

Geprogrammeerde zelf-organisatie van colloïden

Microscopisch kleine deeltjes, zogeheten colloïden, bieden unieke mogelijkheden om ingewikkelde processen, zoals het kristalliseren van atomen en moleculen, experimenteel te bestuderen. Omdat uniform wisselwerkende bollen maar beperkte toepassingen hebben, gaan wetenschappers er nu toe over om colloïden met anisotrope vormen en/of wisselwerkingen tussen bepaalde gebieden van het colloïdoppervlak te maken. Men noemt deze nieuwe soort colloïden *patchy particles*. Dit artikel laat twee manieren zien hoe men zulke deeltjes met specifiek attractieve of afstotende gebieden kan maken en welke structuren men daarmee kan verkrijgen. Daniela Kraft

112

Het spontaan ontstaan van geordende structuren uit wanorde is een van de meest fascinerende verschijnselen in de natuur. Voorbeelden kunnen overal gevonden worden: de regelmatige rimpels in het zand of wolkenbanden op gelijkmatige afstand zijn alledaags voorkomende vormen van het ontstaan van patronen. Op een kleinere schaal, maar niet minder fascinerend, ontstaat een compleet virus spontaan uit losse proteïnen en erfelijk materi-

aal, DNA of RNA. Dit proces gebeurt spontaan en heeft niets anders nodig dan de bouwstenen zelf. Dat betekent dat de manier waarop virussen opgebouwd worden al door de bouwstenen vastgelegd is. Het is een heel nauwkeurig proces: alle virussen van één soort hebben dezelfde vorm en grootte. Ze bestaan uit een eiwitjasje (het viruscapside) dat het erfelijk materiaal beschermt. Fouten in het jasje zouden fataal voor het virus zijn: dan zou de cel het vreemde materiaal onmiddellijk herkennen en afbreken. Zo'n proces waar uit ongeordende, chaotisch verdeelde bouwstenen een geordende structuur ontstaat, heet zelfordenend. De bouwstenen van de bovenstaande voorbeelden zijn respectievelijk zandkorrels, waterdruppels, proteïnen en erfelijk materiaal.

Colloïden als modellen

Veel zelforganiserende systemen, zoals virussen, zijn zo klein dat ze ook met een goede lichtmicroscop niet in detail waargenomen kunnen worden. Om toch een inzicht in zulke processen te krijgen, worden vaak colloïdale modelsystemen ge-

bruikt. Colloïden zijn deeltjes of druppels, die in een ander medium, een gas, vloeistof of een vaste stof, fijn verdeeld zijn. Fijn verdeeld betekent hier dat ze minstens een dimensie bezitten die tussen 1 nm en 1 µm groot is. Colloïden komen in de natuur overal voor, bijvoorbeeld in bloed, boter en melk, en vinden een toepassing in veel producten, bijvoorbeeld in schoonmaakproducten, cosmetica en klei.

Hun afmetingen maken colloïden uitstekende modelsystemen voor onderzoek aan zelforganisatie: ze zijn groot genoeg om met een optische microscoop gezien te kunnen worden, maar tegelijkertijd klein genoeg om in een vloeistof door de Brownse beweging continu gemengd te worden. Minstens even belangrijk is dat zowel de vorm als ook de afstand van de wisselwerking tussen de colloïden aangepast kan worden. Een voorbeeld van zo'n aangepaste potentiaal zijn harde bollen: omdat hun interacties lijken op die van atomen en moleculen vertonen zij hetzelfde fasegedrag [1]. Maar veel, vooral biologische, structuren zijn niet toegankelijk met isotrope potentialen. Om dat gebied te ontsluiten heeft men deeltjes met een aniso-

Daniela Kraft (1983) studeerde natuurkunde aan de Universität Würzburg, Duitsland, waarvan het laatste jaar aan de University of Texas at Austin, VS (2006). In november 2010 promoveerde ze cum laude aan de Universiteit Utrecht bij Willem Kegel op het proefschrift getiteld: *Model Systems for Self-Assembly*. Zij is nu werkzaam als postdoc aan de New York University, VS, met een NWO Rubiconbeurs. Vanaf zomer 2013 zal ze als universitair docent aan de Universiteit Leiden verbonden zijn.



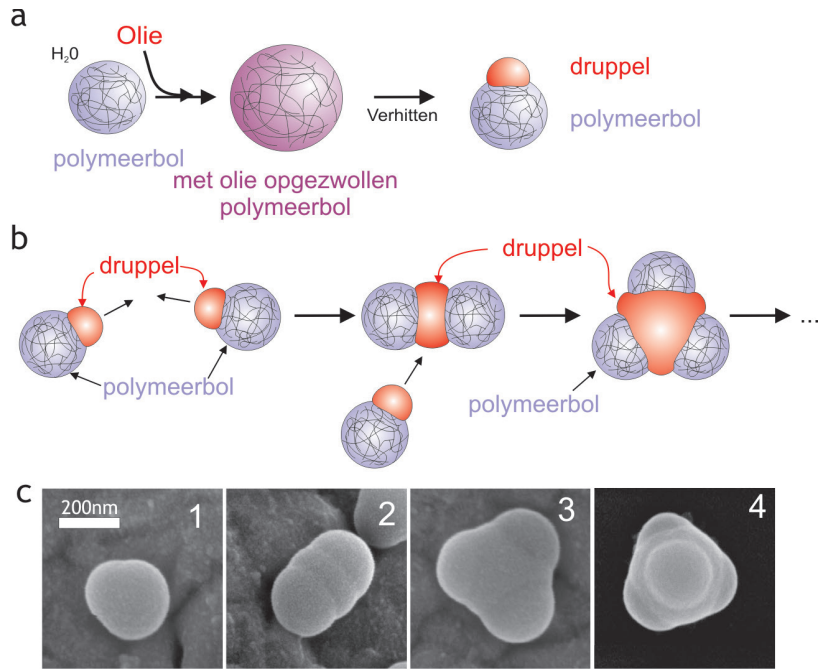
daniela.kraft@nyu.edu

trope vorm of wisselwerkingen nodig.

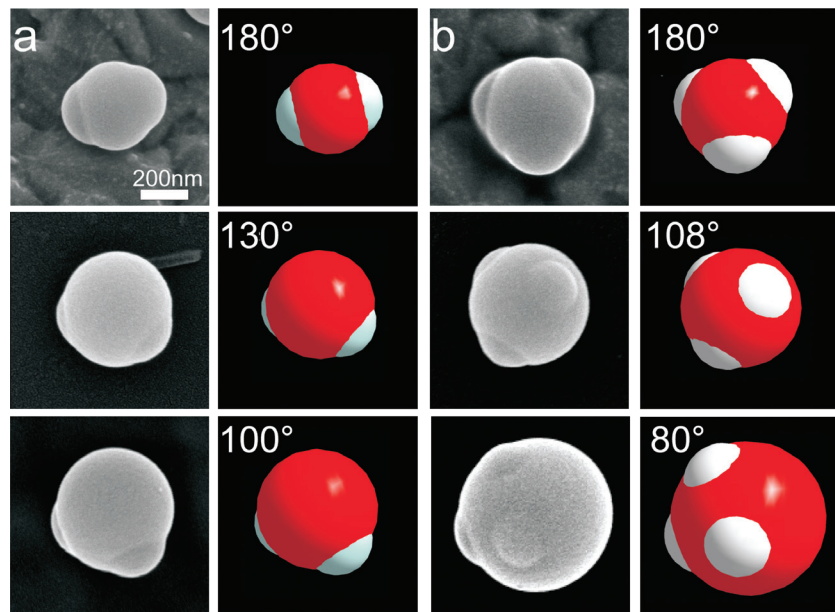
Zelforganisatie tot colloïdale moleculen

Een bijzonder interessant soort colloïden zijn zogenaemde *patchy particles*, oftewel colloïden met goed gedefinieerde gebieden aan het oppervlak, die elkaar aantrekken of afstoten. Het aantal en de posities van deze gebieden legt de structuur vast waarin de colloïden zich kunnen organiseren, bijvoorbeeld een kristalstructuur of gel [2]. Maar vooralsnog zijn *patchy particles*, die van tevoren vastgelegde 3D-structuren kunnen vormen, alleen met computers bestudeerd. Experimentele realisaties van zulke deeltjes blijven een uitdaging en pas kort geleden zijn de eerste 2D-kristallen verkregen [3].

Hoe kan men zulke deeltjes met elkaar aantrekkende gebieden maken? Wij gebruiken daarvoor polymeerbollen uit polystyreen (piepschuim) en PMMA (perspex) in water. Als vervolgens (polymeriseerbare) olie aan deze colloïdale oplossing toegevoegd wordt, zwellen de bollen net als microsponsjes op. De reden daarvoor is, dat olie niet graag met water mengt en liever in de olieachtige omgeving in de polymeerbollen zit. Door de volgezogen bollen te verwarmen, wordt een fasescheiding geïnduceerd. De polymeerketens in de bollen trekken samen en persen de olie eruit. Daardoor ontstaat een vloeibare oliedruppel aan het oppervlak van elk bolletje. Omdat de polymeerbollen dezelfde grootte hebben, zijn ook de druppeltjes allemaal van dezelfde grootte. Door de oppervlaktespanning tussen olie en water willen deze oliedruppeltjes eigenlijk veel liever één grote oliedruppel vormen, net zoals olie in een slasaus altijd weer samenvloeit. Om het oppervlak tussen olie en water te minimaliseren, vloeien twee druppeltjes als ze elkaar ontmoeten samen en verbinden zo de twee polymeerbollen met elkaar. Natuurlijk kan er ook nog een derde of vierde druppel met de oliedruppel samenvloeien en zo een nieuwe structuur van polymeerbollen opbouwen. De oliedruppels kunnen vervolgens worden gepolymeriseerd en met een microscoop worden bekeken (zie figuur 1). Dit zelforganiserend proces is analoog aan atomen, die door een binding moleculen vormen. Zulke colloïden worden dan ook



Figuur 1 a) Door polymeerbollen met olie op te zwellen en te verhitten, kunnen oliedruppels aan het oppervlak van de colloïden verkregen worden. b) Om het oppervlak tussen olie en water te minimaliseren, vloeien de druppels samen en verbinden de polymeerbollen tot colloïdale moleculen. c) Elektronenmicroscopieplaatjes van de colloïdale moleculen.



Figuur 2 Elektronenmicroscopieopnames van colloïden met a) twee of b) drie patches en 3D-model. Hoe groter de druppel (in rood) hoe kleiner de hoek tussen de polymeerbollen (wit).

colloïdale moleculen genoemd. De vorm van de colloïdale moleculen is afhankelijk van het aantal polymeerbollen, de bevochtiging van het deeltje en de hoeveelheid olie, maar is altijd hetzelfde voor elk soort molecuul [4].

Colloïdale moleculen met een hoek

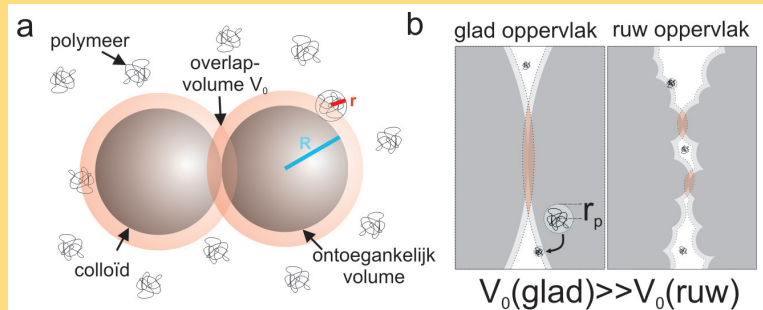
Voor druppeltjes groter dan het polymeerbolletje blijkt na de polymerisatie dat de bollen in de colloïdale moleculen niet meer precies tegenover elkaar

zitten, maar ze zijn onder een hoek geplaatst. Zie hiervoor figuur 2a. De reden daarvoor is dat de polymeerbollen graag tegen elkaar aanzitten. Hoe groter de oliedruppeltjes waren, hoe kleiner de hoek van het colloïdale molecuul is. Omdat de colloïden in figuur 2a op watermoleculen lijken, worden ze ook colloïdale watermoleculen genoemd. Ook voor drie of meer bollen verkrijgt men zulke colloïdale moleculen met een hoek (zie figuur 2b) [5]. Men kan deze colloïden ook als een

Depletie-interactie

De depletie-interactie tussen colloïden in oplossing wordt bepaald door de dichtheid van de kleinere polymeren ρ_p en het overlap-volume V_0 dat voor de polymeren beschikbaar komt als de colloïden bij elkaar komen [6, 7].

$$u = k_B T \cdot \rho_p \cdot V_0$$



Figuur 3 a) Een tweedimensionale schematische weergave van het voor de polymeren ontoegankelijke volume en het beschikbaar komende overlapvolume. b) Bij een ruw oppervlak is het overlapvolume (in rood) sterk verminderd en dus is de depletie-attractie tussen ruwe oppervlakken zwakker dan tussen gladde oppervlakken.

bijzondere vorm van patchy particles beschouwen: als het materiaal van de colloïden en de druppels verschillen, ontstaan er gebieden met andere eigenschappen. De goede controle over de grootte, positie en aantal van deze gebieden geeft ons de mogelijkheid om vervolgens nieuwe structuren op te bouwen, die met bollen alleen niet te verkrijgen zijn.

Specifieke attractie door oppervlakteruwheid

Om deze colloïdale moleculen via specifieke gebieden (*patches*) met elkaar te laten wisselwerken, hebben we gebruik gemaakt van de zogenaamde depletie-interactie [6, 7] (zie kader *Depletie-interactie*). Deze aantrekkingskracht is een entropische kracht die ontstaat door toevoeging van kleinere colloïden, bijvoorbeeld polymeren, aan de colloïdale oplossing. In aanwezigheid van de colloïden hebben de polymeren minder volume beschikbaar en een lagere translatie-entropie. Door de colloïden bij elkaar te duwen, overlappen de voor de polymeren ontoegankelijke volumina. Er komt extra volume, het zogenoemde overlapvolume, en dus translatie-entropie vrij. De colloïden ervaren een effectieve aantrekkingskracht. Hoe groter het overlapvolume tussen de colloïden en hoe meer polymeren in oplossing zijn des te sterker deze kracht is.

Teneinde de grootte van het overlapvolume tussen bepaalde gebieden op het oppervlak te manipuleren, gebruiken wij deeltjes die uit twee bolvormige onderdelen bestaan: de ene helft heeft een gladde en de andere helft heeft een ruwe oppervlak. Ze zijn gemaakt door gladde oliedruppels op ruwe polymeerbollen te zetten, zoals hierboven beschreven. Het overlapvolume van de gladde kant van de colloïden is groter dan voor de ruwe kant en men verkrijgt dus een attractief gebied aan de gladde kant [8]!

Een colloïdaal model voor zeepmoleculen

Onze keuze voor deze deeltjes was niet toevallig: zeepmoleculen bestaan ook uit twee onderdelen, namelijk één kant die graag in contact is met water en één kant die graag in contact is met olie. Men noemt zulke moleculen dan ook 'amfiel', van het oudgriekse woord *amfi* = 'aan beiden kanten' en *fiel* = 'liefhebbend'. In water vormen zij ondermeer bolvormige structuren, waar ze met de olieliefhebbende kant naar binnen wijzen, om zo min mogelijk in contact met water en zo veel mogelijk in contact met olieliefhebbende onderdelen te zijn. Zulke structuren heten micellen.

Ook in het geval van onze colloïden trekken deze elkaar maar aan één van de twee kanten aan. In oplossing worden

men deze colloïden bolvormige structuren, met de gladde kanten van de colloïden naar het midden en de ruwe kanten naar buiten gericht, zie figuur 4. Naar analogie met moleculaire micellen noemen wij deze clusters colloïdale micellen.

In oplossing vindt men niet alleen clusters van een bepaalde voorkeursgrootte, maar altijd ook losse colloïden. Voor zeepmoleculen noemt men de karakteristieke concentratie van losse zeepmoleculen de kritische micelconcentratie. Pas boven deze concentratie ontstaan micellen. Analoog aan de formule voor de kritische micelconcentratie van zeep kan er een verhouding voor colloïden afgeleid worden. Men vindt dat deze concentratie bepaald wordt door de attractiesterkte tussen en de geometrie van de colloïden. Onze colloïden met een ruwe en een gladde kant zijn dus inderdaad een modelsysteem voor amfiële moleculen en vormen colloïdale micellen [9].

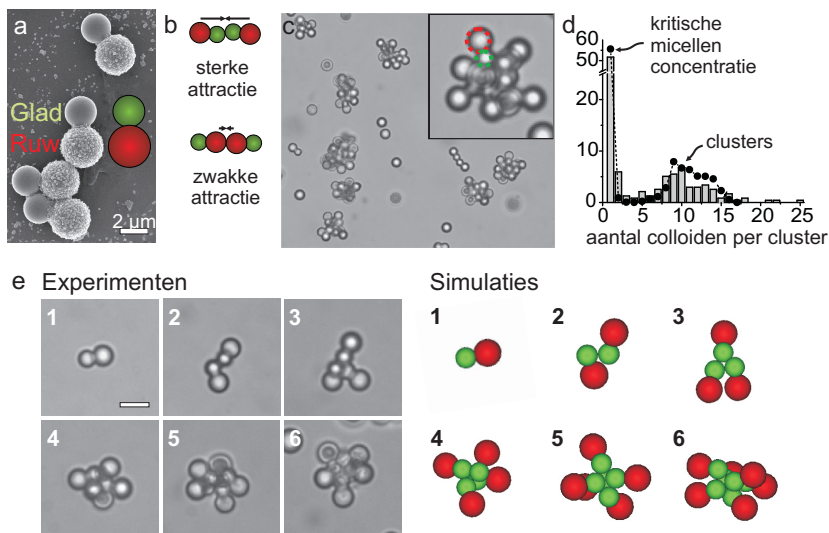
Terwijl de thermodynamica analoog is aan die van moleculaire micellen, vinden we fundamentele verschillen in de dynamica. Door hun moleculaire grootte ontstaan er al voor lage attractieve energieën rond de $10 k_B T$ per molecuul zeepmicellen. Om deze reden kunnen moleculaire micellen makkelijk zeepmoleculen uitwisselen en stelt zich snel een thermodynamisch evenwicht in. De grotere colloïden hebben een veel sterkere attractie nodig om micellen te kunnen vormen, namelijk tientallen $k_B T$ per colloïd. Deze sterke attractie zorgt ervoor dat uitwisseling van colloïden tussen de colloïdale micellen bijna niet voorkomt en het systeem slechts extreem traag in evenwicht komt. Het is een uitdaging voor toekomstige experimenten met patchy particles, om op kortere tijdschalen evenwichtsstructuren te vormen.

Natuurlijk zijn niet alleen colloïden met één attractief gebied patchy particles. Colloïdale moleculen met ruwe en gladde oppervlaktes zijn bijzonder interessant, omdat zij meerdere patches op goed gedefinieerde posities hebben. Als de patches in het midden van het colloïd liggen, verwacht men 2D-kristalstructuren te verkrijgen. Voor patches die aan één kant van de colloïden zitten, zoals bijvoorbeeld voor de colloïdale watermoleculen, zouden 3D-clusters kunnen ontstaan. Door het

aantal en de locatie van de patches vast te leggen, kan men de zelforganisatie van de colloïden ‘programmeren’ en zowel toegepaste als ook fundamentele kwesties op het gebied van zelforganisatie bestuderen. Genoeg mogelijkheden tot exploratie dus!

Referenties

- 1 P. Pusey, W. Van Meegen, *Nature* (1986).
- 2 E. Bianchi, J. Largo, P. Tartaglia, E. Zaccarelli, F. Sciortino, *Phys Rev Lett* **97**, 168301 (2006).
- 3 Q. Chen, S. C. Bae, S. Granick, *Nature* **469**, 381–384 (2011).
- 4 D. J. Kraft et al., *J Am Chem Soc* **131**, 1182–1186 (2009).
- 5 D. J. Kraft, J. Groenewold, W. K. Kegel, *Soft Matter* **5**, 3823 (2009).
- 6 S. Asakura, F. Oosawa, *J Polym Sci* **33**, 183–192 (1958).
- 7 A. Vrij, *Pure Appl. Chem* (1976).
- 8 K. Zhao, T. G. Mason, *Phys Rev Lett* **99**, 268301 (2007).
- 9 D. Kraft, proefschrift HS 6, Universiteit Utrecht (2010), submitted for publication.



Figuur 4 a) Elektronenmicroscopplaatje van de colloïden, b) met specifiek attractief gebied. c) Lichtmicroscopplaatje van de colloïdale micellen in oplossing. d) Grootteverdeling van de clusters. e) Vergelijk tussen clusters gevonden in experimenten en in simulaties.

NTvN-Prijsvraag - Uitslag

De jaarlijkse prijsvraag van de NNV en het NTvN biedt pasgepromoveerden en promovendi de gelegenheid hun promotieonderzoek onder de aandacht van een breed fysisch publiek te brengen. “We dagen je uit een artikel van maximaal 2000 woorden te schrijven”, zo luidde de prijsvraag, die dit jaar voor de achttiende keer is gehouden. Dat klinkt niet zo moeilijk; de meeste promovendi hebben dat weleens eerder gedaan. Maar, aldus de prijsvraag, doe dit “op een voor fysici buiten jouw vakgebied heldere wijze. Een populariserende schrijfstijl juichen we toe, maar we hechten ook veel waarde aan een inhoudelijk sterk verhaal en duidelijk beeldmateriaal.” Dan wordt het al een stuk lastiger...

Negen jonge natuurkundigen durfden dit jaar de uitdaging aan. De onderwerpen varieerden sterk: van diep theoretisch tot toegepast experimenteel, met verhalen over vortexdualiteit, interpretatie van lichtflitsen door de hersenen, supergeleidende detectoren, de mogelijkheid van gravitationele afstoting, manipuleren van NMR, anisotrope colloïden, moleculaire botsingen in de atmosfeer, fotonische kristallen en het groeien van dunne metaalfilms. Artikelen over zulk verschillende onderwerpen zijn niet bepaald gemakkelijk te vergelijken. Het ene onderwerp is nu eenmaal minder gemakkelijk eenvoudig uit te leggen dan het andere.

De kwaliteit van de inzendingen was behoorlijk hoog. Het heeft de jury, die dit jaar bestond uit Richard Engeln, Claud Biemans, Peter Siegmund en Helko van den Brom, vele discussies en hoofdbrekens gekost om de prijswinnaars te bepalen en tot een goede rangschikking te komen. Er was er niet een die er met kop en schouders bovenuit stak.

Uiteindelijk is er zelfs geen echte winnaar gekomen, maar is besloten tot een gedeelde eerste en tweede prijs. Deze prijs wordt gedeeld door Daniela Kraft met het artikel *Geprogrammeerde zelforganisatie van colloïden* en Merel Leistikow met het artikel getiteld *Fotonische kristallen zijn leger dan vacuüm*. In haar artikel weet Daniela Kraft de lezer tot het eind te boeien door aan de hand van heldere figuren het principe, de fabricage, de visualisatie en de mogelijke toepassingen van anisotrope colloïden uit te leggen. Merel Leistikow vertelt in een al even soepel lopend verhaal dat vervalcurves van spontane emissie door quantum dots laten zien dat vacuümfluctuaties onderdrukt worden in fotonische kristallen. Beide artikelen kunt u in dit nummer terugvinden.

De derde prijs is toegekend aan Dennis Grimminck voor zijn inzending *Kernspin-interactie-engineering in de vastestof-NMR*. Een lastig onderwerp, dat niet eenvoudig uit te leggen is, maar waarbij de auteur de diepgang niet uit de weg is gegaan en toch een vlotte schrijfstijl heeft weten te behouden. Een knap stuk werk, dat u kunt lezen in het volgende nummer.

We willen alle inzenders hartelijk danken voor hun bijdrage. Ook de meeste van de inzendingen die buiten de prijzen zijn gevallen zijn van goede kwaliteit. Enkele daarvan zult u kunnen lezen in een van de volgende nummers. De prijsuitreiking zal op 30 mei plaatsvinden op FYSICA-CHEMIE 2012 aan de Universiteit Twente.

Namens de prijsvraagjury,
Helko van den Brom.