

10 Maart, 2005



## Zo vlug als water het geheugen verliezen

**Onderzoekers van het Max Born Instituut en de Universiteit van Toronto ontdekken extreme snelle fluctuaties in vloeibaar water – Publicatie in Nature.**

Een onderzoeksteam van het Max Born Instituut (MBI) in Berlijn-Adlershof en de Universiteit van Toronto (UofT) in Canada hebben met behulp van femtoseconde vibratiespectroscopie voor het eerst geobserveerd hoe snel fluctuaties in de structuur van vloeibaar water plaatsvinden. Zoals beschreven in Nature (Vol. 434, p. 199) is het geheugen van een fluctuerend waterstofbruggenetwerk verdwenen binnen 50 femtoseconden, sneller dan in elke andere vloeistof. Een tijdsinterval van 1 femtoseconde (fs) is hetzelfde als  $10^{-15}$  oftewel 0.000000000000001 seconde, met andere woorden een miljoenste van een miljardste van een seconde.

Zonder water ( $H_2O$ ) geen leven op aarde. Water is het medium waarin de meest belangrijke biologische processen gebeuren, niet alleen als “oplosmiddel” voor biomoleculen, maar ook bijvoorbeeld als leverancier van protonen voor ladingstransport. Vloeibaar water bestaat uit een netwerk van  $H_2O$  moleculen dat niet uitzonderlijk goed geordend is, wat komt doordat het bijeengehouden wordt door de tamelijk zwakke waterstofbruggen. Een gevolg is dat zo'n netwerk vele fluctuaties ondergaat, waarbij watermoleculen zich steeds heroriënteren en hun onderlinge interacties in de tijd veranderen. Waterstofbruggen breken en vormen zich continu. Ondanks veel activiteit is de dynamica van waterstructuren, met typisch femtoseconde tijdschalen, nog tamelijk weinig begrepen.

Sinds de eerste infraroodspectra werden gemeten en daarmee moleculaire structuren werden verklaard, werd als snel duidelijk dat de O-H strekvibratie in water uitzonderlijk breed was, meer dan een orde van grote breder dan van andere moleculaire vibraties. Dit is een gevolg van de waterstofbruggen, en al snel werd geconcludeerd dat een O-H strekvibratie, een lokale beweging van de waterstof en zuurstofatomen in een watermolecule, niet voor ieder molecule hetzelfde was. Dit komt doordat ieder watermolecule een iets andere omgeving (ietwat andere sterke waterstofbruggen met de naburige watermoleculen) heeft en als gevolg daarvan een ietwat andere resonantiefrequentie. Onopgelost bleef of dit het gevolg was van inhomogene verbreding (verschillende structuren in water die lang blijven bestaan) of homogene verbreding (snelle uitwisseling van structuren/frequenties).

De samenwerking tussen het MBI en de UofT heeft de opmerkelijke doorbraak in dit al lang bestaande wetenschappelijke vraagstuk kunnen oplossen door a) een verbetering van de lichtpulsduur van 70 fs afgestemd in het mid-infrarood (3 micrometer golflengte), b) een extreme dunne waterfilm (0,5 micrometer dikte, 1 micrometer =  $10^{-6}$  m) bijeengehouden door een nanovloeikuvet zonder ongewenste nevenbijdragen aan de gemeten signalen, en c) een uitzonderlijk fasestabiele fotonecho opstelling bestaande uit diffractieve optica.

In de fotonecho experimenten wordt een locale moleculaire vibratie, de zogenaamde waterstofstrekvibratie (zie animatie 1) met de korte infraroodpulsen aangeslagen. De vibrerende moleculen geven inzicht in de fluctuaties die plaatsvinden in het moleculaire netwerk, door veranderingen in de moleculaire vibratiefrequentie en de fase. Met behulp van de recent ontwikkelde variant van de foton echo methode, de twee-dimensionale spectroscopie worden deze veranderingen in de tijd gevolgd. Twee-dimensionale spectroscopie als structuur verhelderende techniek wordt bijvoorbeeld sinds decennia zeer succesvol toegepast in de kernspinresonantie, en de hier gebruikte variant is ontwikkeld voor vibratiespectroscopie.

Het blijkt dat de tijdschaal en het mechanisme van de fluctuaties bepaald kunnen worden. Een bepaalde structuur van het waterstofbruggennetwerk verdwijnt al binnen 50 fs, een tijdschaal veel korter dan de levensduur van waterstofbruggen (gemiddeld 1000 fs), de levensduur van een O-H strekvibratie in water (overdracht van excitatieenergie aan andere bewegingen van de moleculen, gebeurt in ongeveer 200 fs), ja zelfs veel korter dan de (resonante) overdrachtstijd van een O-H strekvibratie van een water molecule op een naburig molecule.

Tot nu toe werd aangenomen door verschillende groepen dat vooral het laatste het belangrijkste fenomeen in water was. Integendeel, het resultaat van de huidige experimenten aan het MBI en de UofT tonen aan dat de reden van het extreem snelle verdwijnen van structuurcorrelaties ligt in het feit dat libratiebewegingen de waterstofbruggen sterk beïnvloeden (zie animatie 2). Libratiebewegingen zijn gehinderde rotaties van de moleculen, gekoppeld aan elkaar via waterstofbruggen. Deze libratiebewegingen leiden tot het snelle en volledige verlies aan herinnering welke structuur de vloeistof heeft. De ultrasnelle structurele dynamica en het extreme snelle verval moeten een belangrijke rol spelen in de stabilisatie van biologische systemen in waterige oplossingen.

De resultaten van de Duits-Canadese samenwerking, gedeeltelijk gefinancierd door de Duitse organisatie voor wetenschappelijk onderzoek (Deutsche Forschungsgemeinschaft) en de Alexander von Humboldt stichting (Humboldt prijs voor Dwayne Miller), demonstreren voor de eerste keer het extreme korte geheugenverlies van structuren in puur water. Toekomstig onderzoek van deze samenwerking richt zich op vergelijkbaar gedrag in oplossingen van water en de rol daarvan voor biologische werking.

Kontaktpersoon:

Dr. Erik T. J. Nibbering (tel.: 00-49-30-6392-1477; e-mail: [nibberin@mbi-berlin.de](mailto:nibberin@mbi-berlin.de))

Animatie 1: [http://www.mbi-berlin.de/en/research/projects/2-04/highlights/water\\_asymmetric\\_o-h\\_stretch.gif](http://www.mbi-berlin.de/en/research/projects/2-04/highlights/water_asymmetric_o-h_stretch.gif)

Strekvibratie van de water molecule. Een ultrakorte infrarood puls slaat een asymmetrische strekvibratie van een water molecule aan (rood: zuurstofatoom, grijs: waterstofatoom). De water molecule is deel van een netwerk van waterstofbruggen tussen de waterstof- en zuurstofatomen op naburige moleculen (kleine grijze symbolen). Getoond worden de uitwijkingen van de atomen tijdens een strekvibratie met een vibratieperiode van 10 fs. (Animatie gemaakt door Jens Dreyer, MBI)

Animation 2: [http://www.mbi-berlin.de/en/research/projects/2-04/highlights/water\\_librational\\_mode.gif](http://www.mbi-berlin.de/en/research/projects/2-04/highlights/water_librational_mode.gif)

Libratiebeweging van water. Libratiebewegingen veranderen de relatieve orientatie van water en dragen daardoor bij aan het verlies van het structurele geheugen in de vloeistof. Een periode van de libratie beweging (een gehinderde rotatie) duurt ongeveer 40 fs. (Animatie gemaakt door Jens Dreyer, MBI)