

# Sedimentatie van geladen colloïdale deeltjes: een conflict tussen Newton, Boltzmann, en Coulomb

René van Roij

Institute for Theoretical Physics, Utrecht University, Leuvenlaan 4, 3584 CE Utrecht, The Netherlands

(Dated: September 7, 2004)

Wat is de evenwichtsverdeling van een zoutige suspensie van negatief geladen colloïdale bollen die naar de bodem sedimenteren onder invloed van de Aardse zwaartekracht? Volgen de zoutionen ten koste van hun entropie de colloïden naar de bodem om aldaar lokale ladingsneutraliteit te handhaven? Of kunnen de colloïden blijven zweven en de Aardse gravitatie kracht weerstaan? Hier laten we zien dat dit laatste scenario realiteit is indien de zout concentratie zeer laag is: spontane ladings scheiding genereert dan een opwaartse elektrische kracht die de gravitatiekracht vrijwel compenseert.

PACS numbers:

## DE BAROMETRISCHE HOOGTE VERDELING

De deeltjes dichtheid  $\rho(x)$  van een ijl gas ter hoogte  $x$  boven het aardoppervlak voldoet aan de beroemde barometrische hoogte verdeling

$$\rho(x) = \rho_0 \exp(-x/L) \quad ; \quad L = \frac{k_B T}{mg} \quad (1)$$

met  $\rho_0$  de gas dichtheid aan het aardoppervlak ( $x = 0$ ), en  $L$  de zgn. gravitatie lengte die afhangt van de massa  $m$  van een gas molecuul, de valversnelling  $g$ , de constante van Boltzmann  $k_B$ , en de (constant veronderstelde) temperatuur  $T$ . De lengte schaal  $L$  is het hoogte verschil dat overbrugd moet worden om de zwaarte energie van een gas molecuul met 1 eenheid thermische energie ( $1k_B T$ ) te veranderen. Op lengte schalen (veel) kleiner dan  $L$  kan het effect van de gravitatie dus worden verwaarloosd in vergelijking met de thermische energie, maar op grotere lengte schalen niet. Voor atomaire gassen bij kamertemperatuur is  $L$  van de orde van enkele kilometers, d.w.z. veel groter dan een typische laboratorium schaal maar veel kleiner dan de straal van de Aarde. Dit is natuurlijk in overeenstemming met onze ervaring dat het effect van gravitatie op atomaire gassen in het laboratorium *niet* van belang is, maar in de Aardse atmosfeer *wel* aangezien lucht op een hoogte van enkele kilometers merkbaar ijler wordt. (Dat de temperatuur in de atmosfeer *niet* constant is doet hier niet ter zake.) De exponentieel vervalende dichtheidsverdeling is het gevolg van de competitie tussen minimale potentiële energie (alle deeltjes op het aardoppervlak) en maximale entropie (de deeltjes zo homogeen mogelijk verdeeld), en kan dus worden gezien als een compromis tussen Newton en Boltzmann.

## SEDIMENTATIE VAN NEUTRALE COLLOÏDALE DEELTJES

De barometrische hoogte verdeling geldt niet alleen voor een ijl atomaire of moleculair gas, maar ook voor ver-

dunde macromoleculaire oplossingen of voor suspensies van colloïdale deeltjes. Zulke systemen bestaan, in hun eenvoudigste vorm, uit een mengsel van een moleculair oplosmiddel (zoals water) en mesoscopische deeltjes met lineaire afmetingen van typisch 10-1000 nm. Dit regime is zodanig dat de deeltjes klein genoeg zijn om Brownse beweging uit te voeren in het oplosmiddel, maar groot en zwaar genoeg zijn om het effect van gravitatie te voelen op laboratorium schaal. Het concentratie profiel en de gravitatie lengte worden wederom gegeven door vgl.(1). De relatief grote colloïdale massa  $m$  geeft nu echter aanleiding tot een gravitatie lengte  $L$  variërend van micrometers tot decimeters, d.w.z. typisch zoals de grootte van een capillairtje, reageerbuis, of fles. Zodoende is sedimentatie van wezenlijk belang in veel colloïdale suspensies.

We kunnen overigens ook stellen dat colloïdale sedimentatie van groot belang geweest is voor de fysica: Jean Perrin werd in 1926 gelauwerd met de Nobelprijs voor de natuurkunde, o.a. voor zijn nauwkeurige bepaling van  $k_B$  (en hieruit het getal van Avogadro) door het exponentieel vervalende sedimentatie profiel  $\rho(x)$  van een verdunde colloïdale suspensie (met bekende  $m$  en  $T$ ) op te meten en te vergelijken met de barometrische verdeling (1) [1]. Omdat  $k_B$  tegenwoordig nauwkeurig bekend is, wordt het opmeten van het exponentieel verval van een dichtheidsprofiel van een verdunde oplossing of suspensie ook gebruikt voor de bepaling van een nog onbekende massa  $m$ , maar dit terzijde.

## DE DUBBELLAAG VAN GELADEN COLLOÏDEN: ENTROPIE VERSUS ELECTROSTATICA

Veel colloïdale deeltjes zijn elektrisch geladen wanneer ze zich bevinden in een polair oplosmiddel zoals water. De reden is dat chemische groepen op het colloïdale oppervlak kunnen dissociëren, zodanig dat een cation ontsnapt onder achterlating van een aan het oppervlak gebonden anion, of andersom. Zulke colloïden kunnen

een oppervlakte lading van tientallen tot wel duizenden elementaire ladingen  $e$  met zich meedragen. De vrijgekomen ionen vormen, samen met de reeds aanwezige zoutionen van het oplosmiddel, een diffuse laag om het geladen colloïdale deeltje. De netto lading in deze diffuse laag compenseert de lading op het colloïd oppervlak exact—de suspensie is immers ladingsneutraal. De typische dikte van deze elektrische dubbellaag is de Debye lengte  $\lambda = \sqrt{\epsilon k_B T / 8\pi e^2 c_s}$ , met  $\epsilon$  de dielectrische constante van het medium, en  $2c_s$  de concentratie van eenwaardige positieve en negatieve achtergrond ionen in het oplosmiddel. Voor water bij kamertemperatuur varieert  $\lambda$  van 1Å bij de maximale zout concentratie  $c_s = 10\text{M}$  (oceaanwater) tot  $1\mu\text{m}$  bij  $c_s = 10^{-7}\text{M}$  (gedeïoniseerd water). De lengteschaal  $\lambda$  is het resultaat van de competitie tussen minimale electrostatische energie (alle counterionen zo dicht mogelijk bij het tegengesteld geladen colloïdale oppervlak) en maximale entropie (alle ionen homogeen verdeeld). Met andere woorden, de dubbellaag kan gezien worden als een compromis tussen Coulomb en Boltzmann. Dit impliceert tevens dat een suspensie op een lengte schaal veel groter dan  $\lambda$  in essentie lokaal ladingsneutraal is.

## SEDIMENTATIE VAN GELADEN COLLOÏDEN

### Frustratie

Het is nu interessant om te beschouwen wat er gebeurt indien de geladen colloïdale deeltjes sedimenteren in het Aardse gravitatieveld. Het is eenvoudig in te zien dat deze situatie gefrustreerd is. Immers, indien lokale ladingsneutraliteit (op lengte schalen groter dan  $\lambda$ ) gehandhaafd blijft, dan is het de vraag of de ionen de barometrisch verdeelde colloïdale deeltjes volgen naar de bodem, of dat de colloïden de ionen volgen en zich homogeen verdelen. In het eerste geval betalen de ionen een entropie prijs omdat ze niet langer homogeen verdeeld zijn, en in het tweede geval betalen de colloïdale deeltjes een potentiële energie prijs omdat ze homogeen verdeeld zijn en zich dus gemiddeld op grotere hoogte in het gravitatieveld bevinden. Maar welke kracht heft dan de zwaartekracht op? Natuurlijk heeft het systeem ook de optie om lokale ladingsneutraliteit (op lengte schalen groter dan  $\lambda$ ) op te offeren, maar dit kost electrostatische energie omdat positieve en negatieve ladingen dan ver van elkaar zijn verwijderd. De vraag is dus hoe het systeem van sedimenterende geladen colloïden zich gedraagt in deze gefrustreerde situatie, waarin Boltzmann, Coulomb, en Newton tegenstrijdige belangen en voorkeuren hebben.

## Wetten van Newton, Boltzmann, en Coulomb

Ter beantwoording van deze vraag combineren we de wetten zoals opgesteld door de drie heren. Hiertoe introduceren we vier nog onbekende hoogte-afhankelijke profielen, te weten de dichtheid van colloïden  $\rho(x)$ , de concentratie van cationen  $\rho_+(x)$  en anionen  $\rho_-(x)$ , en de elektrische potentiaal  $\psi(x)$ . Om deze profielen te bepalen hebben we dus ook vier relaties nodig tussen deze profielen. Drie van deze relaties volgen door aan te nemen dat de dichtheden Boltzmann verdelingen  $\propto \exp[-\epsilon(x)/k_B T]$  zijn, waarbij de energie  $\epsilon(x)$  van een deeltje ter hoogte  $x$  gegeven wordt door  $mgx - Ze\psi(x)$  voor een colloïdaal deeltje en  $\pm e\psi(x)$  voor (massaloze) cationen (+) of anionen (-). De vierde relatie is de wet van Coulomb, die de relatie tussen de potentiaal  $\psi(x)$  en de ladingsverdeling  $Q(x) = \rho_+(x) - \rho_-(x) - Z\rho(x)$  beschrijft. Meer details staan uiteengezet in de "box".

### Het compromis

In figuur 1 laten we numerieke resultaten zien voor de verkregen profielen van (a) de colloïd dichtheid, (b) de elektrische potentiaal  $\psi(x)$ , en (c) de elektrische veldsterkte  $E = \psi'(x)$ , voor het geval van een ethanol suspensie (dielectrische constante  $\epsilon = 25$ , temperatuur  $T = 300\text{K}$ , hoogte  $H = 20\text{cm}$ ) van colloïdale deeltjes (diameter  $D = 150\text{nm}$ , lading  $Z = 150$ , gravitatielengte  $L = 2\text{mm}$ , totale volume fractie 0.0005), bij verschillende (lage) zoutconcentraties  $c_s = 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}\text{M}$ . Ter illustratie hebben we in Fig.1(a) tevens het barometrische dichtheids profiel volgens vgl. (1) aangegeven, dat vrijwel niet te onderscheiden is van het profiel bij hoge zoutconcentratie  $c_s > 10^{-4}\text{M}$ . Ondanks de zeer lage totale colloïd concentratie zien we bij de lage zout concentraties een grote afwijking van de barometrische verdeling: de colloïd dichtheid vervalt eerst lineair en pas bij extreem lage dichtheden exponentieel, waarbij dit exponentiele regime niet eens gehaald wordt bij de laagste zoutconcentratie  $c_s = 10^{-7}\text{M}$ . Uit de figuren 1.(b) en (c) blijkt dat dit lineaire dichtheids profiel samenvalt met een negatieve potentiaal  $\psi(x)$  van enkele mV's en een elektrisch veld van de orde van 1 mV/cm. Deze strekken zich uit vanaf de bodem tot een hoogte van enkele centimeters of zelfs tot aan de vloeistof spiegel op  $H = 20\text{cm}$  voor de laagste zout concentratie. Dit elektrische veld duwt de negatieve colloïdale deeltjes omhoog tegen de zwaartekracht in, zodanig dat het resulterende dichtheidsprofiel veel homogener is dan verwacht mag worden op grond van de barometrische verdeling. Men kan analytisch aantonen [3] dat de relevante lengteschaal waarop dichtheidsinhomogeniteiten plaats hebben niet langer gegeven wordt door  $L$  maar door  $ZL$  indien  $Z \gg 1$ .

De vraag is nu waar dit elektrisch veld vandaan komt.

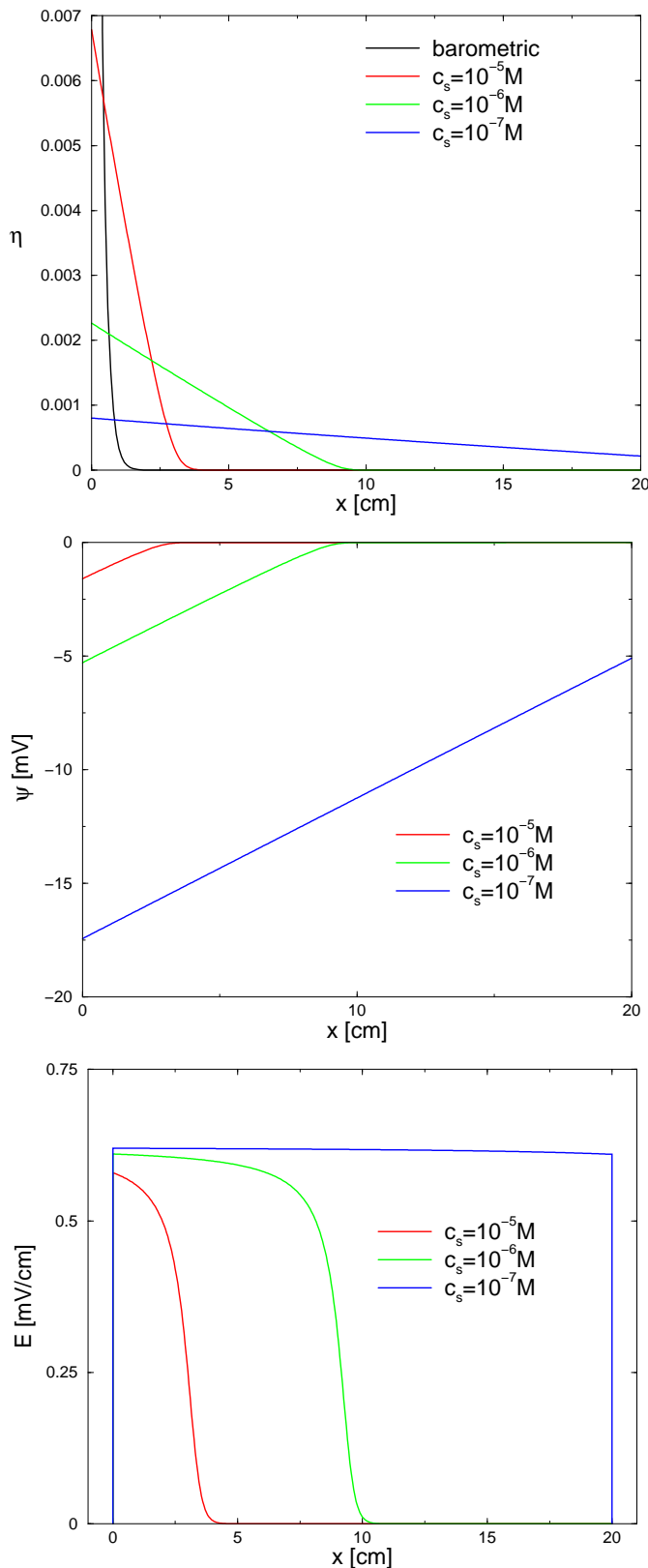


FIG. 1: Profielen als functie van de hoogte  $x$  van (a) de colloïdale volume fractie  $\eta(x) = (\pi/6)D^3\rho(x)$ , (b) de elektrische potentiaal  $\psi(x)$ , en (c) het elektrisch veld  $E(x)$ , voor een suspensie van colloïdale ballen (diameter  $D = 150$  nm, lading  $Z = 150$ , gravitatielengte  $L = 2$  mm) in ethanol met een vloeistofspiegel op  $H = 20$  cm, bij kamertemperatuur.

Het antwoord volgt door de gevonden ladingsverdeling  $Q(x)$  te beschouwen, zoals in Fig.2 voor (a)  $c_s = 10^{-7}$  M en (b)  $c_s = 10^{-6}, 10^{-5}$  M. In (a) blijkt de suspensie overall lokaal neutraal te zijn ( $Q(x) \equiv 0$ ), behalve in een laagje ter dikte van de Debyelengte  $\lambda \simeq 200$  nm bij de bodem (netto negatieve lading) en bij de vloeistofspiegel (netto positieve lading). Deze zeer gelocaliseerde ladingen vormen effectief twee identieke maar tegengestelde oppervlakte ladingen op een afstand van 20 cm van elkaar, d.w.z. een spontaan gevormde condensator waarvan het veld de negatieve colloïden omhoog duwt en daarmee de gravitatiekracht in grote mate compenseert [3, 4]. In Fig.2(b) zien we aan de bodem een identieke gelocaliseerde negatieve ladingsverdeling als in (a), maar hier is de compenserende positieve lading verdeeld over een lengteschaal van centimeters rondom de hoogte waar de potentiaal en het elektrisch veld naar nul gaan (en waar de colloïd verdeling dus overgaat van lineair naar barometrisch). Uit de gelijkvormigheid van de ladingsdistributie in (b) kunnen we zien dat deze ladingsdistributie naar boven zal verschuiven voor afnemende  $c_s$  totdat de vloeistofspiegel bereikt is, waarna de situatie volgt zoals in Fig.2(a).

### BOLTZMANN ALS WINNAAR

De bovenstaande resultaten zijn kwalitatief heel eenvoudig te begrijpen door de entropie van de ionen te beschouwen in combinatie met een barometrische verdeling van negatieve colloïdale deeltjes en lokale ladingsneutraliteit. Bij zeer hoge zoutconcentraties is slechts een zeer klein percentage van de positieve ionen nodig die de colloïdale deeltjes naar de bodem te vergezellen om aldaar een ladingsneutrale situatie te creëren. De resulterende verdeling van de positieve ionen is dan dus nog altijd zeer homogeen, hetgeen overeenkomt met een grote entropie van deze ionen. In dit regime van hoge zoutconcentraties is er dus geen sprake van frustratie: Newton en Boltzmann komen de lengteschaal  $L$  overeen voor de colloïdverdeling, en Coulomb eist en krijgt lokale ladingsneutraliteit. De situatie verandert volledig wanneer de zoutconcentratie zo laag is dat een groot gedeelte van de positieve ionen nodig is om ladingsneutraliteit op de bodem te krijgen: in dat geval wordt de verdeling van de positieve ionen zeer inhomogeen (ze zijn immers allemaal dicht bij de bodem), en dit kost tot ongenoegen van Boltzmann te veel entropie. Het optimale onderhandelingsresultaat (de minimale vrije energie) wordt dan bereikt door de hierboven beschreven constructie: Coulomb betaalt electrostatische energie door lokale neutraliteit (enigszins) op te geven, Newton moet accepteren dat het hierdoor ontstane elektrisch veld de colloïden omhoog duwt tegen de gravitatiekracht in, en Boltzmann incasseert zijn entropiewinst door een homogene(re) verdeling van het zout (en van de colloïden). Het is dus uiteindelijk de

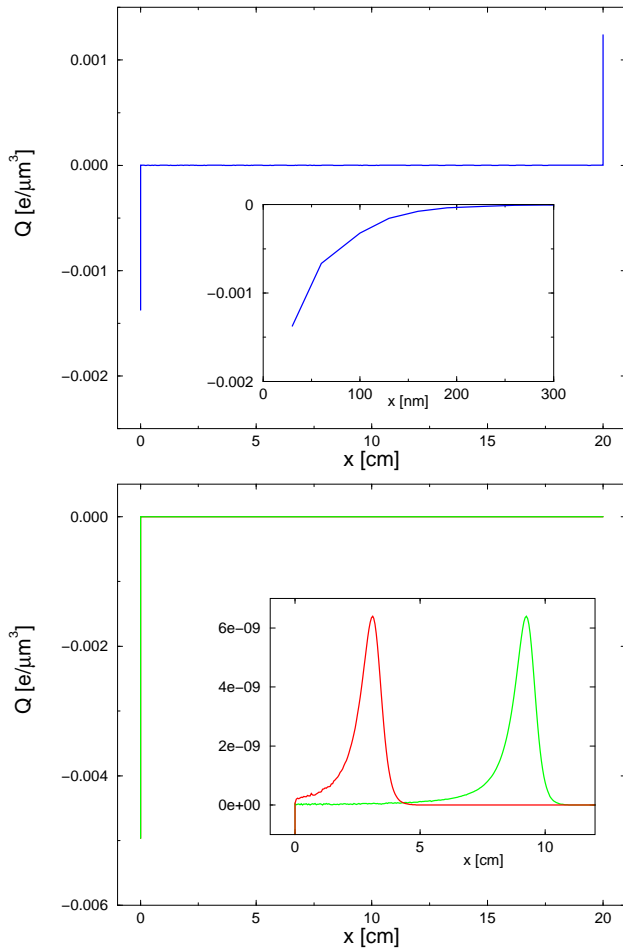


FIG. 2: De ladingsverdeling in de suspensie zoals in Fig.1, met (a)  $c_s = 10^{-7}$ M, en (b)  $c_s = 10^{-5}, 10^{-6}$ M.

ionen entropie die dominant is bij voldoende lage zout-concentraties!

### SLOTOPMERKINGEN

De hierboven beschreven berekeningen verwaarlozen het effect van interacties en correlaties —het is een systeem van 3 ideale gassen in een zelfconsistent gemiddeld veld. Uit recente computer simulaties van grote geladen bollen en zout ionen in gravitatie blijkt echter dat het mechanisme van het entropie-gedreven condensator effect en de bijbehorende opwaartse kracht voor de colloïden robuust blijkt te zijn, en zelfs kwantitatief wordt beschreven door de theorie voor de parameter keuze van de simulaties [5]. Zeer recent hebben ook ultracentrifuge experimenten aan geladen colloïdale silica bolletjes (diameter 150nm) in ethanol hetzelfde opwaartse effect laten zien [6], is zelfs het potentiaal verschil van ongeveer 10mV tussen bodem en vloeistofspiegel gemeten [7], en blijkt de theorie ook kwantitatief het gemeten lineaire dichtheidsprofiel van veel grotere geladen colloïden

(diameter  $2\mu\text{m}$ ) in "zoutloze" organische oplosmiddelen te beschrijven [8].

We kunnen dus wellicht stellen dat een natuurkunde wijsheid uit de schoolboekjes niet altijd klakkeloos toegepast kan worden. We leerden immers dat er in een geleidend medium (zoals een suspensie met vrije ladingsdragers) *geen* macroscopisch elektrisch veld bestaat, aangezien dan de elektrische kracht op de ladingsdragers zodanig zou zijn dat er een stroom zou blijven lopen. Deze redenering gaat volledig voorbij aan entropische effecten, waarbij ladingsdragers bij een eindige temperatuur  $T$  de neiging hebben om te diffunderen en zo homogeen mogelijk verdeeld te zijn in de hen gegeven ruimte. Dit effect is niet zichtbaar in bijv. metalen, waar de electron dichtheid zo groot is dat zelfs gigantische externe elektrische velden afgeschermd kunnen worden in de bulk door een kleine fractie van de electronen en gaten te verplaatsen naar het oppervlak. In colloïdale suspensies, daarentegen, kan de zout concentratie dermate laag zijn dat de ionen entropie wel van belang is, zodat interessante elektrische en mechanische effecten kunnen ontstaan zoals het optillen van colloïden door een spontaan gevormd elektrisch veld.

- 
- [1] J. Perrin, *Nobel Lectures on Physics 1922-1941*, (World Scientific, Singapore, 1998).
- [2] E.J.W. Verwey and J.Th.G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyotropic Colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1948).
- [3] R. van Roij, *Defying gravity with entropy and electrostatics: sedimentation of charged colloids*, J. Phys.: Cond. Matt. **15**, S3569 (2003).
- [4] T. Biben and J.-P. Hansen, J. Phys.:Cond. Matt. **6**, A345 (1994)
- [5] A.P. Hynninen, R. van Roij, en M. Dijkstra, *Sedimentation profiles of charged colloids: Entropic lift and charge separation*, Europhys. Lett. **65**, 719 (2004).
- [6] M. Rasa en A.P. Philipse, *Evidence for a macroscopic electric field in the sedimentation profiles of charged colloids*, Nature **429**, 857 (2004).
- [7] M. Rasa, B. Ern e, en A.P. Philipse, persoonlijke uitwisselingen
- [8] C.P. Royall en A. van Blaaderen, persoonlijke uitwisselingen

### BOX

We nemen aan dat de colloïden een vaste negatieve electrostatische lading  $-Ze$  hebben. Een colloïdaal deeltje ter hoogte  $x$  heeft dus een energie  $mgx - Ze\psi(x)$ , waar  $\psi(x)$  een nog te bepalen electrostatische potentiaal is. De dichtheid van colloïden op hoogte  $x$  schrijven we nu, bij constante temperatuur  $T$ , als een Boltzmann verdeling

$$\rho(x) = \rho_0 \exp\left(-mgx/k_B T + Ze\psi(x)/k_B T\right), \quad (2)$$

met  $\rho_0$  een normeringsconstante. Merk op dat deze verdeling voor niet-geladen deeltjes ( $Z = 0$ ) reduceert tot de barometrische verdeling (1). De electrostatische potentiaal  $\psi(x)$  geeft aanleiding tot een electrostatische energie  $\pm e\psi(x)$  van een cation (+) of anion (-) ter hoogte

$x$ , en dus kunnen we de  $x$ -afhankelijkheid van de concentraties van de ionen schrijven als de Boltzmann verdeling

$$\rho_+(x) = c_s \exp\left(-e\psi(x)/k_B T\right), \quad (3)$$

$$\rho_-(x) = c_s \exp\left(+e\psi(x)/k_B T\right), \quad (4)$$

waar  $2c_s$  de ionen concentratie is van het pure oplosmiddel (waar  $\psi(x) \equiv 0$ ), en waar we de massa van cationen en anionen op nul gesteld hebben —dit is een uitstekende benadering voor realistische systemen met hoogteverschillen van hooguit enkele decimeters. De drie vergelijkingen (2), (3) en (4) voor de vier onbekenden  $\rho(x)$ ,  $\rho_+(x)$ ,  $\rho_-(x)$  en  $\psi(x)$  kunnen sluitend worden gemaakt door te eisen dat voldaan is aan de Poisson vergelijking

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi e}{\epsilon}(\rho_+(x) - \rho_-(x) - Z\rho(x)), \quad (5)$$

met randvoorwaarden bij de bodem ( $x = 0$ ) en bij de vloeistofspiegel van het oplosmiddel (ter hoogte  $x = H$ ) gegeven door

$$\left.\frac{d\psi(x)}{dx}\right|_{x=0} = \left.\frac{d\psi(x)}{dx}\right|_{x=H} = 0. \quad (6)$$

We brengen hier in herinnering dat de Poisson vergelijking (5) niets anders is dan de wet van Coulomb in differentiaal vorm (veldlijnen ontspringen aan ladingen), en dat de randvoorwaarden (6) aangeven dat er geen electrisch veldlijnen ontspringen aan het systeem of erin verdwijnen (de suspensie is dus globaal neutraal).

Het is nu weliswaar niet mogelijk om de set van niet-lineaire (differentiaal)vergelijkingen (2)-(5) met de randvoorwaarden analytisch op te lossen, maar numeriek is dit geen enkel probleem. Hiertoe gebruiken we een iteratieve methode, waarbij we  $\rho(x)$  en  $\psi(x)$  (en dus ook  $\rho_{\pm}(x)$ , zie vgl.(3) en (4)) op een rooster van punten  $x_i \in [0, H]$  bepalen.