

University of Groningen

## Femtosecond vibrational dynamics in water nano-droplets

Cringus, Gheorghe Dan

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2008

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Cringus, G. D. (2008). Femtosecond vibrational dynamics in water nano-droplets. s.n.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

**Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

*Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.*

## Samenvatting

Water is waarschijnlijk de meest onderzochte substantie op aarde. De interesse in water, voornamelijk die in vloeibaar water, komt voort uit het belang ervan op zowel macroscopische als microscopische schaal. Hoewel men eeuwenlang heeft geprobeerd water te begrijpen, is deze overal aanwezige vloeistof nog steeds omgeven door mysterie en heeft ze nooit opgehouden ons te intrigeren. Zelfs tegenwoordig staan we soms machteloos wanneer we worden geconfronteerd met grote overstromingen veroorzaakt doorloedgolven of stormen.

Op een microscopische schaal is water zelfs nog mysterieuzer. Wat water doet verschillen van andere substanties met gelijksoortige moleculaire structuur is het driedimensionale netwerk van intermoleculaire waterstofbruggen. Op de één of andere manier is de waterstofbinding verantwoordelijk voor de meeste van de ongebruikelijke eigenschappen van water, zoals een maximale dichtheid bij  $\sim 4$  °C, een verbazingwekkend hoge soortelijke warmte, een hoog smeltpunt en kookpunt, enzovoorts. In biologische systemen zit water vaak in hele kleine volumes, zodat het netwerk van waterstofbruggen ruimtelijk beperkt wordt. Voor dit water, op nanometerschaal in ruimte beperkt, verwachten we andere eigenschappen voor dan bulk water. Dit vermoeden heeft veel wetenschappelijke belangstelling opgewekt.

Eén van de belangrijkste eigenschappen van het waterstofbindings-netwerk van water is zijn sterk dynamische karakter met bindingen die worden gemaakt en verbroken in minder dan één miljoenste van één miljoenste seconde. Tot nu toe is ultrasnelle laserspectroscopie de enige techniek die toegang geeft tot zo'n korte tijdschaal. De modernste lasersystemen kunnen extreem korte pulsen van infrarood licht produceren. Deze worden gebruikt om de dynamica van het netwerk van waterstofbruggen te onthullen. In het eenvoudigste experiment, bekend als pump-probe, slaat een eerste laserpuls het sample aan en vervolgens registreert een tweede vertraagde puls de evolutie van het systeem terug naar de evenwichtssituatie.

Het voornaamste instrument dat is gebruikt voor de experimenten in dit proefschrift is een zelfgebouwd lasersysteem dat een puls korter dan 100 fs ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ sec}$ ) produceert met een centrale golflengte afstembaar rond 3 micrometer (midden-infrarood). Onze focus lag op de ultrasnelle dynamica van vloeibaar water en specifiek op de eigenschappen van water in een ruimtelijk beperkte omgeving. Aangezien reële biologische systemen op dit moment nog te complex zijn voor een dergelijke studie, hebben wij ons onderzoek gericht op verscheidene modelsystemen die geometrisch beperkt water nabootsen. Een andere toegepaste simplificatie in sommige van onze experimenten is het gebruik van gedeutereerd water HDO, waar D voor deuterium staat, als een vervanging voor het gewone H<sub>2</sub>O-molecuul. In dit geval wordt de koppeling tussen de twee OH-oscillatoren van hetzelfde molecuul afgezwakt, terwijl de eigenschappen van de waterstofbindingen praktisch gelijk blijven aan die van H<sub>2</sub>O.

Het inleidende hoofdstuk van dit proefschrift presenteert een overzicht van de meest relevante eigenschappen van water. Ook worden de consequenties van het beperken van

water tot nanometer druppelgrootte kort besproken. Vervolgens wordt onze experimentele aanpak gepresenteerd en worden de voordelen van het toepassen van de moderne technieken van de ultrasnelle infrarood spectroscopie beschreven. Het principe van de methode gebruikt om ultrakorte laserpulsen te genereren, wordt daarna besproken, samen met enkele praktische details. Tenslotte worden de modelsystemen die in het onderzoek worden gebruikt, opgesomd en worden de voordelen en beperkingen van elk van hen uitgelegd.

In hoofdstuk 2 onderzoeken we de dynamica van vloeibaar water vanaf het niveau van een enkel molecuul tot aan het netwerk van waterstofbruggen van bulk water, door water te mengen met acetonitril. Zelfs bij een molair waterpercentage van slechts 10%, beginnen de (water-water) waterstofbindingen een belangrijke rol te spelen. Al bij deze lage concentratie beginnen de watermoleculen te groeperen en wordt de oplossing heterogeen op microscopische schaal; de vloeistof bestaat uit water nanoclusters omgeven door acetonitril. Deze waterclusters groeien bij hogere concentraties en uiteindelijk keert de situatie om en wordt de waterfase dominant, waarbij acetonitril slechts de leegtes in het netwerk van waterstofbruggen netwerk van waterstofbruggen opvult. Om de complicaties gerelateerd aan de intramoleculaire koppeling van de twee OH-groepen van een H<sub>2</sub>O-molecuul te voorkomen, hebben we deze experimenten uitgevoerd met isotopisch gesubstitueerd water HDO in zwaar water D<sub>2</sub>O. Binnen de waterclusters blijken er uit twee verschillende gebieden te bestaan, welke verschillende dynamica en energieoverdracht laten zien. Aan de ene kant vertoont de waterlaag aan het oppervlak van het cluster in contact met het oplosmiddel dezelfde tijds- en spectrale kenmerken als geïsoleerde watermoleculen in acetonitril. Dit toont aan dat in de oppervlaktelaag het netwerk van waterstofbruggen hevig verstoord is. Aan de andere kant gedraagt de kern van de waterclusters zich bijna gelijk aan bulk water, wat suggereert dat binnenin de clusters het netwerk van waterstofbruggen behoorlijk goed opgebouwd is. Toch observeren we enige variaties afhankelijk van de concentratie, welke zinspelen op beperkingseffecten op langere schaal, in tegenstelling tot pure oppervlakte-effecten in de buitenste laag. Behoorlijk verrassend is dat de rotatiediffusietijden van oppervlakte- en kernwatermoleculen zo goed als gelijk zijn, hoewel de omgeving van de waterstofbindingen in deze twee gevallen totaal verschillend is. Dit suggereert dat, hoewel de waterstofbindingen sterker zijn in de kern van de druppel, deze niet de rotationele diffusie bepalen, omdat elke binding slechts gedurende korte tijd bestaat.

Vervolgens bestudeerden we, met behulp van de kennis die we hadden verzameld met het onderzoek aan het HDO modelsysteem, monsters die isotopisch puur H<sub>2</sub>O bevatten. De volgende stap in ons onderzoek was gericht op het verkrijgen van een beter begrip van de ultrasnelle verschijnselen die op moleculair niveau optreden in H<sub>2</sub>O. Om er zeker van te zijn dat de H<sub>2</sub>O-moleculen geen interactie hebben met elkaar, bestonden onze monsters uit een hele lage concentratie H<sub>2</sub>O opgelost in acetonitril. Dezelfde pump-probe techniek die gebruikt werd in hoofdstuk 2 werd ook hier toegepast. Deze experimenten onthulden nieuwe dynamica, sneller dan een picoseconde, die kenmerkend zijn voor H<sub>2</sub>O en die niet zijn waargenomen voor geïsoleerde HDO-moleculen. In het bijzonder suggereert het verbazingwekkend snelle anisotropieverval dat de twee OH-trillingen van het H<sub>2</sub>O-molecuul anharmonisch gekoppeld zijn.

## Summary

Voor een beter begrip van dit systeem hebben we ook tweedimensionale correlatie-experimenten uitgevoerd aan H<sub>2</sub>O-moleculen opgelost in acetonitril. Deze techniek is krachtiger dan de pump-probe techniek en levert een tijdsafhankelijke correlatiekaart tussen de excitatiefrequentie en de reactie van het systeem op. Zulke experimenten zijn echter moeilijker uit te voeren, aangezien er twee paar laserpulsen bij betrokken zijn en bij pump-probe experimenten maar één paar. Bovendien is interferometrische stabiliteit vereist tussen de pulsen van elk paar. Dit betekent dat de optische wegen van de laserbundels voortdurend gecontroleerd moeten worden met een precisie beter dan 10 micrometer, ongeveer een tiende van de diameter van een menselijke haar! De op deze manier verkregen evolutie van de correlatie tussen de verschillende trillingen van het watermolecuul bevestigden de anharmonische koppeling tussen de OH-vibraties en onthulden rechtstreeks de ultrasnelle vibrationele energie-uitwisseling binnen één enkel H<sub>2</sub>O-molecuul.

Geïnverteerde (binnenstebuiten) micellen vertegenwoordigen een ander geschikt modelsysteem dat nanoplasjes van water nabootst die worden gevonden in sommige biologische systemen, zoals bijvoorbeeld “eiwitzakjes”. Geïnverteerde micellen, die gemakkelijk kunnen worden gemaakt door water, olie en zeep te mengen, bestaan uit quasi-sferische waterdruppels bedekt met een zeepmembraan en drijvend in de oliefase. Een belangrijk voordeel van dit systeem is dat de diameter van de omsloten waterdruppels kan worden aangepast door de water/zeepverhouding te variëren. Hoofdstuk 5 presenteert een grondig onderzoek van de ultrasnelle dynamica van H<sub>2</sub>O gevangen in geïnverteerde micellen. Tijds- en frequentieopgeloste data werden verzameld voor verschillende waterdruppelgroottes, variërend van 1 tot 10 micrometer in diameter. We hebben aangetoond dat de gevormde druppels twee types water bevatten met elk verschillende vibrationele relaxatiepaden en verschillende structuur van het netwerk van waterstofbruggen. Dus, terwijl de kern van de waterdruppels bijna gelijk is aan bulk water, heeft de waterlaag aan het oppervlak met het zeepmembraan overduidelijk afwijkende eigenschappen. Ten eerste is de rotationele dynamica van de oppervlaktemoleculen véél langzamer dan die van bulk water. Ten tweede blijkt, in tegenstelling tot bulk water waar de vibrationele energie snel verdeeld wordt over verschillende moleculen, in water van de oppervlaktelaag de overtollige energie, gedeponereerd door de pump laserpuls, gedurende veel langere tijd op dezelfde plaats te blijven.

Samenvattend; in dit proefschrift hebben we ons onderzoek naar de ultrasnelle dynamica van vloeibaar water ruimtelijk beperkt op nanometerschaal, beschreven. Twee modelsystemen zijn gebruikt, namelijk mengsels van water en acetonitril en water in geïnverteerde micellen. We hebben laten zien dat de waterclusters uit twee verschillende gebieden bestaan, die worden gekarakteriseerd door verschillende dynamica, verschillende structuur van het netwerk van waterstofbruggen en verschillende paden voor vibrationele energierelaxatie. Het water in het centrum van de druppel is bijna gelijk aan bulk water, vooral in het geval van H<sub>2</sub>O in geïnverteerde micellen. Toch suggereert de waargenomen variatie van the vibrationele levensduur van het water in de kern voor de HDO in D<sub>2</sub>O /acetonitril samples de aanwezigheid van nano-inperkingseffecten voorbij de oppervlaktelaag. In de buitenste 1-2 moleculaire lagen van waterclusters worden dynamica en energieoverdracht voornamelijk bepaald door de interactie tussen de oppervlaktelaag

### *Summary*

van watermoleculen en de aangrenzende niet-water fase (respectievelijk acetonitril en micel membraan). Dientengevolge wordt de additionele vibrationele energie afgevoerd via een kanaal verschillend van dat in bulk water. Verder zijn in de oppervlaktelaag de water-water interacties aanzienlijk zwakker en de overdracht van vibrationele energie tussen moleculen is geblokkeerd. Dit resultaat opent een nieuw perspectief op de rol van water in biologische systemen, aangezien het suggereert dat water in de nabijheid van een biologisch oppervlak, zoals bijvoorbeeld dichtbij een eiwit, de energie lang niet zo efficiënt kan overdragen als in de bulk fase.

*Summary*