

De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 3

De ontwikkeling van de chemie
van 1945 tot het begin van de jaren tachtig

Redactie:
Ernst Homburg en Lodewijk Palm

Uitgegeven door Delft University Press in 2004
(Copyright 2004 by Delft University Press)

Met toestemming van IOS Press, Amsterdam
op de KNCV/CHG website geplaatst

Chemie in meervoud

Hoofdstuk 9

Herman J.C. Berendsen
Fysische chemie

(Oorspronkelijke pagina's: 177-191. Noten: 359-362)

9. Fysische chemie

*Herman J.C. Berendsen**

DE ONTWIKKELING TOT 1945

Rond 1900 was fysische chemie in Nederland vrijwel synoniem met fasenleer, een terrein waaraan vooral door H.W. Bakhuis Roozeboom, die in 1896 J.H. van 't Hoff opvolgde als hoogleraar fysische chemie in Amsterdam, grote bijdragen zijn geleverd.¹ Er ontstond in de eerste helft van de twintigste eeuw een school van leerlingen van Van 't Hoff (E.J. Cohen in Utrecht, J.J. van Laar in Amsterdam) en Bakhuis Roozeboom (A. Smits in Amsterdam, F.A.H. Schreinemakers in Leiden, F.E.C. Scheffer in Delft), die met verve de fasenleer vervolmaakte en toepaste, vooral op allotropie (Cohen, Smits). Daar de stabiliteit van allotrope vormen in vele gevallen kinetisch bepaald is, bleef ook in die periode belangstelling voor reactiekinetiek bestaan, waarvoor Van 't Hoff de grondslagen had gelegd. Het was vooral Cohen die de aandacht richtte op elektrolyten en met recht de eerste beoefenaar van de elektrochemie in Nederland genoemd kan worden.²

Nadat door het werk van Bakhuis Roozeboom en zijn leerlingen en medewerkers de grondslagen van de fasenleer waren gelegd en het vakgebied in zekere zin was voltooid, verschoof het zwaartepunt van het fysisch-chemisch onderzoek in Nederland naar andere terreinen.³ Alleen in Delft bleef onder leiding van G.A.M. Diepen en, later, J. de Swaan Arons ook na 1945 een belangrijke school op het gebied van de fasenleer bestaan.⁴ Elders was het vóór de Tweede Wereldoorlog vooral de colloïdchemie die de aandacht trok. Deze nieuwe tak van de fysische chemie werd in het begin van de twintigste eeuw door H.R. Kruyt, van 1912 tot 1946 lector en hoogleraar te Utrecht, in Nederland tot grote bloei gebracht.⁵ Kruyt, zelf gepromoveerd bij Cohen, groeide op in de traditie van de fasenleer, maar was gefascineerd door colloïdale systemen, die vanuit de fasenleer gezien, geheel nieuwe uitdagingen boden. De stabiliteit van colloïdale oplossingen ('suspensoiden') is sterk afhankelijk van de oppervlakte-eigenschappen van de colloïdale deeltjes en van de eigenschappen van het medium, zodat grensvlakchemie (inclusief elektrochemie) in feite een onderdeel van de colloïdchemie vormde. De colloïdchemie nam met, maar ook ná Kruyt, een grote vlucht in Nederland. Voor een deel was dat een gevolg van het industriële belang voor de lijm-, verf- en kunstvezelindustrie en voor de

* Bij het schrijven van dit hoofdstuk is dankbaar gebruik gemaakt van in 1998 door A. Vrij (Zeist) en W.H.M. Visscher (Eindhoven) opgestelde overzichten over de ontwikkeling van de fysische chemie van oplossingen en grensvlakken, resp. de elektrochemie.



Figuur 9.1: De Amsterdamse fysisch-chemicus J.A.A. Ketelaar was in Nederland in de jaren 1945-1980 een van de meest invloedrijke chemici. Zijn fysisch-chemisch werk bestreek een breed terrein en omvatte onder meer de kristallografie, de theoretische chemie, de spectroscopie, de elektrochemie en de thermodynamica. In 1960 verruilde hij zijn gewone hoogleraarschap aan de UvA voor een positie als researchdirecteur bij de KNZ in Hengelo. Als buitengewoon hoogleraar elektrochemie bleef hij tot 1978 aan de UvA verbonden.

elektrotechnische industrie, terwijl de colloïdchemie daarnaast ook een rol kon vervullen in de biologie en in de landbouwwetenschappen. Men moet zich realiseren dat er geen kennis van de atomaire structuur van eiwitten was, zodat de fysische chemie van eiwitten ook geheel tot de colloïdchemie behoorde. Zo werkten diverse leerlingen van Kruyt in het vak: H.G. Bungenberg de Jong als hoogleraar medische chemie te Leiden (1927-1961), H.J.C. Tendeloo als lector en hoogleraar fysische en colloïdchemie te Wageningen (1931-1962), E.J.W. Verweij bij het Natuurkundig Laboratorium van Philips, vanaf 1946 als directeur, E.H. Buchner als lector en hoogleraar propedeutische, algemene en anorganische chemie te Amsterdam (1919-1950), en de opvolger van Kruyt, J.Th.G. Overbeek, als hoogleraar fysische chemie in Utrecht (1946-1981).

Zo was de colloïdchemie in de jaren na 1945 nog een springlevend onderdeel van de fysische chemie en zou ook in de decennia daarna een belangrijke rol blijven spelen. Maar er dienden zich inmiddels weer geheel nieuwe ontwikkelingen aan naar aanleiding van de diepere kennis van de chemische binding en van de bouw van atomen en moleculen, die vooral door de opkomst van de kwantummechanica in de jaren twintig en dertig mogelijk werd. De spectroscopie maakte sterke ontwikkelingen door en werd niet alleen een belangrijk analytisch hulpmiddel, maar diende ook ter verificatie van theorieën over atoom- en molecuulbouw. Ook röntgendiffractie (M.T.F. von Laue, W.H. Bragg, W.L. Bragg, 1912-1915) maakte een meer verfijnde interpretatie van moleculaire structuren mogelijk. Het waren J.M. Bijvoet, lector in Amsterdam en hoogleraar in Utrecht (1929-1939, respectievelijk 1939-1962) en F.M. Jaeger, lector en hoogleraar te Groningen (1908-1942), die de

röntgenkristallografie in Nederland introduceerden.⁶ De leer van de chemische binding en reactiviteit op grond van kwantummechanische inzichten was echter nog geen gemeengoed geworden en werd slechts door enkele jongere chemici uitgedragen. In ons land was A.E. van Arkel, van 1934 tot 1964 hoogleraar anorganische en (tot 1951 ook) fysische chemie te Leiden, degene die de chemische binding op grond van elektrostatische wisselwerking trachtte te verklaren, maar de kwantummechanische grondslag van de chemische binding werd pas door J.A.A. Ketelaar, lector te Leiden in 1940/41 en hoogleraar fysische chemie te Amsterdam van 1941 tot 1978, serieus geïntroduceerd. Ketelaar had in 1937 ruim drie maanden bij L.C. Pauling in Pasadena gewerkt en was in staat diens inspiratie ook tot de zijne te maken. Vooral de kwalitatieve inzichten in de chemische binding die door toepassing van kwantummechanische principes werden verkregen, en die in Paulings beroemde leerboek *The Nature of the Chemical Bond* uit 1939 op aansprekende wijze werden verwoord, hebben generaties chemici geïnspireerd.⁷

De fysische chemie heeft altijd een brugfunctie gehad tussen de ‘exacte’ natuurkunde en de meer kwalitatieve chemie (en soms ook biologie). Het was aan de fysisch-chemici om ontwikkelingen in de natuurkunde, zoals de statistische fysica van J.W. Gibbs rond de eeuwwisseling, en de kwantummechanica van de jaren dertig, te vertalen naar toepassingen in de chemie. Daarvoor was enerzijds een goed mathematisch inzicht nodig, maar anderzijds ook de flexibiliteit om inzichten te extrapoleren van eenvoudige modelsystemen naar complexe toepassingen, waarbij exactheid moet worden prijsgegeven voor kwalitatieve generalisatie. Voorbeelden van fysisch-chemici die deze twee werelden goed hebben weten te combineren zijn Van 't Hoff, P.J.W. Debye en Pauling.⁸ Dat hierbij conflicten niet uit kunnen blijven is begrijpelijk en er is altijd – tot op de huidige dag – een discrepantie blijven bestaan tussen de ‘echte’ fysici en de toepassers in de chemie die hun intuïtie meer durven laten gelden. Helaas ziet men ook vaak dat beschouwingen van fysisch-chemici meer dan nodig in een, voor de gemiddelde chemicus ontoegankelijke, mathematische context worden geplaatst, waardoor een vermeend prestige wordt nagestreefd. Wordt echter de brug naar de chemie niet gesmeed, dan zijn zulke beschouwingen gedoemd tot een geïsoleerd bestaan zonder impact in de chemische wereld.

Tot slot van deze inleiding bekijken we nu de situatie in fysisch-chemisch Nederland in de eerste jaren na de Tweede Wereldoorlog. Van daaruit, samen met de nieuwe internationale ontwikkelingen in het vakgebied, kan de Nederlandse bijdrage in de jaren 1945-1980 worden gerubriceerd en in internationale context worden geplaatst. We gaan de universiteiten en hogescholen langs in de volgorde van hun anciënniteit.

In Leiden was de klassiek-moleculair chemicus Van Arkel reeds meer dan tien jaar hoogleraar in de anorganische en fysische chemie en de colloïdchemicus Bungenberg de Jong was reeds twintig jaar hoogleraar medische chemie. In 1947 werd C.J.F. Böttcher, specialist in het diëlektrisch gedrag van vloeistoffen, benoemd als hoogleraar fysische chemie, waarmee een nieuwe richting werd geïntroduceerd. In Groningen werd de in 1942 ontstane vacature-Jaeger gesplitst en in 1946 vervuld door E.H. Wiebenga (anorganische chemie) en J.J. Hermans (fysische chemie). In Utrecht werd Kruyt in 1946 opgevolgd door Overbeek, waardoor de colloïdchemie werd gecontinueerd, en doceerde de kristallograaf Bijvoet algemene en anorganische chemie. In Amsterdam was de colloïdchemicus Buchner lector en vanaf 1946 buitengewoon hoogleraar. Daarnaast was Ketelaar in 1941 benoemd tot hoogleraar fysische chemie, chemische thermodynamica en chemische kristallografie. De Vrije Universiteit in Amsterdam had pas sinds 1930 een natuurwetenschappelijke faculteit en kende alleen analytische en organische chemie. In Delft was Scheffer (fasenleer, reactiesnelheden en -evenwichten) sinds 1920 hoogleraar anorganische en fysische scheikunde en was de kristallograaf W.G. Burgers sinds 1940 hoogleraar fysische scheikunde. In Wageningen doceerde Tendeloo fysische en colloïdchemie.

Niet onbelangrijk voor de ontwikkeling van de fysische chemie waren ook de ‘aanpalende’ aandachtsgebieden van de fysica, die in Nederland sterk ontwikkeld waren.⁹ Met name J.D. van der Waals bezorgde ons land aan het eind van de negentiende eeuw wereldfaam in de fysica van vloeistoffen en kritische verschijnselen. De statistische fysica bleef gedurende de hele twintigste eeuw een belangrijke pijler van de theoretische fysica in ons land, en werd beoefend op de universiteiten te Amsterdam, Leiden, Utrecht, Groningen en Delft, en op het Natuurkundig Laboratorium van Philips in Eindhoven (H.B.G. Casimir, D. Polder, Verweij, Overbeek). De Leidse fysicus H.A. Kramers verfijnde in 1940 de theorie van reactiesnelheden in vloeistoffen door de effecten van wrijving bij passage over een barrière in rekening te brengen.¹⁰ In feite betekende deze bijdrage voor de chemie een belangrijke modificatie van de algemeen toegepaste *transition state theory* van H. Eyring, maar de afstand tussen fysica en chemie was zo groot dat dit verband tot in de jaren tachtig niet werd herkend. Andere belangrijke bijdragen aan de theoretische fysica van vloeistoffen kwamen van L.S. Ornstein (Utrecht), F. Zernike (Groningen) en J. de Boer (Amsterdam).

NIEUWE TRENDS EN DEELGEBIEDEN

Gezien vanuit de situatie vlak na de Tweede Wereldoorlog kunnen we constateren dat de deelgebieden thermodynamica (inclusief fasenleer), colloïdchemie, kristallografie, en in zekere mate ook elektrochemie, tot de gevestigde disciplines behoorden. Deze deelgebieden worden dan ook tot de ‘klassieke fysische chemie’ gerekend. Van de kwantumchemie en de spectroscopie kon dat nog niet gezegd worden, hoewel deze nieuwe richtingen hun intrede al hadden gedaan. In de jaren na de oorlog, zeg van 1945 tot 1970, breidden deze nieuwe richtingen zich zeer sterk uit, en werden tot eigen disciplines getransformeerd. Toen in de jaren zestig en zeventig van de vorige eeuw computers hun intrede deden waarmee realistische kwantummechanische berekeningen aan moleculen mogelijk werden, werd de kwantumchemie als ‘theoretische chemie’ een eigen vak met gespecialiseerde hoogleraren.¹¹ Pas in de jaren negentig is het besef gegroeid dat die ‘theoretische chemie’ veel meer omvat dan kwantumchemie van moleculen. De spectroscopie verbreedde zich van de optische atoomspectroscopie (die voornamelijk binnen de fysica werd bedreven) tot molecuulspectroscopie van infrarood tot ver ultraviolet, onder meer uitgevoerd aan bundels van ‘koude’ moleculen. De uitvinding van de laser heeft de spectroscopie verder getransformeerd tot precisieingen in het tijdsdomein met hoog oplossend vermogen, en het vak tot een eigen superspecialisme gemaakt.

Een geheel nieuwe tak van spectroscopie die pas in de naoorlogse tijd is ontstaan, is de magnetische resonantie. Van de twee varianten elektronspinresonantie (ESR, ook EPR – elektronparamagnetische resonantie – genoemd) en kernspinresonantie (NMR, *nuclear magnetic resonance*) heeft vooral de laatste een enorme invloed gehad op de chemie. De reden hiervoor is het grote potentieel dat de NMR van protonen bleek te hebben voor het ophelderen van structuren van (vooral) organische verbindingen, waardoor NMR één van de belangrijkste analytische hulpmiddelen werd in de organische chemie. Door het bereiken van hoge resoluties nadat supergeleidende magneten met grote veldsterktes technisch mogelijk werden (vanaf de jaren zeventig), werd NMR tot een belangrijk hulpmiddel zelfs bij de structuurbepaling van grote moleculen als eiwitten. De geheel nieuwe mogelijkheden van NMR, inclusief het verschaffen van dynamische gegevens over moleculaire bewegingen, hebben de kernspinresonantie tot een apart specialisme gemaakt, dat in Nederland vele beoefenaars kent.¹²

De colloïdchemie hield en houdt zich bezig met wat wij nu ‘nanodeeltjes’ zouden noemen. Tot aan de jaren zestig was er weinig bekend over de structuur op atomair niveau van zulke deeltjes, zelfs als het enkelvoudige macromoleculen betrof. Zo waren eiwitmoleculen vanuit fysisch-chemisch

perspectief niet veel meer dan amorfe colloïdale deeltjes met bepaalde oppervlakte-eigenschappen. Maar dat gold ook voor polymeren: goed gekarakteriseerde *design*-polymeren bestonden nog niet. Met de mogelijkheden van structuuroplossing op atomair niveau en synthese van specifieke polymeren ontstonden er dan ook twee nieuwe vakgebieden: biofysische chemie en polymeerchemie. De biofysische chemie zou zich gaan bezig houden met fysische aspecten van biologische macromoleculen (eiwitten, nucleïnezuren) en moleculaire aggregaten als membranen. De polymeerchemie werd een apart vak dat zowel fysische als synthetische aspecten van polymeren omvatte.¹³

Een aantal van de hier genoemde afsplitsingen van de fysische chemie wordt in dit boek in aparte hoofdstukken behandeld. Het voor u liggende hoofdstuk beperkt zich tot de ‘klassieke’ fysische chemie. We zullen zien dat de theoretische ontwikkeling vanuit de klassieke fysische chemie weer naar de kwantumchemie toe groeit, zodat in de eenentwintigste eeuw een meer complete en bruikbare theoretische chemie zal gaan ontstaan.

ELEKTROCHEMIE

Elektrochemie is een ‘kleine’ discipline, die meestal als onderdeel van de fysische chemie behandeld wordt en op slechts enkele plaatsen als eigen vakgebied fungeert.¹⁴ Fundamentele wisselwerkingen tussen moleculen zijn van elektrisch karakter, en de theorie van elektrolytoplossingen behoort volledig tot de fundamentele elektrochemie. In ons land is het vooral Böttcher geweest (hoogleraar in Leiden van 1947 tot 1980) die, voortbouwend op het werk van L. Onsager, belangrijke bijdragen heeft geleverd aan de fundamentele theorie van oplossingen van geladen deeltjes. Het boek *Theory of electric polarisation* van 1952 (in 1973 en 1978 samen met onder andere P. Bordewijk uitgegeven in een gereviseerde, tweedelige versie) is een standaardwerk geworden met internationale uitstraling.¹⁵ M. Mandel (Leiden) hield zich bezig met fundamentele aspecten van polyelektrolyten. Anderen die zich met fundamentele eigenschappen van elektrolytoplossingen bezig hielden waren C.L. van Panthaleon van Eck (Eindhoven) en, vooral, Ketelaar (Amsterdam). In de colloïdchemie is de elektrochemie niet weg te denken als het om geladen grensvlakken en elektrolyten als media gaat; veel aandacht is besteed aan de eigenschappen van elektrische dubbellen van zilverjodide (J. Lyklema, Wageningen), van kwikdruppels (J.M. Los, Vrije Universiteit) en van silicaten (H.N. Stein, Eindhoven). Aan de Vrije Universiteit in Amsterdam (VUA) heeft G.J. Hoijtink zich in de jaren vijftig bezig gehouden met de elektrochemie van aromatische koolwaterstoffen. In Utrecht onderzocht J.H. Sluyters reacties aan kwikelektroden.

Aan de Gemeentelijke Universiteit te Amsterdam bestond een leerstoel elektrochemie (A.H.W. Aten sr.) tot diens vertrek in 1949. Daarna werd het vakgebied ondergebracht bij de fysische chemie onder Ketelaar, die in 1960 directeur research werd bij de Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie (KNZ) te Hengelo. Hij bleef daarnaast tot zijn emeritaat in 1978 als buitengewoon hoogleraar elektrochemie aan de Universiteit van Amsterdam verbonden.¹⁶ In de jaren vijftig werden de fysische eigenschappen van gesmolten zouten bestudeerd en startte Ketelaar samen met G.H.J. Broers (Utrecht) en een groep van TNO onderzoek aan de gesmolten-carbonaat brandstofcel. Ondanks aanvankelijke successen werd dit werk echter na 1970 beëindigd wegens gebrek aan financiële steun. Pas in de loop van de jaren tachtig kreeg het onderzoek aan brandstofcellen in Nederland weer opnieuw ‘momentum’, nadat in 1986 een ‘Nationaal Onderzoekprogramma Brandstofcellen’ (NOB) van start ging. Het onderzoek dat toen bij TNO in Delft en ECN in Petten werd uitgevoerd, bouwde in belangrijke mate voort op het eerdere werk van Broers en Ketelaar.¹⁷

In Eindhoven werd J.G. Hoogland (afkomstig van de KNZ) in 1957 aan de pas opgerichte

Technische Hogeschool benoemd tot hoogleraar anorganische chemie. Op zijn verzoek werd zijn leeropdracht in 1960 omgezet in elektrochemie. In de verwachting dat goedkope kernenergie grootschalige toepassing van elektrochemische processen een grote impuls zou geven was zijn onderzoek gericht op de toegepaste elektrochemie: elektrolyseprocessen, anodische oxidatiereacties, bruinsteen-batterijen en loodaccu's.¹⁸ Na zijn emeritaat werd hij in 1975 opgevolgd door E. Barendrecht, die met diverse technieken onderzoek verrichtte naar de kinetiek en elektrokatalyse van elektrodereacties. Op zijn initiatief werd in het midden van de jaren tachtig een brandstofcelprogramma in Nederland gestart. Bij zijn emeritaat in 1989 werden de vakgroep 'Toegepaste Electrochemie' en de bijbehorende leerstoel opgeheven.¹⁹

In Utrecht werd Sluyters in 1964 lector elektrochemie. Samen met M. Sluyters-Rehbach verrichtte hij onderzoek aan oxidatiereacties aan kwikelektroden en werkte voltametrische technieken uit. Het Sluyters-diagram bij de impedantiemethode is algemeen bekend geworden. De instrumentele activiteiten leidden tot de ontwikkeling van een digitale polarograaf, die door het daartoe opgerichte bedrijf ECO-chemie werd gecommmercialiseerd.²⁰ De leerstoel elektrochemie werd na Sluyters emeritaat in 1994 niet gecontinueerd.

Polarografisch en ander elektro-analytisch onderzoek werd in de zestiger jaren ook verricht aan de TH Delft (C.J. van Nieuwenburg tot 1960, P. Karsten en P. Dingemans; de laatste was auteur van het leerboek *Electrochemie*), maar de elektroanalyse werd vanaf 1975 nagenoeg geheel beëindigd.²¹ Aan de TH Twente is er in de jaren tachtig nog wel enige activiteit in de elektroanalyse geweest (M. Bos, W.E. van der Linden).

Tot de toepassingen van de elektrochemie hoort ook de corrosie. In Delft werd dit vak in de jaren zestig gedoceerd door Burgers en kreeg het vanaf 1963 extra aandacht door de benoeming van de buitengewoon hoogleraar M.J. Brabers (tot 1969, leeropdracht technische corrosie) en van W.A. Schulze (lector 1971, hoogleraar 1980, elektrochemie en corrosie). Aan de TH Twente verrichtte P.J. Gellings (hoogleraar 1964-1992 anorganische chemie en materiaalkunde) onderzoek aan oxidatie-reductiereacties en hoge-temperatuurcorrosie.

De belangstelling voor fundamenteel elektrochemisch onderzoek, in 1957 gebundeld in de werkgemeenschap 'Electrochemie' van SON, verschoof meer en meer naar andere (structurele en dynamische) aspecten van vloeistoffen, grensvlakken en colloïden. Dit was voor SON één van de redenen om deze werkgemeenschap in 1973 om te zetten in de werkgemeenschap 'Vloeistoffen en Grensvlakken'.²² Uit het bovenstaande blijkt ook dat de toegepaste elektrochemie aan de (technische) universiteiten een langzame dood is gestorven. Alleen bij TNO is er nog sprake geweest van een voortgaande activiteit op dit terrein. Dit ondanks het feit dat er in Nederland in de periode 1945-1980 belangrijke elektrochemische industriële activiteiten waren: KNZ (later Akzo) in Hengelo en Delfzijl, Zoutchemie in de Botlek, Natronchemie (Solvay) in Herten, de Electro-Chemische Industrie (Noury & Van der Lande) te Roermond, en de aluminiumfabrieken van Péciney in Vlissingen en Aldel (Hoogovens) in Delfzijl.²³

Concluderend mag wel worden gezegd dat, hoewel bloeiend tot in de jaren zeventig, de elektrochemie steeds meer terrein verloor en meer en meer als 'ouderwets' werd beschouwd. Dit geldt zowel voor de fundamentele als de toegepaste elektrochemie. Als zelfstandige discipline is het vak gaandeweg aan vrijwel alle universiteiten verdwenen. Onderwerpen als elektrolyteïgenschappen, elektrische dubbellen, elektrodereacties en elektrochemische cellen verdwenen gaandeweg ook uit de universitaire basiscurricula. Op zichzelf is dit wel begrijpelijk, daar nieuwe ontwikkelingen hun aandacht opeisten, maar het trieste gevolg is dat er binnen de universiteiten – met uitzondering van de groep van J. Schoonman in Delft, waar aan brandstofcellen wordt gewerkt – vrijwel geen *Nachwuchs* van wetenschappers met elektrochemische belangstelling werd gegenereerd. Vanaf het midden van de jaren tachtig leefde buiten de universiteiten de belangstelling echter weer op en werd er door onderzoekers bij ECN (o.a. W.C. Sinke), Shell en Akzo veel elektrochemisch onderzoek verricht naar

nieuwe en belangrijke toepassingen als organische en anorganische zonnecellen, brandstofcellen, nieuwe materialen voor opslag van elektrische energie en elektrochemische processen in de milieutechnologie en waterstofeconomie.²⁴ Door het ontbreken van een solide infrastructuur aan de universiteiten kan men zich echter afvragen of op den duur niet een kennisbasis zal gaan ontbreken die nodig zal blijken te zijn voor nieuwe wetenschappelijke uitdagingen.

COLLOÏD- EN GRENSVLAKCHEMIE

Zoals in de inleiding reeds is opgemerkt, was de colloïdchemie in de jaren na 1945 nog een springlevend onderdeel van de fysische chemie en zou deze ook in de decennia daarna een belangrijke rol spelen.²⁵ Zo continueerde Overbeek als hoogleraar fysische chemie in Utrecht de in binnen- en buitenland zeer bekende ‘School van Kruyt’.²⁶ Met zijn brede programma, van theorie van vloeistoffen en grensvlakken tot experimenteel werk aan solen, gelen en zeepvliezen, trok Overbeek veel mensen aan. In de eerste tien jaar na de oorlog nam het experimentele onderzoek een grote vlucht doordat er nieuwe apparatuur beschikbaar kwam voor lichtverstrooiing en voor elektroforese, terwijl ook de analytische ultracentrifuge zijn intrede deed. Hierdoor namen de mogelijkheden om colloïdale systemen, maar ook oplossingen van polymeren en eiwitten, in meer detail te onderzoeken, sterk toe. Overbeek nam zowel deel aan de FOM-werkgemeenschap Molecuulfysica met onderzoek aan London-van der Waalskrachten als aan de SON-werkgemeenschap Eiwitten.²⁷ Eén van de belangrijkste bijdragen van Overbeek was de theorie die de stabiliteit van lyofobe colloïden beschrijft, de zogeheten DLVO-theorie, die tot op heden haar waarde heeft behouden.²⁸ Deze theorie werd door Overbeek en Verweij in de oorlogsjaren ontwikkeld, terwijl beiden werkzaam waren bij het Natuurkundig Laboratorium van Philips. Doordat de wetenschappelijke communicatie in de oorlogsjaren vrijwel stil lag, bleek eerst later dat de Russen B.V. Derjaguin en L.D. Landau geheel onafhankelijk een vergelijkbare theorie hadden ontwikkeld – vandaar dat deze theorie onder de naam Derjaguin-Landau-Verweij-Overbeek de geschiedenis is ingegaan.²⁹

De samenwerking van Overbeek met fysici van het Natuurkundig Laboratorium heeft nog tot ander opzienbarend theoretisch werk geleid betreffende de interactie tussen (ongeladen) deeltjes en oppervlakken. De basis hiervoor werd gelegd door de kwantumelektrodynamische analyse van Casimir en Polder.³⁰ Het experimentele onderzoek ter toetsing van de nieuwe inzichten werd uitgevoerd in het laboratorium van Overbeek in Utrecht door M.J. Sparnaay en anderen.

Het fysisch-chemisch onderzoek aan polymeren (in oplossing), dat aanvankelijk als een onderdeel van de colloïdchemie werd beschouwd, kreeg al snel een aparte plaats door het werk van Hermans.³¹ Deze was in 1937 bij Van Arkel in Leiden gepromoveerd en had daarna in Londen, Wageningen en Leiden onderzoek gedaan op het gebied van de colloïdchemie. Na een korte onderduikperiode in de oorlog ging hij eind 1942 aan polymeren werken in het Instituut voor Cellulose-Onderzoek van de AKU in Utrecht.³² In 1946 werd hij hoogleraar fysische chemie in Groningen, waar hij zich met polymeren en later met polyelektrolytoplossingen en micellen bezig hield. In 1953 verruilde hij Groningen voor Leiden, maar vertrok begin 1958 naar Syracuse in de Verenigde Staten. In Leiden werd hij opgevolgd door de polymeerchemicus en thermodynamicus A.J. Staverman.

Met de benoeming in Utrecht van A.Vrij (lector, later hoogleraar, van 1966 tot 1993) werd daar het fysisch-gerichte colloïdonderzoek versterkt. Vrij richtte zijn experimentele werk vooral op lichtverstrooiing, aanvankelijk van zeepvliezen, maar legde toch vooral verbanden met algemene vloeistoftheorieën.³³ Zo werd in Utrecht na het vertrek van Overbeek de colloïdchemie gaandeweg een instrument voor de fysische chemie van complexe vloeistoffen en stond ook model voor eenvoudige

vloeistoffen met modificeerbare interacties tussen de deeltjes. Deze tendens werd in versterkte mate voortgezet met de benoeming van de ‘statistisch-mechanicus’ H.N.W. Lekkerkerker in 1985.

Inmiddels was Lyklema, een leerling van Overbeek, in 1962 benoemd tot hoogleraar in de fysische en colloïdchemie te Wageningen, waar hij Tendeloo opvolgde. Lyklema bouwde een omvangrijke groep op waar belangrijk werk werd verricht, vooral op het gebied van de grensvlakchemie.³⁴ Dit gold aanvankelijk de traditionele elektrochemie van zilverjodide-oppervlakken, maar ‘Wageningen’ verwierf toch vooral een reputatie met onderzoek naar het gedrag van aan oppervlakken geadsorbeerde eiwitten of polymeren. Daarbij gaat het niet alleen om de eigenschappen van het grensvlak, maar ook om de aanpassing van het eiwitmolecuul of polymeer aan het oppervlak. De voor computerberekeningen goed toegankelijke Scheutjens-Fleer-theorie, welke een inzichtelijke ‘*mean-field*’-beschrijving op een raster geeft van flexibele moleculen in vloeistoffen en aan oppervlakken, heeft een grote internationale bekendheid gekregen.³⁵ Ondanks de toegepaste benaderingen bleek de theorie uitstekend in staat evenwichtsstructuren in complexe situaties te beschrijven.

Het onderzoek aan aggregaten van amfifiele moleculen, die gedeeltelijk hydrofiel en gedeeltelijk hydrofoob zijn, behoort tot een wat modernere tak van de colloïd- en oppervlaktechnie. Tot deze stoffen horen vanoudsher de zepen, maar ook andere natuurlijke en synthetische lipiden, die onder andere micellen, membranen en vesicles kunnen vormen. Ook blokcopolymeren, met afwisselend blokken van meer en minder lyofiel karakter, horen hiertoe. Het fasegedrag van deze stoffen is uiterst complex. Toepassingen liggen op biofysisch en biochemisch gebied, op het gebied van de materiaalkunde, de organische synthese, de vorming van (micro)emulsies en dispersies en de selectieve doorlaatbaarheid. Nederland kent geen traditie in het structurele röntgenonderzoek aan amfifiele aggregaten, dat zich in de jaren vijftig en zestig ontwikkelde, maar kende wel belangrijke onderzoeksactiviteiten op biochemisch gebied (getuige de SON-werkgemeenschap ‘Lipiden en biomembranen’, met een concentratie in Utrecht – groep L.L.M. van Deenen), op het gebied van membraansimulaties (Groningen), op het gebied van synthese en fysisch-organische toepassingen (Groningen), op het gebied van polymeermembranen (TH Twente) en op applicatiegebieden (Unilever Research Laboratorium Vlaardingen en Koninklijke/Shell Laboratorium Amsterdam).

Zoals boven reeds vermeld, zette SON de werkgemeenschap Electrochemie in 1973 om in een werkgemeenschap Vloeistoffen en Grensvlakken. Hieraan namen toen deel: Ketelaar (Amsterdam), Lyklema/B.H. Bijsterbosch (Wageningen), Overbeek/Vrij (Utrecht), C.L. de Ligny (Utrecht), Van Panthaleon van Eck (Eindhoven), Stein (Eindhoven), C.A. Smolders (Twente), Los/G. Somsen (Amsterdam-VU), Mandel/J.C. Leyte (Leiden) en H.J.C. Berendsen (Groningen).

THEORIE VAN VLOEISTOFFEN EN OPLOSSINGEN

Zoals in de vorige sectie werd opgemerkt, ontwikkelde een deel van het colloïdchemische onderzoek zich in de richting van de theorie van vloeistoffen en oplossingen. De pure theorie van vloeistoffen hoort eigenlijk thuis in de fysica, en in Nederland was de invloed van Van der Waals nog steeds merkbaar. Vooral het omvangrijke werk van A.M.J.F. Michels op het Van der Waals-laboratorium in Amsterdam aan de thermodynamische eigenschappen van eenvoudige vloeistoffen en gassen bij extreme temperaturen en drukken mag niet onvermeld blijven.³⁶ Dit werk, wat de theorie betreft uitgevoerd in samenwerking met J. de Boer, had tot doel om verbanden te leggen tussen de microscopische interacties tussen atomen en de macroscopische toestandsvergelijkingen. Het vormde daarmee ook een grondslag voor de ‘*force field*’-beschrijvingen die nodig waren voor de latere

moleculaire simulaties. Ook de bestudering van kritische verschijnselen heeft fysici bezig gehouden, maar de interactie met chemici was gering.³⁷ Ornstein en Zernike, en later L. van Hove, hebben belangrijke invloed gehad op de beschrijving van vloeistofstructuur in relatie tot intermoleculaire interactie. Structuuronderzoek aan vloeistoffen en (elektrolyt)oplossingen met röntgendiffractie werd in de jaren vijftig en zestig wel door chemici uitgevoerd (Van Panthaleon van Eck, Eindhoven). Ook vond er tot in de jaren negentig structuuronderzoek met röntgen- en neutronenverstrooiing van gesmolten metalen plaats bij de afdeling vaste-stoffysica (!) in Groningen, in samenwerking met het Interuniversitair Reactor Instituut in Delft, maar van enige interactie met chemici was nauwelijks sprake.

Theorieën voor vloeistoffen hebben tot doel statische en dynamische eigenschappen van vloeistoffen te voorspellen op grond van de, bekend veronderstelde of berekende, interactie tussen de moleculen. Dit nu is notoir moeilijk en is tot op heden niet mogelijk voor vloeistoffen van behoorlijke complexiteit, zoals water.³⁸ Worden vloeistoffen benaderd als gassen met hoge dichtheid, dan loopt men vast door de slechte convergentie van reeksontwikkelingen als functie van de dichtheid. Betere benaderingen kunnen worden verkregen door de interactie tussen de moleculen als een storing op een harde-bollenvloeistof (of een ander eenvoudig model) te beschouwen, maar dat werkt alleen als de moleculen ook echt op harde bollen lijken. Semi-empirische vloeistoftheorieën, die de vloeistof beschouwen als een mengsel van een paar simpele basisstructuren, werken wel, maar zijn voor de echte theoreticus uiterst onbevredigend door de aanpasbare parameters die deze modellen bevatten. Zulke modellen waren wel populair in de jaren vijftig en zestig, maar droegen er niet wezenlijk toe bij om de relatie tussen interacties en eigenschappen te verduidelijken.³⁹ Pas na de ‘uitvinding’ van ‘brute force’-rekenmethoden als moleculaire dynamica en Monte Carlo-simulaties in de jaren zeventig is het werkelijk mogelijk gebleken die relaties te leggen, ook voor complexe vloeistoffen (zie onder). Dit lukte niet alleen voor structurele en thermodynamische grootheden, maar ook voor dynamische eigenschappen als diffusie, thermische geleidbaarheid, viscositeit, diëlektrische relaxatie en dergelijke. De noodzaak voor en interesse in analytische vloeistoftheorieën nam daarmee sterk af, ook internationaal.

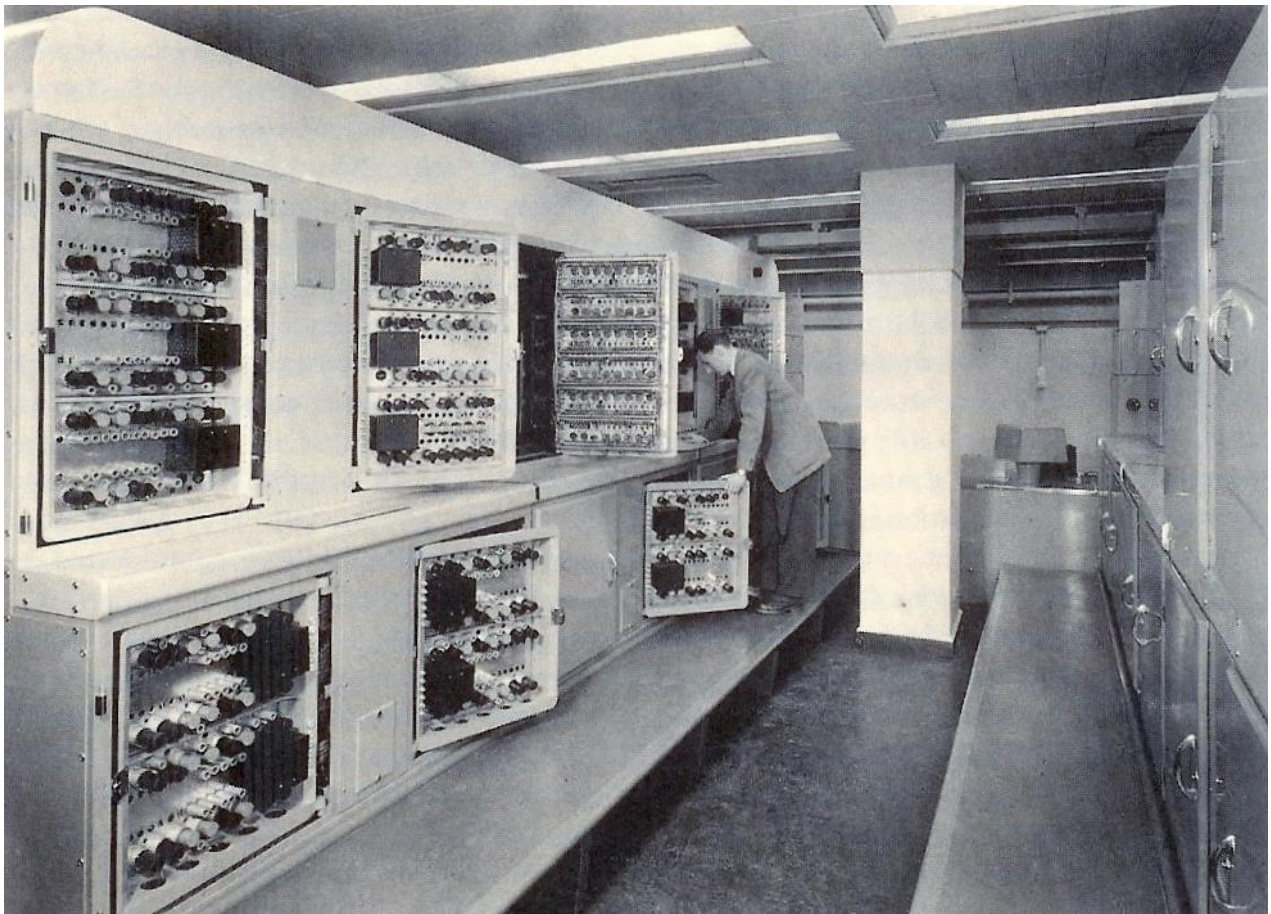
Met een enkele uitzondering (hydrofobe interacties in vloeistoffen door Somsen aan de VUA), richtte het onderzoek door chemici aan vloeistoffen in Nederland zich vooral op elektrolyten, mede gestuurd door de grensvlakchemie en de interesse in polyelektrolyten. De in Amsterdam door Ketelaar gevoede belangstelling voor zoutoplossingen en gesmolten zouten bleef eerst nog bestaan. Leiden, al genoemd in verband met het theoretische diëlektrische onderzoek van Böttcher en medewerkers, heeft tot in de jaren negentig belangrijke activiteiten behouden op het gebied van de fysische chemie van polyelektrolyten en nucleïne-zuren (Mandel) en elektrolytoplossingen (Leyte). Dit laatste onderzoek maakte gebruik van relaxatiemetingen met kernspinresonantie, waarbij door het slim gebruik van isotopen zoals deuterium en zuurstof-17 de verschillende dynamische bijdragen aan het relaxatiemechanisme ontrafeld konden worden. Hoewel voornamelijk vallend in de periode na 1980, zijn de bijdragen van T.J. Odijk (eerst in Leiden, maar vanaf 1987 als hoogleraar in Delft) aan de theorie van polyelektrolyten vermeldenswaard door de diepgang en de internationale impact van zijn werk.⁴⁰

THERMODYNAMICA VAN IRREVERSIBELE PROCESSEN

In het kader van de ‘klassieke’ fysische chemie heeft de thermodynamica een vast verworven plaats. Zij beschrijft het macroscopisch gedrag van evenwichtssystemen en legt relaties tussen macroscopische eigenschappen. De statistische mechanica – onderdeel van de fysica – vormt de brug tussen

interatomaire interacties en thermodynamica, en geeft aan hoe deze interacties moeten worden uitgemiddeld. Daarbij staat het begrip entropie als maat voor de wanorde in een veel-deeltjessysteem centraal: het is een statistische maat die geen analogon kent in de microscopische beschrijving. De tweede hoofdwet die aangeeft dat entropie in spontane processen alleen kan toenemen, is een onmisbare schakel tussen de reversibiliteit van mechanische processen op atomaire schaal en de irreversibele processen die in macroscopische systemen optreden. Het ontbreken van een mechanistisch analogon maakt het entropiebegrip moeilijk toegankelijk. Het is een grote verdienste geweest van J.D. Fast, buitengewoon hoogleraar in de fysische chemie en de metaalkunde te Eindhoven van 1961 tot 1970, dat hij in zijn zeer leesbare leerboek *Entropie* uit 1948 (herzien in 1959) het entropiebegrip voor een breed publiek helder heeft gemaakt.⁴¹

Hoewel de evenwichtsthermodynamica al aan het eind van de negentiende eeuw voltooid was, kwam de thermodynamica van niet-evenwichtsprocessen pas in de jaren dertig van de twintigste eeuw van de grond. De grondlegger was de naar Amerika geëmigreerde Noor



Figuur 9.2: Eind 1954-begin 1955 installeerde het Britse bedrijf Ferranti op het Koninklijke/Shell Laboratorium te Amsterdam een van de eerste grote elektronische computers op het Europese continent, de MIRACLE (= May It Replace All Chaotic Laboratory Experiments). Het bijschrift in het CW bij deze foto luidde toen: 'Kijkje in het gecompliceerde inwendige van de automaat'. Vol trots meldde men dat het apparaat 5000 radiobuizen, 2500 condensatoren en 15.000 weerstanden bevatte en daarmee maar liefst 32 soorten bewerkingen kon uitvoeren. In het geheugen was plaats voor 15.000 getallen van 12 cijfers. Qua rekenmogelijkheden was deze reus aldus een dwerg vergeleken bij de huidige PC's. Van 1955 tot de dag van vandaag heeft de voortdurende groei van rekensnelheden een immense invloed op het wetenschappelijk onderzoek gehad (zie CW 51 (1955), 265-269).

Onsager, die bij kleine afwijkingen uit evenwicht lineaire relaties veronderstelde tussen fluxen en drijvende krachten en de intrinsieke entropieproductie van irreversibele processen zuiver definieerde.⁴² Vanaf de jaren veertig werd de theorie verder uitgewerkt en toegepast door J. Meixner in Duitsland, I. Prigogine in België en door Casimir, S.R. de Groot en P. Mazur in Nederland. Grote bekendheid kreeg het boek *Non-equilibrium thermodynamics* van de twee laatstgenoemden, maar dit werk van fysici ging voorlopig aan de meeste chemici voorbij. Het was Staverman, hoogleraar fysische chemie te Leiden van 1958 tot 1981, die de irreversibele thermodynamica toepaste op membraanprocessen en een ‘reflectiecoëfficiënt’ definieerde waarmee ook het gedrag van gedeeltelijk semipermeabele membranen formeel beschreven kon worden.⁴³

De volgende doorbraak in de thermodynamica van irreversibele processen kwam in de jaren zestig van de school van Prigogine in Brussel.⁴⁴ Het ging hierbij om het gedrag van systemen v er buiten evenwicht, waarbij gestructureerd stationair niet-evenwichtsgedrag kan voorkomen. Systemen kunnen meerdere dissipatieve structuren aannemen en chaotisch gedrag vertonen wanneer de keuze in een bifurcatiepunt door toevallige fluctuaties bepaald wordt. De Nederlandse bijdrage vanuit de chemie tot deze belangrijke ontwikkeling was verwaarloosbaar. W el waren er Nederlandse onderzoekers die voortbouwden op de idee en van Prigogine. Aan de Universiteit van Amsterdam bijvoorbeeld, waar Ketelaar in de jaren zeventig college gaf over irreversibele thermodynamica, startte H.V. Westerhoff in 1977 zijn promotie-onderzoek naar de toepassing van deze denkbeelden op biochemische processen. Hij kreeg hiervoor in 1984, een jaar na zijn promotie, de Gouden Medaille van de KNCV.⁴⁵

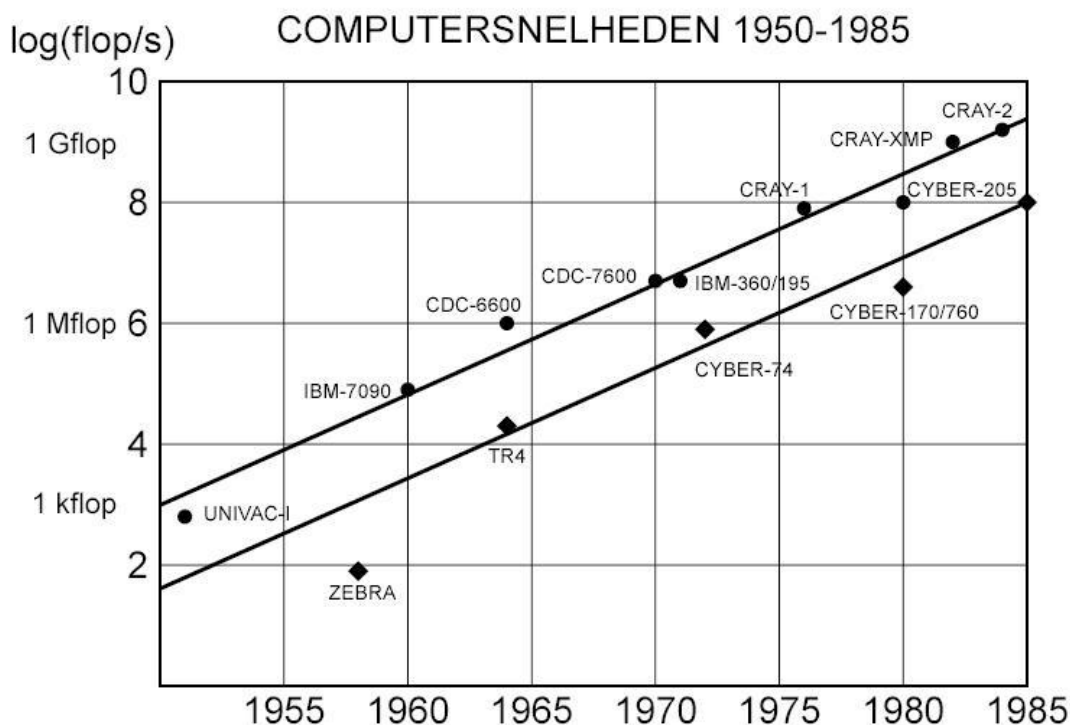
COMPUTERSIMULATIES

Rond 1970 begonnen zich nieuwe ontwikkelingen aan te dienen, die onder de naam ‘veel-deeltjessimulaties’ samengevat kunnen worden. Hiermee kan het macroscopisch gedrag van een systeem van veel deeltjes rechtstreeks op de computer worden nagebootst, als de interacties tussen de deeltjes bekend worden verondersteld. Er zijn twee verschillende methoden: (a) MC: Monte Carlo-simulaties, die een statistisch evenwichtsensemble van vele configuraties genereren, representatief voor het systeem bij een bepaalde temperatuur, in die zin dat de kans dat een configuratie in het ensemble voorkomt, evenredig is met de Boltzmannwaarschijnlijkheid die de statistische mechanica voorschrijft; (b) MD: moleculaire-dynamica-simulaties, waarbij de klassieke bewegingsvergelijkingen voor de deeltjes in kleine tijdstappen worden opgelost, en waarmee een ‘traject’ in de tijd wordt doorlopen dat ook weer representatief is voor het gedrag van het systeem bij een gegeven temperatuur. Beide methoden kunnen evenwichtsensembles genereren waaruit thermodynamische en structurele eigenschappen kunnen worden afgeleid. MC is in sommige gevallen efficiënter, maar MD is krachtiger omdat bovendien dynamische grootheden als relaxatie- en transporteigenschappen berekend kunnen worden. Beide methoden zijn op complexe gecondenseerde materie, zoals vloeistoffen en oplossingen, macromoleculen en membranen, toepasbaar. In principe, maar rond 1970 zeker niet in de praktijk, kunnen deze methoden macroscopische eigenschappen *ab initio* bepalen, dat wil zeggen zonder aanpasbare parameters, wanneer de gebruikte moleculaire interacties uit *ab initio* kwantummechanische berekeningen zijn afgeleid.

De opkomst van deze ‘brute force’-rekenmethoden liep parallel met de opkomst van snelle computers. Rond 1970 was de capaciteit van de toenmalige grote computers (die miljoenen gulden kosten!) toereikend om een systeem van enkele honderden eenvoudige deeltjes gedurende enkele picoseconden ($\text{pico} = 10^{-12}$) te volgen in een dag rekentijd. Sindsdien is de computersnelheid en de geheugencapaciteit elke vijf   zes jaar gegroeid met een factor tien (zie ook figuur 9.3).

Omstreeks het jaar 2000 was het daardoor mogelijk een systeem van tienduizenden deeltjes gedurende meerdere nanoseconden (nano = 10^{-9}) op een computer van enkele duizenden guldens te volgen. Daarmee zijn deze technieken tot een standaardgereedschap geworden, ook voor complexe biologisch-relevante moleculaire systemen, en worden simulaties wel beschouwd als een wetenschappelijke ‘derde weg’ (*computational chemistry*) naast theorie en experiment. Echter, in de jaren zeventig waren de toepassingen beperkt en was niet iedereen overtuigd van het nut. Zuivere theoretici huiverden van deze grofmazige, bijna experimentele, manier van theorie bedrijven. Het kan echter niet ontkend worden dat vrijwel onoplosbare problemen uit de statistische mechanica (bijvoorbeeld: hoe volgt de paardistributie, of de viscositeit, van een atomaire vloeistof uit de paarinteractie tussen de atomen?) in één klap konden worden opgelost.

De basis van de MC-methode werd in 1953 gelegd door N.C. Metropolis en zijn medewerkers.⁴⁶ De eerste MD-simulatie werd verricht aan een vloeistof van harde bollen door B.J. Alder en T.E. Wainwright in 1957,⁴⁷ en de eerste MD-simulatie met een ‘zachte’ interatomaire potentiaal werd uitgevoerd door A. Rahman in 1964.⁴⁸ Voor chemici werd het interessant toen



Figuur 9.3: De snelheid van computers in de jaren 1950 tot 1985, uitgedrukt als het aantal vermenigvuldigungsoperaties dat per seconde kon worden uitgevoerd. De rondjes geven de snelste supercomputers weer, die slechts voor grote (militaire) onderzoekinstellingen betaalbaar waren; de ruiten geven de centrale computers van de universiteit van Groningen weer (redelijk representatief voor Nederland). De lijnen vertegenwoordigen een groei met een factor tien elke 5,5 jaar. De voor Nederlandse onderzoekers lokaal beschikbare capaciteit liep ruim zeven jaar achter bij de wereldtop. Ter vergelijking: een moderne PC (2003) is vergelijkbaar met de top-supercomputer van 1985 voor een tienduizendste van de prijs. Bron: H.W. Meuer en E. Strohmaier, *Scientific Computing World* (Oct./Nov. 2000), 12-15.

Rahman en F.H. Stillinger in 1971 voor het eerst vloeibaar water simuleerden.⁴⁹ Hoewel zich daarna meerdere onderzoekers in de arena stortten, bleef Rahman (Argonne National Laboratory, Verenigde Staten) een leidende rol spelen tot zijn te vroege dood in 1987.

Vanaf het begin hebben Nederlandse onderzoekers aan de ontwikkeling bijgedragen. De internationale organisatie CECAM (*Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire*), gevestigd bij een groot wetenschappelijk computercentrum in Orsay nabij Parijs, heeft met aanzienlijke steun van ZWO en met persoonlijke inzet van de toenmalige directeur R. van Lieshout een centrale rol in die ontwikkeling gespeeld.⁵⁰ Cruciaal waren twee *workshops* in Orsay, één in 1972 over *MC and MD of Water* en één in 1976 over *Models for Proteins*, beide vanuit Nederland georganiseerd. In de *workshop* in 1972, waaraan drie Nederlanders deelnamen (Berendsen en G.A. van der Velde, Groningen, en W. Bol, Eindhoven) kon het vak worden geleerd van Rahman. De *workshop* in 1976 bracht een twintigtal mensen voor twee maanden bij elkaar; de helft waren fysici-simulatoren (ook Rahman was daarbij) en de andere helft biochemici die iets van eiwitten afwisten (onder anderen J. Hermans, de zoon van J.J. Hermans, hoogleraar biochemie aan de University of North Carolina, Chapel Hill, Verenigde Staten, die sindsdien aan eiwit simulaties is blijven werken). De eerste MD-simulatie van een eiwitmolecuul werd daar uitgevoerd en vele nieuwe technieken werden ontwikkeld in een ongekende sfeer van pionierend enthousiasme.⁵¹

Nederlandse groepen die actief waren op het gebied van computersimulaties waren bij de chemie in Groningen (Berendsen, W.F. van Gunsteren), Eindhoven (Bol) en Amsterdam (J. van der Elsen en S.W. de Leeuw in de groep van Ketelaar, en later, vooral, D. Frenkel bij AMOLF), en bij de fysica in Delft bij het Interuniversitair Reactor Instituut (J.J. van Loef) en bij Technische Natuurkunde (B.P.Th. Veltman, later De Leeuw), in Amsterdam (J.P.J. Michels, F.W. Wiegel), in Twente (Wiegel, later W.J. Briels) en in Groningen (W. van der Lugt). In internationale context waren de belangrijkste ontwikkelingen in Nederland de eerste toepassingen op realistische membranen door Van Gunsteren en Berendsen in Groningen, de originele studies van vrije energie en fasegedrag van modelsystemen door Frenkel en zijn medewerkers bij AMOLF, en bij beide groepen de bijdragen aan de methodologie van MD en MC. Het zwaartepunt van de simulatie van realistische systemen ligt overigens ná 1980.⁵²

BIOFYSISCH CHEMIE

Op verschillende plaatsen in de beschouwing tot nu toe was sprake van eiwitten en membranen: biologisch relevante objecten voor fysisch-chemische studie. Veel colloïdchemische toepassingen betroffen biologisch materiaal. Het is daarom begrijpelijk dat de colloïdchemie uitvoerig is beoefend aan de Landbouwniversiteit Wageningen. Het bestuderen van de eigenschappen van biologische macromoleculen nam een grotere vlucht naarmate er meer structurele details op atomair niveau bekend werden door röntgendiffractie aan eiwitkristallen.⁵³ Vanaf het midden der jaren zeventig kwam daar de hoge-resolutie-NMR nog bij als methode om structuur en dynamica van eiwitmoleculen te bepalen, terwijl ook eerder NMR bij lagere veldsterkte al werd gebruikt om structurele en dynamische parameters van eiwithydratatie en van membranen in geordend materiaal te bepalen. Ook elektronspinresonantie en andere spectroscopische methoden werden op eiwitten en membranen toegepast. Zo ontstond rond 1970 een ‘nieuw’ vak, de biofysische chemie, met vooral exponenten in Groningen (Berendsen, lector 1963, hoogleraar 1967-1999) en Nijmegen (C.W. Hilbers, lector 1971, hoogleraar 1979-2002).⁵⁴ Nieuw was het vak allerminst, daar de al bestaande röntgendiffractie en elektronenmicroscopie van eiwitten er ook toe gerekend konden worden (J. Drenth en E.F.J. van Bruggen in Groningen), evenals de elektro- en colloïdchemie van biologische macromoleculen

(Mandel in Leiden, Overbeek in Utrecht en Lyklema in Wageningen). Het vakgebied was eigenlijk nauwelijks te onderscheiden van de sinds de jaren vijftig in de Verenigde Staten en Engeland in ontwikkeling zijnde *molecular biophysics* (daar beoefend door fysici, chemici en biologen).⁵⁵ Hier te lande bundelden de fysici die aan biomoleculaire objecten werkten zich in 1966 in de werkgemeenschap molecuulbiofysica van de Stichting voor Biofysica.⁵⁶ Deelnemers waren vooral biofysische groepen op het gebied van stralingsbiofysica, optische spectroscopie (fotosynthese), magnetische resonantie toegepast op membranen, en elektrofysiologie.

SLOTBESCHOUWING: STARTPUNT VOOR VERNIEUWING

Bij het achteraf, nu ruim 20 jaar later, overzien van de periode 1945-1980 valt op dat er een einde kwam aan de disciplines die decennia lang het beeld van de fysische chemie in Nederland hadden bepaald. Zo was de theoretische fasenleer voltooid en onderdeel van de chemische technologie geworden.⁵⁷ De elektrochemie werd aan de universiteiten een schim van wat het eerder was. De colloïdchemie verdween als overkoepelend vak en maakte in de jaren negentig plaats voor een diversiteit van beschouwingen van materiaal op nanoschaal, waarbij uitgegaan wordt van een veel nauwkeuriger kennis van de atomaire en moleculaire opbouw en structuur van de deeltjes, zoals polymeren of biologische macromoleculen. Daarentegen ontstonden nieuwe richtingen: kwantumchemie, laserspectroscopie, magnetische resonantie, en moleculaire simulaties. De koppeling tussen theorie en toepassingen werd sterker doordat de theorie van de chemische binding een steviger ondergrond kreeg en – door toename van de computermogelijkheden – langzamerhand ook realistische resultaten ging opleveren. Zo kwam het ideaal van bruikbare *ab initio*-theorie dichterbij.

Toch kenmerkt de periode tot 1980 zich nog door een grote afstand tussen theorie en toepassingen. De kwantumchemie moest zich nog beperken tot geïsoleerde, vrij kleine moleculen en sloot daarom eigenlijk alleen aan op spectroscopie.⁵⁸ Zelfs enigszins ingewikkelde reacties, inclusief alle reacties in de gecondenseerde fase, moesten de kwantumchemici aan zich voorbij laten gaan. Wel leverde de theorie begrip op, maar nog geen kwantitatief voorspellende waarde. Dat is ook de reden dat de kwantumchemie in deze periode betrekkelijk geïsoleerd is gebleven van andere gebieden van de chemie. Dat de nadruk in de fysische chemie kwam te liggen op atomaire details kwam dan ook niet door de ontwikkeling van de theorie, maar meer doordat experimentele methoden als röntgendiffractie, elektronenmicroscopie, spectroscopie en NMR de kennis op het niveau van atomaire details sterk vergrootten. Na 1990 kwam daar nog bij dat er ook op moleculaire schaal gemeten en gemanipuleerd kon worden, waardoor de nanotechnologie thans tot de mogelijkheden behoort. Vooral de biochemie, biofysische chemie en biofysica maken deze ontwikkeling door, zodat in steeds meer detail bekend wordt hoe de vele ‘nanomachines’ werken, die in de loop van de evolutie zijn ontstaan (denk aan het fotosynthetisch complex dat zonne-energie in bruikbare reductie-equivalenten omzet, of de ‘moleculaire motor’ die bacteriële *flagella* aandrijft, of het ATP-synthase membraancomplex dat de vrije energie van een pH-gradiënt via een mechanische rotatiebeweging omzet in chemische energie van ATP).

Wanneer de KNCV bij haar 125-jarig bestaan de periode 1980-2010 zal bezien, zal blijken hoe groot de impact van atomaire detailkennis is geweest op de ontwikkelingen van praktische toepassingen. Ook pas dan kan de impact van de huidige snelle ontwikkeling van simulatietechnieken worden geëvalueerd. Het ligt in de lijn der verwachting, mede gezien de nog adembenemende potenties van de informatietechnologie, dat theoretische voorspellingen van het gedrag van zeer complexe moleculaire systemen een hoge betrouwbaarheid en bruikbaarheid zullen krijgen. Zulke voorspellingen

zullen niet alleen berusten op *ab initio*-berekende interacties, maar ook door systematische vereenvoudigingen toepasbaar zijn op veel vrijheidsgraden en lange tijden. De tijd dat theoretische chemie voor velen equivalent was aan kwantumchemie zal dan definitief voorbij zijn, maar thermodynamica zal nog even geldig blijken te zijn als in de tijd van N.L.S. Carnot.

Noten

HOOFDSTUK 9: FYSISCHE CHEMIE

¹ H.A.M. Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 2: De ontwikkeling van chemie en chemische technologie, 1900-1950* (Delft 1997), 39-69. Over Van 't Hoff's belangrijke thermodynamische werk, zie: W.J. Hornix en S.H.W.M. Mannaerts (red.), *Van 't Hoff and the emergence of chemical thermodynamics. Centennial of the first Nobel prize for chemistry, 1901-2001* (Delft 2001).

² Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 2*, 85-86.

³ Zie ook: G.J. Hoijtink, 'Physical chemistry in the Netherlands after Van 't Hoff', *Annual Review of Physical Chemistry* 21 (1970), 1-16.

⁴ J. Schotman, 'Fasenleer: fundament van de procesindustrie', *Chemisch Weekblad*, 16 oktober 1980, 456.

⁵ Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 2*, 71-85; G.J. Somsen, 'Wetenschappelijk onderzoek en algemeen belang'. *De chemie van H.R. Kruyt (1882-1959)*, proefschrift Universiteit Utrecht, 27 april 1998.

⁶ Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 2*, 101-108. Zie ook hoofdstuk 8: Henk Schenk, 'Kristallografie'.

⁷ Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 2*, 108-120. Zie ook hoofdstuk 6: Joan van der Waals en Kees Hilbers, 'Moleculen doorgrond: kwantumchemie en spectroscopie'.

⁸ Over Debije, zie: Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 2*, 87-97; Christian Bremen (red.), *Pie Debije – Peter Debye 1884-1966* (St. Augustin 2000).

⁹ Voor het navolgende, zie: L.S.J.M. Henkens, 'Atomic, molecular, and statistical physics', in: C. le Pair en J. Volger (red.), *Physics in the Netherlands: A selection of Dutch contributions to physics in the first 30 years after the second world war* (Utrecht 1982), deel 1, 1-112, met name 7-11, 32-34, 59, 61, 64, 79, 94; Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 2*, 39-46, 56, 82-83, 110, 114, 144.

¹⁰ H.A. Kramers, *Physica* 7 (1940), 284. Zie ook: P. Hänggi, P. Talkner en M. Borkovec, 'Reaction rate theory: fifty years after Kramers', *Reviews of Modern Physics* 62 (1990), 251.

¹¹ Zie hoofdstuk 6: Van der Waals en Hilbers, 'Moleculen doorgrond'.

¹² idem.

¹³ Zie hoofdstuk 12: Ger Challa, 'Polymeren'.

¹⁴ Voor het schrijven van deze paragraaf is dankbaar gebruikt gemaakt van: W.H.M. Visscher, 'Electrochemie in Nederland in de periode 1950-1980', voorstudie voor het onderhavige boek, Eindhoven 4 november 1998.

¹⁵ C.J.F. Böttcher, *Theory of electric polarisation* (Amsterdam 1952); C.J.F. Böttcher, O.C. van Belle, P. Bordewijk en A. Rip, *Theory of electric polarization. Vol. 1: Dielectrics in static fields*, 2e druk (Amsterdam 1973); C.J.F. Böttcher en P. Bordewijk, *Theory of electric polarization. Vol.2: Dielectrics in time-dependent fields*, 2e druk (Amsterdam 1978).

¹⁶ J.A.A. Ketelaar, 'Leven van een scheikundige', in: *Werken aan scheikunde. 24 memoires van hen die de Nederlandse chemie deze eeuw groot hebben gemaakt* (Delft 1993), 89-97.

¹⁷ Voor de ontwikkeling van het onderzoek aan brandstofcellen, zie: G.J. Schaeffer, *Fuel cells for the future. A contribution to technology forecasting from a technology dynamics perspective*, proefschrift Universiteit Twente, 6 november 1998, aldaar 198-231, 349-407; D. van der Hoeven, *Een gedurfd bod. Nederland zet in op de brandstofcel* (Bergen, NH 2001); J. van der Elsen, 'Een speelgoedreintje op een brandstofcel', in: H. van Bekkum en J. Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken. Uitvinders en uitvindingen in de eeuw na Van 't Hoff* (Amsterdam 2001), 36-37.

¹⁸ G.D. Rieck en J.J. Walraven, 'De faculteit Scheikundige Technologie', in: M. Bakker en G. van Hooff (red.), *Gedenkboek Technische Universiteit Eindhoven, 1956-1991* (Eindhoven 1991), 205-214, aldaar 205-207.

¹⁹ E. Barendrecht, 'Wat blijft verandert', in: *Werken aan scheikunde*, 423-442.

²⁰ J. Kessels, 'Ecochemie: elektrochemie gebruiken', *Chemisch Weekblad* 80 (22) (31 mei 1984), 182.

²¹ P. Dingemans, *Electrochemie* (Delft). Het boek beleefde vijf drukken tussen 1932 en 1964. De editie van 1932 was gebaseerd op de colleges van W. Reinders.

²² [Stichting SON], *Jaarverslag 1973* (Den Haag 1974), 45-52.

²³ J.A.A. Ketelaar, 'Zout als grondstof voor de chemische industrie', in: R.J. Forbes (red.), *Het zout der aarde; samengesteld ter gelegenheid van het vijftigjarig bestaan van de NV Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie te Hengelo* (Hengelo 1968), 309-341; [Akzo Nobel], *80 jaar zout. De zoutwinning en zoutverwerking van 1918-1998* (Hengelo 1998); A. Bloemen e.a. (red.), *De soda. Laatste uitgave van de Kroniek. Personeelsblad van Solvay Chemie B.V.* (Roermond 2000); A. Leemans, *Van molen tot moleculen. Van Noury tot Akzo* (Amersfoort 1988), 52-54, 65-66; J.J. Dankers en J. Verheul, *Hoogovens 1945-1993. Van staalbedrijf tot tweemetalenconcern. Een studie in industriële strategie* (Den Haag 1993), 278-305, 427-432, 507-508, 541-554. Vgl. ook: E. Homburg, A.J. van Selm en P.F.G. Vincken, 'Industrialisatie en industriecomplexen: de chemische industrie tussen overheid, technologie en markt', in: J.W. Schot e.a. (red.), *Techniek in Nederland in de twintigste eeuw*, deel 2 (Zutphen 2000), 376-401, aldaar 389-390.

²⁴ Vgl. ook Schaeffer, *Fuel cells for the future*.

²⁵ De auteur heeft intensief gebruik gemaakt van: A. Vrij, 'Historie fysische chemie (1950-1980): klassieke fysische chemie/ oplossingen en grensvlakken. Concept', voorstudie voor het onderhavige boek, 10 november 1998. Zie ook: L.S.J.M. Henkens, 'Physics of condensed matter', in: Le Pair en Volger (red.), *Physics in the Netherlands*, deel 1, 113-330, aldaar 311-316.

²⁶ J.Th.G. Overbeek, 'De colloïdchemie in Nederland, in Utrecht in het bijzonder', in: *Werken aan scheikunde*, 115-137; P.L. de Bruyn, J. Lyklema en A. Vrij (red.), *Fifty years integration of forces: a written and pictorial reminiscence of J. Th. G. Overbeek* (Utrecht 1981); A. Vrij, 'Fifty years of colloid science, 1946-1996: from diluted to concentrated', lezing bij het 50-jarig professoraat van prof. Overbeek, Utrecht, 21 juni 1996.

- ²⁷ Vgl. [F.Th. Hesselink], ‘Stichting Scheikundig Onderzoek in Nederland 1956-1998’, in: [NWO-Gebied Chemische Wetenschappen], *Jaarboek 1999* (Den Haag 1999), 19-28, aldaar 19; [Stichting SON], *Jaarverslag 1973*, 46; H.M. Fijnaut, ‘Symbiose tussen fysica en chemie’, *Tweede woordstroom: intern communicatieblad van de Stichting Fundamenteel Onderzoek der Materie* 1980, no. 2, 21-28.
- ²⁸ E.J.W. Verwey en J.Th.G. Overbeek, met K. van Nes, *Theory of the stability of lyophobic colloids: the interaction of sol particles having an electric double layer* (Amsterdam 1948).
- ²⁹ B.V. Derjaguin and L.D. Landau, *Acta Physicochimica URSS* 14 (1941), 633. Zie ook Overbeek, ‘De colloïdchemie in Nederland’, 121-122; Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland* 2, 82-83; J. Lyklema, ‘Stabiliteit van colloïden. Het voetspoor van Verweij en Overbeek’, in: H. van Bekkum en J. Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken. Uitvinders en uitvindingen in de eeuw na Van 't Hoff* (Amsterdam 2001), 28-29.
- ³⁰ H.B.G. Casimir en D. Polder, ‘Influence of the retardation on the London-van der Waals forces’, *Physical Reviews* 73 (1948), 360-ff; Henkens, ‘Atomic, molecular, and statistical physics’, 32-34; Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland* 2, 82-83.
- ³¹ ‘Prof. dr. J.J. Hermans’, *Chemisch Weekblad* 1946, 288; ‘Hermans, Dr. Jan Joop’, *Wie is dat?*, 6e uitgave (‘s-Gravenhage 1956), 264-265; J.Th.G. Overbeek en J.H. van der Waals, ‘Jan Josef Hermans. 1 november 1909 – 10 januari 1997’, in: [Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen], *Levensberichten en herdenkingen 1998* (Amsterdam 1997), 41-46.
- ³² Dit instituut was de bakermat voor een aantal polymeerchemici in Nederland. Zie hoofdstuk 12: Challa, ‘Polymeren’.
- ³³ Vgl. A. Vrij, ‘Over 40 jaar colloïdchemie. Afscheidscollege’. Van 't Hoff-Laboratorium Utrecht, 8 oktober 1993.
- ³⁴ J. Lyklema, ‘Kolloïdchemie: een actuele traditie’, *Chemisch Magazine* (nov. 1982), 677-679; J. Lyklema (red.), *Fundamentals of interface and colloid science* (Londen 1991-etc.). Tot nu toe verschenen de volgende delen: Vol. 1: *Fundamentals* (1991), Vol. 2: *Solid-liquid interfaces* (1995) en Vol. 3: *Liquid-fluid interfaces* (2000).
- ³⁵ G.J. Fleer en J.M.H.M. Scheutjens, *Advances in Colloid and Interface Science* 16 (1982), 341, 361.
- ³⁶ Henkens, ‘Atomic, molecular, and statistical physics’, 8-11, 32-34, 59-88; P.J. Knegtman, ‘Onderwijs, wetenschap en particulier initiatief aan de Universiteit van Amsterdam, 1920-1950’, in: P.J. Knegtman en A.J. Kox (red.), *Tot nut en eer van de stad. Wetenschappelijk onderzoek aan de Universiteit van Amsterdam* (Amsterdam 2000), 79-105, aldaar 83-90; A.J.P. Maas, *Atomisme en individualisme. De Amsterdamse natuurkunde tussen 1877 en 1940* (Hilversum 2001), 161-166, 178-197, 225-235.
- ³⁷ Twee van Michels’ leerlingen, J.V. Sengers en J.M.H. Levelt Sengers, emigreerden naar de Verenigde Staten, waar ze vooraanstaand onderzoek deden naar transportverschijnselen, respectievelijk het kritisch gedrag van vloeistoffen en gassen. Vgl. ook: J. Levelt Sengers, *How fluids unmix: discoveries by the School of Van der Waals and Kamerlingh Onnes* (Amsterdam 2002).
- ³⁸ Een dergelijke aanpak bleek wel succesvol ter verklaring van de stabiliteit van kooiverbindingen (‘clathraten’). Nadat röntgenanalyse had aangetoond dat gashydraten clathraten zijn, publiceerden Van der Waals en Platteeuw van het KSLA een kwantitatieve analyse van hun thermodynamisch gedrag op grond van een statistisch-mechanisch model. Hun resultaten zouden later van groot belang zijn in de aardgasindustrie. Zie: J.H. van der Waals en J.C. Platteeuw, ‘Clathrate solutions’, *Advances in Chemical Physics*, 2 (1) (1959), 1-57; E.D. Sloan Jr., *Clathrate hydrates of natural gases* (New York 1990), 14; C.J. Peters en J.H. van der Waals, ‘Sneeuw van gas. Gashydraten: curiositeit, zegen of tijdbom?’, in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 42-43.
- ³⁹ In een review over de structuur van water uit 1967 werden een dertigtal verschillende theorieën van water aangehaald. Zie H.J.C. Berendsen, in: A. Cole (red.), *Theoretical and experimental biophysics*, deel 1 (New York 1967), 1-76.
- ⁴⁰ Zie bijvoorbeeld *Macromolecules* 12 (1979), 688 en *Macromolecules* 19 (1986), 2313.
- ⁴¹ J.D. Fast, *Entropie: klassieke en quantummechanische fundering van het entropiebegrip* (Amsterdam 1948). De tweede druk had als titel: *Entropie: de betekenis van het entropiebegrip en zijn toepassingen in wetenschap en techniek* (Hilversum 1959). Er verschenen ook Duitse (1960) en Engelse edities (1962 + meerdere latere drukken). Vgl. ook: W. Bol, *Thermodynamica. Opgebouwd met de statistiek als uitgangspunt* (Oss 1998).

- ⁴² L. Onsager, *Physical Reviews* 37 (1931), 405; 38 (1931), 2265.
- ⁴³ A.J. Staverman, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* 70 (1951), 344; A.J. Staverman, 'Memoires', in: *Werken aan scheikunde*, 173-183, aldaar 180.
- ⁴⁴ I. Prigogine en I. Stengers, *Orde uit chaos: de nieuwe dialoog tussen de mens en de natuur* (Amsterdam 1985); B. Bensaude-Vincent en I. Stengers, *Histoire de la chimie* (Paris 1993), 313-318.
- ⁴⁵ H.V. Westerhoff, *Mosaic non-equilibrium thermodynamics and (the control of) biological free-energy transduction*, proefschrift Universiteit van Amsterdam 1983; H.V. Westerhoff en K. van Dam, *Thermodynamics and control of biological free-energy transduction* (Amsterdam 1987).
- ⁴⁶ N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller en E. Teller, *Journal of Chemical Physics* 21 (1953), 1087.
- ⁴⁷ B.J. Alder en T.E. Wainwright, *Journal of Chemical Physics* 27 (1957), 1209.
- ⁴⁸ A. Rahman, *Physical Reviews* 136A (1964), 405.
- ⁴⁹ A. Rahman en F.H. Stillinger, *Journal of Chemical Physics* 55 (1971), 3336.
- ⁵⁰ Vgl. A.E. Kersten, *Een organisatie van en voor onderzoekers. De Nederlandse Organisatie voor Zuiver-Wetenschappelijk Onderzoek (Z.W.O.) 1947-1988* (Assen 1996), 392.
- ⁵¹ J.A. McCammon, B.R. Gelin en M. Karplus, *Nature* 267 (1977), 585.
- ⁵² G. Ciccotti, D. Frenkel en I.R. McDonald (red.), *Simulation of liquids and solids: molecular dynamics and Monte Carlo methods in statistical mechanics* (Amsterdam 1987).
- ⁵³ Zie hoofdstuk 8: Schenk, 'Kristallografie'.
- ⁵⁴ Zie hoofdstuk 6: Van der Waals en Hilbers, 'Moleculen doorgrond'; E.W.A. Henssen, *Rijksuniversiteit Groningen 1964-1989* (Groningen 1989), 241-243.
- ⁵⁵ J.L. Oncley (red.), *Biophysical science: a study program* (New York 1959). Ook verschenen in *Reviews of modern physics*, januari en april 1959.
- ⁵⁶ M. Chamalaun en D.G. Stavenga, *Biofysica: Levende natuurkunde* (Amsterdam en Brussel 1982).
- ⁵⁷ Dat wil niet zeggen dat de fasenleer onbelangrijk was geworden! Belangrijke na-oorlogse bijdragen aan semi-empirische toestandsvergelijkingen, ook in Nederland (Scheffer, Diepen, De Swaan Arons in Delft), hebben sterk bijgedragen tot de bruikbaarheid van fasenleer in de chemische technologie. Zie: Schotman, 'Fasenleer: fundament van de procesindustrie'; J. de Swaan Arons, 'In memoriam prof. dr. ir. G.A.M. Diepen', *Chemisch Weekblad*, 19 augustus 1995.
- ⁵⁸ Zie hoofdstuk 6: Van der Waals en Hilbers, 'Moleculen doorgrond'.