

Het effect van ionen op waterdynamica: één plus één is geen twee!

Water is de meest voorkomende stof op onze planeet en speelt een zeer belangrijke rol in ons dagelijks leven. Ook op moleculair niveau is water onlosmakelijk verbonden met leven: de belangrijkste biologische processen vinden plaats in waterige oplossingen. Water komt echter zelden voor in pure vorm, maar vooral als zeewater en in het cytoplasma van cellen, waar zich per honderd watermoleculen enkele ionen of macromoleculen (bijvoorbeeld eiwitten) bevinden. Begrip van de interactie tussen water en opgeloste stoffen is dus belangrijk voor de vele processen die zich afspelen in water. In mijn promotieonderzoek heb ik met twee ultrasnelle lasertechnieken onderzocht hoe onder andere ionen de beweeglijkheid van water op moleculair niveau beïnvloeden [1]. Klaas-Jan Tielrooij

60

Draaiend water

Water bestaat uit een netwerk van watermoleculen dat met waterstofbruggen bijeen wordt gehouden. Door het verbreken en het opnieuw vormen van waterstofbruggen kunnen watermoleculen draaien. Bij kamertemperatuur heroriënteren watermoleculen op een tijdschaal van een picoseconde (1 ps is 10^{-12} s, oftewel een miljoenste van een miljoenste van een seconde). Vloeibaar water is dus bijzonder beweeglijk. De snelheid waarmee een watermolecuul kan draaien wordt bepaald door de directe omgeving van het watermolecuul. Zodoende kan het bestuderen van deze dynamica in verschillende waterige oplossingen ons iets leren over de interactie tussen watermoleculen en de hierin opgeloste stoffen, waaronder zouten.

Aangezien watermoleculen zo bijzonder snel draaien, zijn speciale technieken nodig om de bewegingen te

kunnen volgen. Deze technieken zijn gebaseerd op lasers, die zeer korte pulsen (van ongeveer 100 fs oftewel 0,1 ps) genereren. Wij hebben twee technieken gebruikt: fasegevoelige terahertz-spectroscopie (THz, zie kader) en polarisatiegevoelige infrarood-pomp-probespectroscopie (IR, zie kader). Met THz diëlektrische-relaxatie-spectroscopie wordt de heroriëntatie van de dipolen van watermoleculen gemeten, terwijl met IR-pomp-probe-spectroscopie de heroriëntatie van één van de OH-groepen van een watermolecuul wordt gevolgd. Beide technieken zijn dus gevoelig voor de heroriëntatie van watermoleculen en kunnen worden gebruikt om te bepalen hoeveel watermoleculen normale dynamica en hoeveel moleculen langzamere of snellere dynamica vertonen. Met deze technieken kunnen we dus gedetailleerde informatie verkrijgen over het gedrag van watermoleculen rondom ionen.

Tegenstrijdige meetresultaten

De mate waarin de ionen van een opgelost zout het omringende water beïnvloeden, wordt de mate van hydratatie genoemd. Sterk gehydrateerde ionen hebben dus een sterker effect op water dan zwak gehydrateerde ionen. In figuur 1 is te zien hoe groot de fractie watermoleculen met langzame dynamica is volgens de THz-metingen (figuur 1a) en volgens de IR-metingen (figuur 1b) voor de opgeloste zouten lithiumchloride (LiCl) en cesiumsulfate (Cs_2SO_4). Deze zouten zijn gekozen, omdat Li^+ en SO_4^{2-} bekend staan als sterk gehydrateerde ionen. De tegenionen, respectievelijk Cl^- en Cs^+ , zijn beide zwak gehydrateerd en hebben geen effect op de waterdynamica. In deze metingen bepalen we dus het effect van Li^+ en SO_4^{2-} op de waterstructuur. Op het eerste gezicht lijken de resultaten echter in tegenspraak: volgens de THz-metingen is er vooral

NTvN-Prijsvraag - Uitslag

Vorig jaar zijn promovendi en pas gepromoveerde natuurkundigen uitgenodigd om mee te doen met de NTvN-Prijsvraag 2010. Deze prijsvraag wordt jaarlijks georganiseerd door het *Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde*. De deelnemers worden uitgedaagd om een goed en leesbaar artikel te schrijven over hun promotieonderzoek.

De jury, bestaande uit de NTvN-redactieleden Helko van den Brom, Patrick Decowski, Peter Siegmund en Bram Wouters, had de taak om de tien inzendingen voor de NTvN-prijsvraag 2010 te rangschikken.

Het niveau van de inzendingen was hoog en alle inzendingen bleken geschikt om te plaatsen in het NTvN. Ook was snel duidelijk welke inzenders de eerste, tweede en derde prijs moesten krijgen.

Teake Nutma wint met zijn *Is de natuur oneindig symmetrisch?* de derde prijs. Zijn artikel is een verhelderend verhaal over snaartheorie dat lekker wegleeft.

Ruud Vinke wint met zijn *Monolitische detectoren voor Positron Emissie Tomografie (PET)* de tweede prijs. In zijn artikel beschrijft hij op heldere wijze zijn onderzoek naar een nieuw PET-detectorconcept dat de huidige detectortecnologie qua prestatie op verschillende vlakken overtreft.

Klaas-Jan Tielrooij wint met zijn *Het effect van ionen op wa-*

terdynamica: één plus één is geen twee! de eerste prijs. In dit goed geschreven artikel laat hij zien dat de invloed van een in water opgelost zout op de beweging van de watermoleculen niet alleen afhangt van de concentratie van de positieve en negatieve ionen uit het zout, maar ook van eigenschappen van zout zelf. *Eén plus één is nummer één!*

De prijsuitreiking is tijdens FYSICA 2011 op vrijdag 15 april in Amsterdam.

Uitslag:

1. Klaas-Jan Tielrooij, gepromoveerd aan de Universiteit van Amsterdam, *Het effect van ionen op waterdynamica: één plus één is geen twee!*
2. Ruud Vinke, gepromoveerd aan de Rijksuniversiteit Groningen, *Monolitische detectoren voor Positron Emissie Tomografie (PET)*
3. Teake Nutma, gepromoveerd aan de Rijksuniversiteit Groningen, *Is de natuur oneindig symmetrisch?*

Klaas-Jan, Ruud, Teake: gefeliciteerd!

Peter Siegmund



Deze prijs is mede mogelijk gemaakt door Delft Nanotechnology.



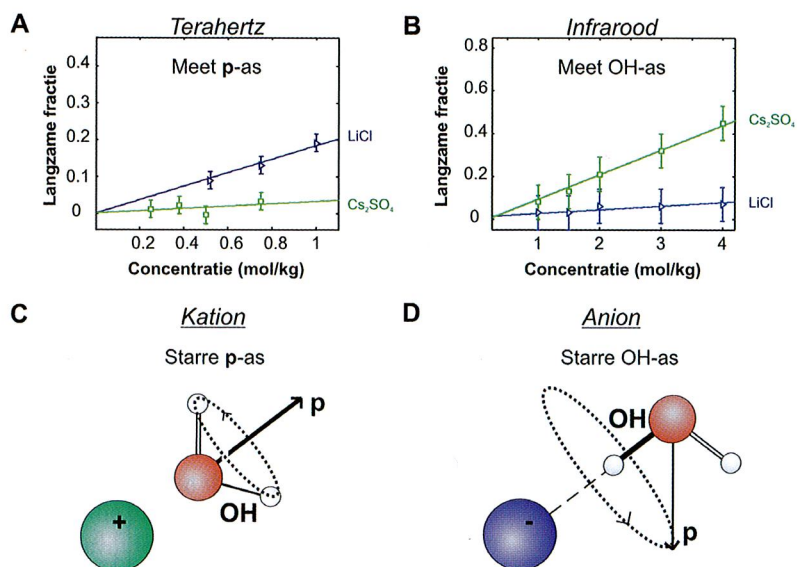
langzaam water in LiCl-oplossingen en volgens de IR-metingen vooral in Cs₂SO₄-oplossingen. Hoe is dit nu mogelijk?

Halfstarre watermoleculen

Om deze paradox op te lossen dienen we ons te realiseren dat de twee technieken gevoelig zijn voor herorientatie van verschillende assen van het watermolecuul. In het geval van de THz-metingen is dit de dipoolas *p*; voor de IR-metingen de as van de OH-groep. De metingen vertellen ons dus dat er in Li⁺-oplossingen watermoleculen zijn met een langzamer draaiende dipoolas terwijl de OH-groepen vrij kunnen bewegen: de watermoleculen rondom een kation (positief ion) bewegen als een propeller rondom de dipoolas *p* (figuur 1). In SO₄²⁻-oplossingen zijn er watermoleculen met een langzamer draaiende OH-as, maar met vrije beweging van de dipolen. De watermoleculen rondom een anion (negatief ion) bewegen als een propeller rondom de as van de gebonden OH-groep (figuur 1). De verschillende effecten van kationen en anionen op de waterdynamica

zijn als volgt te verklaren. In het geval van kationen zijn de omringende watermoleculen zo georiënteerd, dat de dipoolassen naar het midden van het ion wijzen. In het geval van anionen vormen de watermoleculen

waterstofbruggen met de anionen, waardoor één van de twee OH-groepen van een watermolecuul naar het anion wijst. Dit verklaart de schijnbaar tegenstrijdige waarnemingen in figuur 1 en daarnaast ook waarom



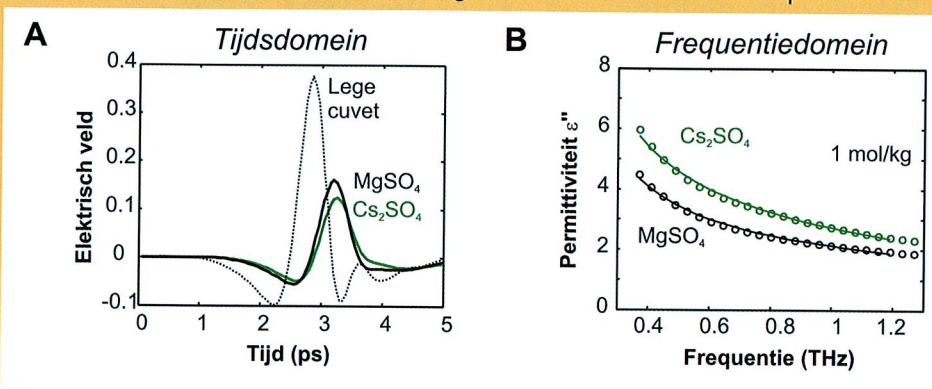
Figuur 1 De fractie langzaam water als functie van de concentratie voor oplossingen van LiCl en Cs₂SO₄ in water, gemeten met terahertzspectroscopie (a) en infraroodspectroscopie (b). De steilheid van de lineaire fits geeft het hydratatiegetal aan. (C) Door de starre *p*-as laten meten we met THz een langzame fractie voor LiCl. (D) Door de starre OH-as meten we met IR een langzame fractie voor Cs₂SO₄.

Terahertzspectroscopie

Het basisonderdeel van de meetopstelling voor de terahertzmetingen is de laser, die zeer korte lichtpulsen genereert (ongeveer 0,1 ps). Met behulp van niet-lineaire optica worden deze pulsen omgezet in pulsen met frequentiecomponenten in het terahertzgebied (1 terahertz is 10^{12} Hz). Het elektrisch veld van de pulsen wordt gemeten als functie van de tijd, zowel door een lege cuvet, als door een cuvet die is gevuld met een waterige oplossing. Het linkerplaatje hieronder laat terahertzpulsen zien die zijn gegaan door een lege cuvet, door een oplossing van MgSO_4 en door een oplossing van Cs_2SO_4 (beide 1 mol/kg). De terahertzpulsen die door de waterige oplossingen zijn gegaan, arriveren op een later tijdstip en hebben een kleinere amplitude. Dit komt doordat de brekingsindex van water hoger is dan die

van lucht ($n=1$) en doordat de terahertzstraling wordt geabsorbeerd door watermoleculen, die hun dipoolas p een beetje richten naar het elektrische terahertzveld. Breking en absorptie zijn optische materiaaleigenschappen die samengevat kunnen worden in de complexe permittiviteit ϵ . In het rechterplaatje hieronder is het imaginaire deel van de permittiviteit ϵ'' , corresponderend met absorptie, te zien voor de twee oplossingen. Bij hogere frequenties is het moeilijker voor watermoleculen om zich naar het veld te richten en is er dus minder absorptie. De oplossing met MgSO_4 heeft voor alle frequenties een lagere absorptie. Dit komt doordat er watermoleculen zijn, die hun dipoolas p helemaal niet meer kunnen richten naar het elektrische veld van de THz-pulsen en zodoende dus geen terahertzstraling absorberen.

De afname van absorptie is dus direct gerelateerd aan de hoeveelheid watermoleculen met langzamere dynamica: de langzame fractie.

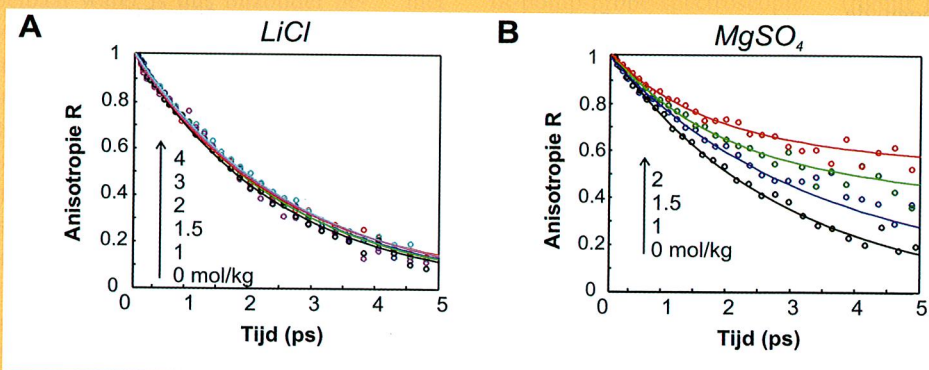


62

Femtoseconde infraroodspectroscopie

Voor de infraroodmetingen worden de lichtpulsen van de laser, met een golflengte van 800 nm, omgezet in infraroodpulsen, met een golflengte van enkele micrometers. Het licht in deze pulsen heeft de juiste golflengte om watermoleculen aan het trillen te brengen. Deze trilling is de strekvibratie van één van de OH-groepen van een watermolecuul (de OH-as in figuur 1). Wij gebruiken pomp-probe-spectroscopie, waarbij de eerste puls, de pomppuls, watermoleculen aan het trillen brengt en de tweede puls, de probepuls, de watermoleculen meet die nog aan het trillen zijn. De tijd tussen deze twee pulsen kan met hele kleine stapjes gevarieerd worden. We meten het signaal voor een polarisatie (de trillingsrichting van het elektrische veld van de infraroodpuls) van de probe parallel aan de pomppolarisatie en voor een polarisatie loodrecht op de pomppolarisatie. De pomppuls brengt vooral watermoleculen aan het trillen, waarvan de OH-groep wijst in de richting van de polarisatie van de pomppuls. Daardoor zijn in die richting meer watermoleculen aan het trillen, zodat het signaal voor parallel polarisatie groter is dan voor loodrechte polarisatie. Echter door het draaien van de watermoleculen zullen er uiteindelijk evenveel watermoleculen trillen in alle richtingen en worden de signalen voor parallelle en loodrechte polarisatie even groot. Het verval van de anisotropie R (het verschil tussen het parallelle en het loodrechte signaal) geeft dus aan hoe snel de watermoleculen draaien. In de figuur hieronder is duidelijk dat het verval van de anisotropie veel langzamer is voor MgSO_4 -oplossingen dan voor LiCl -oplossingen. Dit wordt veroorzaakt doordat er twee typen watermoleculen zijn, namelijk een fractie met een

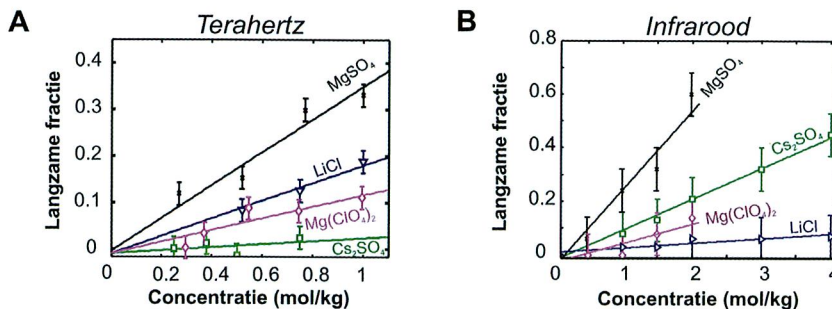
vervaltijd van de anisotropie die hetzelfde is als in bulk water (ongeveer 2,5 ps) en een fractie watermoleculen met langzamere dynamica: de langzame fractie.



kleine ionen of ionen met een grotere lading een sterker hydratatie-effect hebben: deze hebben namelijk een sterker elektrisch veld en sterkere waterstofbruggen. Het blijkt dus dat kationen en anionen de dynamica van verschillende assen van het watermolecuul vertragen. De ionen worden dus omgeven door watermoleculen met rond een bepaalde as langzamere dynamica, oftewel een 'halfstarre hydratatieschil'.

Hoeveelheid langzaam water

We begrijpen nu op welke manier (sterk) gehydrateerde kationen en anionen de beweeglijkheid van de hun omringende watermoleculen beïnvloeden. We zijn echter ook geïnteresseerd in de reikwijdte van dit effect: geldt de veranderde dynamica alleen voor de eerste solvatatieschil, dat wil zeggen voor de watermoleculen die zich direct rondom een ion bevinden, of ook daarbuiten? Om deze vraag te beantwoorden hebben we verschillende zoutoplossingen gemeten met verschillende combinaties van sterk en zwak gehydrateerde ionen (zie figuur 2). Voor deze oplossingen hebben we vervolgens het zogenaamde hydratatiegetal bepaald: het aantal watermoleculen, dat vertraagde dynamica vertoont per opgelost paar zoutionen. Het blijkt dat bij zouten, die bestaan uit een sterk gehydrateerd ion met een zwak gehydrateerd tegenion, alleen de eerste schil van watermoleculen rondom het sterk gehydrateerde ion vertraagd is. Zo heeft $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ een hydratatiegetal van ongeveer 6, volgens de THz-metingen, als gevolg van de halfstarre watermoleculen direct rondom het magnesiumion. Verder heeft Cs_2SO_4



Figuur 2 De fractie langzaam water als functie van de concentratie van verschillende zoutoplossingen, gemeten met terahertzspectroscopie (a) en infraroodspectroscopie (b).

ook een hydratatiegetal van ongeveer 6, volgens de IR-metingen, wat overeenkomt met de halfstarre watermoleculen direct rondom het sulfaat.

Samenwerkende ionen

Als het opgeloste zout bestaat uit sterk gehydrateerde kationen en anionen, gebeurt er iets onverwachts. In dit geval vinden beide meettechnieken ongeveer dezelfde hydratatiegetallen en deze blijken erg groot te zijn. Zo heeft MgSO_4 een hydratatiegetal van 18, wat aanzienlijk groter is dan de hydratatiegetallen van magnesium en sulfaat bij elkaar! Dit niet-additieve effect laat zien dat de sterk gehydrateerde ionen samenwerken in het beïnvloeden van de waterdynamica. Door deze samenwerking wordt de dynamica van beide assen van de watermoleculen vertraagd, zodat de THz- en de IR-metingen hetzelfde hydratatiegetal geven. Dit water is dus niet halfstar, maar geheel star! Tussen de sterk gehydrateerde watermoleculen bevindt zich kennelijk een groot complex van star water, dat veel verder reikt dan alleen de eerste schil rondom de ionen (zie figuur 3).

Conclusies en implicaties

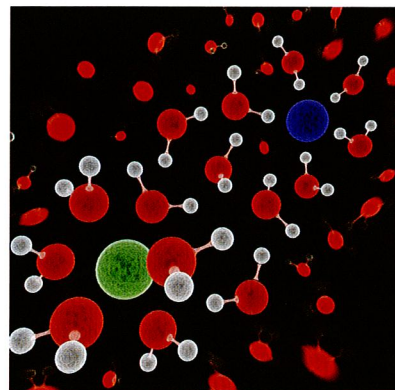
Het effect van een ion op de dynamica van het omringende water hangt dus sterk af van het tegenion. Als een ion is opgelost samen met een zwak gehydrateerd tegenion, dan wordt het ion omgeven door een halfstarre hydratatieschil, die slechts bestaat uit de watermoleculen die zich direct om het ion heen bevinden. Als beide ionen sterk gehydrateerd zijn, werken de ionen samen, zodat een groot complex van star water ontstaat tussen de ionen.

Deze resultaten laten zien dat men het effect van zouten op waterige

oplossingen dient te beschouwen in plaats van het effect van de afzonderlijke ionen. Dit principe geldt bijvoorbeeld ook voor de Hofmeister-serie, die beschrijft hoe groot het effect is van ionen op bepaalde eigenschappen (zoals de oplosbaarheid) van oplossingen van biomoleculen in water. Deze serie kan eigenlijk beter gegeven worden voor zoutoplossingen in plaats van voor afzonderlijke kationen en anionen, zoals nu het geval is [2]. Ten slotte is het ook denkbaar dat de samenwerking van geladen deeltjes in het beïnvloeden van waterdynamica niet alleen optreedt voor anorganische zouten, maar ook voor oplossingen van positief geladen ionen (bijvoorbeeld calcium) en negatief geladen biomoleculen (bijvoorbeeld eiwitten en DNA).

Referenties en noten

- 1 Zie ook: K.J. Tielrooij, N. Garcia-Araez, M. Bonn en H.J. Bakker, *Cooperativity in Ion Hydration*, *Science* **328**, 1006 (2010).
- 2 In zijn originele werk (aan het eind van de 19^e eeuw!), sprak Franz Hofmeister over het effect van zouten op biologisch relevante oplossingen. De interpretatie in termen van afzonderlijke ionen volgde pas later.



Figuur 3 Een grafische impressie van de starre structuur van watermoleculen tussen een sterk gehydrateerd kation en een sterk gehydrateerd anion. Illustratie gemaakt door XKP.

Klaas-Jan Tielrooij studeerde technische natuurkunde aan de TU Delft en studeerde af op het gebied van elektronspins in quantum dots. Sinds 2006 doet hij promotieonderzoek op het FOM-Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica (AMOLF) bij de groepen Ultrafast Dynamics van Huib Bakker en Biosurface Spectroscopy van Mischa Bonn. Op 15 december 2010 verdedigde hij zijn proefschrift: *Molecular Motions of Water*.



tielrooij@amolf.nl