

# Schaatsen over water

Het feit dat ijs glad is zorgt er niet alleen voor dat gletsjers naar beneden glijden, maar ook dat je erop kunt schaatsen, terwijl dat niet kan op glas of beton. Maar wat maakt ijs glad? We weten dat dit komt door het bijzondere oppervlak van ijs, maar hoe dat oppervlak er op moleculair niveau uitziet is nog niet goed bekend. Door de vibraties van watermoleculen te bestuderen is het tijdens mijn promotieonderzoek gelukt om nieuw inzicht te krijgen in het ijsoppervlak. Wilbert J. Smit

## Water op ijs

Ijs is erg glad – wel honderd keer gladder dan de meeste andere vaste stoffen. Waarom is nog steeds niet helemaal duidelijk. Dat het spekgladde karakter van ijs te maken heeft met een laagje vloeibaar water staat al ruim een eeuw vast. Je glijdt met je schaats of ski in feite over een laag ‘losse’ watermoleculen, net zoals je flink kunt uitglijden over een vloer waarover een emmer knickers is uitgestrooid. En wie kent de waarschuwingsbordjes niet als iemand zojuist heeft gedweild met, nou ja, watermoleculen?

De wetenschappelijke onenigheid over de gladheid van ijs begint met de vraag h $\acute{o}$ e dat laagje water op ijs

komt. Een theorie die nog altijd in veel lesboeken is terug te vinden is dat de druk van je schaats het ijs doet smelten. Water zet uit als het befrist, dus volgens Le Chateliers principe smelt ijs als je het onder druk zet. Een schaatsijzer is nog geen millimeter breed, dus dat levert al snel een druk op van een paar honderd atmosfeer. Echter, dit leidt slechts tot een smeltpuntsverlaging tot ongeveer  $-1^{\circ}\text{C}$  en verklaart dus niet waarom je ook bij lagere temperaturen kunt schaatsen. Kortom, deze theorie voor de gladheid van ijs is onhoudbaar.

Een andere verklaring is dat het water ontstaat door wrijving. De wrijving tussen schaats en ijs cre $\acute{e}$ ert warmte.

Door deze warmte smelt een laagje ijs, waar je vervolgens overheen kunt glijden. Dit zou kunnen verklaren waarom je met wat tempo over ijs kan glijden, maar niet waarom ijs zelfs glad is als je stilstaat en je nog geen wrijvingswarmte produceert. De gladheid van ijs is dus een onopgelost mysterie. Om dit op te kunnen lossen moeten we meer over de moleculaire eigenschappen van het ijsoppervlak te weten komen. Dat is echter nog niet zo eenvoudig.

## Trillingen onthullen de toestand van water

In ijs zijn watermoleculen gerangschikt in een kristalstructuur die er-

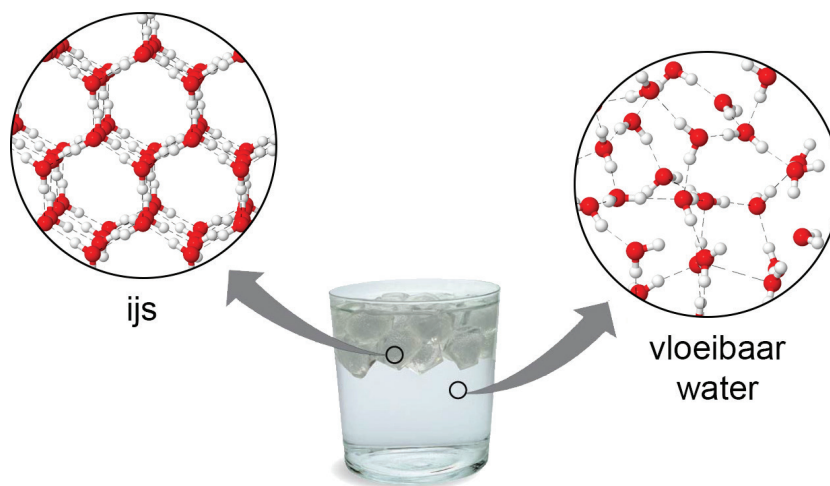


**Figuur 1** De druk van een schaats op het ijs is onvoldoende om te verklaren waarom je onder de  $-1^{\circ}\text{C}$  nog prima kunt schaatsen.

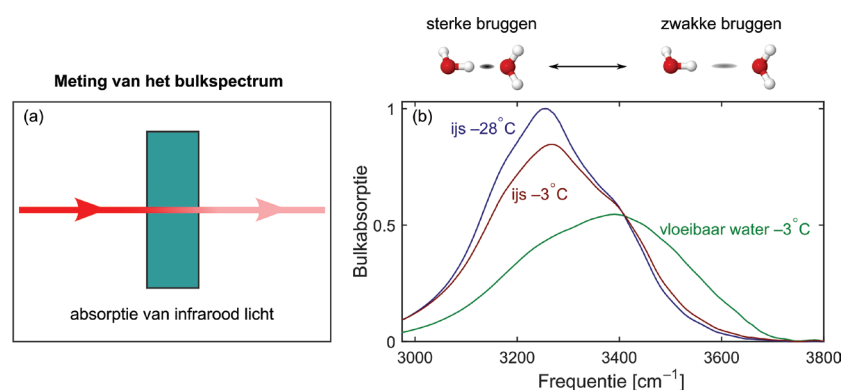
uitziet als een verzameling regelmatige zeshoekjes (zie figuur 2). Deze structuur ontstaat door de sterke verbinding die een waterstofatoom van het ene watermolecuul kan aangaan met een zuurstofatoom van een ander watermolecuul: een zogeheten waterstofbrug. Een van de grootste problemen in het bestuderen van het ijsoppervlak is dat het slechts enkele moleculaire lagen dik is. Het aantal watermoleculen aan het oppervlak van een blok ijs valt dus in het niet ten opzichte van het grote aantal moleculen in de bulk. Ter illustratie: zelfs in een dun sneeuwvlokje van een millimeter dikte kan maar één op de miljoen watermoleculen worden beschouwd als deel van het oppervlak. Het ijsoppervlak moet je dus bestuderen met technieken die zeer oppervlaktespecifiek zijn. Daarbij moet je dan wel oppassen dat de meting het oppervlak niet verstoort, zoals bijvoorbeeld het geval was bij een eerdere studie met atoomkrachtmicroscopie (AFM) waarbij de AFM-naald dwars door het waterlaagje heen prikte [1].

Hoe kunnen we het ijsoppervlak bestuderen zonder het te verstoren? Een mogelijke benadering is te kijken naar de intramoleculaire trillingen van watermoleculen. Het watermolecuul ( $H_2O$ ) heeft twee strekvibraties waarin het zuurstofatoom (O) en de waterstofatomen (H) symmetrisch of antisymmetrisch ten opzichte van elkaar bewegen. De frequentie van deze vibraties wordt sterk beïnvloed door de waterstofbruggen. Wordt zo'n brug sterker, dan trekt hij lading weg van de covalente OH-binding. De covalente binding wordt daardoor zwakker en de veerconstante en dus de frequentie van de strekvibratie lager. De strekvibraties van water kunnen heel goed in gang worden gezet met infrarood licht waarvan de frequentie overeenkomt met die van de strekvibraties. Het infrarode licht wordt hierdoor geabsorbeerd. Het meten van de lichtabsorptie als functie van de frequentie levert een absorptiespectrum op (figuur 3a). De banden in dit absorptiespectrum representeren de frequenties van de strekvibraties en geven op die manier informatie over de sterkte van de waterstofbruggen tussen de watermoleculen.

In figuur 3b vergelijken we het bulkabsorptiespectrum van ijs met dat van vloeibaar water. Aangezien water



Figuur 2 De moleculaire structuur van ijs en vloeibaar water.



Figuur 3 a) Het bulkspectrum wordt gemeten aan de hand van de absorptie van infrarood licht. b) Genormaliseerd infraroodspectrum van ijs en vloeibaar water.

niet gelijk bevriest als je het afkoelt tot onder het vriespunt, kan dat bij  $-3^\circ C$ . Het absorptiespectrum van ijs is smaller en piekt bij lagere frequenties ( $130\text{ cm}^{-1}$  lager [2]) dan dat van onderkoeld vloeibaar water. In het kristallijne ijs zijn de waterstofbruggen dus sterker dan in vloeibaar water. Dat komt doordat de watermoleculen in vloeibaar water veel minder geordend zijn dan in ijs (zie figuur 2). Het infraroodspectrum is dus zeer geschikt om te bepalen in welke toestand water zich bevindt.

### Oppervlaktegevoelige techniek

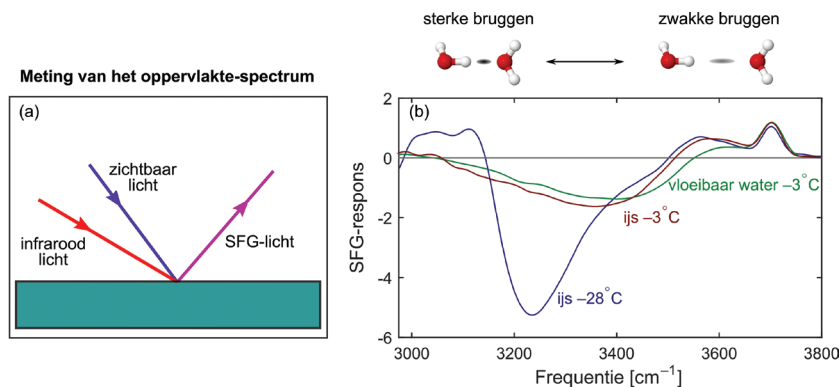
Om de eigenschappen van het ijsoppervlak te bestuderen zou het ideaal zijn als we het infraroodabsorptiespectrum van dit oppervlak zouden kunnen meten. Helaas is dit onmogelijk met gewone infraroodspectroscopie. Het infrarode licht wordt namelijk niet alleen geabsorbeerd door moleculen aan het oppervlak maar ook door de vele moleculen binnen in het ijskristal. Het signaal van de oppervlaktemoleculen gaat daardoor verloren

in de overweldigende achtergrond van de bulk. Er bestaat gelukkig een techniek waarmee het wel mogelijk is: somfrequentiegeneratie (SFG). Door een infrarode lichtbundel te overlappen met een zichtbare lichtbundel ontstaat onder de juiste omstandigheden licht met de somfrequentie van deze twee bundels (figuur 4a). Dit gebeurt alleen bij hoge lichtintensiteiten, zoals in de pulsen van femtoseconde ( $10^{-15}$  seconde) lasers. Het SFG-proces heeft bijzondere selectieregels waardoor het voor materialen als water en ijs alleen aan het oppervlak kan

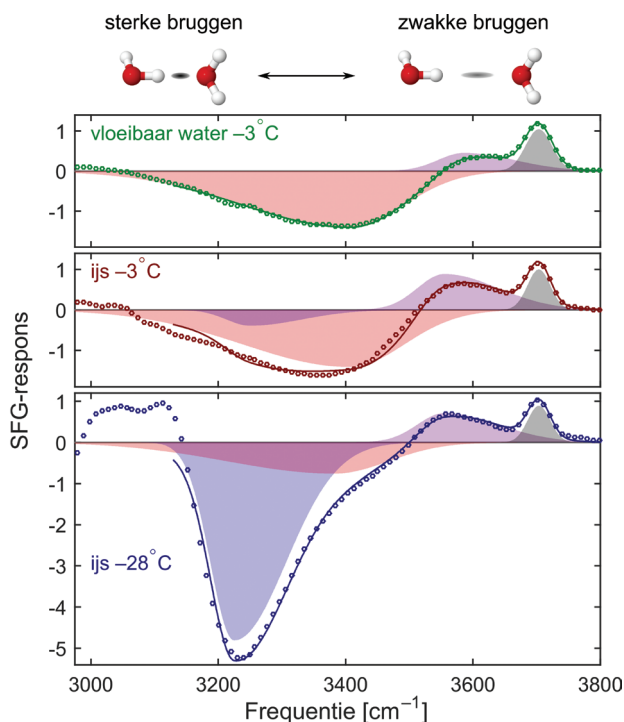
**Wilbert Smit** studeerde wis- en natuurkunde aan de Universiteit Utrecht en de ETH Zürich. Hij voerde zijn promotieonderzoek uit op AMOLF onder begeleiding van Huib Bakker. Hij promoveerde op 24 november 2016 op het proefschrift *The Cool State of Water*. Momenteel is hij als postdoc verbonden aan de ESPCI in Parijs.



wilbert.smit@espci.fr



**Figuur 4** a) Het oppervlakespectrum wordt gemeten door infrarood licht met zichtbaar licht te combineren tot SFG-licht. b) SFG-respons van het oppervlak van ijs en vloeibaar water.



**Figuur 5** Decompositie van het oppervlakespectrum van vloeibaar water en ijs in vier banden. Deze banden komen overeen met verschillende type watermoleculen aan het oppervlak.

plaatsvinden. Verder wordt het SFG-signaal alleen gegenereerd voor infraroodfrequenties die overeenkomen met die van de vibraties van moleculen aan het oppervlak. Het spectrum van het SFG-signaal van het oppervlak van ijs of water bevat dus specifieke informatie over de sterkte van de waterstofbruggen van de watermoleculen aan het oppervlak. Als we de fase van het SFG-lichtveld bepalen via heterodyne detectie, krijgen we ook nog informatie over de oriëntatie van de watermoleculen aan het oppervlak.

### Het spectrum ontrafelen

Figuur 4b toont het spectrum van het gegenereerde SFG-lichtveld van ijs bij  $-28^\circ\text{C}$  en  $-3^\circ\text{C}$ . Het SFG-lichtveld heeft een negatief teken bij frequen-

ties tussen de  $3100$  en de  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Dit licht correspondeert met watermoleculen die een netto oriëntatie hebben met hun H-atomen richting de bulk van het ijs. Het SFG-spectrum bevat ook twee positieve banden bij hogere frequenties. Hoge frequenties corresponderen met OH-vibraties van watermoleculen met zwakke waterstofbruggen. De band bij  $3700\text{ cm}^{-1}$  correspondeert met de vibratie van een OH-groep die vrij uit het oppervlak steekt. Het positieve teken van het SFG-lichtveld betekent dat deze OH-groep van de bulk afwijkt, zoals te verwachten. De amplitude van de band bij  $3700\text{ cm}^{-1}$  is ongeveer hetzelfde bij  $-28^\circ\text{C}$  en  $-3^\circ\text{C}$ , wat betekent dat de dichtheid van OH-groepen die uit het oppervlak steken nauwelijks ver-

andert met de temperatuur.

De rest van het spectrum hangt wel sterk af van de temperatuur. Bij  $-28^\circ\text{C}$  wordt het SFG-spectrum van het ijsoppervlak gedomineerd door een negatieve band met dezelfde frequentie als het bulkinfraroodspectrum. Deze band kunnen we dus toekennen aan kristallijngeordende OH-groepen aan het ijsoppervlak. Bij  $-3^\circ\text{C}$  is deze kristallijne band vrijwel verdwenen. Om de waarnemingen te kwantificeren passen we een spectrale decompositie toe op de SFG-spectra. De respons van het ijsoppervlak blijkt goed beschreven te kunnen worden door vier banden, waarvan de amplitude varieert maar de spectrale vorm constant blijft (zie figuur 5) [3]. De band met de laagste frequentie (blauwe band in figuur 5) representeert de kristallijne OH-groepen. Deze band domineert het SFG-spectrum bij lage temperaturen. De drie overige banden komen opmerkelijk goed overeen met de banden die we waarnemen in het SFG-spectrum van vloeibaar water (bovenste spectrum van figuur 5). Bij een temperatuur van  $-3^\circ\text{C}$  is het SFG-spectrum van het oppervlak van ijs vrijwel ononderscheidbaar van dat van vloeibaar water bij dezelfde temperatuur. Dit is zeer opmerkelijk gezien het feit dat het bulkspectrum van ijs en water bij  $-3^\circ\text{C}$  sterk van elkaar verschillen (zie figuur 3b).

De structuur van het ijsoppervlak komt dus overeen met de structuur van een vloeibaar-wateroppervlak, met name bij temperaturen net onder het smeltpunt. Echter ook bij  $-28^\circ\text{C}$  is de amplitude van de vloeibaarwaterbanden bepaald niet verwaarloosbaar, de amplitude van de brede band bij  $3400\text{ cm}^{-1}$  is slechts  $\sim 2$  keer kleiner dan bij  $-3^\circ\text{C}$ . Hoe kunnen we dit gedrag nou verklaren? De waterstofbruggen tussen watermoleculen hebben de bijzondere eigenschap dat ze sterker worden als er meer watermoleculen in een reeks aan elkaar gebonden zijn. Midden in een ijskristal bevinden de watermoleculen zich in oneindige ketens van watermoleculen. De waterstofbruggen zijn daar dus bijzonder sterk en de watermoleculen worden heel goed op hun plek in het kristalrooster gehouden. Aan het oppervlak worden deze ketens echter afgebroken en zijn de waterstofbruggen zwakker. De watermoleculen vlak bij het oppervlak zijn als gevolg be-



weeglijker en minder geordend. Daardoor verkrijgen de bovenste lagen van het ijskristal dezelfde eigenschappen als onderkoeld vloeibaar water. Dit waterlaagje verklaart waarom twee ijsblokjes in de diepvries aan elkaar vast kunnen vriezen, terwijl dat met twee blokjes hout niet gebeurt.

### Siberische temperaturen

We weten nu dus dat er een waterlaagje aanwezig is aan het ijsoppervlak, maar wat kunnen we zeggen over de dikte? Daartoe hebben we de amplitudes van de banden vergeleken met simulaties van de moleculaire dynamica van ijs [4]. We vinden dat bij  $-3^\circ\text{C}$  het waterlaagje vier moleculaire lagen dik is, oftewel 1 nm. Bij  $-28^\circ\text{C}$  zijn er nog twee vloeibare moleculaire lagen met een dikte van 0,5 nm.

Het waterlaagje wordt dus dunner bij lagere temperaturen, wat klopt met het feit dat onder de  $-30^\circ\text{C}$  de wrijving van ijs behoorlijk begint toe te nemen en schaatsrecords onmogelijk worden. Het is ook bekend van poolexpedities dat de sneeuw minder goed glijdt als de temperatuur onder de  $-30^\circ\text{C}$  komt. Wanneer verdwijnt het waterlaagje dan helemaal? Bij een studie met SFG-metingen aan ijs bij lage temperaturen hebben we gevonden dat het ijsoppervlak rond de  $-100^\circ\text{C}$  puur kristallijn wordt [5].

We vinden dus een duidelijke correlatie tussen de aanwezigheid van een intrinsiek waterlaagje aan het ijsoppervlak en de gladheid van ijs. Als volgende stap zou het bijzonder interessant zijn om de moleculaire eigenschappen van het ijsoppervlak

te bestuderen terwijl er met een ander materiaal overheen wordt bewogen. In tegenstelling tot de Elfstedentocht geldt voor ijsonderzoek dus: *it giet oan!*

### Referenties en noten

- 1 Y. Li en G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **111**, 9631 (2007).
- 2 In de infraroodspectroscopie worden frequenties traditiegetrouw gegeven in eenheden van reciproke centimeter ( $\text{cm}^{-1}$ ), corresponderend met het aantal keer dat de golflengte in 1 cm past.  $3000\text{ cm}^{-1}$  komt aldus overeen met een golflengte van  $3,3\ \mu\text{m}$ .
- 3 W.J. Smit en H.J. Bakker, *Angew. Chem.* **129**, 15746 (2017).
- 4 M.A. Sánchez *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114**, 227 (2017).
- 5 W.J. Smit *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 133003 (2017).

## 24<sup>e</sup> NTvN-Prijsvraag – Uitslag

Jaarlijks schrijft het NTvN de NTvN-Prijsvraag uit. De deelnemers worden uitgedaagd om een artikel te schrijven over hun (recente) promotieonderzoek dat optimaal leesbaar en aantrekkelijk is voor het lezerspubliek van het NTvN. Dit publiek bestaat uit de Nederlandstalige (aankomende) fysici in de breedste zin des woords. Daarbij denken we aan studenten (hbo/universiteit), medewerkers in onderwijs, onderzoek of bedrijfsleven en ook aan gepensioneerden. De jury bestaat uit een vertegenwoordiging van de redactie van het tijdschrift. Dit jaar waren dat Hans Muller (achtergrond in het voortgezet onderwijs), Aernout van Enter (hoogleraar Rijksuniversiteit Groningen), Rob van den Berg (Shell en wetenschapsjournalist) en ikzelf (onderzoeker DIFFER). Met andere woorden, we hebben ons best gedaan een redelijke doorsnede van de doelgroep te vertegenwoordigen.

We hadden wat te kiezen met vier inzendingen. Laat dat meteen een aanmoediging zijn voor volgend jaar: de honoreringskansen kunnen bij ons dus significant hoger zijn dan gebruikelijk bij wetenschappelijke voorstellen binnen ons vakgebied. Dit doet echter niets af aan de glans van de winnaars van dit jaar. De vier inzendingen waren allen van zeer hoge kwaliteit, anders hadden we simpelweg geen winnaars geselecteerd! Maar oordeelt u gerust zelf, de eerste prijs leest u hiernaast, de andere prijswinnende bijdragen zullen de komende maand langskomen!

Persoonlijk kreeg ik de indruk dat alle deelnemers het commentaar van de jury van vorig jaar ter harte hebben genomen. Die had opgemerkt dat de popularisering van het onderzoeksonderwerp vaak ten koste ging van het uitleggen van de details. Hoewel dat natuurlijk bijna onvermijdelijk is, hebben wij dat dit jaar helemaal niet als hinderlijk ervaren. Integendeel!

De derde prijs is gewonnen door Thomas Wijnen met zijn artikel *Het krimpen en kantelen van protoplanetaire schijven*. Naar ons oordeel een heldere en boeiende beschrijving van hoe zijn onderzoek inzicht geeft in de levensloop van de protoplanetaire schijf, het voorstadium in de planeetvorming, waarbij het opvegen van gas het opneemt tegen nabijbotsingen tussen sterren.

De tweede prijs gaat naar Bram Bet voor zijn bijdrage *De vijftig micrometer vrije slag*, waarin hij laat zien hoezeer het zwemmen op microschaal verschilt van het zwemmen zoals wij dat kennen op menselijke schaal, ten gevolge van de alles dominerende wrijvingskrachten. Net zoals de winnaar van de derde prijs leverde hij een helder geschreven artikel af, dat de jury net wat meer nieuw inzicht bood in de onderliggende natuurkunde. Terwijl hij gebruik van formules niet schuwde bleef het met een vlotte pen geschreven. Ook goed gelukt was zijn abstract dat meer diende als 'teaser' dan als samenvatting.

De eerste prijs van de NTvN-Prijsvraag gaat dit jaar naar Wilbert Smit voor zijn bijdrage *Schaatsen over water*. Hij vraagt zich af hoe het toch kan dat schaatsijzers over het ijs kunnen glijden, laat zien dat de gebruikelijke tekstboekuitleg niet deugt en legt helder uit hoe hij heeft achterhaald wat er dan wel aan de hand is. Meer hoeven we er hier niet over te schrijven, want nogmaals, oordeelt u zelf!

Namens de jury van de NTvN-Prijsvraag  
Gerard van Rooij