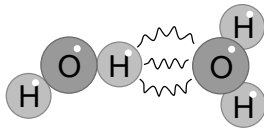


## SAMENVATTING

Dit proefschrift gaat over water en waterstofbruggen. We leren nu op school dat water de chemische formule 'H<sub>2</sub>O' heeft, dus dat een watermolecuul bestaat uit twee waterstofatomen en één zuurstofatoom. Achter deze eenvoudige formule gaat echter een bijzonder gecompliceerde vloeistof schuil. Water is de enige stof met vergelijkbaar kleine moleculen die vloeibaar is bij kamertemperatuur. Methaanmoleculen en watermoleculen zijn bijvoorbeeld ongeveer even groot en zwaar, terwijl methaan, hoofdbestanddeel van aardgas, pas vloeibaar wordt na afkoelen tot 161 graden onder nul. Verder zet water fors uit bij bevriezen, met als bijeffect dat ijs blijft drijven. Stel je eens voor dat water, zoals de meeste andere stoffen, zou krimpen bij het bevriezen. De Noordpoolkap zou naar de bodem van de oceaan zinken en de Elfstedentocht zou definitief afgeschaft worden! Waaraan dankt water dit soort eigenschappen nu? Het geheim ligt in de waterstofbruggen die watermoleculen met elkaar kunnen vormen. Een waterstofbrug is een term om de wisselwerking aan te duiden die kan plaatsvinden tussen twee watermoleculen:



Een waterstofbrug, die altijd loopt van het waterstofatoom (H) van het ene molecuul naar het zuurstofatoom (O) van het andere, 'poogt' als een soort veer de afstand tussen de twee watermoleculen vast te houden; het kost dus energie om twee watermoleculen van elkaar te scheiden. Een watermolecuul kan vier waterstofbruggen vormen, met vier andere watermoleculen. In ijs worden er daadwerkelijk vier gevormd, waardoor een star driedimensionaal netwerk ontstaat: ijs is een vaste stof. Bij het smelten van water verbreekt dit netwerk en wordt het een dynamisch krioelend geheel van moleculen die waterstofbruggen vormen en weer verbreken. Gemiddeld heeft elk molecuul dan zo'n drie-eneenhalve waterstofbrug.

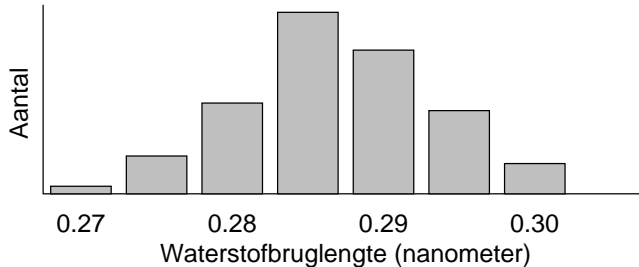
Veel van dit soort kennis over water is bekend geworden door de 'gemiddelde eigenschappen' van water te bestuderen. Daarbij kun je denken aan hoe de soortelijke warmte en het soortelijk gewicht afhangen van de temperatuur en druk, of (neutronen-)diffractie, die informatie oplevert over de gemiddelde onderlinge afstanden tussen de moleculen. Zulke methoden verschaffen helaas geen informatie over de dynamiek van de waterstofbruggen, die plaatsvindt op een tijdschaal van typisch  $10^{-12}$  seconden (een miljoenste van een miljoenste seconde, ofwel 1 picoseconde). Sinds enkele jaren is er een techniek beschikbaar om dergelijke snelle processen in water te volgen: tijdsopgeloste mid-infraroodspectroscopie. De experimenten aan water die ik in dit proefschrift beschreven heb, zijn gedaan met deze techniek.

Water is transparant voor zichtbaar licht, dat golflengtes heeft van ongeveer 400 tot 700 nanometer (een nanometer is een miljoenste millimeter). Dat geldt echter niet voor

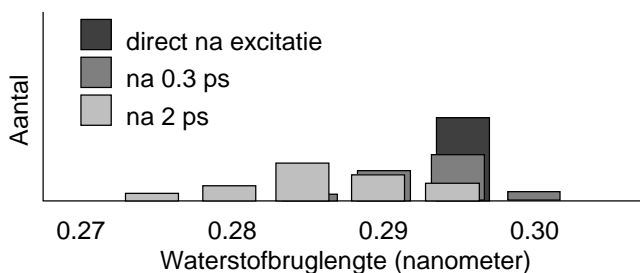
infrarood licht met een golflengte van ongeveer 2940 nanometer. In het infrarood heeft water meer weg heeft van paarse inkt: een laagje water van een honderdste millimeter dik laat vrijwel geen licht van die golflengte door, maar wel van iets kortere ('blauwe') en iets langere ('rode') golflengtes, vandaar de kleur paars. In wetenschappelijke termen: de OH-vibratie van  $\text{H}_2\text{O}$  absorbeert bij 2940 nanometer. Nu heeft deze OH-vibratie de eigenschap dat de precieze absorptiegolflengte samenhangt met de lengte van de waterstofbrug. Langere waterstofbruggen absorberen bij kortere golflengtes:



In water zijn zowel moleculen met korte als met lange waterstofbruggen aanwezig. Elk watermolecuul absorbeert dus bij een eigen, specifieke golflengte. Door de infraroodabsorptie precies te meten, kun je nu vaststellen hoeveel moleculen er voor elke waterstofbruglengte zijn, waaruit je een verdeling als de onderstaande kunt construeren.



Dit grafiekje vertelt nog steeds niets over de dynamiek in water. Een waterstofbrug die op het ene moment een lengte van 0,275 nanometer heeft, kan een paar picoseconden later best 0,29 nanometer zijn geworden, of zelfs helemaal zijn verbroken. Om deze dynamiek waar te nemen, gebruiken we een ultrakorte puls infrarood licht die heel specifiek worden geabsorbeerd door watermoleculen met een bepaalde waterstofbruglengte. Deze moleculen worden dan, in natuurkundige termen, *geëxciteerd*. Met een golflengte van bijvoorbeeld 2830 nanometer kun je specifiek watermoleculen exciteren die een waterstofbruglengte hebben van 0,295 nanometer. Doordat de aldus geëxciteerde moleculen andere absorptie-eigenschappen hebben, is het mogelijk de moleculen in de tijd te volgen. Hiervoor gebruiken we een tweede puls infrarood licht die met een korte tijdsvertraging na de eerste puls door het te onderzoeken water gaat. Door dit tweepuls-experiment te herhalen voor verschillende tijdsvertragingen en infraroodgolflengtes, kun je rechtstreeks zien hoe de waterstofbruglengtes van deze geëxciteerde moleculen variëren in de tijd:



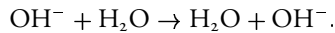
Door een dergelijke verdeling te meten kun je tot de conclusie komen dat waterstofbruggen binnen ongeveer 1 picoseconde sterk van lengte kunnen veranderen. Wat zegt dat getalletje, de zogenaamde *waterstofbrugcorrelatietijd*, nu? Ik heb zo-even geschetst dat vloeibaar water een dynamisch krioelend geheel is. Stel je maar eens voor hoe een mierenhoop eruit ziet op een warme zomerdag. Als je een foto van die mierenhoop zou maken met een sluitertijd die voldoende kort is, dan krijg je een foto waarop je duidelijk kunt zien hoe mieren even stilstaan om elkaar met hun voelsprietten te betasten. Zou je een lange sluitertijd nemen, van bijvoorbeeld 1/4 seconde, dan heb je een bewogen foto waarop je geen afzonderlijke mier meer kunt herkennen. Welnu, die ene picoseconde betekent dat watermoleculen alleen lijken te krioelen als je langer wacht dan ongeveer 1 picoseconde. Als je maar gedurende een veel kortere tijd, bijvoorbeeld 0,1 picoseconde, naar de watermoleculen kijkt, lijken de moleculen nauwelijks ten opzichte van elkaar te bewegen. Er blijft echter wel een soort snelle 'bibbering' van de moleculen over, vergelijkbaar met mieren die elkaar met hun voelsprietten betasten. Deze snelle, maar in omvang beperkte, beweging is ongeveer zes maal zo snel als de waterstofbrugcorrelatietijd.

In werkelijkheid zijn er allerlei details waar je rekening mee moet houden die enerzijds de interpretatie wat ingewikkelder maken, en anderzijds op zich ook interessante informatie bevatten. Na een infraroodpuls blijft een watermolecuul bijvoorbeeld niet eeuwig in een geëxciteerde toestand zitten; de excitatie verdwijnt gemiddeld na ongeveer 0,8 picoseconden. Deze zogenaamde *vibratiorelaxatie* wordt beïnvloed door de temperatuur op een manier die blijkt te verklaren doordat de energie van de excitatie wordt opgenomen door een waterstofbrug. Hierbij is te schatten dat die waterstofbrug op zijn beurt zijn energie afstaat aan de omgeving binnen ongeveer 1 ps.

Om technische en praktische redenen zijn de metingen niet gedaan aan normaal water ( $H_2O$ ), maar aan zwaar water ( $D_2O$ ) met een klein beetje 'half-zwaar' water (HDO) erin opgelost. Zwaar water en gewoon water zijn chemisch vrijwel identiek, maar verschillen met name in hun absorptie-eigenschappen voor infrarood licht. Om af te schatten in hoeverre het gebruik van zwaar water in plaats van 'gewoon' water de metingen heeft beïnvloed, hebben we metingen gedaan aan een omgekeerd systeem: in plaats van HDO opgelost in  $D_2O$  hebben we gemeten aan HDO opgelost in  $H_2O$ . Het blijkt dat met name de vibratiorelaxatie wat langzamer gaat, terwijl de fluctuaties in waterstofbruglengtes juist iets sneller gaan. Er zijn dus verschillen tussen gewoon water en zwaar water, maar deze zijn niet dramatisch, dat wil zeggen pakweg een factor 2.

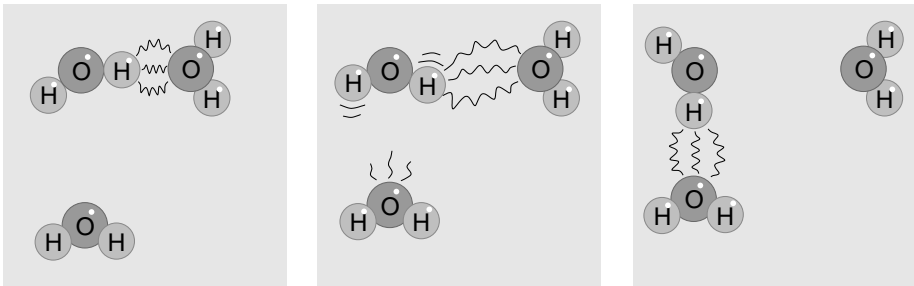
De waterstofbrugdynamica verandert volledig als je *natriumhydroxide* (chemische formule: NaOH) in water oplost. Deze stof staat in veel huishoudens in het keukenkastje onder de naam 'gootsteenontstopper.' Door natriumhydroxide in water op te lossen, krijg je natronloog, met daarin  $Na^+$ - en  $OH^-$ -ionen. Het blijkt dat watermoleculen in een

geconcentreerde oplossing hiervan zich behoorlijk anders gedragen dan in normaal water. De waterstofbrugcorrelatietijd wordt zo lang(zaam) dat hij niet meer is te onderscheiden met onze meettechniek, dus pakweg 10 picoseconden of langer, in plaats van 1 picoseconde, zoals in gewoon water. Deze langzame beweging heeft betrekking op het maken en verbreken van waterstofbruggen. Verrassend genoeg is de snelle 'bibbering' van de watermoleculen, waarbij de watermoleculen nauwelijks van plaats veranderen, wel vrijwel hetzelfde. Om het nog ingewikkelder te maken: er blijken twee soorten watermoleculen in deze oplossing te zitten. De eerste heb ik hierboven geschetst; de tweede heeft een enorm snelle vibratielaxatie: 0,14 in plaats van 0,8 picoseconden. Het vermoeden is dat deze watermoleculen het slachtoffer zijn van *protonuitwisseling*, waarin een  $\text{OH}^-$ -ion een proton ( $\text{H}^+$ ) van een watermolecuul 'afpakt':



Dit kan alleen watermoleculen overkomen die toevallig de goede oriëntatie hebben ten opzichte van een  $\text{OH}^-$ -ion, zo blijkt uit de metingen.

Tot nu toe hebben we het 'kriolende mierennest' water bekeken door te kijken hoe de waterstofbruggen in lengte variëren. Het is ook mogelijk te kijken hoe watermoleculen van oriëntatie veranderen, dus hoeveel tijd een watermolecuul nodig heeft om vanuit een horizontale positie een verticale positie aan te nemen, of andersom. Watermoleculen met een korte waterstofbrug blijken niet of nauwelijks te reoriënteren, in tegenstelling tot watermoleculen met een lange waterstofbrug. Je zou dus kunnen zeggen dat reoriëntatie en variaties in waterstofbruglengte twee aspecten van hetzelfde proces zijn:



Twee waterstofgebrugde watermoleculen (links) verwijderen zich van elkaar (waterstofbrug wordt langer); het molecuul krijgt nu bewegingsvrijheid (midden), waarbij de waterstofbrug nog verder uitgerekt wordt; de oorspronkelijke waterstofbrug wordt verbroken en een nieuwe waterstofbrug wordt gevormd (rechts).

Dat was in een notendop de inhoud van dit proefschrift. De motivatie om dit alles uit te zoeken komt in het volgende hoofdstuk.