligt het iets anders. Direct na de excitatie, nog steeds op 107 THz, liggen zowel het spectrale gat als de geïnduceerde absorptantie op hogere frequenties, waardoor het signaal in eerste instantie nagenoeg nul is. In vergelijking met de meting bij 100 THz neemt het signaal slechts langzaam

toe, doordat het een tijdje duurt voordat er bij voldoende moleculen een zo grote verandering van waterstofbruglengte heeft plaatsgevonden dat zij zichtbaar worden bij 85 THz. Na ongeveer een halve picoseconde heeft de verdeling over waterstofbruglengtes zich min of meer gestabiliseerd en zorgt verval naar de grondtoestand voor een geleidelijke afname van het signaal.

#### REORIËNTATIE

Een andere manier om de dynamica van het waterstofbrugnetwerk te bestuderen, is het meten van de reoriëntatie van watermoleculen. Wanneer een watermolecuul van oriëntatie verandert, zullen er over het algemeen waterstofbruggen moeten worden verbroken en andere gevormd. Reoriëntatie is een *random-walk*-proces dat zich op een zekere tijdschaal afspeelt, die vergelijkbaar zal zijn met die van waterstofbruglengtefluctuaties. De eerstgenoemde tijdschaal, de reoriëntatietijd, is al vele jaren bekend. Bloembergen schatte de reoriëntatietijd van water al af in 1948 aan de hand van NMR-metingen. Een andere landgenoot, Debye, bedacht in 1929 dat de diëlektrische constante van vloeistoffen bij microgolffrequenties (109 Hz) samenhangt met hoe snel hun moleculen reoriënteren. Met deze twee bena-

deringen is vastgesteld dat de gemiddelde reoriëntatietijd van HDO in  $D_2O$  ongeveer  $\tau_r = 2,6$  ps bedraagt [2]. Het moge duidelijk zijn dat geen van beide benaderingen, die gebaseerd zijn op de respons bij frequenties van 108–109 Hz, iets kan vertellen over de vorm van de distributie waarvan  $2,6 \times 10^{-12}$  s het gemiddelde is!

Met tijdsopgeloste mid-infraroodspectroscopie kunnen we wel meer details te weten komen. De pomppuls, die lineair gepolariseerd is, creëert een anisotrope populatie van aangeslagen OH-groepen. Reoriëntatie van watermoleculen doet deze anisotropie geleidelijk verdwijnen. Door polarisatie-opgelost te meten, is het mogelijk het verdwijnen van de anisotropie in de tijd te volgen. Door zo'n experiment bij verschillende pompfrequenties te herhalen, kunnen we onderscheid maken tussen de reoriëntatie van zwak en sterk gewaterstofbrugde OH-groepen in water. Uit figuur 6 is duidelijk dat de anisotropie gedurende de eerste picoseconde sneller vervalst bij de hogere frequentie. Dat is niet verwonderlijk, want OH-groepen met een lange waterstofbrug hebben meer bewegingsvrijheid. Door de fluctuaties in waterstofbruglengte heeft na ongeveer 1 ps de oorspronkelijke excitatiefrequentie geen invloed meer op de vervalstijdsconstante. Deze uiteindelijke vervalstijd

is 2,6 ps voor OH-groepen in de grondtoestand, in overeenstemming met de eerder genoemde bevindingen. Wat leren we hier nu van? We zagen hoe snel waterstofbruggen van lengte veranderen, en hoe sterk gebrugde watermoleculen minder makkelijk van oriëntatie veranderen dan zwak gebrugde moleculen. Zulke informatie is nuttig voor een fundamenteel begrip van scheikundige reacties in een waterige omgeving en biedt de mogelijkheid om computermodellen van vloeibaar water te verfijnen.

Het proefschrift staat online op <http://www.amolf.nl/publications/theses/nienhuys/>.

Referentie en noot

- 1 A. Novak, *Struct. Bonding* (Berlijn) **18** (1974) 177
- 2 Preciezer: de rotatieconstante is  $1/3\tau_r$  rad<sup>2</sup>/s.

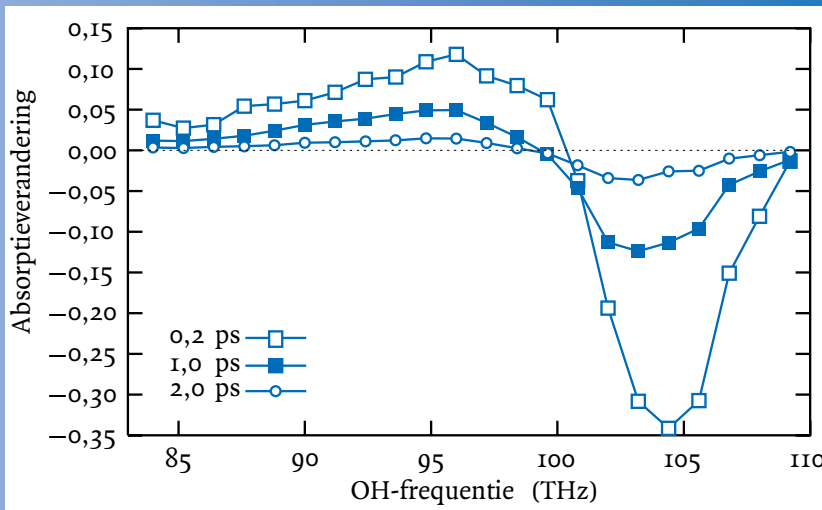
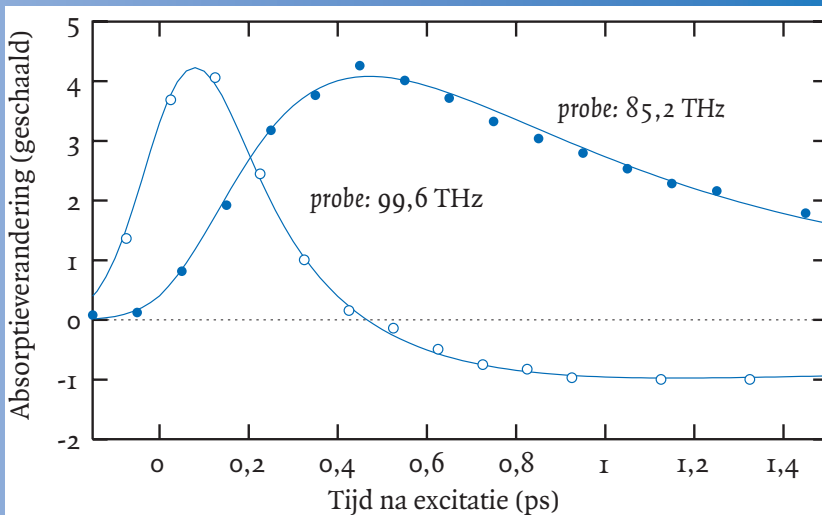


Figure 4 De tijdsontwikkeling van het gat in het absorptiespectrum van HDO opgelost in D<sub>2</sub>O na excitatie op 107 THz.



Figuur 5 Zelfde experiment als in figuur 4, maar nu als functie van de tijd na excitatie, voor twee frequenties in de spectra van figuur 4. (In de tekst zijn de frequenties afgerond.)

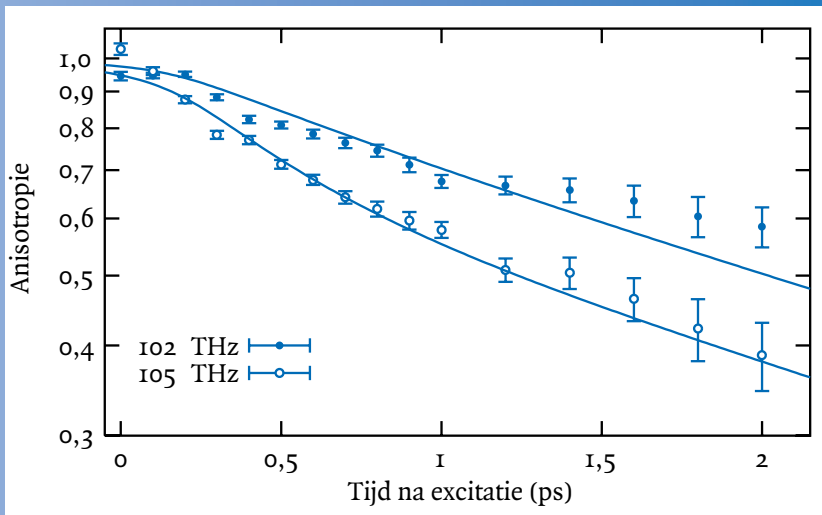


Figure 6 Anisotropieerval van de populatie aangeslagen OH-vibraties in HDO opgelost in D<sub>2</sub>O. In deze metingen hadden pomp- en probe-pulsen de steeds zelfde frequentie. De eerste 0,2 ps na excitatie lopen de curves relatief vlak; dit hangt samen met de duur van de laserpulsen.