

100 jaar

# Chemisch Weekblad

Tweewekelijks magazine voor chemie, (bio)moleculaire wetenschappen en technologie • jaargang 99, nr 12 • 21 juni 2003



## ATTRACTIE DOOR REPULSIE

Unilevers onderzoeksstrategie • Serendipiteuze receptoren

Drieliterhuis • Waarom Amerika voorop loopt in biotech



# STAAFJES BRENGEN BOLLE

Rode bloedcellen klonteren sterker bij een toename van staafvormig fibrinogeen dan van bolvormig globuline. Dit is algemeen bekend. Ook in andere suspensies waarin zich staafvormige deeltjes bevinden treedt dit verschijnsel op, zoals in verf en klei. Utrechtse onderzoekers beschrijven dit verschijnsel theoretisch en experimenteel met colloïdale modelsystemen.

Martijn Oversteegen, Gijsje Koenderink,  
Judith Wijnhoven, Henk Lekkerkerker,  
Universiteit Utrecht

Colloïden, deeltjes met een grootte van circa tien tot duizend nanometer, zijn overal en spelen een belangrijke rol in veel natuurlijke en industriële processen. Zo hebben kleideeltjes invloed op de bodemstructuur, komt het stremmen van melk door het uitvlokken van de colloïdale caseïnemicellen en beïnvloeden pigmentdeeltjes het opdrooggedrag van verf. Momenteel is er veel belangstelling voor colloïden als bouwstenen in de nanotechnologie. De wisselwerkingen tussen de colloïdale deeltjes bepalen de stabiliteit en dynamica van een suspensie. Deze interacties kunnen we manipuleren door de oppervlakken van de colloïdale deeltjes te veranderen en/of een ander oplosmiddel te kiezen. Zo kunnen we de interacties tussen colloïdale deeltjes instellen van zeer afstotend tot sterk attractief.



**ORDENING**  
Een confocale microscopieopname toont een beginnende ordening van de bolletjes, te zien op tien micrometer boven de bodem van het monster. Deze bestond uit 2,5 volumeprocent bolletjes en 2,5 volumeprocent staafjes. De staafjes zijn niet te zien omdat ze niet zijn gekleurd.

Naast interactie, speelt ook de vorm van de colloïdale deeltjes een belangrijke rol. Staafvormige deeltjes beïnvloeden het stromingsgedrag van suspensies veel sterker dan bolvormige deeltjes. Bovendien zijn de mogelijkheden tot het vormen van geordende structuren in suspensies van staaf- en plaatvormige deeltjes veel groter dan in suspensies van bolvormige deeltjes. Om al deze zaken op fundamenteel niveau te bestuderen, hebben we in het Van 't Hoff-Laboratorium bolvormige, staafvormige en plaatvormige colloïden ontwikkeld.

## GEORDENDE STRUCTUREN.

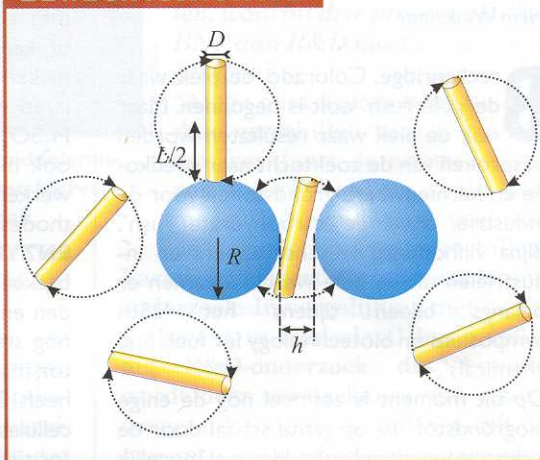
Fåhræus liet begin vorige eeuw zien dat staafvormig fibrinogeen de aggregatie van rode bloedcellen veel sterker verhoogt dan bijvoorbeeld bolvormig globuline. Ook in verf en klei treedt door toevoegen van staafvormige deeltjes klontering op. Wat is het algemene principe dat hierachter zit?

Om dat te bestuderen mengden wij silicaboolletjes met staafjes, voorzien van een silicalaagje. Hierdoor 'voelen' de bollen en de staven elkaar alleen als ze elkaar aanraken: ze hebben een harde interactie. De bolletjes voorzagen wij van een kleurstof, zodat we hun gedrag kunnen volgen met een confocale microscoop. Met laserlicht werd de kleurstof energetisch aangeslagen, waardoor de bolletjes zelf licht uitstraalden en individueel zichtbaar waren. We konden op elke gewenste diepte in het monster kijken door het brandpunt van het objectief te veranderen. Al bij zeer lage concentraties vormden zich geordende structuren. Zonder staafjes is bij een zelfde concentratie geen or-

dening te zien. Wij vermoeden dat dit hetzelfde verschijnsel is dat Fåhræus in mengsels van rode bloedcellen en fibrinogeen heeft gezien.

**ATTRACTIE DOOR REPULSIE.** Hoe kunnen bolletjes elkaar aantrekken onder

## BEWEGINGSRUIMTE



Doordat staven tussen de bollen minder bewegingsruimte hebben dan daarbuiten (zie de stippe pijlen), is er een effectieve osmotische druk van de staven die de bollen samendrukt.

invloed van de staafjes? Wanneer twee boloppervlakken elkaar naderen tot een afstand die kleiner is dan de lengte van een staaf, wordt de staaf beperkt in zijn bewegingsvrijheid. Daarom gaan er minder staven tussen de bollen zitten, waardoor buiten de bollen een hogere druk heerst. Deze brengt de bollen dicht bij elkaar en is er sprake van 'attractie door repulsie', de zogenaamde depletie-interactie.

De volgende theoretische benadering geldt voor de effectieve aantrekking tussen grote bollen met straal  $R$  op afstand  $h$  van elkaar, onder invloed van relatief kleine staven met lengte  $L$  en diameter  $D$  ( $D \ll L \ll R$ ):

$$\frac{W}{k_B T} = -\frac{2}{3} \phi_s \frac{L R}{D} \left(1 - \frac{h}{L}\right)^3$$

Hierin is  $W$  de depletie-interactie (attractie),  $k_B$  de constante van Boltzmann en  $T$  de absolute temperatuur. Als we de experimentele waarden invullen voor de staaf-lengte  $L$ , staafdikte  $D$ , bolstraal  $R$  en staaf-

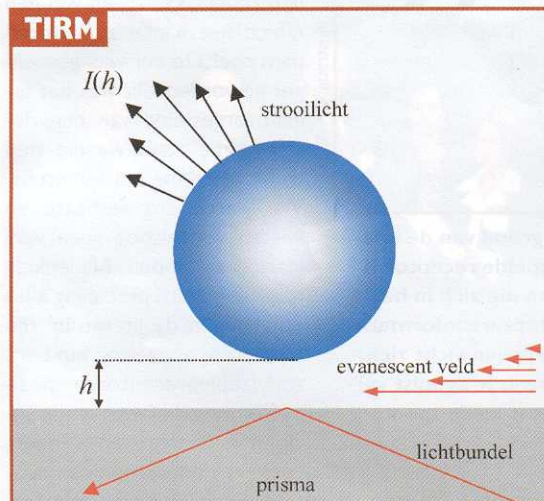


# TJES BIJ ELKAAR

volumefractie  $f_v$ , vinden we een attractie van enkele malen  $k_B T$  wanneer twee bollen elkaar raken ( $h=0$ ). Zo'n attractie leidt tot fasescheiding.

**EVANESCENTE VELD.** Hoe betrouwbaar is bovenstaande theoretische voorspelling? Recent onderzochten we deze vraag in samenwerking met de Universiteit Konstanz. Met behulp van een elegante optische techniek, Totale Interne Reflectie Microscopie (TIRM), maten we de depletie-interactie van bollen onder invloed van staven. TIRM stelt ons in staat om depletiekrachten van enkele piconewtons te meten tussen een bol en een vlakke plaat. Om geometrische redenen is deze interactie precies het dubbele van die tussen twee bollen.

Een glazen prisma komt in contact met een colloïdale suspensie van staven en bollen. De suspensie heeft een lagere brekingsindex dan het prisma. We richten een laserbundel door het glazen prisma op het grensvlak met de suspensie. Als de invalshoek groter is dan een bepaalde kritische hoek, wordt het licht volledig weerkaatst (totale interne reflectie). Toch dringt dan nog steeds een elektromagnetisch veld door in de suspensie. Met de TIRM-techniek maken we gebruik van dit zogenaamde evanescente veld, dat zo'n 300 nanometer doordringt in de suspensie. Een col-



Een colloïdale bol in een suspensie vlakbij het oppervlak van een glazen prisma (grijs) wordt belicht door een evanescent veld (horizontale pijlen). De verstrooide intensiteit  $I(h)$  neemt exponentieel af met de hoogte  $h$  van de bol boven het oppervlak.

loïdale bol die zich binnen het evanescente veld begeeft, zal het licht verstrooien. De intensiteit van het verstrooide licht neemt exponentieel af met de afstand  $h$  van de bol tot het prisma. De strooi-intensiteit is daarmee een heel gevoelige maat voor de afstand: tot een nanometer nauwkeurig. Tijdens een TIRM-meting meten we de intensiteit van het strooi-licht van een colloïdale bol en berekenen we de afstand  $h$  hieruit.

Hoe vinden we nu de interactie-energie van de bol met de glazen wand? De afstand van de bol tot het prisma verandert voortdurend door de thermische beweging. De kans om de bol op een bepaalde afstand  $h$  te vinden, hangt af van de daar heersende potentiële energie  $U(h)$ . Locaties met een hoge energie worden minder vaak bezocht door de bol dan locaties met een lage energie. Als we lang genoeg meten, zal de kansverdeling  $p(h)$  een Boltzmann-evenwichtsverdeling zijn:

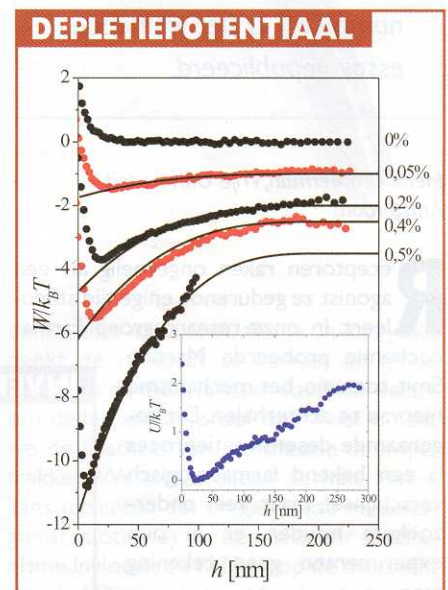
$$p(h) = p_0 \exp(-U(h)/k_B T)$$

Uit de kansverdelingfunctie kunnen we dus de potentiële energie afleiden. In een colloïdoplossing zonder staafjes neemt de energie ver van het oppervlak ( $h > 50$  nm) lineair toe met de afstand, omdat de bol door de zwaartekracht aangetrokken wordt tot de wand. Nabij het oppervlak ( $h < 20$  nm) neemt de potentiële energie zeer sterk toe omdat de bol niet kan doordringen in het prisma. Tussenin bevindt zich een energiminimum waar de zwaartekracht en de afstotende kracht van de wand precies in evenwicht zijn.

Wanneer we de zwaartekrachtbijdrage er van aftrekken, zien we hoe de interactiepotentiaal verandert wanneer we staven toevoegen. Als de concentratie staven nul is, vertoont de potentiaal alleen een repulsie vlakbij de wand. Over een grotere afstand nadert de potentiaal en ook de repulsie, nul. Als we staven toevoegen, neemt de attractie toe en daalt de potentiaal. Zowel de sterkte van de attractie als de reikwijdte komen heel goed

overeen met de theorie. De reikwijdte van de attractie is ongeveer 220 nanometer, de gemiddelde lengte van de staven. Op grotere afstand drukken de staven de bol niet meer tegen de wand.

**COMPLEXE SYSTEMEN.** De voorspelling op basis van 'attractie door repulsie' be-



Het kleine diagram geeft de interactie-energie  $U(h)$  tussen een colloïdale bol met een diameter van 3700 nm en het prisma als functie van de hoogte  $h$ . De punten geven de voor zwaartekracht gecorrigeerde gemeten depletie-interactiepotentiaal  $W(h)$ . De getallen aan de rechterkant geven het volumepercentage aan toegevoegde staafjes ( $L = 220$  nm,  $D = 18$  nm). De getrokken lijnen zijn de theoretische voorspellingen.

schrijft de metingen mooi. In een mengsel van deeltjes met een verschillende vorm kan de depletieattractie aanleiding geven tot aggregatie. Momenteel bestuderen we op het Van 't Hoff-laboratorium het gedrag van mengsels van bol- en plaatvormige deeltjes. Dankzij onderzoek aan dit soort modelsystemen kunnen we de werking en toepassing van complexe systemen zoals boorvloeistoffen, verven en de bodem beter gaan begrijpen. ●