

Orde uit wanorde

Van plantensex via Einstein naar zelfassemblage van nanodeeltjes

Toen de Schotse botanicus Robert Brown in het begin van de negentiende eeuw stuifmeelkorrels bestudeerde onder zijn microscoop, meende hij in eerste instantie een waarneming van belang gedaan te hebben in zijn speurtocht naar het voortplantingsmechanisme bij planten. Immers, de korrels van enkele micrometers groot krioelden minuten-, dagen-, zelfs wekenlang kriskras heen en weer in de waterdruppel tussen de dekglasjes, aangedreven door... schijnbaar niets!

Marjolein Dijkstra, Joost de Graaf, Daniel Vanmaekelbergh en René van Roij

270

De motor van deze eeuwig voortdurende beweging van de stuifmeelkorrels moest haast wel de gezochte levensbron van de plant zijn. Groot moet Browns teleurstelling geweest zijn toen hij ontdekte dat ook andere deeltjes dezelfde onregelmatige maar eeuwig voortdurende beweging maakten in water; zelfs fijn-gemalen gruisdeeltjes afkomstig van een drieduizend jaar oude Egyptische sphinx – het meest dode dat hij zich kon voorstellen – krioelden levenslustig door het water. Hij concludeerde terecht dat deze (naar hem genoemde) Brownse beweging niets met leven en plantensex van doen had.

Marjolein Dijkstra (1967) is verbonden aan het Debye Institute for Nano-materials Science te Utrecht. In haar onderzoek richt zij zich op theorie en computersimulaties van colloïden, vloeibare kristallen en polymeren. Zij ontving in 2006 een Vici beurs van NWO en is in 2007 benoemd tot hoogleraar.

M.Dijkstra1@uu.nl



Einstein en Perrin en het bestaan van atomen

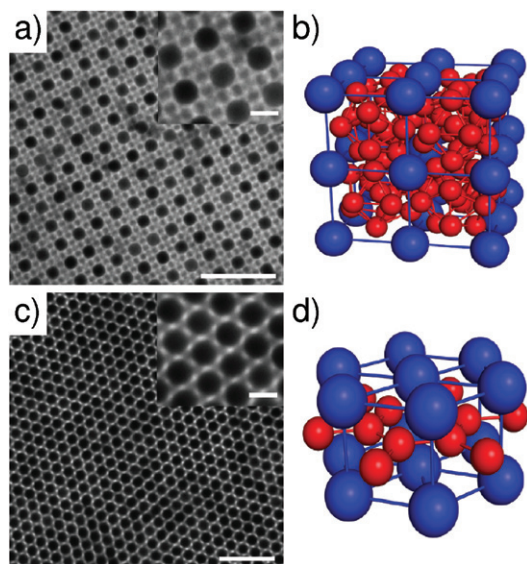
Hoewel de observaties van Brown dus geen bioloog kon intrigeren, werd er in de loop van de negentiende eeuw wel door natuurkundigen gespeculeerd over de oorzaak en aard van de Brownse beweging. In 1905 publiceerde Albert Einstein drie baanbrekende wetenschappelijke artikelen: een over speciale relativiteitstheorie, een over lichtquanta en een over Brownse beweging. In dit laatste artikel liet Einstein zien dat de onregelmatige beweging mogelijk verklaard zou kunnen worden door botsingen van onzichtbare 'watermoleculen' met de zichtbare deeltjes. Einstein had ook het briljante inzicht dat deze Brownse deeltjes (die tegenwoordig vaak colloïdale nanodeeltjes genoemd worden) zich in thermodynamisch opzicht precies hetzelfde gedragen als atomen en moleculen. Colloïden kunnen net zoals atomen kriskras bewegen en een wanordelijke gas- of vloeistoffase vormen, maar colloïden kunnen ook net zoals atomen zich spontaan netjes rangschikken op een kristalrooster. De Fransman

Jean Perrin gebruikte deze analogie dan ook om met zijn experimenten aan colloïdale vloeistoffen voor eens en voor altijd het bestaan van atomen en moleculen te bewijzen. Zelfs die tijdgenoten die zeer sceptisch waren over het bestaan van atomen, de onzichtbare bouwstenen van de materie, waren nu overtuigd. De Nobelprijs van 1926 viel Perrin ten deel voor zijn definitieve bewijs van de atoomhypothese.

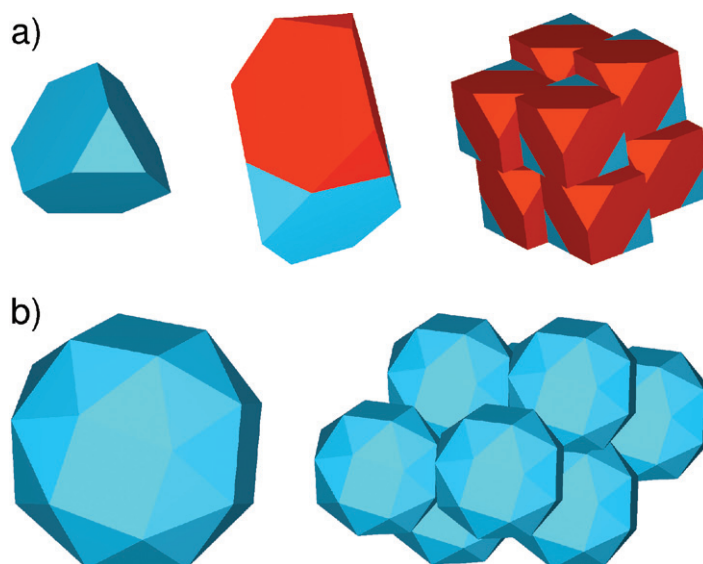
Aangezien Brownse deeltjes van ongeveer een micron groot goed zichtbaar zijn onder een (confocale) microscoop, bieden zulke systemen een

Joost de Graaf (1985) behaalde zijn Master theoretische natuurkunde aan de Universiteit Utrecht in 2008. Hij is op dit moment bezig met zijn promotie-onderzoek aan het Debye Institute for NanoMaterials Science (Utrecht) onder begeleiding van Marjolein Dijkstra en René van Roij. Zijn onderzoek richt zich op het ontwikkelen van nieuwe technieken voor het besturen van het gedrag van anisotrope deeltjes en deeltjes in anisotrope omgevingen.





Figuur 1 Binaire kristallen gevormd in een suspensie van PbSe (11,0 nm in diameter) en CdSe (5,8 nm in diameter) halfgeleidernanokristallen. a) Transmissie-elektronenmicroscopieplaatjes van de $\text{PbSe}(\text{CdSe})_{13}$ structuur, analoog aan de atomaire NaZn_{13} kristalstructuur met een eenheidscel in b). c) Transmissie-elektronenmicroscopieplaatjes van de $\text{PbSe}(\text{CdSe})_2$ structuur, analoog aan de atomaire AlB_2 -structuur, zie eenheidscel in d) [1].



Figuur 2 Theoretische voorspellingen voor de dichtste pakkingen van a) afgekapte tetraëders die dimeren vormen en zich vervolgens ordenen op een regelmatig kristalrooster, waarbij de ruimte voor 98.8% gevuld is [3] en b) stompe hexaëder.

uitgelezen mogelijkheid om fundamentele processen zoals smelten en vriezen in detail te bestuderen – iets wat vele malen lastiger is voor atomaire of moleculaire deeltjes die immers niet of nauwelijks zichtbaar zijn. De afgelopen jaren is op deze manier veel inzicht verkregen in de fysica van de (zachte) gecondenseerde materie.

Zelfassemblage van nanodeeltjes

Een belangrijke recente ontwikkeling in de nanotechnologie is de grote vooruitgang die geboekt is in de chemische synthese van goed gekarakteriseerde colloïdale deeltjes. Men kan nu bijvoorbeeld met grote precisie deeltjes ter grootte van slechts enkele nanometers synthetiseren van allerlei materialen (bijvoorbeeld metaal, halfgeleiders, organisch, magnetisch, plastic) én in allerlei vormen, zoals staafjes, kubussen, kruisjes, achtpootjes, sterretjes, capsules, cornetto's, met als resultaat een goed gevulde colloïdale scheikundendoos. Ook deze nanodeeltjes vertonen Brownse beweging in een vloeibaar medium zoals water of olie, en kunnen spontaan zelfassembleren in kristalstructuren die de basis vormen voor nieuwe geavanceerde materialen. De structuur van deze kristallen wordt bepaald

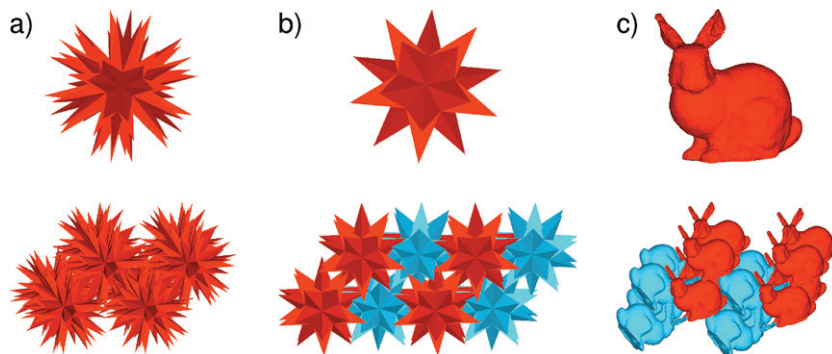
door de interacties tussen de nanodeeltjes en de externe condities (temperatuur, druk, medium). Ook worden vaak externe velden (elektrisch, magnetisch, gravitatie, grensvlakken) gebruikt om de zelfassemblage te sturen. Het voorspellen van welk kristal nu precies onder welke condities gevormd zal worden is één van de grote uitdagingen in de gecondenseerde materie. Er wordt tegenwoordig dan ook veel onderzoek gedaan aan deze meta-materialen met een hiërarchische structuur (atoom → nanodeeltje → kristal). Zowel de chemische synthese van nieuwe nanodeeltjes, het identificeren van geschikte deeltjes en condities voor de zelfassemblage, als het meten van de fysische eigenschappen en de theoretische voorspelling van dit alles met computersimulaties en theorie, spelen hierbij een essentiële rol. Hieronder bespreken we een aantal zelfgeassembleerde kristallijne structuren van bollen, regelmatige veelvlakken en achtpootjes. Tevens bekijken we hoe externe krachten, zoals uitgeoefend door elektrische velden of vloeistofgrensvlakken, de zelfassemblage beïnvloeden.

Entropie van kristallen van nanokristallen

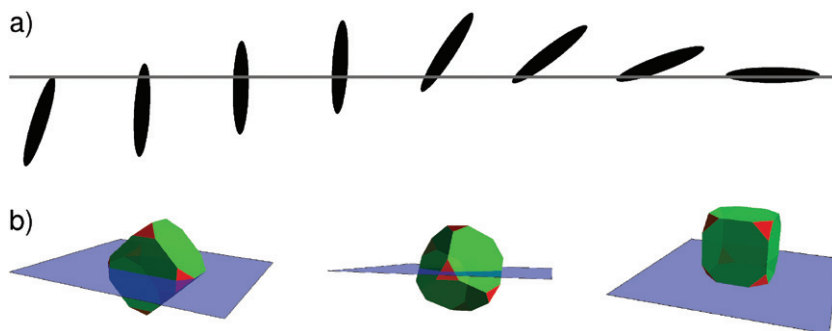
Metallische of halfgeleidende nano-

kristallen met een typische grootte van 2 tot 10 nanometer worden vaak gesynthetiseerd met een organische moleculaire schil om hen heen. Deze moleculaire schil, gevormd door een monolaag van liganden, zorgt voor een goede oplosbaarheid en colloïdale stabiliteit van de nanodeeltjes. De Van der Waalsattracties tussen de nanokristallen worden door de sterische repulsies van de geadsorbeerde liganden afgeschermd, hierdoor gedragen de kristallen zich in een goed (organisch) oplosmiddel effectief als harde bollen.

Bij voldoende hoge concentraties zullen deze bollen spontaan kristalliseren omdat de entropie van het geordende kristal groter is dan die van de ongeordende vloeistof – er zijn meer microtoestanden in de geordende toestand dan in de dichte wanordelijke toestand waarin alles ‘klem’ zou zitten. Het is duidelijk dat de roosterafstand in een dergelijk colloïdaal kristal van de orde van de diameter van de Brownse bollen zal zijn. Voor het geval dat de diameter van de bollen een paar honderd nanometer is, dus in de orde van grootte van de golflengte van zichtbaar licht, zal het betreffende ‘fotonische’ kristal dus zeer sterk met licht wisselwerken. Dit geeft niet alleen prachtige optische effec-



Figuur 3 Theoretische voorspellingen voor de dichtste pakkingen van drie niet-convexe deeltjes: a) de echidnaeder, b) de grote sterdodecaëder en c) de Stanford bunny [3].



Figuur 4 a) De adsorptiedynamica van een ellipsoidaal deeltje aan een vloeistof-vloeistofgrensvlak. De tijd loopt van links naar rechts; de eerste configuratie laat de oriëntatie van het deeltje zien wanneer het contact maakt met het grensvlak, de laatste configuratie laat de evenwichtspositie zien van het deeltje. b) De drie meest voorkomende evenwichtsposities van een afgekapt kubusvormig deeltje aan een vloeistof-vloeistofgrensvlak. De triangulaire en octagonale vlakken hebben verschillende affiniteiten (*wetting*-eigenschappen) voor de twee media. De contacthoek van de octagonale vlakken neemt af van links naar rechts.

ten (bijvoorbeeld in edelstenen zoals opaal), maar het heeft ook de potentie om dergelijke structuren te gebruiken voor optische schakelaars en draden – zodat we (op termijn) licht kunnen manipuleren in een periodieke structuur zoals we nu elektronen in een halfgeleider kunnen manipuleren. Een geheel nieuw scala aan geordende nanostructuren kan verkregen worden door verschillende soorten nanokristallen met metallische, (half) geleidende, magnetische of optische eigenschappen te beschouwen. In samenwerking met de experimentele groep van Daniel Vanmaekelbergh

Daniel Vanmaekelbergh (1958) is verbonden aan het Debye Instituut for Nanomaterials Science te Utrecht. Zijn groep richt zich op de synthese en de elektrische en optische karakterisatie van halfgeleidernanostructuren en grafen, met focus op het verband tussen de lokale (*single-dot*) eigenschappen en ensemble eigenschappen.



(Utrecht) hebben we onlangs laten zien dat halfgeleidende nanokristallen, ook wel *quantum dots* genoemd, binaire (en ternaire) kristalstructuren vormen die precies overeenkomen met de theoretische voorspellingen voor mengsels van grotere en kleinere harde bollen [1,2]. Hierbij ordenen de nanokristallen zich op een zogenaamd superrooster, waarvan de structuur overeenkomt met die van het atomaire AlB_2 , NaZn_{13} , MgZn_2 kristal (zie figuur 1). Deze kristallen van nanokristallen worden door entropie gestabiliseerd: de superroosterstructuur wordt puur bepaald door de dichtst mogelijke pakking van deze nanodeeltjes. Deze driedimensionale nanostructureerde halfgeleidermaterialen zouden tot nieuwe innovatieve materialen kunnen leiden voor bijvoorbeeld katalysatoren of zonnecellen.

Pakkingen van willekeurig gevormde nanodeeltjes: een computerspel

Echter, doordat de vorm en de interacties van de colloïdale nanodeeltjes steeds complexer zijn

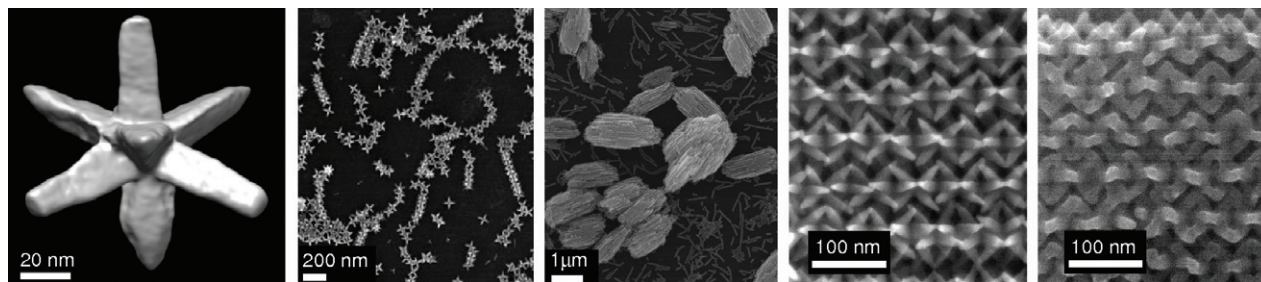
geworden, bestaat er een dringende behoefte aan algemenere en efficiëntere methoden om de kristalstructuren te voorspellen. Om de pakking van willekeurig gevormde nanodeeltjes te kunnen voorspellen, hebben we een techniek nodig om te bepalen of twee deeltjes wel of niet met elkaar overlappen. Onze groep heeft onlangs een methode ontwikkeld om willekeurig gevormde deeltjes te beschrijven, waarbij het oppervlak van het deeltje wordt benaderd door een betegeling van driehoeken. Het controleren op een overlap tussen twee nanodeeltjes reduceert nu tot het detecteren van een doorsnijding tussen twee driehoekjes. Dit soort detectie-algoritmes worden ook veelvuldig gebruikt in computerspelletjes. Met behulp van deze triangulatiemethode, in combinatie met een Monte Carlo-simulatie die gericht is op het voorspellen van kristalstructuren, hebben we onlangs pakkingen van een zeer groot aantal willekeurig gevormde deeltjes bepaald [3,4]. Figuren 2 en 3 laten de dichtste pakkingen zien voor verschillende convexe en niet-convexe deeltjes. Hierbij hebben we zelfs de dichtste pakking (66.1%) van de Stanford bunny (een bekend driedimensionaal grafisch computermodel) bepaald.

Sturing van de zelfassemblage van anisotrope nanodeeltjes

Experimenteel blijkt het nog steeds erg lastig om niet-bolvormige (anisotrope) nanodeeltjes spontaan te laten ordenen in structuren, waarin alle deeltjes netjes op een rooster zitten en ook nog eens opgelijnd zijn. Om deze zelforganisatie een handje te helpen, worden vaak elektrische of magnetische velden gebruikt om de deeltjes op te lijnen, of de zelforganisatie vindt plaats in de nabijheid

René van Roij (1968) is verbonden aan het Instituut voor Theoretische Fysica te Utrecht. Zijn onderzoek richt zich op theoretische voorspellingen van fasenovergangen en zelfassemblerende structuren in zachte gecondenseerde materie, met name vloeibare kristallen, electrolyten, colloïdale suspensies, en emulsies. Hij ontving recent een Vici-beurs van NWO.





Figuur 5 Een aantal experimentele resultaten voor de nano-achtpoten. Van links naar rechts: een reconstructie van een enkele nano-achtpoot, kettingen van nano-achtpoten, superstructuren van nano-achtpoten, de driedimensionale steigerstructuur en de gelaste steigerstructuur [5].

van een (bijvoorbeeld olie-water) grensvlak waarop de deeltjes kunnen adsorberen. Onze groep heeft recent het effect van een elektrisch veld op de ophijning van diëlektrische nanodeeltjes bepaald door de polarisatietensor uit te rekenen met behulp van gekoppelde dipoolberekeningen [5]. Op deze manier hebben we berekend dat kubussen niet opgelijnd kunnen worden, maar bijvoorbeeld halteres of kommetjes wel. Vanwege de competitie tussen de anisotropie en de grootte van een nanodeeltje bestaat er een optimale deeltjesvorm, waarbij het deeltje het gemakkelijkst opgelijnd kan worden in een elektrisch veld. Om de adsorptie van anisotrope deeltjes aan een vloeistof-vloeistofgrensvlak te bestuderen hebben we de positie- en oriëntatieafhankelijke adsorptiepotentiaal berekend met behulp van de triangulatiemethode [6]. Deze potentiaal stelt ons in staat om de dynamica van het adsorptieproces te bepalen [7]. Figuur 4 laat als voorbeeld de drie meest voorkomende evenwichtsposities zien voor adsorptie van een afgekapte kubus aan een vloeistof-vloeistofgrensvlak. De triangulaire en octagonale vlakken hebben verschillende affiniteiten (*wetting*-eigenschappen) voor de twee media. Tevens laten we in figuur 4 de adsorptiedynamica zien van een ellipsoïdaal deeltje aan een grensvlak.

Nano-achtpoten ordenen zichzelf tot kettingen en steigers

In samenwerking met de groep van Liberato Manna (Genua & Delft) hebben we ook achtpotige nanodeeltjes bestudeerd [8]. Door het oplosmiddel van de nano-achtpoten te veranderen, is men er in geslaagd om de deeltjes zichzelf te laten ordenen in twee stappen. Eerst vormen deze deeltjes kettingen, die vervolgens een driedimensionale steigerstructuur aannemen.

In deze driedimensionale structuur kunnen vervolgens de armen van de nano-achtpoten aan elkaar 'gelast' worden waardoor een rigide materiaal ontstaat. De regelmatige en compacte, maar ook poreuze steigerstructuur is van belang bij het ontwikkelen van nieuwe materialen, zoals een nano-zeef. Met behulp van theoretische berekeningen en computersimulaties gebaseerd op onze triangulatiemethode zijn we er in geslaagd om een verklaring te geven voor de intrigerende hiërarchische zelfassemblage van deze achtpotige nanodeeltjes. Onze Hamaker-de Boer-berekeningen van de Van der Waalsinteracties lieten zien dat de vorm van de deeltjes leidt tot richtingsafhankelijke attracties tussen de nano-achtpoten. Wanneer de Van der Waalskrachten bijzonder klein zijn, bijvoorbeeld wanneer de deeltjes opgelost worden in chloroform (een goed oplosmiddel), blijven de nano-achtpoten vrij bewegen. Door een sterker apolair oplosmiddel (bijvoorbeeld thinner) te gebruiken, worden de krachten versterkt. Hierdoor trekken de kernen van de achtpoten elkaar meer aan en ontstaan er kettingen. Wanneer het oplosmiddel nog apolairder wordt gemaakt, beginnen ook de 'poten' elkaar sterker aan te trekken. De kettingen worden dan langer en gaan elkaar ook zijwaarts aantrekken totdat zich op den duur een steiger vormt (zie figuur 5 en 6). Het zelforganisatieproces wordt dus uitsluitend gedreven door de vorm van de nano-achtpoten.

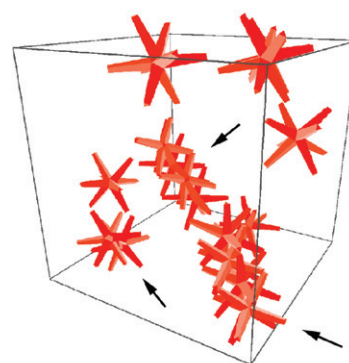
Historische rode draad

Zodoende loopt er een interessante historische rode draad van de vermeende plantensex, via Einstein en Perrin, naar hedendaags onderzoek aan zelfassemblerende nanodeeltjes en nieuwe materialen. Het fundamentele onderliggende mechanisme

van de zelfassemblage is de Brownse beweging, gedreven door de thermische fluctuaties in het moleculaire vloeibare medium; dus letterlijk orde uit wanorde. Een grote uitdaging voor de nabije toekomst zit in het begrijpen en uitrekenen van de effectieve interacties en in het voorspellen van de gevormde hiërarchische structuren.

Referenties

- 1 W. H. Evers, B. de Nijs, L. Filion, S. Castillo, M. Dijkstra en D. Vanmaekelbergh, *Nano Letters* **10**, 4235–4241 (2010).
- 2 W. H. Evers, H. Friedrich, L. Filion, M. Dijkstra en D. Vanmaekelbergh, *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 9655–9657 (2009).
- 3 J. de Graaf, R. van Roij en M. Dijkstra, *Physical Review Letters* **107**, 155501 (2011).
- 4 L. Filion, M. Marechal, B. van Oorschot, D. Pelt, F. Smalenburg en M. Dijkstra, *Physical Review Letters* **103**, 188302 (2009).
- 5 B.W. Kwaadgras, M. Verdult, M. Dijkstra en R. van Roij, *The Journal of Chemical Physics* **135**, 134105 (2011).
- 6 J. de Graaf, M. Dijkstra en R. van Roij, *Physical Review E* **80**, 051405 (2009).
- 7 J. de Graaf, M. Dijkstra en R. van Roij, *Journal of Chemical Physics* **132**, 164902 (2010).
- 8 K. Miszt, J. de Graaf, G. Bertoni, D. Dorfs, R. Brescia, S. Marras, L. Ceseracciu, R. Cingolani, R. van Roij, M. Dijkstra en L. Manna, *Nature Materials* **10**, 872–876 (2011).



Figuur 6 Resultaat van een simulatie waarin de vorming van kettingen te zien is. De stukjes ketting zijn hier aangegeven met pijltjes.