

# Kijken naar colloïdale knikkers

Harde bollen zijn de 'fruitvliegjes' van de statistische mechanica omdat ze vaak als basis gebruikt worden om meer ingewikkelde systemen te bestuderen [1]. Colloïden bieden unieke mogelijkheden om deze 'fruitvliegjes' experimenteel te bestuderen. Zo is het mogelijk om langs chemische weg de eigenschappen van colloïden naar wens aan te passen. Ook de typische colloïdale tijd- en lengteschalen zijn gemakkelijk toegankelijk met bijvoorbeeld optische microscopie. Dit artikel laat zien hoe deze kenmerkende combinatie van chemie, tijd- en lengteschalen het mogelijk maakt om direct de vrije energie te meten en het kristal-vloeistofgrensvlak van colloïdale harde bollen letterlijk in beeld te brengen.

Roel Dullens

## PRIJSVRAAG

TWEDE PRIJS



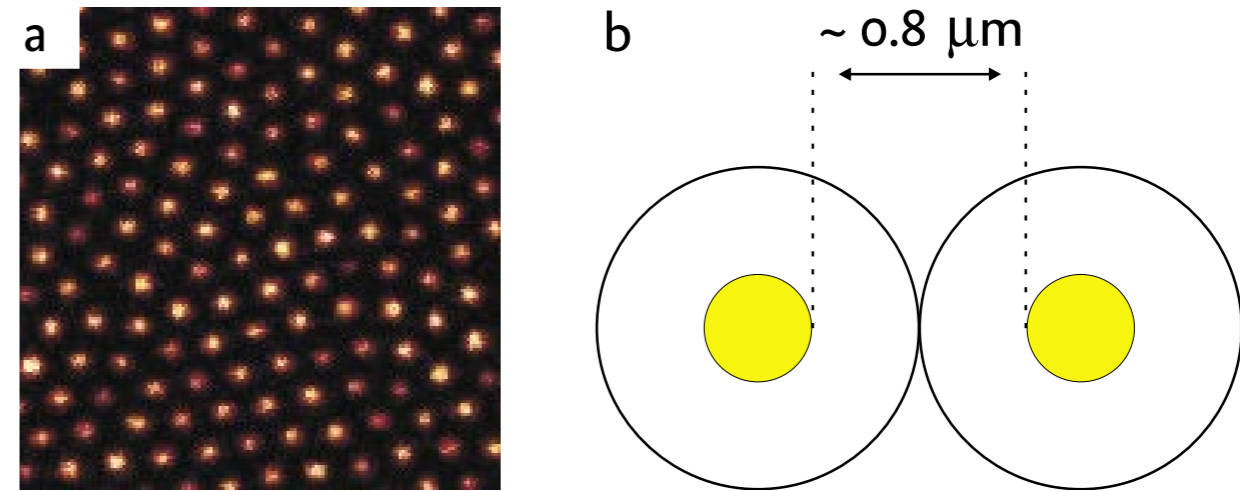
Roel Dullens (1978) studeerde in 2001 cum laude af in de scheikunde aan de Universiteit Utrecht. Hij promoveerde cum laude in mei 2005 ook aan de Universiteit Utrecht bij Willem Kegels en Henk Lekkerkerker op het proefschrift getiteld: 'Structure and dynamics of colloidal hard spheres in real-space'. Voor zijn proefschrift ontving hij de KNCV Van Arkel Prijs. Momenteel is hij werkzaam als postdoc aan de Universiteit Stuttgart.

De 'fruitvliegjes' van de statistische mechanica zijn rond, niet samendrukbaar en kunnen niet in elkaar doordringen. Dit betekent dat harde bollen elkaar pas voelen als ze ook daadwerkelijk botsen. Het aantal deeltjes in een bepaald volume, in het vervolg gekwantificeerd door de volumefractie ( $\phi$ ), bepaalt of harde bollen een wanordelijke vloeistof of een geordend kristal vormen. Bij lage volumefracties ( $\phi < 0,494$ ) is de vloeistof stabiel, terwijl zich bij relatief hoge volumefracties ( $\phi > 0,545$ ) een kristal vormt [2]. Bij tussenliggende volumefracties zijn zowel de vloeistof als het kristal stabiel. Harde bollen bestaan niet alleen in theorie en in de computer, maar ook in het laboratorium. Zo biedt de wereld der colloïden een breed scala aan deeltjes met verschillende vormen en wisselwerkingen. Colloïdale harde bollen zijn 'microknikkers' met een typische grootte tussen één en duizend nanometer. Het mooie is dat ze weliswaar een factor 100 tot 1000 keer groter zijn dan moleculen en atomen, maar toch hetzelfde fasegedrag vertonen. En omdat

ze zoveel groter zijn, kunnen colloïdale systemen redelijk gemakkelijk bekeken worden met een microscoop, iets wat veel moeilijker is voor moleculaire systemen. Bovendien bewegen colloïden een stuk langzamer, waardoor sommige processen in colloïdale systemen veel beter te volgen zijn dan in moleculaire systemen. Zo kan een proces dat in een moleculair systeem slechts een paar seconden duurt, in een colloïdaal systeem gemakkelijk tientallen minuten duren. Tenslotte is het ook mogelijk colloïdale deeltjes chemisch te manipuleren, en zo de eigenschappen van colloïden specifiek aan te passen aan het geplande experiment.

### CONFocale MICROSCOPIE EN KERN-SCHIL COLLOÏDEN

Confocale microscopie is een techniek die uitermate geschikt is om colloïdale systemen te bestuderen. Een confocale microscoop is niets anders dan een normale microscoop voorzien van een extra diafragma direct voor de detector. Hierdoor is het mogelijk om twee-



Figuur 1 (a) Confocale microscopie foto ( $11,5 \times 11,5 \mu\text{m}^2$ ) van de kernschilddeeltjes. De fluorescente kernen liggen door de dikke niet-fluorescente schillen altijd zo'n  $0,8 \mu\text{m}$  van elkaar, waardoor ze zelfs als ze tegen elkaar aanliggen, als aparte stipjes waargenomen worden. (b) Een schematische weergave van twee kernschilddeeltjes die elkaar raken.

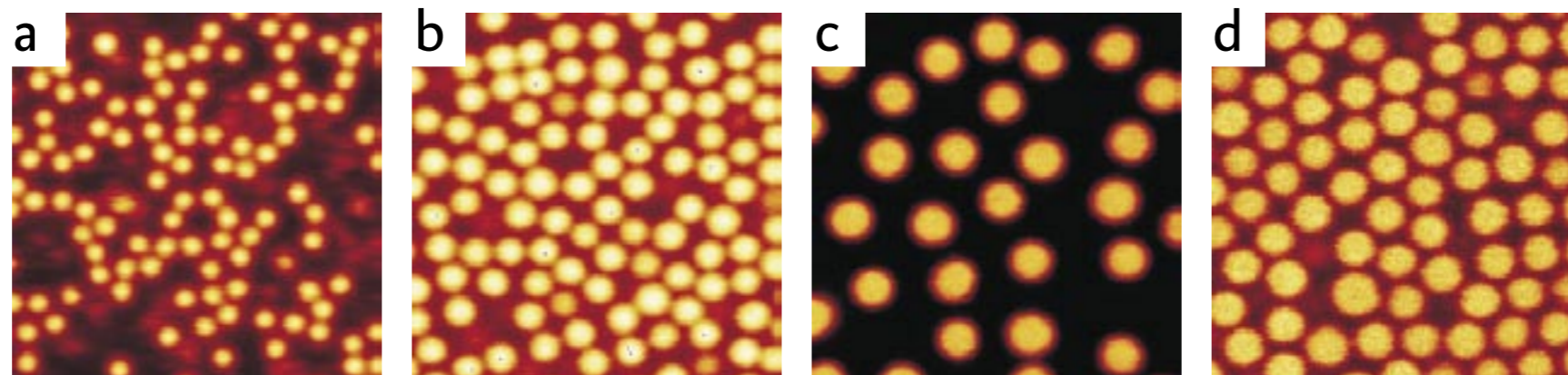
dimensionale plakjes van een 3D-monster te bekijken. Door een hele serie van die plakjes op verschillende hoogtes te maken, kan een 3D-beeld van het colloïdale systeem worden opgebouwd. Het is echter niet eenvoudig de colloïden uit elkaar te houden, zeker als ze elkaar raken. In het ideale geval is de afstand tussen het signaal van twee deeltjes die elkaar raken groter dan de resolutie van de microscoop. Aan deze eis kan worden voldaan door colloïdale harde bollen te maken, die zijn opgebouwd uit een fluorescente kern met een diameter van  $0,4 \mu\text{m}$  en daaromheen een dikke, niet-fluorescente schil (zie figuur 1) [3,4]. De totale diameter van de deeltjes is  $1,2 \mu\text{m}$ . De fluorescente kleurstof in de kern wordt gebruikt om de deeltjes zichtbaar te maken. Vandaar dat ze in figuur 1 als aparte stipjes te zien zijn. Door de kernschilstructuur overlappen

de intensiteitsprofielen van aangrenzende deeltjes nooit en kunnen de middelpunten van de colloïden met grote precisie worden bepaald. Dit betekent dat met confocale microscopie letterlijk bekeken kan worden hoe colloïden zich gedragen tot op het kleinste detail, het één-deeltjesniveau.

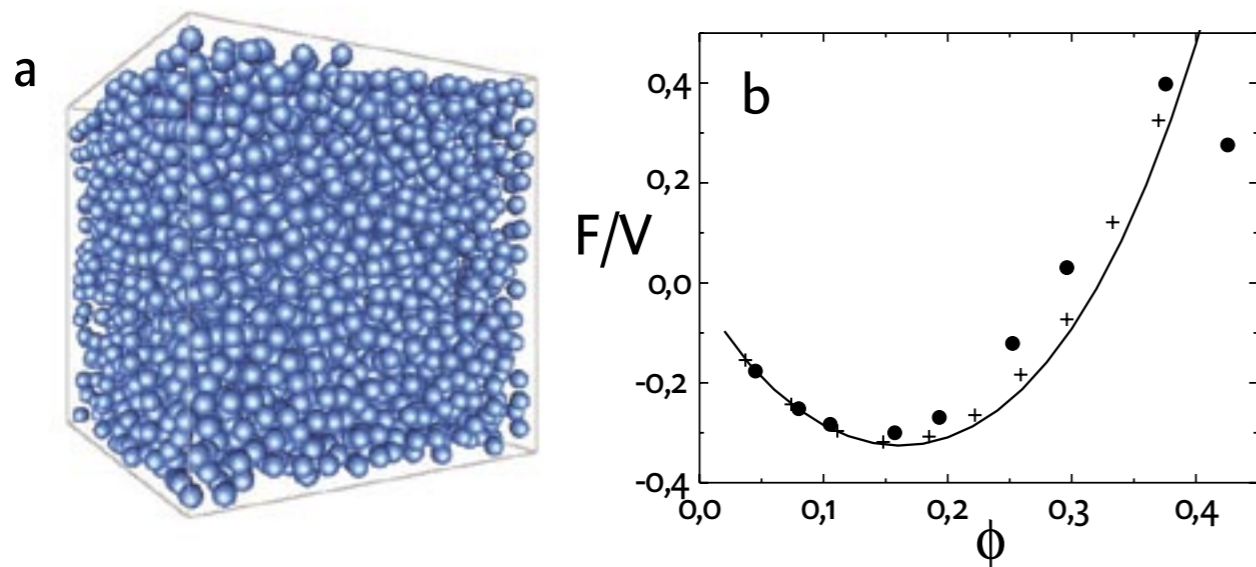
### COLLOÏDALE MICROSPONSEN

Een kernschilddeeltje is voor te stellen als een bolvormige, in elkaar geklapt klomp van polymeerketens. De kernschilstructuur is gecreëerd door eerst een kleine bol van fluorescente ketens te maken en die vervolgens te bedekken met een dikke schil van niet-fluorescente ketens. Om er nu voor te zorgen dat de fluorescente ketens ook netjes in de kern blijven, zijn alle losse ketens met elkaar verknoopt. Door deze interne verknoping is zo'n deeltje eigenlijk één

groot netwerk van ketens. Dit heeft grote gevolgen voor de stabiliteit van de deeltjes in verschillende oplosmiddelen. Normaal gesproken zwemmen de colloïden in een slecht oplosmiddel, waardoor de ketens in elkaar geklapt zijn. Het tegenovergestelde gebeurt in een goed oplosmiddel. In dit geval zuigen de bollen zich vol, waardoor ze flink zwellen: een soort van colloïdale microsponzen [4]. Dit is duidelijk te zien in figuur 2, waar een serie microscopieplaatjes wordt getoond van telkens dezelfde deeltjes, maar in vier verschillende oplosmiddelen. Het is duidelijk te zien dat de diameter van de deeltjes met bijna een factor twee toeneemt, zonder dat ze uit elkaar vallen. Zulke 'polymeernetwerk-deeltjes' worden ook wel 'microgels' genoemd en worden toegepast in de coatings- en verfindustrie.



Figuur 2 (a) Confocale-microscopiefoto's ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) van dezelfde deeltjes in vier verschillende oplosmiddelen: (a) hexaan, straal  $R = 282 \text{ nm}$ , (b) toluen,  $R = 475 \text{ nm}$ , (c) chloroform,  $R = 535 \text{ nm}$  en (d) tetrahydrofuraan,  $R = 550 \text{ nm}$ .



Figuur 3 (a) Een driedimensionale reconstructie van een colloïdale harde bollen vloeistof met een volumefractie  $\phi=0,25$ . (b) De vrije energiedichtheid  $F/V$  (in eenheden  $k_B T/v$ , met  $v$  het volume van een deeltje) als functie van de volumefractie  $\phi$ . De stippen zijn de metingen, de lijn is de theoretische voorspelling en de plusjes geven de resultaten van computersimulaties weer.

### THERMODYNAMICA METEN MET EEN MICROSCOOP

Als de dichtheid van het oplosmiddel bijna gelijk wordt gekozen aan die van de colloïdale harde bollen, voelen de deeltjes de zwaartekracht nauwelijks en zakken ze slechts heel langzaam naar de bodem. Dit maakt het mogelijk om een homogene colloïdale vloeistof van harde bollen te bekijken. Een van de belangrijkste thermodynamische vragen is nu wat de vrije energie van zo'n

systeem is. Voor harde bollen wordt dit door twee centrale geometrische grootheden bepaald: het volume  $V_0$  en het oppervlak  $A_0$  (zie kader *Statistische geometrie van harde bollen*) [5,6]. In principe is de vrije energie dus direct uit geometrische eigenschappen van configuraties van harde bollen te bepalen! Door kernschilcolloïden en confocale microscopie te combineren is het inderdaad gelukt om dit experimenteel te meten [7]. Hiervoor zijn bij verschillende vo-

lume fracties eerst de 3D-coördinaten van de deeltjes bepaald (figuur 3a) en daaruit vervolgens  $V_0$  en  $A_0$ . De gemeten vrije energie blijkt goed overeen te stemmen met computersimulaties en theoretische voorspellingen (figuur 3b). De afwijking bij hogere volumefracties wordt toegeschreven aan onzekerheden in de plaatsbepaling van de deeltjes en aan een spreiding in de grootte van de colloïden. Desalniettemin is het intrigerend om te zien dat het nu mogelijk is

## Statistische geometrie van harde bollen

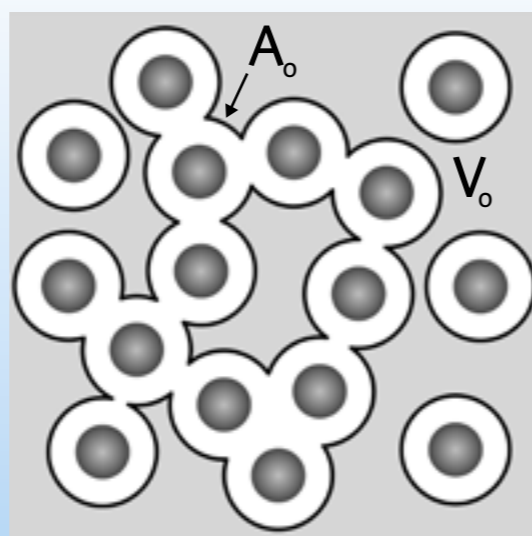
De thermodynamica van harde bollen wordt geheel bepaald door geometrie [5,6]. Twee centrale geometrische grootheden zijn het beschikbare volume om een extra bol aan het systeem toe te voegen  $V_0$  en het oppervlak van dat volume  $A_0$ . Deze grootheden zijn schematisch weergegeven in twee dimensies in figuur 4: het grijze gebied is  $V_0$  en de dikke zwarte lijnen zijn  $A_0$ . De route naar de vrije energie gaat via de chemische potentiaal  $\mu$ , die direct gerelateerd is aan  $V_0$  [5]:

$$\mu = \mu^\circ - k_B T \ln \left( \frac{V_0}{V} \right)$$

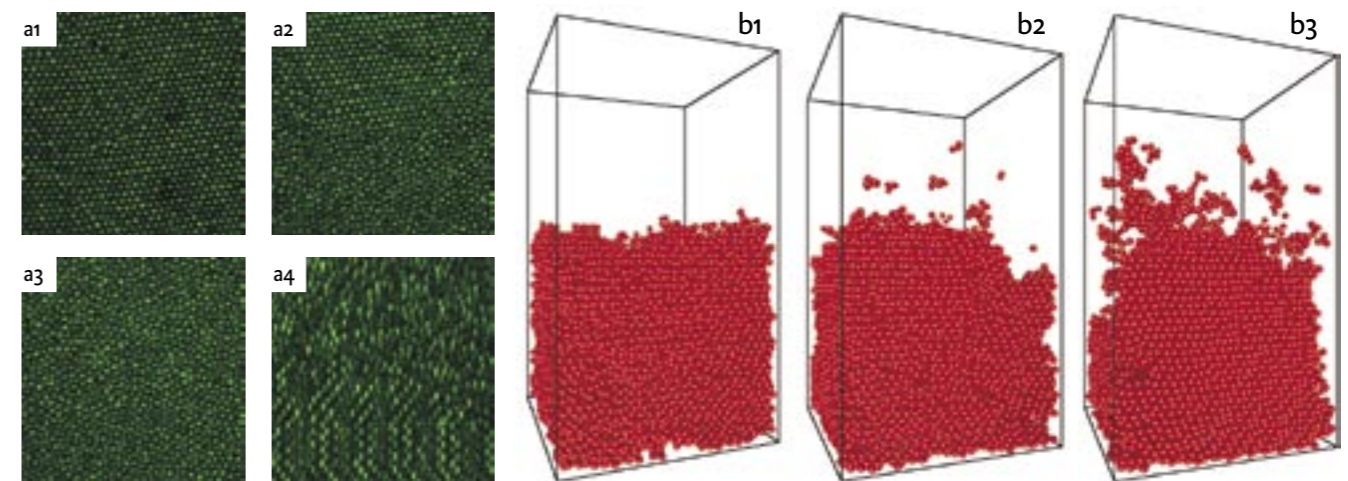
Hier is  $\mu^\circ$  de chemische potentiaal van een ideaal gas,  $V$  het totale volume van het systeem,  $k_B$  de constante van Boltzmann en  $T$  de absolute temperatuur. Om tot de vrije energie te komen, hebben we ook de druk nodig die afhangt van de verhouding tussen  $A_0$  en  $V_0$  [6]:

$$P = \rho k_B T \left( 1 + \frac{dA_0}{6V_0} \right)$$

waarbij  $\rho$  de aantaldichtheid is en  $d$  de diameter van de deeltjes. Tenslotte wordt de vrije energiedichtheid dan direct gegeven door  $F/V = -P + \mu\rho$



Figuur 4 Een tweedimensionale schematische weergave van het beschikbare volume om een extra bol aan het systeem toe te voegen,  $V_0$  (het grijze gebied) en het oppervlak van dit volume,  $A_0$  (de dikke zwarte lijnen). De colloïden zijn weergegeven door de zwarte bollen.



Figuur 5 Het kristal-vloeistofgrensvlak in beeld: Confocale-microscopiefoto's ( $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ ) tonen  $xy$ -doorsnedes door (a1) het kristal, (a2) het grensvlak en (a3) de vloeistof. De foto in a4 laat een  $xz$ -doorsnede door het grensvlak zien, met onderin de regelmatige stapeling van het kristal en bovenin de wanordelijke vloeistof. (b1-b3) 3D-reconstructies van het systeem, waarbij alleen de deeltjes die onderdeel uitmaken van het kristallijne gebied weergegeven zijn. Naarmate de groeisnelheid van het kristal toeneemt (b1  $\rightarrow$  b2  $\rightarrow$  b3), wordt het grensvlak duidelijker ruwer.

om direct centrale thermodynamische grootheden te meten met behulp van microscopie. Natuurlijk is een systeem van harde bollen een geïdealiseerde afspiegeling van echte atomen en moleculen, maar gezien de flexibiliteit en manipuleerbaarheid van colloïdale systemen is de stap naar meer realistische vloeistoffen relatief klein.

### HET KRISTAL-VLOEISTOF GRENSVLAK

Met deze kernschildeeltjes kan ook heel precies het grensvlak tussen een kristal en een vloeistof van colloïdale harde bollen bekeken worden [8]. Dit is van groot belang voor het begrijpen van fundamentele processen zoals nucleatie en groei van kristallen. In het experiment zakken de deeltjes onder invloed van de zwaartekracht langzaam naar de bodem van het systeem. Daardoor neemt de volumefractie onder in het systeem toe en vormt zich spontaan een colloïdaal kristal. Bovenin het systeem is de deeltjesconcentratie lager en vormen ze een colloïdale vloeistof. Tussen beide fases bevindt zich de overgang van een kristal naar een vloeistof. Met confocale microscopie hebben we dit grensvlak in beeld gebracht (zie figuur 5a). Door de dichtheid van het oplosmiddel te veranderen, kan de snelheid waarmee de colloïden naar beneden zakken ingesteld worden. Met andere woorden, de groeisnelheid van het kristal kan precies worden gevarieerd. Tegelijkertijd kan met confocale microscopie bekeken worden hoe de ruwheid van het grensvlak verandert. Dit is gevisualiseerd in figuur 5b, waar een reconstructie alleen de deeltjes die bij het kristallijne gebied

horen, laat zien. Het blijkt dat het oppervlak van het kristal steeds ruwer wordt naarmate het kristal sneller groeit [8]. Met dit experimentele systeem is het nu wellicht ook mogelijk om direct de grensvlakspanning en kristalgroei-coëfficiënten te bepalen.

### CONCLUSIE

Colloïden zijn prachtige experimentele modelsystemen voor moleculaire en atomaire systemen. Langs chemische weg zijn colloïdale harde bollen ontwikkeld, opgebouwd uit een fluorescente kern en een niet-fluorescente schil. Deze deeltjes zijn uitermate geschikt om te bestuderen met confocale microscopie. De combinatie van speciaal geprepareerde colloïdale modeldeeltjes en geavanceerde confocale microscopie heeft het mogelijk gemaakt direct de vrije energie van een homogene harde-bollenvloeistof te meten, alsook het grensvlak tussen een kristal en een vloeistof letterlijk te bekijken. Gezien de ontwikkelingen in de microscopie en de colloïdchemie, biedt deze combinatie nog veel meer mogelijkheden om zowel toegepaste als fundamentele kwesties te bestuderen.

### REFERENTIES

- 1 J.D. Weeks, D. Chandler, and H.C. Andersen, *J.Chem.Phys.* **54**, 5237 (1971).
- 2 W.G. Hoover and F.H. Ree, *J.Chem.Phys.* **49**, 3609 (1968).
- 3 R.P.A. Dullens, E.M. Claesson, D. Derks, A. van Blaaderen, and W.K. Kegel, *Langmuir* **19**, 5963 (2003).
- 4 R.P.A. Dullens, E.M. Claesson, and W.K. Kegel, *Langmuir* **20**, 658 (2004).
- 5 B. Widom, *J. Chem. Phys.* **39**, 2808 (1963).
- 6 R.J. Speedy, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **276**, 693 (1980).
- 7 R.P.A. Dullens, D.G.A.L. Aarts, and W.K. Kegel, *Proc.Natl.Acad.Sci. USA* **103**, 529 (2006).
- 8 R.P.A. Dullens, D.G.A.L. Aarts, and W.K. Kegel, *Phys.Rev.Lett.* **97**, 228301 (2006).