

Water in beweging

Water en leven zijn onlosmakelijk met elkaar verbonden. De talrijke biochemische reacties die ons in leven houden voltrekken zich alleen in water: van de verbranding van glucose tot aan de replicatie van DNA. Bij deze processen is een actieve rol weggelegd voor water. Watermoleculen nemen bijvoorbeeld de energie op die vrijkomt bij chemische reacties en voeren deze efficiënt weg. Ook kunnen reactieproducten gestabiliseerd worden door specifieke wisselwerkingen met watermoleculen. Om dit soort processen beter te begrijpen is het van belang te weten hoe watermoleculen in de vloeistoffase bewegen. Deze bewegingen blijken zich onvoorstelbaar snel te voltrekken, op tijdschalen van een miljoenste van een miljoenste van een seconde. Hoe weten we dit eigenlijk? Wat voor experimentele technieken zijn nodig om dit soort snelle bewegingen te meten? En als we dan precies kunnen meten hoe snel watermoleculen draaien, welke vragen kunnen we hiermee beantwoorden? *Yves Rezus*

112

Het bestuderen van bewegende watermoleculen is te vergelijken met het fotograferen van een raceauto: de auto komt alleen scherp in beeld als de sluitertijd kort is. De bewegingen van watermoleculen zijn echter zo snel dat een gewone sluitertijd niet volstaat. Om de watermoleculen toch scherp te krijgen gebruiken we ultrakorte laserpulsjes. Deze duren slechts een tiende picoseconde. Een picoseconde is een miljoenste van een miljoenste van een seconde (10^{-12} s). Tijdens de korte 'belichtingstijd' van een tiende picoseconde hebben de watermoleculen praktisch geen tijd om te bewegen.

Figuur 1 toont een schets van onze experimentele opstelling. De techniek die

we gebruiken staat bekend als pomp-probespectroscopie. Het principe achter deze techniek is eenvoudig. Er zijn twee infrarode lichtpulsjes: een pomp- en een probepuls. De pomppuls brengt eerst de watermoleculen in trilling. Vervolgens kijken we met de probepuls hoe de trillingen uitdoven en de aangeslagen watermoleculen terugkeren naar hun evenwichtstoestand. Uit deze metingen is af te leiden hoe snel de watermoleculen draaien.

De relaxatie van de watermoleculen (dat wil zeggen het uitdoven van de trillingen) duurt enkele picoseconden. Om deze relaxatie te kunnen volgen moet het tijdsverschil tussen de pomp- en de probepuls van dezelfde orde van grootte zijn. Zo'n onvoorstelbaar kort tijdsverschil realiseren we door gebruik te maken van de lichtsnelheid. De probepuls is in feite een zwakke reflectie van de pomppuls en kan worden vertraagd door het licht langs een omweg te sturen. Omdat de lichtsnelheid driehonderdduizend kilometer per seconde bedraagt, moeten we voor een vertraging van 1 ps het probelicht 0,3 mm omleiden. De meting wordt herhaald voor een serie tijdsvertragingen tussen de pomp- en probepuls. Zo kunnen we

als het ware een filmpje reconstrueren van bewegende watermoleculen. Terug naar de vergelijking met de raceauto. Je zou kunnen zeggen dat we nu ieder rondje om de racebaan een foto nemen. Hierbij laten we de tijd tussen het moment dat de startlijn gepasseerd wordt en het moment dat de foto genomen wordt steeds iets toenemen. Wanneer we alle foto's achter elkaar leggen kunnen we ons een idee vormen van de beweging van de raceauto, ook al zijn de afzonderlijke foto's statische opnames.

Halfzwaar water

Het experiment is eigenlijk iets ingewikkelder dan hierboven werd geschetst. De monsters die wij bestuderen bestaan uit water (H_2O) waaraan een paar procent zwaar water (D_2O) is toegevoegd. Hierdoor ontstaan 'halfzware' watermoleculen (HDO). Deze HDO-moleculen bevatten één gewoon waterstofatoom (H) en één zwaar waterstofatoom (D). Chemisch zijn HDO-moleculen identiek aan gewone watermoleculen, maar ze hebben het voordeel dat hun rotaties met ultrasnelle spectroscopie gevolgd kunnen worden.

Figuur 2a toont het infrarood absorptiespectrum van een oplossing van zwaar water in gewoon water. Infrarood licht

Yves Rezus heeft scheikunde en natuurwetenschappen gestudeerd in Nijmegen. Zijn promotieonderzoek heeft hij uitgevoerd op het Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica (AMOLF). Op 10 januari promoveerde hij cum laude op het proefschrift *Snapshots of Water, Orientational dynamics of hydrogen-bonded systems*.

rezus@amolf.nl



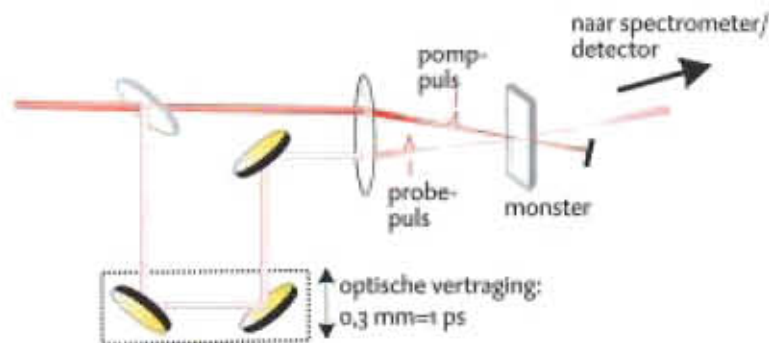
heeft de juiste frequentie om de vibraties van moleculen aan te slaan. We zien in het spectrum een aantal pieken. Deze corresponderen allemaal met welgedefinieerde vibraties van de H₂O en HDO-moleculen. In ons experiment zoomen we in op de piek die specifiek is voor HDO-moleculen; de resonantie bij 2500 cm⁻¹. Deze is toe te schrijven aan de vibratie van de OD-groep van het HDO-molecuul.

De golflengte van de pomppuls is precies afgestemd op deze resonantie. De absorptie van de pomppuls leidt er dan ook toe dat de OD-vibratie aangeslagen wordt. Met de probepuls kunnen we deze vibrerende HDO-moleculen detecteren. Dit is te danken aan het feit dat de aangeslagen HDO-moleculen licht van een lagere frequentie absorberen (rond 2300 cm⁻¹) dan niet aangeslagen HDO-moleculen (figuur 2b). Het spectrum van de geëxciteerde oplossing vertoont hierdoor een extra piek. De absorptieverandering die optreedt na excitatie (we noemen dit het pomp-probesignaal) is evenredig met het aantal aangeslagen HDO-moleculen. Door deze absorptieverandering te meten als functie van de tijd tussen de pomp- en de probepuls kunnen we de levensduur van de OD-vibratie bepalen (figuur 2c). Deze levensduur blijkt slechts 1,8 ps te bedragen.

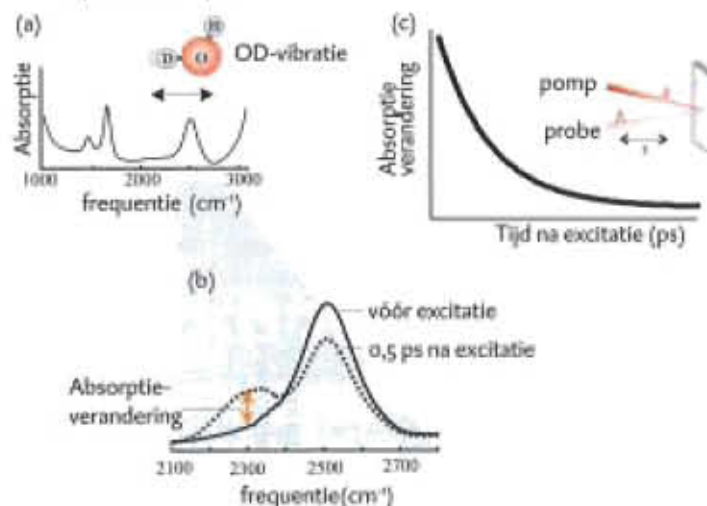
Trillingsrichting

Om tenslotte de rotatiebewegingen van de HDO-moleculen te kunnen volgen moeten we nog één element toevoegen aan het experiment. Dit is de trillingsrichting, ofwel polarisatie, van de twee lichtpulsen. De grootte van het pomp-probesignaal hangt namelijk af van de relatieve polarisaties van de pomp- en probepuls. Juist uit deze afhankelijkheid kunnen we afleiden hoe snel HDO-moleculen bewegen. Het mechanisme dat hierachter schuilgaat wordt uitgelegd in figuur 3.

De kans om een OD-groep aan te slaan is het grootst als deze in de richting van de pomppolarisatie ligt; OD-groepen die loodrecht op deze richting staan kunnen niet worden aangeslagen. Het gevolg hiervan is dat de populatie van aangeslagen OD-groepen een voorkeursrichting heeft. Deze OD-groepen wijzen min of meer in de richting van de pomppolarisatie (figuur 3a). Voor de absorptie van het probelicht door aangeslagen HDO-moleculen geldt eenzelfde principe: de sterkste absorptie van pro-



Figuur 1 Pomp-probe-opstelling. Het licht is hier weergegeven als bundels, maar in feite is er sprake van lichtpulsen.



Figuur 2 (a) Het infraroodspectrum van HDO vertoont een resonantie bij 2500 cm⁻¹ als gevolg van de vibratie van de OD-groep van het molecuul. (b) Aangeslagen HDO-moleculen kunnen we waarnemen in het spectrum doordat deze moleculen een lagere resonantiefrequentie hebben dan moleculen in de niet-aangeslagen toestand. (c) Door de absorptieverandering bij 2300 cm⁻¹ te meten als functie van de tijd tussen twee pulsen kunnen we de levensduur van de OD-vibratie bepalen.

belicht treedt op wanneer de probe gepolariseerd is in de richting waarlangs de meeste aangeslagen OD-groepen liggen. Het resultaat hiervan is dat het pomp-probesignaal op zijn sterkst is als de pomp- en probepuls parallel gepolariseerd zijn, terwijl het op zijn zwakst is wanneer de polarisaties onderling loodrecht zijn (figuur 3b).

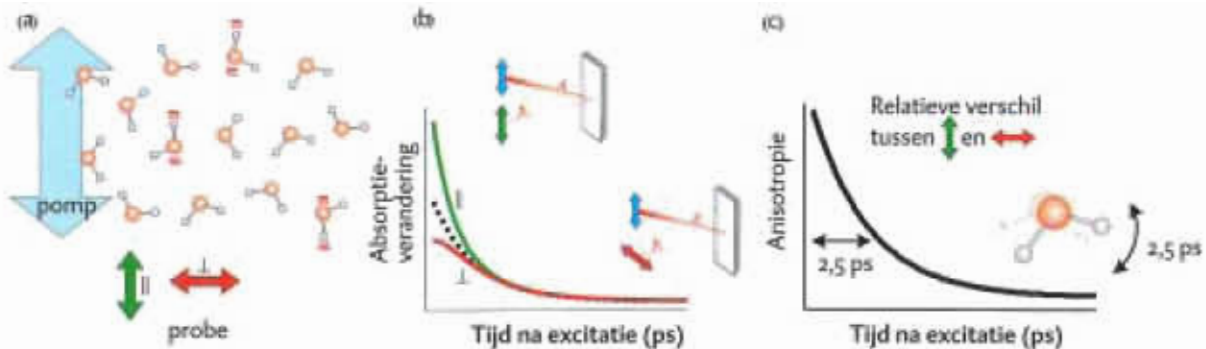
De aangeslagen HDO-moleculen bewegen echter en verliezen zo geleidelijk hun voorkeursrichting. Hierdoor gaan de twee signalen in figuur 3b steeds meer op elkaar lijken wanneer de tijd tussen de pomp- en de probepuls toeneemt. De snelheid waarmee dit gebeurt, is afhankelijk van de karakteristieke bewegings-tijd (reoriëntatietijd) van de HDO-moleculen. Dit biedt ons een manier om deze reoriëntatietijd te bepalen. We voeren het experiment namelijk tweemaal uit, éénmaal met parallelle en éénmaal met loodrechte pomp- en probepolarisaties. Daarbij kijken we naar het (relatieve) verschil tussen de twee metingen. Dit is de anisotropie, en de snelheid waarmee deze grootte verval vertelt ons hoe

snel HDO-moleculen roteren.

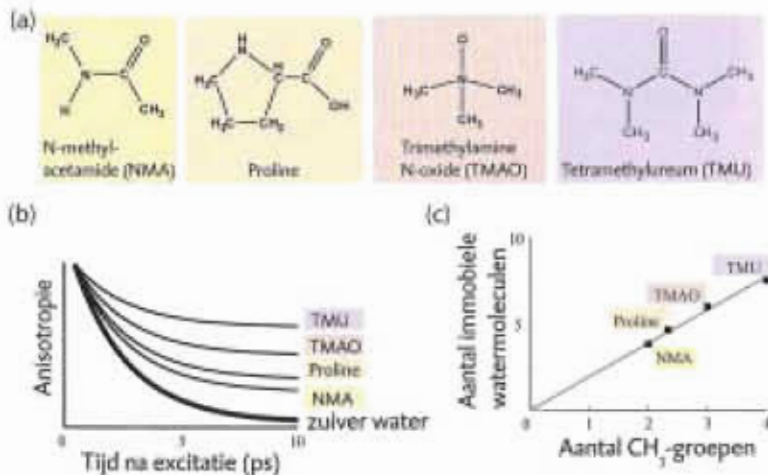
De vervalconstante van de anisotropie geeft rechtstreeks de reoriëntatietijd van de HDO-moleculen. Met deze methode hebben we kunnen bepalen dat watermoleculen (eigenlijk zijn dit HDO-moleculen) een reoriëntatietijd hebben van 2,5 ps.

Ijsbergen

Een interessant probleem dat we nu met de beschreven techniek kunnen aanpakken betreft de structuur van water rondom opgeloste olie- of vetachtige moleculen. Iedereen weet dat water en olie niet mengen. Wat minder bekend is, is dat dit verschijnsel ten grondslag ligt aan tal van biologische processen, waaronder de vorming van celmembranen, het vouwen van eiwitten en de werking van bepaalde medicijnen. Bij al deze processen speelt de wisselwerking tussen water en olieachtige moleculen (ook wel hydrofobe of apolaire moleculen genaamd) een belangrijke rol. Een essentiële vraag hierbij is hoe watermoleculen zich gedragen in de buurt van



Figuur 3 (a) De pomppuls slaat voornamelijk HDO-moleculen aan waarvan de OD-groep in de richting van de pomppolarisatie ligt (blauwe pijl). (b) Het signaal bij parallelle polarisaties (groene lijn) is aanvankelijk groter dan bij loodrechte polarisaties van de pulsen (rode lijn). (c) De anisotropie is het relatieve verschil tussen de signalen. Het verval van deze grootte komt door de rotatie van de watermoleculen.



Figuur 4 (a) Structuurformules van de amfifiele moleculen die in het experiment gebruikt zijn. (b) We hebben het anisotropieverval van watermoleculen bepaald in een viertal oplossingen van dezelfde concentratie (5 mol per liter). In zuiver water is de reoriëntatietijd van watermoleculen 2,5 ps zoals op te maken is uit het feit dat de anisotropie met deze tijdsconstante vervalft. In de vier oplossingen komen twee soorten watermoleculen voor: snel draaiende moleculen en langzaam draaiende moleculen. De langzaam roterende moleculen zorgen ervoor dat de anisotropie slechts gedeeltelijk vervalft tot een plateau. De hoogte van het plateau geeft het percentage immobile watermoleculen. (c) Aantal immobile watermoleculen per amfifiel molecuul uitgezet tegen het aantal methylgroepen in het molecuul. Proline bevat geen methylgroepen. Om het molecuul toch een plaats te geven in de grafiek hebben we gekeken naar het aantal CH-groepen. Dit zijn er 7, wat overeenkomt met 2,3 methylgroepen.

een hydrofoob molecuul.

Er bestaat al zo'n zestig jaar onenigheid over de structuur van water rond opgeloste apolaire moleculen. Een inmiddels beroemde theorie uit de jaren veertig van de vorige eeuw van de Amerikaanse onderzoekers Henry Frank en Marjorie Evans stelt dat apolaire moleculen omringd worden door een ijsachtige laag van watermoleculen. Frank en Evans gaven de ijsachtige laag de tot de verbeelding sprekende naam 'ijsberg'. Echter, experimenten zoals infraroodspectroscopie en neutronendiffractie laten een volstrekt ander beeld zien. Volgens deze experimenten merkt het water namelijk helemaal niets van een hydrofoob molecuul: de structuur valt niet te onderscheiden van die van zuiver

water en lijkt al helemaal niet op die van ijs!

Immobil water

Wat is er nu echt aan de hand met de watermoleculen rondom opgeloste apolaire moleculen? Om dit uit te zoeken hebben we de reoriëntatie van watermoleculen in dit soort oplossingen bestudeerd. Het idee hierachter is dat, indien hydrofobe ijsbergen werkelijk bestaan, dit van invloed moet zijn op de beweeglijkheid van de watermoleculen. Immers, in gewoon water kunnen watermoleculen heel snel bewegen terwijl ze in ijs vrijwel stilstaan.

Voor het experiment hebben we oplossingen gebruikt bestaande uit water (met HDO!) waarin stoffen met een

gedeeltelijk hydrofoob karakter waren opgelost. De structuurformules van de gebruikte moleculen zijn weergegeven in figuur 4a. Deze vier moleculen bevatten naast hydrofobe methylgroepen (CH₃-groepen) ook hydrofielen, dat wil zeggen waterminnende groepen, omdat ze anders nauwelijks in water zouden oplossen. Dit soort moleculen met zowel hydrofobe als hydrofielen groepen worden amfifiel genoemd.

De reoriëntatie van de watermoleculen in deze oplossingen hebben we bepaald volgens de methode die hierboven voor puur water werd beschreven. Uit de metingen volgt dat er twee soorten watermoleculen in de oplossingen voorkomen (figuur 4b): watermoleculen die snel reoriënteren – de reoriëntatietijd is gelijk aan de waarde in zuiver water (2,5 ps) – en 'immobile' watermoleculen, die veel trager reoriënteren (reoriëntatietijd langer dan 10 ps). De aanwezigheid van traag bewegende watermoleculen doet denken aan de hierboven genoemde ijsbergen.

We blijven nu nog met één vraag: is de waargenomen immobilisatie werkelijk het gevolg van de hydrofobe groepen? Of zouden de hydrofielen groepen ook een rol spelen? Om deze vraag te beantwoorden hebben we voor elk van de stoffen uit figuur 4a het aantal watermoleculen bepaald dat per amfifiel molecuul geïmmobiliseerd wordt. Dit aantal blijkt precies te schalen met het aantal methylgroepen in het amfifiele molecuul (figuur 4c)! Dit bewijst dat de immobilisatie van de watermoleculen echt het gevolg is van de hydrofobe groepen. Het bijzondere aan onze techniek is dat we het precieze aantal geïmmobiliseerde watermoleculen kunnen bepalen: rondom iedere methylgroep bevinden zich ongeveer twee immobile watermoleculen.

Open structuur

Onze experimenten laten zien dat apolaire moleculen omringd worden door een aantal langzaam bewegende watermoleculen. Je zou kunnen zeggen dat dit de ijsachtige laag is die voorspeld werd door Frank en Evans. Maar hoe zit het met al die andere experimenten, die zeggen dat de structuur van het omringende water helemaal niet ijsachtig is? De sleutel blijkt te liggen in de bijzondere structuur van vloeibaar water. Water is namelijk geen normale vloeistof waarin de moleculen dicht op elkaar gepakt zitten, maar bestaat uit een open netwerk van watermoleculen, bij elkaar gehouden door waterstofbruggen. Dit

netwerk bevat relatief veel holtes. Opgeloste hydrofobe moleculen gaan bij voorkeur in deze holtes zitten. Hierbij verstoren ze de structuur van waterstofbruggen van het water niet. Wel hebben watermoleculen in de buurt van zo'n opgevulde holte minder ruimte om te draaien, wat de langzame reoriëntatie van deze watermoleculen verklaart. Het gaat dus uiteindelijk allemaal om het verschil tussen structuur en dynamica: hydrofobe ijsbergen hebben de trage dynamica van ijs maar de waterstofbrugstructuur van vloeibaar water.

Conclusie

We hebben hier een experimentele

techniek beschreven waarmee de onvoorstelbare snelle rotaties van watermoleculen te volgen zijn. Deze methode hebben we gebruikt om het gedrag van water rondom olieachtige moleculen te bestuderen. De resultaten van het hier beschreven onderzoek zijn niet alleen vanuit fysisch oogpunt interessant. De afstoting die heerst tussen water en olie drijft namelijk tal van biologische processen, waaronder het vouwen van eiwitten en andere biomoleculen. Begrip van de moleculaire oorsprong van deze afstoting kan daarom inzicht bieden in de manier waarop water de ruimtelijke vorm van eiwitten en DNA bepaalt.

Nederlands Tijdschrift voor

Natuurkunde

De Nederlandse Natuurkundige Vereniging (NNV) brengt twaalf keer per jaar het *Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde (NTvN)* uit in een oplage van 4000. De spil van het NTvN is het redactiesecretariaat, dat de vrijwillige redactie professioneel ondersteunt en voor de productie van het tijdschrift zorgdraagt. Het redactiesecretariaat is zowel op organisatorisch, journalistiek, als creatief vlak met het tijdschrift bezig en geniet een hoge mate van zelfstandigheid.

Voor dit redactiesecretariaat is de NNV op zoek naar een:

Bureauredacteur

(0,4 fte)

Functie-omschrijving

De bureauredacteur zoekt en bewerkt beeldmateriaal, houdt de website www.ntvn.nl bij, onderhoudt contact met de drukker, bereidt de maandelijkse redactievergadering voor en notuleert deze.

Naast deze taken is de bureauredacteur samen met de eindredacteur verantwoordelijk voor de opmaak van het tijdschrift. Het afnemen van interviews zou eveneens tot het takenpakket kunnen gaan behoren. Daarnaast worden de werkzaamheden van het redactiesecretariaat in de nabije toekomst wellicht uitgebreid met de publicatiebegeleiding van lesmateriaal dat voor het project *Nieuw Natuurkunde* (www.nieuwnatuurkunde.nl) wordt ontwikkeld.

Functie-eisen

De ideale kandidaat heeft een bëtastudie op hbo- of universitair niveau afgerond. Ervaring met het schrijven en redigeren van teksten over wetenschap is een vereiste, evenals een goede kennis van het werken met Photoshop, Illustrator en InDesign. Wij zoeken een zelfstandig en stressbestendig persoon met goede sociale en communicatieve vaardigheden. De beoogde bureauredacteur neemt een pro-actieve houding aan en is creatief.

De NNV biedt een aanstelling voor één jaar, welke bij gebleken geschiktheid wordt omgezet in een vast dienstverband. Salariëring is volgens de CAO voor onderzoeksinstituten (afhankelijk van opleiding en ervaring, 8-10).

Interesse?

Stuur uiterlijk 21 april uw brief met motivering en cv naar:
Nederlandse Natuurkundige Vereniging
t.a.v. Noortje de Graaf, verenigingsmanager
Postbus 4188a
1009 DB Amsterdam
of naar:
verenigingsmanager@nnv.nl

Meer informatie

Wim van der Zande
hoofdredacteur NTvN
w.vanderzande@science.nl
024 365 21 01
Esger Brunner
eindredacteur NTvN
ntvn@ntvn.nl
020 592 22 50

