

# Schrödingervergelijking voor een emmer water

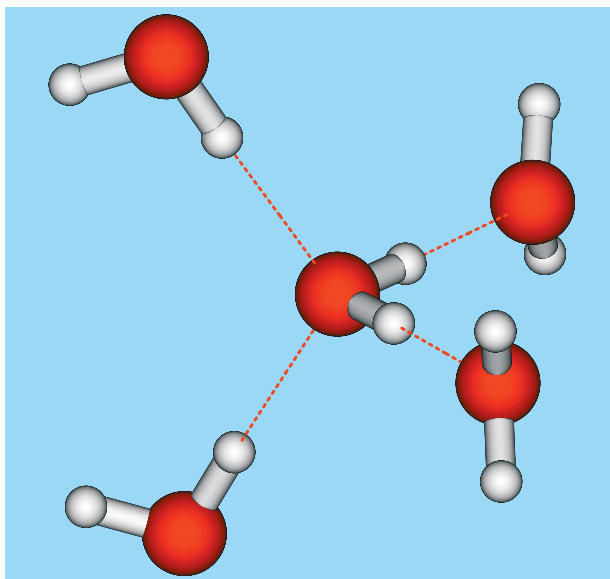
Water is geen eenvoudige vloeistof; het heeft een groot aantal ‘anomale’ eigenschappen [1]. De bekendste is waarschijnlijk dat de vaste vorm – ijs – een lagere dichtheid heeft dan de vloeibare vorm. Daardoor kunnen we schaatsen op natuurijs, zijn er ijsbergen en barsten onze waterleidingen bij bevriezing. Andere bijzondere eigenschappen zijn het maximum in de dichtheid van water bij 4 °C, de grote verdampingswarmte en de hoge kooktemperatuur. Water is tot 100 °C vloeibaar, terwijl andere lichte moleculen en atomen – zoals methaan, ammoniak, neon en argon – tot ver onder 0 °C in de gasfase blijven. Gezien het grote belang van water in de natuur is het niet verwonderlijk dat het één van de meest bestudeerde substanties is. Gerrit C. Groenenboom en Ad van der Avoird

220

Het is een enorme uitdaging om alle eigenschappen van water te verklaren vanuit een moleculair perspectief. Bulkeigenschappen, zoals het kookpunt, het vriespunt en de soortelijke warmte, geven slechts indirecte aanwijzingen over wat er op moleculaire schaal gebeurt. Daarom wordt water al bijna vijftig jaar lang bestudeerd

met behulp van computersimulaties. In zulke moleculaire-dynamica- of Monte-Carlosimulaties worden watermoleculen als (meestal starre) deeltjes beschouwd die bewegen volgens de wetten van de klassieke mechanica onder invloed van een onderlinge interactiepotentiaal. De onderlinge interacties tussen H<sub>2</sub>O-moleculen zijn weliswaar

zwak ten opzichte van de sterke chemische OH-bindingen in de moleculen, maar beduidend sterker dan de vanderwaalsinteracties tussen andere moleculen zoals methaan of benzeen. De H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O-interacties – waterstofbindingen tussen de enigszins positief geladen H-atomen van een watermolecuul en de negatief geladen niet-bindende elektronenparen (lone pairs) op het O-atoom van een naburig molecuul – zijn in hoofdzaak elektrostatisch en hebben tot gevolg dat elk watermolecuul kan binden met vier buurmoleculen (zie het artikel van Bakker op pagina 238), zie figuur 1. De energetisch meest gunstige structuur heeft de vorm van een tetraëder, een regelmatig viervlak, wat wordt veroorzaakt door de min of meer lineaire O-H...O-waterstofbindingen, de H-O-H-hoek van ongeveer 104° binnen elk molecuul en de hoek tussen de twee lone pairs op het O-atoom. Omdat elk van de vier buurmoleculen zichzelf ook weer wil omringen met vier burens, wordt er een driedimensionaal ruimtelijk netwerk van waterstofgebonden moleculen gevormd. Hexagonaal ijs, de fase die ontstaat wanneer water bevriest bij

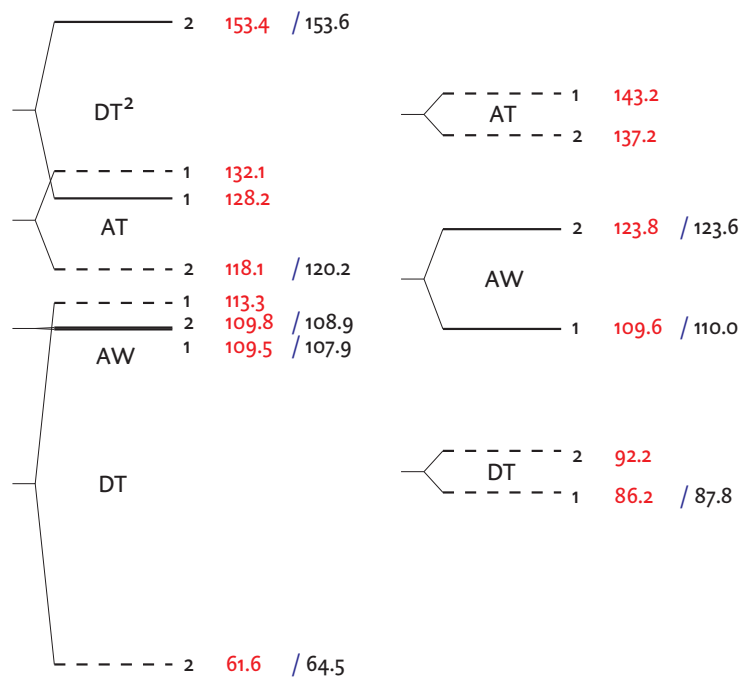


Figuur 1 Omringing van een watermolecuul met vier waterstofgebonden buurmoleculen.

normale druk, is opgebouwd uit zo'n netwerk. De vieromringing leidt tot een open structuur die de relatief lage dichtheid van ijs verklaart. De bijzondere eigenschappen van water worden veroorzaakt, denkt men, doordat dit netwerk grotendeels intact blijft in de vloeistof, maar wel dynamisch wordt. Dat wil zeggen dat de waterstofbindingen voortdurend worden verbroken en nieuwe bindingen worden gevormd. Water is hierin vrij uniek: andere moleculen die ook waterstofbindingen aangaan zoals waterstoffluoride (HF) en ammoniak (NH<sub>3</sub>) vormen niet een dergelijk driedimensionaal ruimtelijk netwerk. Materialen als silicium (Si) of kwarts (SiO<sub>2</sub>) hebben wel eenzelfde vieromringing en vertonen dan ook een anomaal gedrag net als water.

Om het macroscopische gedrag van water daadwerkelijk te kunnen simuleren uitgaande van moleculaire eigenschappen moeten de interacties tussen de watermoleculen kwantitatief beschreven worden. Hiervoor gebruikt men een 'krachtveld' of 'potentiaal', die meestal empirisch bepaald wordt. De meeste potentialen gaan ervan uit dat er alleen paarinteracties zijn tussen moleculen, waarbij de kracht afhangt van de oriëntatie van de moleculen en van hun onderlinge afstand. Deze afhankelijkheid wordt dan beschreven met een eenvoudige modelfunctie die slechts enkele parameters bevat. De interacties die niet paarsgewijs additief zijn, worden in rekening gebracht door de parameters in de paarpotentiaal zo goed mogelijk te kiezen. Zo'n 'effectieve' paarpotentiaal wordt dan gebruikt in moleculaire-dynamica- of Monte-Carlosimulaties van, pakweg, duizend watermoleculen. De macroscopische eigenschappen, zoals de dichtheid, de zelf-diffusieconstante, de soortelijke warmte en de dielektrische constante, worden bepaald door zo'n simulatie enige tijd te volgen.

De simulatieresultaten worden ook vergeleken met microscopische kennis verkregen uit kernspinresonantie, infraroodspectroscopie, en röntgen- en neutronendiffractie. Deze laatste twee technieken leveren atoom-atoomafstandsverdelingen. De resulterende informatie wordt gebruikt om de parameters in de modellen empirisch te optimaliseren, zodanig dat de gesimuleerde eigenschappen overeenkomen met de metingen. Veelgebruikte watermodellen hebben afkortingen als TIP4P



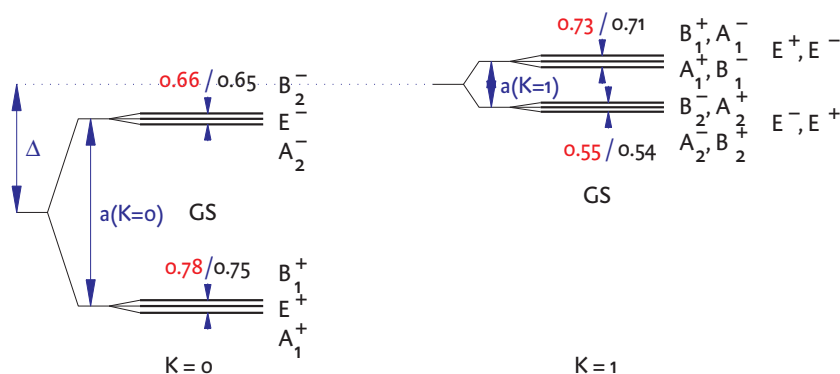
#### Acceptor tunneling

$$a(K=0) + a(K=1) = 15.33 / 13.92$$

#### Rotational constants

$$A = \Delta - (B+C)/2 = 7.54 / 7.59$$

$$B+C = 0.414 / 0.411$$



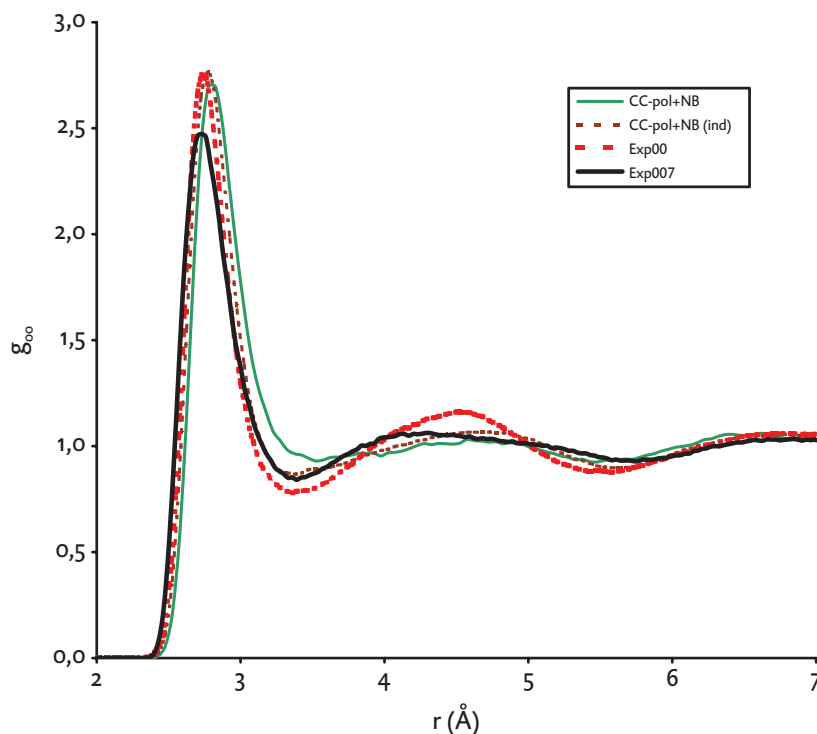
**Figuur 2** Vibratie-rotatie-tunnelniveaus van het H<sub>2</sub>O-dimeer (in cm<sup>-1</sup>) uit berekeningen met de ab initio CC-pol-8s-potentiaal [5] (eerste getal, rood), in vergelijking met niveaus uit gemeten spectra (tweede getal, zwart). De symbolen A<sub>i</sub><sup>±</sup>, E<sup>±</sup>, B<sub>i</sub><sup>±</sup> zijn spectroscopische notaties voor de tunneltoestanden van het waterdimeer. Het quantumgetal *K* is de component van het totale impulsmoment *J* langs de intermoleculaire as. De afkortingen GS, DT, AW, AT, DT<sup>2</sup> voor de intermoleculaire vibraties staan voor de grondtoestand, donor-torsie, acceptor-wag, acceptor-twist, en donor-torsie-boven-ton. De aangeslagen vibratieniveaus zijn op een kleinere energieschaal getekend dan de GS-niveaus en de kleinere splitsingen zijn weggelaten. Alleen de acceptor-tunnelsplitsing klopt minder goed; dit wordt veroorzaakt door de aanname dat de moleculen star zijn.

en SPC [2]. Hoewel deze simulaties veel inzicht in het gedrag van watermoleculen in de vaste en vloeibare fase hebben opgeleverd, hebben ze nog geen goede verklaring kunnen geven voor de anomaal eigenschappen van water. Door de parameters in een model geschikt te kiezen kan men bijvoorbeeld het maximum in de dichtheid van water bij 4 °C simuleren, maar het model blijkt dan juist weer slecht in het voorspellen van

andere eigenschappen. Al met al een onbevredigende situatie, die kenmerkend is voor de uitdaging waarvoor de theoretische chemie staat.

### Theoretisch chemische kijk op water

Het uitgangspunt van de ab initio theoretisch chemicus is dat – zoals Dirac al in 1930 veronderstelde – alle eigenschappen van materie in principe



**Figuur 3** Functie  $g_{OO}(R)$  die aangeeft hoe groot de kans is om in water een zuurstofatoom aan te treffen op een afstand  $R$  van een ander zuurstofatoom. De CC-pol+NB en CC-pol+NB(ind) curven zijn verkregen uit moleculaire-dynamicsimulaties bij 300 K met de ab initio CC-pol-potentiaal [4], Exp00 en Exp07 zijn curven uit röntgen- en neutronendiffractie-experimenten. Het label NB betekent dat alle n-deeltjesinteracties zijn meegenomen in de berekening, hetzij volledig, hetzij alleen de inductie- of polarisatie-effecten (ind), zie referentie [5].

222

kunnen worden afgeleid uit de Schrödingervergelijking. Echter, volgens Dirac was het veel te ingewikkeld om de Schrödingervergelijking van een complex systeem, zoals een emmer water, op te lossen. De parameters in de Schrödingervergelijking voor water (de massa's en de ladingen van de elektronen en de kernen in de watermoleculen) zijn bekend met grote nauwkeurigheid. Om de Schrödingervergelijking op te lossen, moeten benaderingen geïntroduceerd worden.

De rol van de experimenten is bij deze aanpak niet langer het bepalen van empirische parameters, maar het testen of de gekozen benaderingen acceptabel zijn.

Een cruciale stap in de oplossing van de schijnbaar hopeloos gecompliceerde Schrödingervergelijking is de Born-Oppenheimerbenadering. De eerste stap van deze benadering bestaat uit het oplossen van de zogenaamde elektronische Schrödingervergelijking voor vaste posities van de kernen. Variatie van deze kernposities en het berekenen van de elektronische energieën leiden tot een precieze definitie van begrippen als de 'evenwichtstructuur van een molecuul' en de 'interactie-potentiaal' tussen twee moleculen.

Voor het watermolecuul met tien elektronen heeft de elektronische Schrödingervergelijking al dertig coördinaten. Toch konden met de methoden en de computers van eind jaren zestig de structuur van een enkel watermolecuul en sommige eigenschappen, zoals het dipoolmoment, al behoorlijk nauwkeurig berekend worden. In 1973 werd een begin gemaakt met het bepalen van de interactie tussen twee watermo-

lecule met ab initio methoden. De rekentijd van nauwkeurige methoden loopt heel snel op met de grootte van het systeem, dat wil zeggen, het aantal elektronen en het aantal te kiezen kernposities. Het is daarom nog steeds ondoenlijk om de exacte potentiaal uit te rekenen voor een macroscopisch aantal watermoleculen. Het blijkt echter dat de interactie tussen de moleculen geschreven kan worden als de som van paarinteracties, drie-deeltjesinteracties, enzovoort. Deze reeks convergeert gelukkig vrij snel. Daar komt nog bij dat de n-deeltjesinteracties voor  $n > 2$  voor een belangrijk deel bestaan uit zogenaamde polarisatie-effecten die relatief gemakkelijk uit te rekenen zijn. Omdat de bijdragen voor  $n > 2$  relatief klein zijn, hoeven ze niet zo nauwkeurig berekend te worden. De nauwkeurige berekening van de paarinteractie was lange tijd het belangrijkste obstakel voor theoretische vooruitgang.

### Waterclusterspectra

Experimentele gegevens over vloeibaar water zijn niet het meest geschikt voor een directe test van de kwaliteit van een paar- of n-deeltjespotentiaal. De effecten van alle overige aannames in de veeldeeltjessimulaties van de water-eigenschappen zijn immers niet op voorhand bekend. Met name door het werk van Richard Saykally en zijn groep in Berkeley, Californië, zijn ideale experimentele gegevens beschikbaar voor het testen van waterpotentialen, namelijk hoge-resolutie-vibratie-rotatie-tunningspectra van kleine waterclusters [3]. De paarpotentiaal kon worden getest aan het waterdimeerspectrum, de driedeeltjespotentiaal aan het trimeerspectrum, et cetera.

De nauwkeurige berekening van het dimeerspectrum uitgaande van een paarpotentiaal is moeilijk. Als watermoleculen als starre deeltjes worden beschouwd is het nog steeds een zesdimensionaal quantummechanisch probleem met onderling sterkgekoppelde vrijheidsgraden. Deze zes dimensies zijn de onderlinge afstand en vijf hoeken om de onderlinge oriëntatie van de watermoleculen ten opzichte van elkaar vast te leggen. In 2000 lukte het voor het eerst om uitgaande van een ab initio paarpotentiaal redelijk goede overeenstemming te krijgen met het waargenomen infrarood dimeerspectrum. Het lukte pas in 2007 [4,5] om met behulp van inmiddels nog verder

Ad van der Avoird is afgestudeerd (1964) en gepromoveerd (1968) aan de TU Eindhoven. Na vanaf 1964 bij het Battelle Instituut in Genève en vanaf 1967 bij het Unilever Research Laboratorium in Vlaardingen te hebben gewerkt, werd hij in 1971 hoogleraar in de Theoretische Chemie aan de Radboud Universiteit Nijmegen. Vanaf 2008 verricht hij als emeritus onderzoek onder andere aan het Fritz Haber Instituut in Berlijn en de TU München als ontvanger van een Alexander von Humboldt Research Award.



A.vanderAvoird@theochem.ru.nl

verbeterde ab initio methoden een paarpotentiaal voor water te berekenen die het dimeerspectrum van normaal en zwaar water ( $D_2O$ ) reproduceert met een nauwkeurigheid van 1 à 2%, zie figuur 2. Dat was aanzienlijk beter dan de beste poging met semi-empirische potentialen waarvan de parameters waren aangepast om het spectrum zo goed mogelijk te reproduceren!

Verder is met deze ab initio potentiaal de zogenoemde tweede viriaalcoëfficiënt van waterdamp berekend, die de afwijking van de ideale gaswet beschrijft ten gevolge van de paarinteracties tussen de watermoleculen. De overeenkomst met de beste meetwaarden is zo goed dat de berekende waarden nu worden gebruikt voor toepassingen in het temperatuurgebied waar de metingen minder nauwkeurig zijn.

### Een, twee, drie, veel

Toen het rond 2000 mogelijk werd om het waterdimeerspectrum nauwkeurig uit te rekenen voor een gegeven paarpotentiaal, zijn vele van de in de literatuur bekende potentialen getest. De 'effectieve' paarpotentialen die gebruikt werden voor het simuleren van vloeibaar water gaven slechte resultaten voor de spectra. Anderzijds waren de ab initio paarpotentialen alleen niet voldoende om in watersimulaties alle bulkeigenschappen te reproduceren. Een volgende theoretische stap maakte het mogelijk om met ab initio berekeningen ook een driedeeltjesinteractiepotentiaal te genereren [4,5], die, opgeteld bij de paarpotentiaal, het spectrum van het watertrimeer goed weergeeft. Aangezien de n-deeltjesinteracties voor  $n > 3$  vrij nauwkeurig kunnen worden beschreven als polarisatie-effecten die in rekening worden gebracht door de 'polariseerbare' paarpotentiaal, zijn de interacties in water nu goed bekend en kunnen deze worden getest in simulaties. In een samenwerking met de groep van Krzysztof Szalewicz hebben we voor het eerst aangetoond dat met ab initio berekende en spectroscopisch geteste paar- en driedeeltjespotentialen de eigenschappen van vloeibaar water goed worden weergegeven [4]. De overeenstemming van de berekende atoom-atoom-afstandsvervalsfunctie met het experiment is net zo goed als met empirische potentialen die aangepast zijn om juist dergelijke eigenschappen goed te reproduceren, zie figuur 3. Ook

de berekende zelf-diffusiecoëfficiënt en de cohesie-energie kloppen goed met gemeten waarden.

Eén van de conclusies van deze berekeningen is dat de driedeeltjeswisselwerkingen, waarvan het effect nu dus afzonderlijk bekend is, essentieel zijn om het waterstofbindingennetwerk te stabiliseren. In simulaties met alleen de ab initio paarpotentiaal wordt elk watermolecuul gemiddeld omringd door 2,8 burens. Als de meer-deeltjes termen worden meegenomen, dan is dat aantal 3,8. Dit laatste getal volgt ook uit de meeste metingen. Het is net iets lager dan de waarde 4 voor een ideaal ijsnetwerk, omdat bij smelten de H-bindingen niet volledig in stand blijven.

### Een blik op de toekomst

Het lijkt een kleine stap om uitgebreide simulaties uit te voeren met deze ab initio paar- en driedeeltjespotentiaal, om te zien of hiermee het anomale gedrag van water volledig verklaard kan worden. Het aantal parameters om de vorm van de ab initio potentiaal functie vast te leggen ligt weliswaar hoger dan het typisch aantal gebruikte parameters voor een empirische potentiaal, maar de eerste moleculaire-dynamica-simulaties hebben al aangetoond dat de bijbehorende toename in rekentijd niet onoverkomelijk is. Er zijn echter nog twee andere benaderingen in de simulaties die problematisch zijn: de gebruikte potentiaal gaat uit van starre watermoleculen en de beweging van de watermoleculen in de vloeistof wordt berekend met klassieke mechanica. Er zijn nu enkele 12-dimensionale paarpotentialen voor water berekend, waarbij de extra dimensies door de interne molecuulcoördinaten worden gegeven. Ook deze zijn gebruikt in berekeningen van het waterdimeerspectrum. De resultaten zijn veelbelovend, maar de verschuivingen in de infraroodfrequenties die specifiek afhangen van de intramoleculaire coördinaten worden nog niet helemaal goed gereproduceerd.

Wat het tweede probleem betreft: dat quantumeffecten in de beweging van watermoleculen belangrijk zijn, blijkt onder andere uit het feit dat ze zelfs bij kamertemperatuur nog 15% bijdragen aan de berekende viriaalcoëfficiënt van waterdamp. Er zijn al wel simulaties aan vloeibaar water uitgevoerd waarin

quantumeffecten zijn meegenomen, bijvoorbeeld met behulp van Feynmanpadintegraalmethoden. Ook de flexibiliteit van de moleculen is in rekening gebracht. Maar in deze simulaties werden eenvoudigere modelpotentialen gebruikt om de numeriek zeer intensieve berekeningen mogelijk te maken. De resultaten wijzen erop dat de effecten van de flexibiliteit en de quantumeffecten elkaar enigszins compenseren, wat mede verklaart waarom de moleculaire-dynamica-simulaties met de ab initio potentiaal zulke goede resultaten opleveren.

De heilige graal is natuurlijk om volledige quantumsimulaties uit te voeren met een ab initio paar- en driedeeltjespotentiaal die ook afhangt van de interne molecuulcoördinaten, waarbij alle anomale eigenschappen van water gereproduceerd worden. De toegenomen computerkracht en de verkregen inzichten in het gebruik van de Schrödingervergelijking voor complexe systemen, zorgen er langzaam voor dat er meer vooruitgang is geboekt dan Dirac voor mogelijk had gehouden. De theoretische chemie nadert namelijk het punt waarop zelfs bijzonder complexe systemen zoals water volledig begrepen worden van microscopisch tot macroscopisch niveau.

### Noten en referenties:

Voor verdere informatie zie de website [www.theochem.ru.nl](http://www.theochem.ru.nl).

- 1 Op de website [www.lsbu.ac.uk/water](http://www.lsbu.ac.uk/water) heeft Martin Chaplin van de London South Bank University een lijst samengesteld met maar liefst 67 bijzondere eigenschappen van water.
- 2 W. L. Jorgensen en C. Jenson, *J. Comput. Chem.* **19** (1998) 1179.
- 3 R. S. Fellers, C. Leforestier, L. B. Braly, M. G. Brown en R. J. Saykally, *Science* **284** (1999) 945.
- 4 R. Bukowski, K. Szalewicz, G. C. Groenenboom en A. van der Avoird, *Science* **315** (2007) 1249.
- 5 K. Szalewicz, C. Leforestier en A. van der Avoird, *Chem. Phys. Lett.* **482** (2009) 1.

Gerrit Groenenboom is afgestudeerd (1986) en promoveerd (1991) aan de TU Eindhoven. Hij was daarna postdoc in Berkeley en begon in 1992 als KNAW-fellow in Nijmegen, waar hij in 1997 UD en in 2005 UHD werd.



[gerritg@theochem.ru.nl](mailto:gerritg@theochem.ru.nl)