

# “Water, een moleculaire aanpak”

De chemische formule van water is eenvoudig:  $H_2O$ , een molecuul dat bestaat uit drie atomen: één zuurstof en twee waterstof. Toch heeft water als stof een aantal bijzondere eigenschappen, die je niet zou verwachten van een stof met een zo eenvoudig molecuul: de anomalieën van water waarvoor de wetenschap tot dusverre geen echte verklaring heeft en waarnaar overal ter wereld gezocht wordt. In maart 2007 verscheen in het blad *SCIENCE* een artikel van de Nijmeegse hoogleraar Ad van der Avoird en drie medeauteurs, waarin deze stellen dat het hen gelukt is om het krachtenveld tussen watermoleculen vanuit de kwantummechanica te berekenen. Hiermee hebben zij de basis gelegd voor de verklaring van de eigenschappen van water. Dit vormde de aanleiding voor een gesprek met hem begin oktober vlak voor zijn vertrek naar Berlijn, in het Huygensgebouw van de Radboud Universiteit in Nijmegen, waar het Instituut voor Theoretische Chemie gevestigd is.

## Wat zijn de voornaamste anomalieën van water?

“Wat wij als heel gewoon ervaren, dat wij water als een vloeistof kennen, is wellicht de meest bijzondere eigenschap. Het kookpunt van water ligt bij  $100^\circ C$ , terwijl soortgelijke kleine moleculen bij normale druk een veel lager kookpunt hebben:  $CO_2$ ,  $CH_4$  en  $H_2S$  bijvoorbeeld. Bijzonder is ook dat water zijn grootste dichtheid bij  $4^\circ C$  heeft en niet bij het vriespunt. En dat ijs drijft op water. Water heeft een grote warmtecapaciteit en een hoge verdampingswarmte. Het kost dus veel energie om water te verwarmen en te verdampen. Daaraan danken wij dat wij op aarde kunnen leven, want het water in de oceanen helpt om al te grote temperatuurschommelingen te voorkomen. Water heeft een hoge oppervlaktespanning, water heeft een hoog oplossend vermogen voor andere stoffen. Water is een heel bijzondere stof. Aan de verklaring voor die eigenschappen wordt al jaren gewerkt. Ik ben net terug uit China, waar ik uitgenodigd was op een congres over theoretische chemie voor een lezing over onze recente vindingen. De andere mensen die aan dit onderzoek meegewerkt hebben, zijn Krzysztof Szalewicz en Robert Bukowski van de University of Delaware (VS) en Gerrit Groenenboom van het Instituut voor Theoretische Chemie.”

## Zullen we beginnen bij het watermolecuul?

“Daar moeten we ook mee beginnen. Het watermolecuul als totaal is per saldo ongeladen, maar in het watermolecuul zijn de ladingen zo verdeeld dat de beide H-atomen ieder een positieve lading hebben en het O-atoom twee negatieve ladingen. Doordat de H-atomen niet recht tegenover elkaar zitten, maar een hoek met elkaar maken, heeft water een dipoolmoment. Uit deze ladingsverdeling ontstaat een regelmatige tetraëder (viervlak) met op ieder hoekpunt een lading. Tegengestelde ladingen trekken elkaar aan. Dus kunnen zich bindingen vormen tussen de beide

positieve H-atomen en de negatieve ladingen op de O-atomen van twee naburige moleculen en tussen de beide negatieve ladingen op het O-atoom en de positieve H-atomen van twee andere naburige moleculen. In totaal zijn er dus vier mogelijkheden van binding van een  $H_2O$ -molecuul met de tetraëders van andere watermoleculen. Deze bindingen noemen we waterstofbruggen. Elk van de andere moleculen kan zichzelf ook weer binden met vier watermoleculen, die zich op hun beurt kunnen binden, etc. Als je nu kijkt naar de toestand met de laagste energie, dan vormen de tetraëders een keurig netwerk van zes ringen, die zich laten stapelen. Je hebt dan de structuur van ijs. Zo'n waterstofbrug is een relatief sterke binding. Niet zo sterk als de binding tussen atomen binnen het molecuul, de covalente of chemische bindingen, maar wel veel sterker dan de andere binding tussen moleculen onderling: de Van der Waalsbinding. Dat is een apolaire bindingskracht gebaseerd op de grootte van de moleculen. Deze binding is één of twee ordes zwakker dan de waterstofbinding. Moleculen als  $CH_4$  en  $CO_2$  kennen alleen de Van der Waalsbinding, niet de waterstofbinding. Moleculen als HF en HCl hebben net als  $H_2O$  een dipool en kunnen waterstofbruggen vormen, maar bij deze stoffen liggen de ladingsverdelingen in één lijn, niet in de tetraëdervorm. Het bijzondere van water is dus de combinatie van waterstofbruggen en de tetraëdervorm van de ladingsverdeling, waardoor zich een stabiel driedimensionaal netwerk kan vormen.”

## Wat gebeurt er nu als ijs smelt?

“In de ijskristallen hebben wij te maken met de vier-omringing. Om ieder molecuul zitten vier andere, wat op zich vrij weinig is. Andere stoffen in kristalvorm kennen een veel grotere omringing. Die kristallen zijn dan ook veel compacter. Bij de ijskristallen zitten er open ruimtes in de kristalstructuur. Als het ijs smelt, kunnen die open ruimtes gevuld worden doordat de moleculen los komen

uit de ringstructuur. De structuur wordt dus dichter en het soortelijk gewicht neemt toe.”

## Ik las dat een waterstofbinding slechts $10^{-11}$ tot $10^{-13}$ seconde intact blijft.

“Dat klopt, maar dat is op atomair niveau een normale bindingstijd. Moleculen zijn ontzettend klein en zodra een binding verbroken wordt, ontstaat meteen weer een nieuwe. Van de vier bindingsmogelijkheden zijn er in water bij kamertemperatuur gemiddeld ongeveer 3.8 bezet. Zo'n bindingstijd van  $10^{-12}$  seconde geeft overigens ook aan dat water geen geheugen kan hebben, zoals in homeopathische kringen wel gezegd wordt. Er is een voortdurende, zeer snelle wisseling van bindingen, waardoor nooit een vasthouden van de vorm of de werking van een ander, opgelost molecuul kan plaatsvinden.” “Wat er gebeurt, is dat bij het verwarmen twee bewegingen tegen elkaar in plaatsvinden: de moleculen gaan enerzijds verder van elkaar af doordat ze sneller bewegen, wat in vrijwel alle stoffen gebeurt, maar anderzijds wordt de structuur compacter doordat de open ruimtes gevuld worden. Het punt van de grootste dichtheid die bereikt wordt, blijkt bij  $4^\circ C$  te liggen; daarna neemt de dichtheid weer af.”

## Waarom nu juist bij $4^\circ C$ en niet bij $20^\circ C$ ?

“Dat is een kwantitatief vraagstuk, geen kwalitatief. Tot dusverre hebben wij alleen kwalitatief gesproken. Als je op die vraag een antwoord wilt geven, moet je berekeningen uitvoeren. Tot dusverre benaderde men deze vraag met behulp van simulaties. Je neemt een model van bijvoorbeeld 500 moleculen in een doos, je kent de krachten die spelen, de bewegingen, afhankelijk van temperatuur en kinetische energie, en berekent wat er gebeurt. Je komt dan in de wereld van de moleculaire dynamica. Daar worden zulke modellen gebouwd. Omdat het gaat om heel snelle bewegingen moet je het beeld in stappen van bijvoorbeeld  $10^{-15}$  seconde opbouwen om tot een gemiddelde structuur te komen. Dat werk doet men al zo'n 30 jaar. Probleem hierbij is dat de krachten van de moleculen op elkaar niet goed bekend zijn. Om het niet te ingewikkeld te maken, ging men uit van de krachten tussen paren van moleculen, A en B, de zogenaamde dimeren. Als je echter drie moleculen A, B en C aan elkaar koppelt (een trimeer), dan oefent dat derde molecuul een extra invloed uit. Het krachtenveld is dan niet de optelsom van de krachten tussen AB, BC en AC. Molecuul C blijkt ook de dipolen van A en B te beïnvloeden. Er ontstaat in A en B als het ware een extra dipooltje, waardoor het onderlinge krachtenveld verandert. Wij hebben dat kunnen berekenen. Daaruit bleek dat er ruim 15 procent afwijking bestond tussen het krachtenveld van het trimeer en dat van drie losse paren.” “Ook bij koppelingen tussen vier of vijf moleculen (tetrameren en pentameren) heb je zulke effecten. De driedeelteskrachten lopen zelfs op tot 20 procent; de meerdeeltjeskrachten zijn gelukkig kleiner. Probleem van de simulatiemodellen was dat zij

geen rekening hielden met meerdeeltjes-effecten. Daardoor had men empirische correctiefactoren nodig om het model in overeenstemming te brengen met de werkelijkheid. Het resultaat klopte dan voor die ene onderzochte eigenschap, maar voor andere eigenschappen bleken deze modellen niet goed te werken.”

“Vanuit de kwantummechanica is het gehele krachtenveld stap voor stap berekend. Dat werk is vooral door onze collega's in Delaware gedaan. Met behulp van infraroodspectroscopie kun je de trillingsfrequentie van alle bindingen tussen moleculen in een waterdimeer of -trimeer in beeld brengen. Iedere binding heeft zijn eigen trillingsfrequentie. Dat zijn metingen die bij zeer lage temperaturen, twee graden boven het absolute nulpunt, plaatsvinden. Die metingen zijn gedaan, vooral aan de universiteit van Californië in Berkeley. De berekening van de spectra kunnen wij hier doen, met elk willekeurig krachtenveld. Van alle berekende krachten hebben we de bijbehorende trillingsfrequenties bepaald. Daarna hebben we de berekende en de gemeten trillingsfrequentie vergeleken. Voor het in Delaware bepaalde krachtenveld bleken die overeen te stemmen, zodat we nu weten dat we langs deze weg het krachtenveld tussen de watermoleculen juist berekend hebben.”

#### Was deze aanpak nieuw?

“In 1973 heeft Clementi van IBM zo'n kwantummechanische berekening voor het eerst uitgevoerd. Het is een heel kostbare aanpak. In die tijd konden zulke berekeningen alleen bij IBM worden uitgevoerd. Zijn model bleek achteraf echter te simplistisch. Nu zijn de modellen beter en de computers veel krachtiger. De berekeningen zijn heel complex, want je moet je realiseren dat je in een dimeer, uitgaande van twee starre moleculen, zes vrijheidsgraden hebt in de positie van de atomen tot elkaar. Dat zit hem in de variatiemogelijkheden van afstanden en hoeken. Dat betekent dat je van een dimeer al voor 2.500 verschillende standen de krachten moet berekenen; voor een trimeer zijn dat 7.500 standen.”

“Op basis van al deze getallen hebben wij een functie opgesteld, een formule met zes coördinaten. Het is dus een zesdimensionale kaart geworden die voor alle standen van de moleculen het krachtenveld beschrijft. Van zo'n zesdimensionale functie kun je doorsneden berekenen, die je tweedimensionaal kunt laten zien.”

“De berekeningen kloppen vrijwel volledig met de metingen. De kleine afwijkingen die er nog zijn, zijn niet te wijten aan het krachtenveld, maar aan het feit dat de moleculen star zijn gehouden. Ook het effect daarvan hebben we inmiddels berekend.”

“Het werkelijke krachtenveld tussen H<sub>2</sub>O-moleculen is nu dus bekend, zowel voor water als voor ijs en waterdamp. Daarmee is de basis gelegd om - door nog heel veel verder te rekenen - alle anomalieën van water te verklaren. Ik verwacht dat dat

zal gaan lukken, maar het moet nog wel blijken. Ik heb een uitnodiging van Wilfred van Gunsteren, die verbonden is aan de Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) in Zurich, een topman op het gebied van simulatiemodellen. Hij heeft mij gevraagd om deze ingewikkelde krachtenvelden in te bouwen in zijn modellen, zodat we daarmee verder kunnen rekenen om de anomalieën te gaan beschrijven.”

#### Hoe groot is uw instituut?

“Onze groep is klein. Theoretische instituten hebben over het algemeen minder medewerkers dan instituten waar experimenteel onderzoek verricht wordt. Vroeger waren we met zeven of acht mensen. De subsidie die ik ontving voor ons onderzoek, liep in 2005 af. Omdat ik inmiddels met pensioen ben, kon ik geen nieuw budget aanvragen. Binnenkort verschijnt de advertentie voor mijn opvolger. Die kan dan weer opnieuw geld aanvragen.”

“Zelf heb ik een prijs ontvangen van de Alexander von Humboldtstichting. Daardoor kan ik een jaar lang gasthoogleraar zijn aan Duitse universiteiten. Ik ga nu eerst naar Berlijn en voor het vervolg denk ik aan de universiteiten van München en Heidelberg. Ook ga ik waarschijnlijk dus naar de ETH in Zürich.”

#### Hoe bent u in dit werk terechtgekomen?

“Ik ben in 1943 in Eindhoven geboren en studeerde daar van 1959 tot 1964 Chemische Technologie. Tijdens mijn studie ben ik al

steeds meer de kant van de natuurkunde en de kwantummechanica opgegaan. Voor mijn afstuderen kreeg ik een aanbieding van Unilever om onderzoek te gaan doen aan het Battelle Instituut in Geneve: een instituut waar fundamenteel onderzoek op contractbasis plaatsvond. Daar heb ik tot eind 1967 gewerkt aan processen die Unilever gebruikte om margarine en vetten te maken. In 1968 ben ik overgegaan naar het Research Laboratorium van Unilever in Vlaardingen. In datzelfde jaar promoveerde ik in Eindhoven op een proefschrift over intermoleculaire interacties. Voordat ik gepromoveerd was, kreeg ik al een aanbieding van de universiteit van Nijmegen om daar hoogleraar te worden. Dat was in die tijd zo, je kon niet solliciteren, je werd uitgenodigd om ergens hoogleraar te worden.”

“Ik vond mijn werk als sectieleider moleculaire fysica op het lab in Vlaardingen echter ook heel aantrekkelijk en ben toen eerst drie jaar deeltijdhoogleraar geweest. In 1971 werd ik fulltime hoogleraar tot april 2008. Met de beginperiode erbij in totaal dus 40 jaar.”

#### Hoe kijkt u aan tegen water als bron van leven?

“Die rol is moeilijk kwantitatief te beschrijven. Wat je wel ziet, is welke rol water bijvoorbeeld in ons lichaam vervult. Hoe

## “Water kan geen geheugen hebben”

het structuren verandert, hoe het transport door membranen mogelijk maakt, hoe door water allerlei processen mogelijk zijn die niet konden optreden als er geen water zou zijn. Door zijn structuur is water een heel polaire vloeistof. Om een eenvoudig voorbeeld te geven: HCl is in de gasfase een stabiel molecuul. De splitsing van HCl in H<sup>+</sup> en Cl<sup>-</sup> kost energie. Die splitsing vindt pas plaats in water, waar de H<sup>+</sup> met H<sub>2</sub>O H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> vormt, wat een heel stabiel molecuul is. De watermoleculen om het HCl heen zorgen dus voor een ander energie-evenwicht. Dat geldt ook voor vele andere stoffen, die op die manier hun werkzaamheid krijgen. Ook de splitsing van H<sub>2</sub>O zelf voor een klein deel in H<sup>+</sup> en OH<sup>-</sup> kan alleen maar plaatsvinden omdat er zoveel andere watermoleculen omheen zitten.”

“Over de grootte en de vorm van de clusters van moleculen in water die ontstaan door de waterstofbruggen, is niet veel te zeggen. Wij weten alleen dat ze heel dynamisch zijn en voortdurend van vorm en grootte veranderen.”

**Maarten Gast**

