

# Water als ultrasnelle achtbaan voor protonen

**Met behulp van fasegevoelige ver-infrarood spectroscopie is aangetoond dat protonen in water een grote invloed hebben op de dynamica van de omringende watermoleculen. De gebruikte techniek meet hoe snel watermoleculen zich richten naar een aangelegd oscillerend elektrisch terahertz-veld. De wisselwerking met de protonen leidt ertoe dat de watermoleculen het veld veel minder goed kunnen volgen. Deze waarneming geeft nieuwe informatie over het moleculaire mechanisme van protontransport door**

**water.** Klaas-Jan Tielrooij, Rutger Timmer, Huib Bakker, Mischa Bonn

**D**at onderzoek naar water erg nuttig is, lijkt evident: onze planeet en ons lichaam bestaan beide voor het merendeel uit deze, op zich eenvoudige, moleculen. Water komt over het algemeen niet voor in pure vorm, maar bevat bijna altijd opgeloste stoffen. De wisselwerking tussen deze opgeloste stoffen en het water is essentieel voor een scala aan fundamentele en technologisch relevante processen. Van bijzonder belang is de wisselwerking tussen protonen (waterstofkernen of  $H^+$ ) en water, omdat deze interactie de basis vormt voor de opwekking en opslag van energie in levende organismen

en voor de werking van brandstofcellen. Daarnaast zijn protonen in water interessant vanuit fundamenteel natuurkundig perspectief, omdat de mobiliteit van opgeloste protonen verrassend veel hoger is dan van andere positief geladen deeltjes zoals natriumionen ( $Na^+$ ).

## Grotthussmechanisme

De opvallend hoge mobiliteit van protonen spreekt al lange tijd tot de verbeelding van natuurkundigen en chemici. Tegenwoordig wordt de hoge mobiliteit vooral toegeschreven aan het zogenaamde Grotthussmechanisme. Hierbij wordt de lading van het proton doorgegeven via een continue omzetting van waterstofbruggen en covalente bindingen (zie figuur 1). Het bijzondere van dit proces is dat vooral de lading, en niet zozeer de massa van het proton wordt doorgegeven. Een dergelijke estafette werd in 1806 reeds voorspeld door C.J.T. de Grotthuss [1]. Hoe het Grotthussmechanisme voor protontransport op moleculair niveau precies werkt, was tot voor kort niet goed begrepen. Met name de rol van het omringende water was onbekend: hoeveel watermoleculen zijn

betrokken bij het transport van een proton? En wat is de rol van deze watermoleculen?

## Draaiende watermoleculen

Deze vragen hebben wij onderzocht [2] door gebruik te maken van het permanente dipoolmoment van watermoleculen. Dit dipoolmoment ontstaat doordat het O-atoom licht negatief en de H-atomen licht positief geladen zijn en het  $H_2O$ -molecuul een knik heeft. Als watermoleculen zich in een elektrisch veld  $E$  bevinden, dan zorgt dit veld ervoor dat watermoleculen zich dusdanig draaien dat er netto meer dipoolmomenten met het veld meestaan dan er tegenin. De collectieve uitlijning van waterdipolen leidt tot

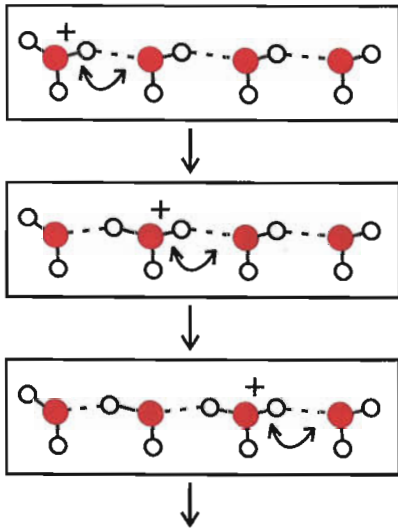
Klaas-Jan Tielrooij studeerde technische natuurkunde aan de Technische Universiteit Delft en deed zijn afstudeerwerk op het Kavli Institute for Nanoscience op het gebied van elektronspins in quantumdots. Sinds juni 2006 doet hij promotieonderzoek op het Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica (AMOLF) bij de groepen Ultrafast Dynamics van Huib Bakker en Biosurface Spectroscopy van Mischa Bonn.



tielrooij@amolf.nl

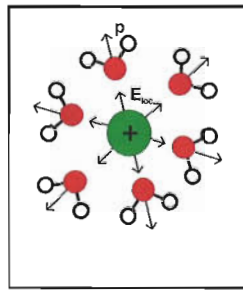
Rutger Timmer studeerde technische natuurkunde aan de Universiteit Twente. Hij rondde zijn studie af op het Nationaal instituut voor subatomaire fysica (Nikhef). Momenteel voert hij zijn promotieonderzoek, *Lading- en energietransport in water*, uit op het AMOLF onder leiding van Huib Bakker.





**Figuur 1** Het Grotthussmechanisme voor protontransport, waarbij een waterstofbrug (---) omgezet wordt in een covalente binding (—). Zuurstofatomen zijn rood weergegeven en waterstofatomen wit.

een macroscopische polarisatie in het sample:  $P = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E$ . Hier is  $\epsilon$  de (relatieve) diëlektrische functie van het water en  $\epsilon_0$  de permittiviteit van het vacuüm. Als het elektrische veld niet statisch is, maar oscilleert, dan zullen de watermoleculen steeds in een andere richting moeten draaien. Als de frequentie waarmee het elektrische veld oscilleert te hoog wordt, dan kunnen de watermoleculen het veld niet meer bijhouden. De diëlektrische functie van het sample,  $\epsilon$ , wordt voor dergelijke hoge frequenties dus kleiner. Door te kijken naar de diëlektrische functie als functie van frequentie kunnen we dus meten hoe snel watermoleculen zich heroriënteren. Wij



**Figuur 2** Het statische (links) en dynamische (rechts) effect van een positieve lading op de heroriëntatie van watermoleculen. Links is het permanente dipoolmoment van een watermolecuul weergegeven met een  $p$  en het lokale elektrisch veld met  $E_{loc}$ . In de rechterfiguur beweegt de positieve lading naar rechts onder invloed van een extern elektrisch veld  $E_{ext}$ . De watermoleculen draaien nu weg van het externe veld om zich te richten naar het lokale veld van de positieve lading.

gebruiken terahertzspectroscopie om te kijken hoe een zeer korte, enkelvoudige oscillatie van een elektrische puls (met een duur van  $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ ) propageert door een oplossing van protonen in water (zie kader). De korte puls geeft aanleiding tot een extern elektrisch veld en heeft een grote bandbreedte, zodat de diëlektrische functie voor een groot frequentie-interval bepaald kan worden. Deze diëlektrische functie vertelt ons hoe snel watermoleculen zich kunnen heroriënteren. In bulk water vindt dit proces plaats op een tijdschaal van ongeveer 8 ps: stilstaand water is dus veel dynamischer dan je misschien zou denken!

### Lading beïnvloedt waterdynamica

Als er zich ladingen (zoals protonen) bevinden in het water, dan kunnen deze het draaien van watermoleculen op twee manieren beïnvloeden (zie figuur 2). Het eerste effect is statisch: watermoleculen in de naburige omgeving van de lading zijn georiënteerd naar het lokale elektrische veld van de lading en zullen zich niet uitlijnen met een extern elektrisch (terahertz)veld. Het gevolg is dat de gemeten polarisatie kleiner is (depolarisatie). Het tweede effect is dynamisch: als gevolg van het externe elektrische veld beweegt de lading zich door het water, zodat het lokale elektrische veld van de lading zich steeds ergens anders bevindt. Hierdoor moeten voortdurend andere watermoleculen zich schikken naar het lokale elektrische veld. Zoals volgt uit figuur 2 (rechterplaatje) draaien deze watermoleculen tegen het aangelegde veld in. Zodoende leiden zowel het statische als het dynamische ef-

fect van lading op de heroriëntatie van watermoleculen tot depolarisatie. Wij hebben bepaald hoe groot het depolarisatie-effect van protonen is; met andere woorden, hoeveel watermoleculen een andere dynamica hebben door de aanwezigheid van een proton.

### Wisselwerking tussen protonen en water

In onze metingen vergelijken wij telkens een zure oplossing, bijvoorbeeld opgelost zoutzuur ( $\text{HCl}|_{\text{aq}}$ ), met een bijbehorende zoute referentieoplossing, bijvoorbeeld opgelost keukenzout ( $\text{NaCl}|_{\text{aq}}$ ). Door deze vergelijking zien wij of de dynamica van water verschillend reageert op de aanwezigheid van een proton  $\text{H}^+$  of een kation  $\text{Na}^+$ . De resultaten voor de diëlektrische functie  $\epsilon$  als functie van de frequentie voor oplossingen van  $1 \text{ mol/kg HCl}|_{\text{aq}}$  en  $\text{NaCl}|_{\text{aq}}$  zijn te zien in figuur 3 (links). In het terahertzgebied waar wij meten, is vooral het imaginaire deel van  $\epsilon$  van belang. Het beschrijft de demping van het externe elektrische veld doordat fotonen worden geabsorbeerd door het uitlijnen van watermoleculen. Dit proces blijkt de meest zuivere meting van het aantal heroriënterende watermoleculen op te leveren. Het is duidelijk

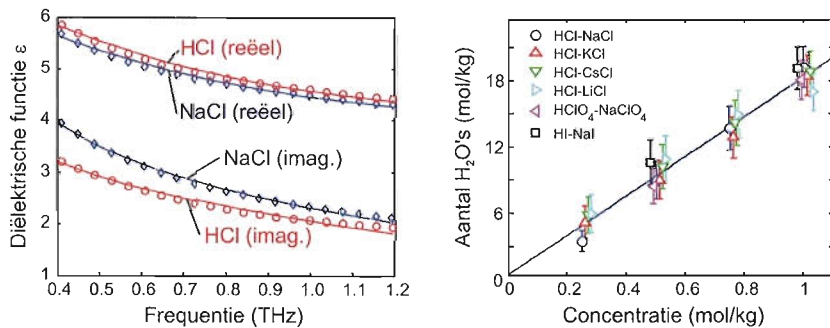
Huib Bakker heeft zijn promotieonderzoek gedaan in de groep van Ad Lagendijk, op AMOLF in Amsterdam. Van 1991 tot 1994 werkte hij als postdoc in de groep van Heinz Kurz aan de Technische Universiteit in Aken. In 1995 is hij groepsleider geworden van de groep Ultrafast Spectroscopy op AMOLF. In 2001 is Huib Bakker benoemd tot hoogleraar Fysische Chemie aan de Universiteit van Amsterdam. In 2004 ontving hij de gouden medaille van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging voor zijn werk aan de dynamica van water rond ionen.



Mischa Borin studeerde Fysische Chemie in Amsterdam en promoveerde op het AMOLF. Na postdocs aan het Fritz-Haber Instituut in Berlijn en Columbia University in New York werkte Mischa 5 jaar aan de Universiteit Leiden alvorens in 2005 groepsleider Biosurface Spectroscopy te worden op AMOLF.



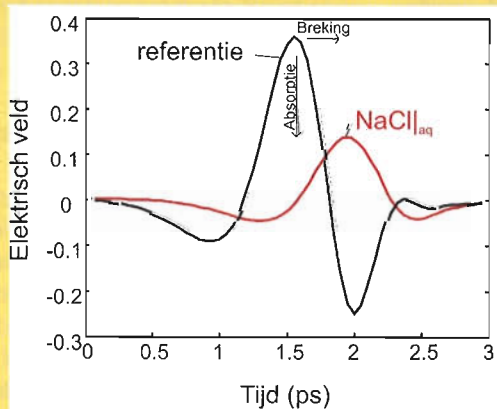




**Figuur 3** Links: de gemeten diëlektrische functie voor een 1 mol/kg oplossing van keukenzout en zoutzuur als functie van frequentie (gecorrigeerd voor de absorptie door ladingsmobiliteit). Rechts: het aantal watermoleculen dat beïnvloed is door de aanwezigheid van een proton als functie van de protonconcentratie voor zes verschillende zoute referentieoplossingen.

## Terahertzspectroscopie

Terahertzspectroscopie maakt gebruik van niet-lineaire optica, waarbij licht met een bepaalde kleur (golflengte) wordt omgezet in licht met een andere kleur [3]. Door zeer korte lichtpulsjes (~100 fs =  $10^{-13}$  s) met een golflengte van 800 nm op een niet-lineair ZnTe-kristal te richten, ontstaat terahertzstraling met een golflengte van ongeveer 300 μm. Deze terahertzpuls wordt gedetecteerd in een tweede ZnTe-kristal, waar licht met een golflengte van 800 nm en een zeer nauwkeurig gedefinieerde polarisatie overlapt met de terahertzpuls. ZnTe is een elektro-optisch kristal: indien het kristal zich in een elektrisch veld bevindt, wordt het kristal dubbelbrekend. De snelheid van het licht is dan verschillend voor verschillende polarisatierichtingen. In ons geval verandert het elektrisch veld van de terahertzpuls hierdoor de polarisatie van het 800 nm licht. Met behulp van een polarisator meten wij deze verandering van de polarisatie. Door de tijdsoverlap tussen het 800 nm licht en de terahertzpuls te veranderen, kunnen we de hele terahertzpuls in de tijd scannen. De gemeten terahertzpuls door een referentiesample (een lege samplehouder) en door een oplossing (1 mol/kg NaCl in water) zijn in de figuur te zien. De terahertzpuls die door de oplossing gaat, arriveert op een later tijdstip. Dit komt doordat de brekingsindex van water hoger is dan die van vacuüm ( $n=1$ ). Daarnaast heeft de puls een kleinere amplitude, wat veroorzaakt wordt door absorptie van de terahertzstraling door watermoleculen, die zich uitlijnen met het veld. Breking en absorptie zijn optische materiaaleigenschappen die samengevat kunnen worden in de complexe brekingsindex:  $\hat{n} = n + ik$ , waar  $k$  de extinctiecoëfficiënt is. De complexe diëlektrische functie  $\epsilon$  is simpelweg het kwadraat van  $\hat{n}$ . De frequentieafhankelijkheid van de diëlektrische functie geeft informatie over de mate waarin watermoleculen mee kunnen draaien met het oscillerende elektrische veld. Het reële deel  $\epsilon_{re}$  is hoog voor lage frequenties ( $f < 1$  GHz) en valt af tot ongeveer  $\epsilon_{re} \approx 4$  voor hoge frequenties ( $f > 10$  THz). Het imaginaire deel heeft een (absorptie) piek bij ongeveer 20 GHz, namelijk de gemiddelde draaifrequentie van watermoleculen bij kamertemperatuur.

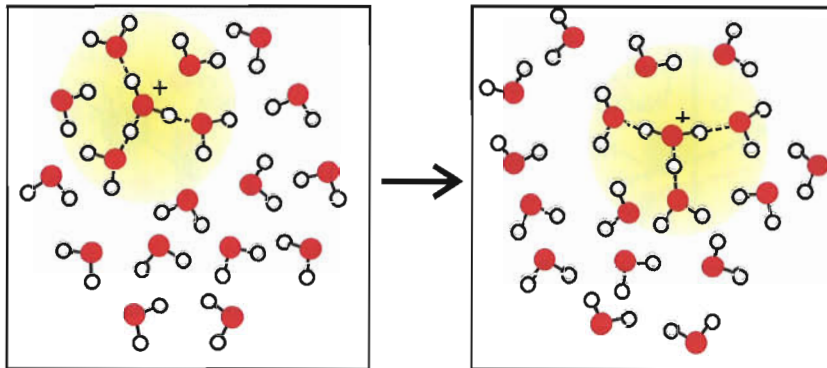


dat het imaginaire deel kleiner is voor de oplossing met protonen. Hieruit mogen we concluderen dat minder watermoleculen zich uitlijnen met het elektrische terahertzveld. Anders gezegd: protonen geven aanleiding tot meer depolarisatie en beïnvloeden dus de dynamica van meer watermoleculen dan kationen. Deze metingen hebben wij gedaan voor verschillende concentraties en voor verschillende combinaties van zure oplossingen en zoute referentieoplossingen. Het aantal beïnvloede watermoleculen is te zien als functie van de concentratie in figuur 3 (rechts). Het is duidelijk dat de resultaten onafhankelijk zijn van het zuur en van het zout dat gebruikt is als referentieoplossing.

Uit de richtingscoëfficiënt van de lineaire trend in figuur 3 (rechts) volgt dat elk proton de dynamica van ongeveer negentien watermoleculen beïnvloedt. We kunnen ook vrij eenvoudig uitrekenen hoe groot het dynamische effect van het proton is. Dit is namelijk rechtevenredig met de geleidbaarheid van de oplossing, aangezien meer ladingsverplaatsing betekent dat meer watermoleculen hun uitlijning aanpassen aan het lokale veld. Het blijkt dat het dynamische effect erg groot is: vijftien watermoleculen herschikken zich om het protontransport mogelijk te maken! Bijgevolg komt het statische effect overeen met vier watermoleculen, hetgeen erop duidt dat het opgeloste proton aanwezig is als een hydroniumion,  $H_3O^+$ , met daar omheen drie sterk gebonden watermoleculen. Onze resultaten leiden tot een nieuw moleculair beeld van protontransport door water, geïllustreerd in figuur 4. Hier wisselt een hydroniumion een covalente binding uit met een waterstofbrug tussen het hydroniumion en één van de drie sterk gebonden watermoleculen. Zo ontstaat er een nieuw hydroniumion, dat ook weer omringd moet zijn door drie sterk gebonden watermoleculen. Dit wordt mogelijk gemaakt doordat een groot aantal watermoleculen zich herschikken. Uiteindelijk is het dus dankzij het herschikkende vermogen dat de mobiliteit van protonen zo groot kan zijn: protonen bewegen zich over een achtbaan van watermoleculen. Het verschil met een achtbaan zoals wij die kennen is dat de waterachtbaan geen vaste route heeft: de rails van de waterachtbaan worden telkens vlak voor het proton-

karretje uit neergelegd. Het transport van een proton door water heeft dus ook veel weg van een polaron [4] in de vastestoffysica.

Voor vervolgonderzoek is het interessant om te kijken naar wat er gebeurt als er niet genoeg watermoleculen in de buurt van het proton zijn. Dit is bijvoorbeeld het geval in de porie van een membraan of als de naburige watermoleculen in hun beweging worden gehinderd door de aanwezigheid van andere moleculen of ionen. Op grond van de huidige resultaten is te verwachten dat voor deze systemen protonoverdracht òf veel langzamer zal zijn òf via een ander mechanisme zal verlopen.



**Figuur 4** Moleculair beeld van protontransport, waar het proton aanwezig is als hydroniumion, omringd door drie sterk gebonden watermoleculen. Deze beweging van het proton wordt mogelijk gemaakt doordat omringende watermoleculen zich herschikken.

### Referenties en noten

- 1 C. J. T. de Grotthuss, *Mémoire - Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique*, *Ann. Chim. (Paris)*, **LVIII** (1806), 54-74.
- 2 K.J. Tielrooij, R.L.A. Timmer, H.J. Bakker M. Bonn, *Structure Dynamics of the Proton in Liquid Water Probed with Terahertz Time-Domain Spectroscopy*, *Phys. Rev. Lett.* **102**

(2009), 198303.

- 3 Een elektrisch veld,  $E$ , dat over een materiaal wordt aangebracht, veroorzaakt een polarisatie,  $P$ , in dat materiaal. In eerste orde benadering is de grootte van de polarisatie,  $P$ , evenredig met de grootte van het elektrische veld,  $E$ , maar in het algemeen zijn er ook hogere orde termen aanwezig:  $P = \alpha_1 E + \alpha_2 E^2 + \dots$ , met  $\alpha_1$  en  $\alpha_2$  de eerste en tweede orde polariseerbaarheid. Een inkomende lichtpuls, voorgesteld als een elektrisch veld dat oscilleert met een frequentie  $\omega$ ,

oftewel  $E \propto \cos(\omega t)$ , geeft een tweede orde polarisatie met termen die de somfrequentie bevatten,  $P_2 \propto \alpha_2 \cos(2\omega t)$ , en de verschilfrequentie, een constante term. Zo geven lichtpulsjes aanleiding tot nieuwe lichtpulsjes met een andere frequentie (kleur). Dit gebeurt alleen in bepaalde materialen en onder speciale omstandigheden.

- 4 Een polaron is een elektron met om zich heen een gedefformeerd kristalrooster, veroorzaakt door het polarisatieveld van het elektron.

Er gebeurt veel in natuurkundig Nederland. Om de lezers van het NTvN hiervan op de hoogte te houden zal de voorzitter van de NNV regelmatig een column schrijven, waarvan hieronder de eerste is afgedrukt.

# Lobbyen voor fysici: les 1

Op 15 juli jongstleden las ik in NRC-Handelsblad met meer dan gewone interesse een tweegesprek tussen Jos Engelen (voorzitter NWO) en Elco Brinkman (voorzitter Bouwend Nederland). Mijn interesse was deels gewekt omdat het hier ging om twee personen met wie ik in een vorig leven te maken heb gehad (als mijn leidinggevende en als dispuutgenoot), maar toch vooral vanwege het onderwerp dat zij bespraken. Zij discussieerden over de vraag hoe het toch kwam dat Bouwend Nederland er wel in geslaagd was het kabinet te verleiden om 2,5 miljard euro aan vervroegde investeringen in de bouw te steken, terwijl alle pogingen van Wetenschappelijk Nederland om

zelfs maar een fractie van dit bedrag voor investeringen in de wetenschap jammerlijk hebben gefaald. Het debat is eenvoudig samen te vatten. Waar Jos Engelen zich opstelde als sterke verdediger van de waardevrije zuivere wetenschap, wees Elco Brinkman erop dat de politiek pas te bewegen zou zijn tot meer uitgaven voor de wetenschap indien dat aan de man in de straat uit te leggen valt. Dat lukt niet, aldus Brinkman, omdat jullie niet met één mond spreken waardoor jullie niet duidelijk weten te maken wat jullie nut is. Die zit. Het aardige van deze discussie is dat Elco Brinkman in wezen het antwoord gaf op de vraag die Hans Chang bij zijn afscheid als directeur FOM op 3 juli jongstleden in het Muziekge-

bouw aan 't IJ centraal stelde in zijn afscheidsrede. In een gloedvol betoog daagde Hans Chang zijn publiek uit om een antwoord te vinden op de vraag hoe het toch kwam dat ondanks een bekwaam opgezette lobby in 2006 (waarbij naast wetenschappelijke organisaties als NWO en FOM ook de vakbonden en werkgevers betrokken waren) het kabinet Balkenende IV geen euro extra voor wetenschap of hoger onderwijs heeft willen uittrekken. Na lezing van het tweegesprek van 15 juli in het NRC is het antwoord op deze vraag duidelijk. De politiek reageert op maatschappelijke vragen en problemen. Zolang de wetenschap niet duidelijk weet te maken dat meer geld in onderzoek en hoger onderwijs