

Ultrasnelle partnerruil onder water

Water (H_2O) is een fascinerende vloeistof met bijzondere eigenschappen [1]. De meest bekende is ongetwijfeld dat water uitzet als het bevriest. Water heeft ook een uitzonderlijk hoge warmtecapaciteit, oppervlaktespanning en viscositeit. Al deze bijzondere eigenschappen van water zijn het directe gevolg van het waterstofbrugnetwerk waarmee de watermoleculen aan elkaar vastzitten. Dit netwerk bevat veel ruimte omdat het watermolecuul een knik maakt (de twee OH-groepen maken een hoek van $\sim 104,5^\circ$), en omdat de OH-binding en de $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -waterstofbrug bij voorkeur dezelfde richting hebben. In ijs leidt dit tot een vrijwel perfect tetraëdrisch netwerk van waterstofbruggen met vrij grote holtes. In vloeibaar water is dit ruimtelijke netwerk deels ingestort, wat verklaart waarom water een hogere dichtheid heeft dan ijs. Huib Bakker

238

De waterstofbrug

Een bijzondere eigenschap van de waterstofbrug tussen twee watermoleculen is dat deze sterker wordt als de watermoleculen nog weer verder gebrugd zijn met andere watermoleculen. Dit coöperatieve karakter maakt de theoretische beschrijving van water een grote uitdaging (zie Groenenboom en Van der Avoird op pagina 220): de interactie tussen de moleculen is namelijk niet een eenvoudige som van tweedeeltjesinteracties. Bovendien bestaat er in vloeibaar water een grote variatie in de sterkte van de waterstofbruggen. Deze variatie zorgt voor een sterke (zogenoemde inhomogene) verbreding van het infrarode absorptiespectrum. Om het nog ingewikkelder te maken, is water ook nog eens zeer dynamisch: er worden steeds weer waterstofbruggen verbroken en opnieuw gevormd, waardoor de absorptiefrequentie van individuele watermoleculen voortdurend verandert. Al met al kun je vloeibaar water beter karakteriseren als een

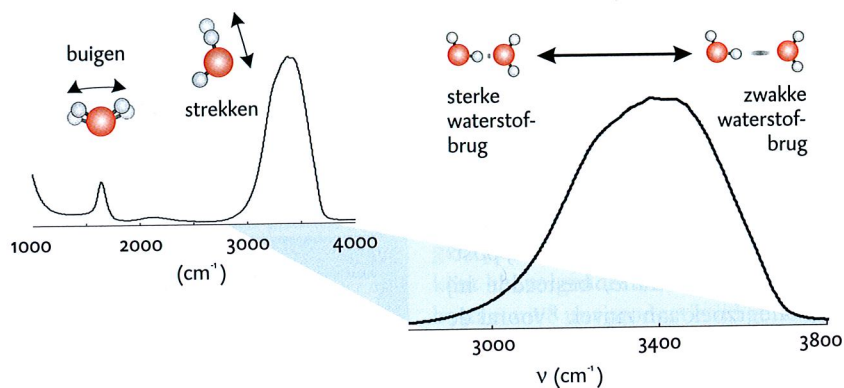
groot dynamisch supermolecuul dan als een verzameling van losse kleine moleculen.

Een dynamische spectroscopische techniek

Een relatief nieuwe techniek om water te bestuderen is tijdsopgeloste vibratiespectroscopie. In dit artikel geven we een beschrijving van deze techniek en de informatie die met deze techniek

is verkregen over de dynamica van de waterstofbruggen en de moleculaire reoriëntatie.

Tijdsopgeloste vibratiespectroscopie maakt gebruik van het feit dat de frequenties van de OH-strek vibraties van de watermoleculen afhankelijk zijn van de sterkte van de lokale waterstofbruggen. De vorming van een $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -waterstofbrug verzwakt de OH-binding binnen het watermolecuul

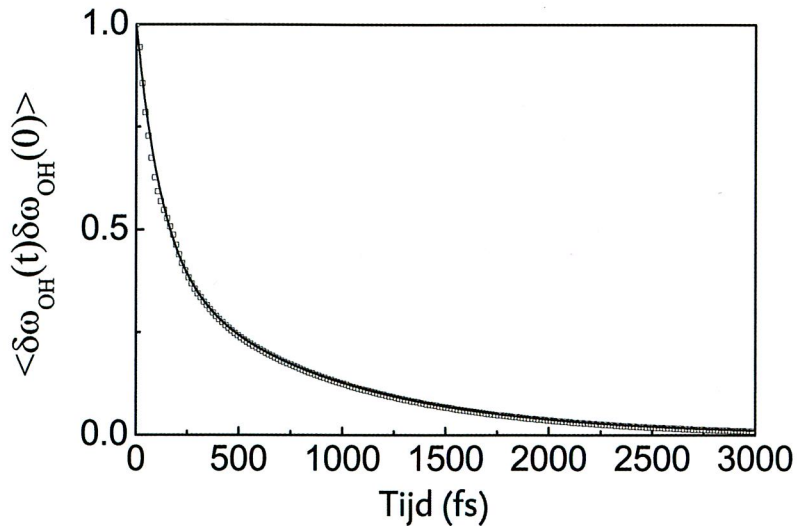


Figuur 1 Mid-infrarood absorptiespectrum van water. Het spectrum van de OH-strek vibratie is sterk inhomogeen verbreed als gevolg van de waterstofbruginteracties.

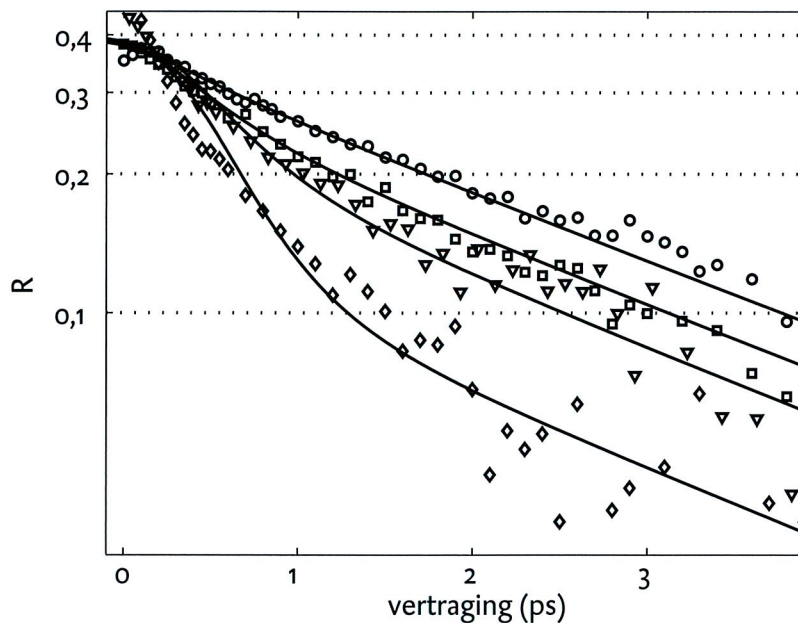
wat leidt tot een verlaging van de frequentie van de OH-strektrilling. Voor vloeibaar water bedraagt deze frequentieverlaging ongeveer 300 cm^{-1} ; de frequentie verschuift van ongeveer 3700 cm^{-1} (corresponderend met een golflengte λ van $2,6\text{ }\mu\text{m}$) voor een niet-gebrugde OH-groep, zoals in gasfase waterdamp, naar ongeveer 3400 cm^{-1} ($\lambda=2,95\text{ }\mu\text{m}$) in vloeibaar water (zie figuur 1). Fluctuaties in de sterkte van de waterstofbruggen vertalen zich daardoor direct in veranderingen van de frequenties van de OH-strektrillingen. Er zijn altijd evenveel watermoleculen waarvoor de frequentie toeneemt als waarvoor de frequentie afneemt, waardoor het absorptiespectrum niet verandert. De tijdsafhankelijkheid van de frequentiefluctuaties kan worden gemeten door moleculen te exciteren met een ultrakorte (femtoseconde) lichtpuls (de zogenaamde pomppuls) en de frequentieverandering van deze moleculen te detecteren met een volgende infrarood lichtpuls (de zogenaamde probepuls). Het resultaat van deze metingen (zie kader *Tijdsopgeloste vibratiespectroscopie*) is een zogenaamde frequentie-frequentie-correlatiefunctie $\langle(\delta\omega(t)\delta\omega(t=0))\rangle$, die weergeeft hoe snel de frequentie ω van de OH-vibratie fluctueert.

Hoe snel beweegt water in water?

Figuur 2 toont een frequentie-correlatiefunctie van de OH-vibratie van HDO opgelost in D_2O . Er blijken twee tijdschalen te zijn voor waterstofbrugdynamica, namelijk van ~ 100 femtoseconden ($=10^{-13}$ seconde) en ~ 1 picoseconde ($=10^{-12}$ seconde) [2,3]. De snelle component van de waterstofbrugdynamica wordt toegeschreven aan zogenoemde libraties van de waterstofgebrugde OH-groepen. Bij deze schommelbeweging (libratie wordt ook wel gehinderde rotatie genoemd) blijft de O-H...O-waterstofbrug intact, maar wordt deze wel gebogen. Deze buiging verzwakt de waterstofbrug waardoor de frequentie van de OH-vibratie toeneemt. De libratie leidt dus tot een snelle modulatie van de OH-frequentie. Omdat de waterstofbrug intact blijft, leidt de libratie niet tot een volledig verlies van de correlatie tussen de pomp- en de probefrequentie. Het langzame proces met een tijdsconstante van ~ 1 ps is het gevolg van het verbreken en weer opnieuw



Figuur 2 Frequentie-frequentie-correlatiefunctie van de OH-strektrilling van HDO opgelost in D_2O . De lijn is een bi-exponentiële fit met tijdsconstanten van 130 en 900 femtoseconden (figuur beschikbaar gesteld door Maxim Pshenichnikov).

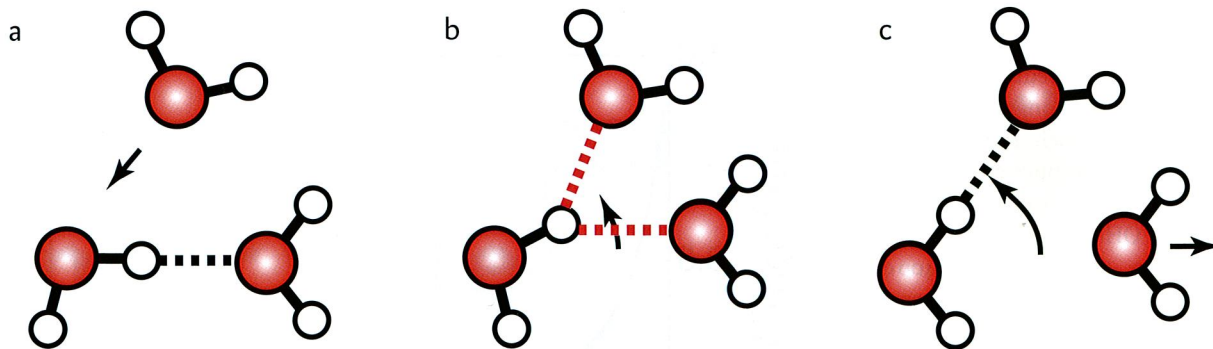


Figuur 3 Anisotropie van de OD-strektrilling van HDO opgelost in H_2O als functie van de vertragingstijd ten opzichte van de excitatie. De curves zijn gemeten voor dezelfde pomp- en probefrequenties van 2500 cm^{-1} (cirkels), 2550 cm^{-1} (vierkanten), 2600 cm^{-1} (driehoeken) en 2650 cm^{-1} (ruiten).

vormen van de O-H...O-waterstofbrug. Dit proces leidt wel tot een volledig verlies van de correlatie tussen de pomp- en de probefrequentie. Het verbreken en weer opnieuw vormen van waterstofbruggen vormt een belangrijke stap in de moleculaire reoriëntatie. Ook dit proces kan in detail worden onderzocht met tijdsopgeloste vibratiespectroscopie (zie kader *Tijdsopgeloste vibratiespectroscopie*). De infrarode puls die wordt gebruikt voor de excitatie van de vibraties zal voornamelijk vibraties exciteren waarvoor het overgangsdipoolmoment langs

de polarisatierichting van het licht staat. Dat betekent dat de excitatie anisotroop is en dat het signaal dat de probepuls meet afhangt van de polarisatierichting van deze puls. Deze anisotropie zal verdwijnen, wanneer de geëxciteerde vibratie van richting verandert, wat natuurlijk gebeurt als het molecuul roteert.

Figuur 3 laat zien dat in de eerste picoseconde na de excitatie de anisotropie sneller vervalt voor watermoleculen met hoge OH-vibratiefrequenties. Deze frequenties corresponderen met watermoleculen die zwak water-



Figuur 4 Reoriëntatie van water via een overgangstoestand waarin de reoriënterende OH-groep een dubbele waterstofbrug vormt. a) Een derde watermolecuul nadert een paar van waterstofgebrugde watermoleculen. b) De watermoleculen vormen een dubbele waterstofbrug, de OH-vibratiefrequentie schuift naar hogere waarden. c) De OH-groep roteert naar het nieuwe watermolecuul en de oorspronkelijke waterstofbrug is helemaal verbroken.

240

stofgebrugd zijn. De metingen laten dus een direct verband zien tussen de snelheid van draaiing en de lokale waterstofbrugsterkte. De O-H...O-waterstofbrug moet eerst worden verzwakt alvorens de OH-groep kan draaien. Uit experimenten [4] en uit moleculaire-dynamicsimulaties [5] blijkt dat de overgangstoestand (*transition state*) van de reoriëntatie wordt gevormd door een gebifurceerde waterstofbrug waarbij een OH-groep een zwakke waterstofbrug aangaat met twee acceptoren (zie figuur 4). Vanuit deze overgangstoestand kan de OH-groep terugvallen naar de waterstofbrug met zijn oorspronkelijke partner of doordraaien en een nieuwe waterstofbrug met een nieuwe partner vormen. Reoriëntatie van water verloopt dus niet met kleine geleidelijke stapjes (via diffusie), maar met relatief grote sprongen van ongeveer 60 graden. Het watermolecuul verwisselt dus voortdurend met grote sprongen van partner.

Figuur 3 laat ook zien dat na ongeveer 1 ps de snelheid van het anisotropie-veral bij alle frequenties hetzelfde

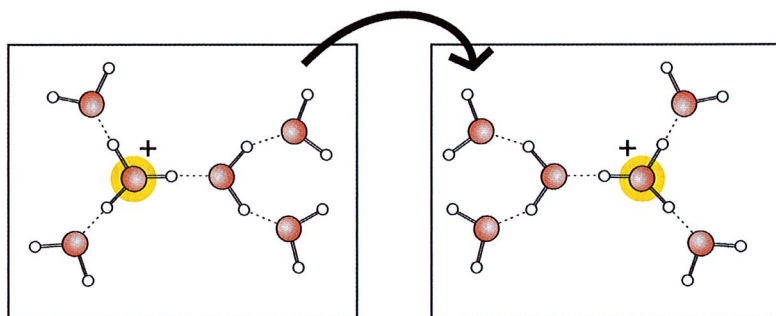
is. Na deze tijd is de frequentie van de geëxciteerde moleculen zo sterk gevarieerd dat het gemeten anisotropie-veral de gemiddelde reoriëntatie van alle watermoleculen vertegenwoordigt. De tijdsconstante van deze gemiddelde reoriëntatie is $2,5 \pm 0,2$ ps. Deze tijdsconstante is verrassend kort gezien de hoge bindingsenergie van de waterstofbrug. De reorganisatie van meerdere omringende watermoleculen zorgt er echter voor dat er in water snel een relatief laag-energetische gebifurceerde waterstofbrug als overgangstoestand voor de reoriëntatie kan worden gevormd. Watermoleculen kunnen dus zo snel draaien dankzij hun zeer effectieve onderlinge samenwerking.

Van moleculaire beweging naar protontransport

De reoriëntatie van water speelt een belangrijke rol bij chemische processen in waterig milieu. Een elementaire reactie is de geleiding van protonen (H^+ -ionen) door water. Protonen in water hebben een veel hogere mobiliteit dan andere ionen. Het proton

diffundeert namelijk niet als deeltje, maar de lading van het proton wordt door verschillende H-atomen van de watermoleculen in een soort estafette aan elkaar doorgegeven. Dit mechanisme wordt vaak aangeduid als Grotthuss-geleiding en lijkt sterk op de wijze waarop gaten door een halfgeleider worden getransporteerd. Voor dit proces is het essentieel dat de lading van het proton op steeds weer een andere plaats in de vloeistof wordt gestabiliseerd. Dit betekent dat de protongeleiding een zeer collectief proces is met een grote rol voor de omringende watermoleculen. Dit is geïllustreerd in figuur 5.

De rol van de omringende watermoleculen in de protongeleiding is onderzocht door met een zeer korte (ongeveer 1 ps) elektrische puls (terahertzpuls) te onderzoeken hoe de aanwezigheid van protonen in water de reorganisatie van watermoleculen beïnvloedt. Door hun dipoolmoment zijn watermoleculen gevoelig voor een extern opgelegd elektrisch veld. Voor de watermoleculen die wisselwerken met het proton zal gelden dat ze het extern opgelegde veld (de terahertzpuls) minder goed kunnen volgen, omdat het proton de (re)oriëntatie van water sterk beïnvloedt. Wij vinden dat er per proton zo'n twintigtal watermoleculen het externe veld niet kunnen volgen. Van deze twintig moleculen zijn er vier sterk gebonden aan het proton: het proton is aanwezig als hydroniumion (een watermolecuul met een extra proton, H_3O^+), dat omringd is door drie sterk gebonden watermoleculen. Ondanks dat er maar liefst vijftien extra watermoleculen zijn die zich opnieuw moeten rangschikken



Figuur 5 Protonen worden zeer efficiënt door water getransporteerd doordat alleen de lading en niet de massa wordt verplaatst. Om de lading op de nieuwe plaats te stabiliseren is het echter wel noodzakelijk dat ~15 omringende watermoleculen zich reorganiseren.

Tijdsopgeloste vibratiespectroscopie

In deze niet-lineaire techniek worden watermoleculen van een label voorzien door met een intense pomppuls of pomppuls de OH-vibraties te exciteren van de vibratiegrondtoestand ($v=0$) naar de eerste aangeslagen toestand ($v=1$). Deze excitatie leidt ertoe dat een paar procent van de watermoleculen niet meer in staat is om licht van dezelfde frequentie te absorberen, oftewel de absorptie is gebleekt. De geëxciteerde watermoleculen worden gedetecteerd door de absorptie te meten van een tweede, in de tijd vertraagde infrarood probepuls. Deze tweede puls is veel zwakker dan de eerste omdat van deze puls alleen de hoeveelheid door het water doorgelaten licht moet worden gemeten.

Als de probepuls dezelfde frequentie heeft als de pomppuls zal de transmissie van de probepuls verhoogd zijn door het blekingseffect. Als de probepuls echter een andere frequentie heeft, dan zal deze puls resonant zijn met watermoleculen die niet door de pomp zijn geëxciteerd en is er geen blekingseffect. De frequentieafhankelijkheid van de bleking is te meten door een probepuls te gebruiken met een zeer breed frequentiespectrum ($\sim 300\text{ cm}^{-1}$) en het doorgelaten probe licht spectraalopgelost te detecteren met behulp van een spectrograaf en een infrarood detectorarray.

In figuur 6 zien we de bleking na excitatie met een pomppuls met een relatief hoge frequentie van 3580 cm^{-1} . De mate van bleking is afhankelijk van de tijd na excitatie. De figuur laat zien dat bleking ook negatief kan zijn. De excitatie van de pomppuls leidt namelijk ook tot een nieuwe geïnduceerde absorptie van de geëxciteerde $v=1$ toestand naar de $v=2$ toestand. Deze nieuwe absorptie

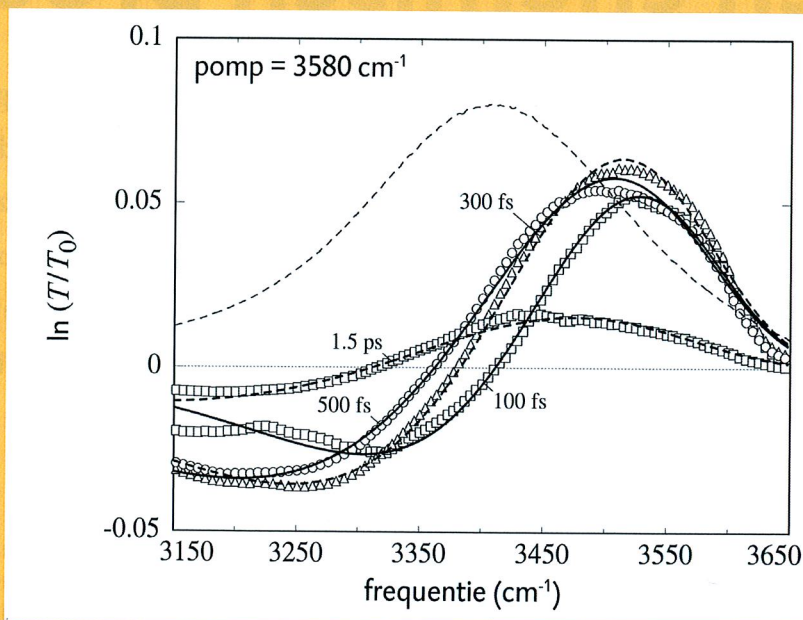
heeft een lagere frequentie, omdat OH-vibraties sterk anharmonisch zijn. De OH-strektrivibratie van HDO in D_2O heeft een vibratielaxatietijd van $740 \pm 30\text{ fs}$.

Door spontane fluctuaties van de waterstofbruggen veranderen de frequenties van de geëxciteerde OH-strektrillingen. De blekingssignalen verbreden en verschuiven naar het midden van de absorptieband. De snelheid van deze verschuiving en verbreding is een directe maat voor de snelheid waarmee de waterstofbruggen van sterkte veranderen.

De tijdsafhankelijke verschuiving van de gemiddelde frequentie (eerste spectrale moment) definieert de frequentie-frequentie-correlatiefunctie van de OH-vibratie. De tijdsafhankelijkheid van de anisotropie van de excitatie kan worden bepaald door het blekingssignaal te meten met probepulsen die zowel parallel aan als loodrecht op de pomppolarisatie gepolariseerd zijn. Uit de op deze wijze gemeten signalen $\Delta\alpha_{\parallel}$ en $\Delta\alpha_{\perp}$ kan de zogenaamde anisotropieparameter R worden geconstrueerd:

$$R = \frac{\Delta\alpha_{\parallel} - \Delta\alpha_{\perp}}{\Delta\alpha_{\parallel} + 2\Delta\alpha_{\perp}}$$

De noemer van deze uitdrukking vormt het zogenaamde isotrope signaal $\Delta\alpha_{\text{iso}}$, wat ongevoelig is voor de verandering van de richting van het overgangsdipoolmoment. $\Delta\alpha_{\text{iso}}$ zal dus alleen vervallen als gevolg van de vibratielaxatie. Dat betekent dat in de uitdrukking van R de isotrope effecten eruit worden gedeeld waardoor R puur de verandering van de richting van de geëxciteerde moleculen representeert.



Figuur 6 Absorptiespectra van de OH-strektrivibratie van HDO-moleculen opgelost in D_2O . De spectra zijn gemeten op verschillende tijden na excitatie van de oplossing met een pomppuls met een centrale frequentie van 3580 cm^{-1} . Er wordt gemeten aan een verdunde oplossing van 4% HDO in D_2O . De reden is dat voor puur H_2O de spectrale dynamica sterk wordt beïnvloed door sterke resonante intra- en intermoleculaire koppelingen tussen de OH-vibraties, waardoor de effecten van de waterstofbrugdynamica veel minder duidelijk zijn [8].

Huib Johan Bakker is in 1991 cum laude gepromoveerd bij Ad Lagendijk aan de UvA. Van 1991-1994 was hij postdoc op de Technische Universiteit van Aken. Sinds 1995 is hij groepsleider op het FOM-Instituut AMOLF in Amsterdam en sinds 2003 is hij ook afdelingshoofd. In 2001 is hij NWO-Pionier geworden en benoemd tot bijzonder hoogleraar aan de UvA. In 2004 ontving hij de Gouden Medaille van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (KNCV).



h.bakker@amolf.nl

om protonoverdracht mogelijk te maken, is protongeleiding nog steeds sneller dan diffusie.

De rol van het omringende water in de geleiding van het proton betekent

dat de snelheid en het mechanisme van protonoverdracht sterk afhankelijk zijn van de directe omgeving van het proton. Protongeleiding kan dus heel anders verlopen in de buurt van een membraan of in de buurt van andere in water opgeloste moleculen of ionen. Uit metingen aan water dat is ingeperkt en aan water rond ionen of kleine opgeloste moleculen blijkt dat de moleculen in dit water aanzienlijk langzamer reoriënteren en hun waterstofbrugsterkte variëren dan in bulk water. Betekent dat dan ook dat het proton langzamer door dit water wordt getransporteerd? Zo simpel is het niet, soms wordt het transport van protonen inderdaad langzamer [6], maar er zijn ook gevallen bekend waar het inperken van water het protontransport juist sneller maakt [7]. Dit verschil is nog niet be-

grepen. Wat betreft de wisselwerking van water met andere moleculen en ionen valt er dus nog een hoop te ontdekken.

Referenties

- 1 P. Ball, *Life's Matrix: A Biography of Water*; Farrar, Straus, and Giroux: New York, (1999).
- 2 S. Yermenko, M. S. Pshenichnikov en D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 107 (2003).
- 3 C. J. Fecko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff en P. L. Geissler, *Science* **301**, 1698 (2003).
- 4 H. J. Bakker, Y. L. A. Rezus, R. L. A. Timmer, *J. Phys. Chem. A* **112**, 11523 (2008).
- 5 D. Laage en J. T. Hynes, *Science* **311**, 832 (2006).
- 6 M. Bonn, H. J. Bakker, G. Rago, F. Pouzy, J. R. Siekierzycka, A. M. Brouwer en D. Bonn, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17070 (2009).
- 7 C. Dellago, M. M. Naor, G. Hummer, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 105902 (2003).
- 8 S. Woutersen, H. J. Bakker, *Nature* **402**, 507 (1999).

Het nuttige molecuul

Tertiaire oliewinning als fysisch chemisch proces

Met de conventionele manier van olieproductie blijft een significant deel van de olie achter in het reservoir. Om nog meer olie te produceren zijn slimme technologieën nodig. Zo kan met een geschikt gekozen combinatie van oppervlakte-actieve moleculen de ultralage grensvlakspanningen bereikt worden die nodig zijn om de achtergebleven olie als het ware uit het reservoir te wassen. De fysische chemie van zogenaamde micro-emulsies speelt hier een centrale rol. Menno van Dijk, Marten Buijse en Wouter Koot

Primaire, secundaire en tertiaire oliewinning

Net zomin als de Groningse gasbel een bel is, zo is een oliereservoir geen enorme ondergrondse grot waarin olie voor het oppompen ligt. In beide gevallen zitten de koolwaterstoffen in de poriën van een poreus gesteente. De poriegrootte bepaalt de permeabiliteit van het reservoir. De poriën hebben diameters variërend van 0,5-1000 µm

en zijn verbonden door pore throats (nekken) van 0,1-50 µm doorsnede. Oorspronkelijk kan zo'n reservoir bijvoorbeeld een laag zand geweest zijn. De poriestructuur is de ruimte tussen de zandkorrels. Boren we nu een gat (put) door zulk gesteente en zorgen we dat de druk in het gat lager is dan de druk in het reservoir, dan komt de opgesloten vloeistof in beweging en stroomt door de poriën via het gat

naar boven.

Als de hoeveelheid olie of gas in het reservoir afneemt, zal de reservoirdruk dalen en daarmee de drijvende kracht voor de productie van de resterende koolwaterstoffen. Voor gas zou men zich kunnen voorstellen dat de productie doorgaat totdat vrijwel al het gas verdwenen is, omdat gas samendrukbaar is. Maar, hoe zit het met olie? We maken een ruwe schatting