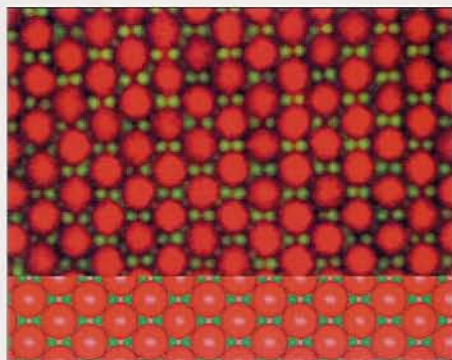
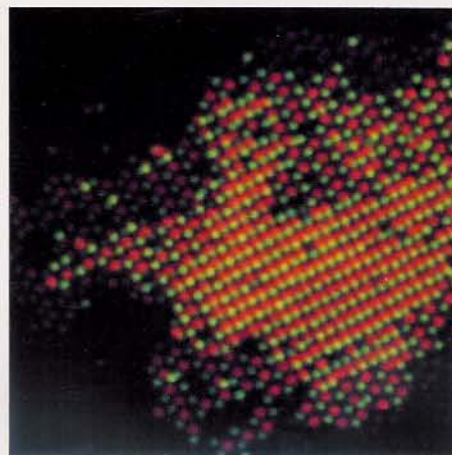


Een opname met een confocale fluorescentie-microscop van aggregaten van grote, negatief geladen deeltjes (rood fluorescerend) die bedekt zijn met kleinere, positief geladen deeltjes (groen fluorescerend). De rode deeltjes hebben een diameter van ongeveer $1\ \mu\text{m}$ en de groene deeltjes zijn driemaal zo klein.



Een opname met een confocale microscop van een kristalvlak van negatieve deeltjes met een diameter van $1\ \mu\text{m}$ (rood) en positieve deeltjes die driemaal zo klein zijn (groen). In dit colloïdale zoutkristal is elk groot deeltje omringd door zes kleine deeltjes. Het model (onder) is verkregen uit een voorspelling van deze structuur en toont hetzelfde kristalvlak van dit kristal dat analoog is aan dat van een met een alkalimetaal gedoopte buckyball: A_6C_{60} .



Een opname met een confocale microscop van positieve (rode) en negatieve (groene) deeltjes die samen een kristal vormen met dezelfde structuur als het zout cesiumchloride (de deeltjes hebben een doorsnede van $2\ \mu\text{m}$). In de figuur is terrasvorming van verschillende kristalvlakken boven elkaar te herkennen.

ZOUTEN MAKEN MET COLLOÏDEN

Tegengesteld geladen colloïdale deeltjes laten zich stapelen tot **prachtige kristallen**. Hiermee ontvouwt zich een geheel nieuw onderzoeksveld waar colloïden model staan voor complexe systemen. En wellicht levert het ook nieuwe materialen als elektronische inkten en fotonische kristallen.

ALFONS VAN
BLAADEREN EN
MARJOLEIN DIJKSTRA

Tot voor kort dacht men dat colloïden ongeladen zijn in apolaire oplosmiddelen. Inmiddels is het duidelijk dat de ladingen er wel zijn, maar dat het er zo weinig zijn dat ze vrijwel geen invloed hebben bij gemiddelde volumefracties. Het effect van bijvoorbeeld slechts honderd ladingen op een bolvormig deeltje van $1\ \mu\text{m}$ doorsnede, is echter alles behalve verwaarloosbaar in een mengsel van tegengesteld geladen deeltjes. Dan zijn de interacties tussen de

deeltjes tussen de vijf- en tienmaal de bewegingsenergie en dat is merkbaar.

Naar nu blijkt, is het niet moeilijk om in apolaire oplosmiddelen kleine ladingdichtheden te realiseren. Een bijkomend voordeel is dat deze interacties niet zo groot zijn dat het systeem onmiddellijk

Er zijn zelfs structuren zonder equivalent in gewone kristallen mogelijk

uit evenwicht valt. Evenwichtsfasen, zoals kristallen, hebben dan de tijd om zich te vormen tussen tegengesteld geladen deeltjes. Dit geeft prachtige ionische colloïdale kristallen (zie illustraties). Het feit dat de binaire kristallen zijn opgebouwd uit deeltjes met afmetingen boven de $1\ \mu\text{m}$ was nog niet eerder vertoond.

De zwaartekracht, die verschillend werkt op deeltjes van verschillende afmeting en samenstelling, maakt het vrijwel onmogelijk om evenwicht te bereiken tussen grotere deeltjes. Omdat er al in de colloïdale vloeistof, voordat kristallisatie heeft plaatsgevonden, sterke attractieve wisselwerkingen optreden, is de vloeistof be-

hoorlijk gestructureerd met veel plusminparen. Hierdoor worden de verschillen in zwaartekracht op de afzonderlijke deeltjes uitgemiddeld. Zelfs van deeltjes met een dichtheidsverschil van 1 g/ml (silica-pmma) kunnen nu ionische kristallen worden gegroeid. Dit is van belang om dergelijke kristallen toe te passen.

Bij het gebruik van verschillende materialen is het mogelijk om bijvoorbeeld een van de deeltjes selectief te verwijderen om het aantal mogelijke symmetriën en vulfracties van de kristallen te vergroten. Dit is nuttig bij het maken van een fotonisch kristal met een *band gap* in het zichtbare deel van het spectrum. Ook fotonische toepassingen met veel bescheidener interacties tussen licht en een diëlektrische structuur kunnen baat hebben bij de nieuwe evenwichtstructuren. Denk aan een elektronische inkt, waar aggregaten van micrometer grote pigmentdeeltjes met tegengestelde lading het licht verstrooien. Een beeldscherm met deze elektronische inkt wordt momenteel op de Nederlandse

markt getest als vervanger van een krant. Zowel de resolutie als het aantal grijswaarden zijn ruim beter dan die van de papieren variant.

Er zijn niet alleen eenvoudige equivalenten van zouten zoals NaCl en CsCl zijn gevonden, ook exotische zouten zoals het recentelijk ontdekte met natrium of kalium gedoopte buckminsterfullere-

Colloïdale systemen helpen complexe systemen beter te begrijpen

nen. Zelfs structuren zonder equivalent in gewone kristallen zijn mogelijk. Bij atomaire zouten dicteert ladingsneutraliteit de stoichiometrie, bij zouten uit colloïden vervalt deze noodzaak doordat de tegenladingen in het kristal worden opgenomen via de dubbellaag. Zo is een

LADINGEN EN TEGENLADINGEN

Colloïden in oplossing zijn eigenlijk altijd geladen. De diëlektrische constante van het oplosmiddel bepaalt de sterkte van de onderlinge Coulombwisselwerkingen. De dracht van die elektrische wisselwerking die normaal omgekeerd evenredig met de afstand afneemt, wordt in oplossing extra beperkt door de vrije ionen en tegenladingen. Daarnaast treden er Van der Waalskrachten op, die tussen dezelfde deeltjes attractief zijn. De diëlektrische eigenschappen van het oplosmiddel bepalen deels de sterkte van deze aantrekking.

Matching van de diëlektrische eigenschappen van het oplosmiddel met die van de deeltjes geeft Van der Waalskrachten die ruimschoots kleiner zijn dan de thermische energie. Dit is ook te bereiken door niet-gematchte deeltjes te coaten met materiaal dat ervoor zorgt dat bij contact tussen de deeltjes de totale aantrekking klein blijft. Dit voorkomt niet dat het mengen van tegengesteld geladen deeltjes direct leidt tot aggregatie of zelfs uitvloeking. Tot nu toe waren de ladingen op de deeltjes namelijk zodanig groot dat de aantrekkende Coulombinteracties veel groter zijn dan de thermische energie.

HARDEBOLLENPOTENTIAL

In het midden van de jaren tachtig zijn er voor het eerst colloïden ontworpen die zowel verwaarloosbare Van der Waalsinteracties als ladingseffecten hadden. Dit is deels bereikt door het matchen van de brekingsindex voor het zichtbare deel van het spectrum. In apolaire oplosmiddelen houdt een dunne polymeer coating de deeltjes uit elkaar. De onderlinge interactie tussen deze deeltjes benadert de zogeheten hardebollenpotential. Die is in de fysica van de gecondenseerde materie zeer grondig bestudeerd, en is nog steeds onderwerp van studie.

Colloïden met afmetingen van rond de 1 μm zijn met moderne microscopische technieken zoals confocale microscopie goed te zien in geconcentreerde dispersies. Daardoor heeft de bestudering van colloïdale modelsystemen de afgelopen jaren veel nieuwe microscopische inzichten gegeven over faseovergangen. Voorbeelden zijn de kristallisatie en vorming van een vloeistof uit een gasfase, en ook van niet-evenwichtsgedrag zoals optreedt bij de glasovergang.

► CsCl-kristal mogelijk van deeltjes met een lading van +75 en -100 elementaire ladingen. Atomaire zouten met een stoichiometrie van LS_6 zijn daarom met colloïden veel eenvoudiger te realiseren. De range van verschillende materialen en zelfs verschillende vormen van de nanodeeltjes waaruit ionische colloïdale kristallen kunnen worden gegroeid is indrukwekkend. Er zijn prachtige kristallen waarvan de structuur nog niet is bepaald.

PATROONVORMING

De colloïdale zouten zijn een onderdeel van de zogeheten 'zachte' gecondenseerde materie. Het aantal bindingen per volume is ongeveer 10^{10} keer kleiner dan die in een atomaire kristal. De elastische constanten, die een maat zijn voor de sterkte van een vaste stof, zijn net zoveel kleiner. Hoewel het vrijwel onmogelijk is om keukenzout met een elektrisch veld te laten smelten, is dit voor colloïdale zouten heel gemakkelijk. Tijdens dit smelten is ontdekt dat bij hoge volumefracties aan tegengestelde deeltjes er een interessante veldgeïnduceerde glasovergang optreedt. Bij lagere volumefracties bleken de deeltjes zichzelf te gaan ordenen in lanen van

Er zijn prachtige kristallen waarvan de structuur nog niet is bepaald

REFERENTIES

- M.E. Leunissen, C.G. Christova, A.-P. Hynninen, C.P. Royall, A.I. Campbell, A. Imhof, M. Dijkstra, R. van Roij, and A. van Blaaderen, *Nature* 437, 235-240 (2005)
- E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, N.A. Kotov, S. O'Brien, S. and C.B. Murray, *Nature* 439, 55-59 (2006).
- A.-P. Hynninen, C.G. Christova, R. van Roij, A. van Blaaderen, and M. Dijkstra, *Physical Review Letters* 96, 138308 (2006).
- A.-P. Hynninen, M. E. Leunissen, A. van Blaaderen, and M. Dijkstra, *Physical Review Letters* 96, 018303 (2006).
- A. van Blaaderen, *Nature* (News and

deeltjes die dezelfde kant op lopen. Dergelijke patroonvorming, kenmerkend voor een eerste orde faseovergang ver uit evenwicht, was wel in computersimulaties en theoretisch voorspeld, maar niet experimenteel waargenomen.

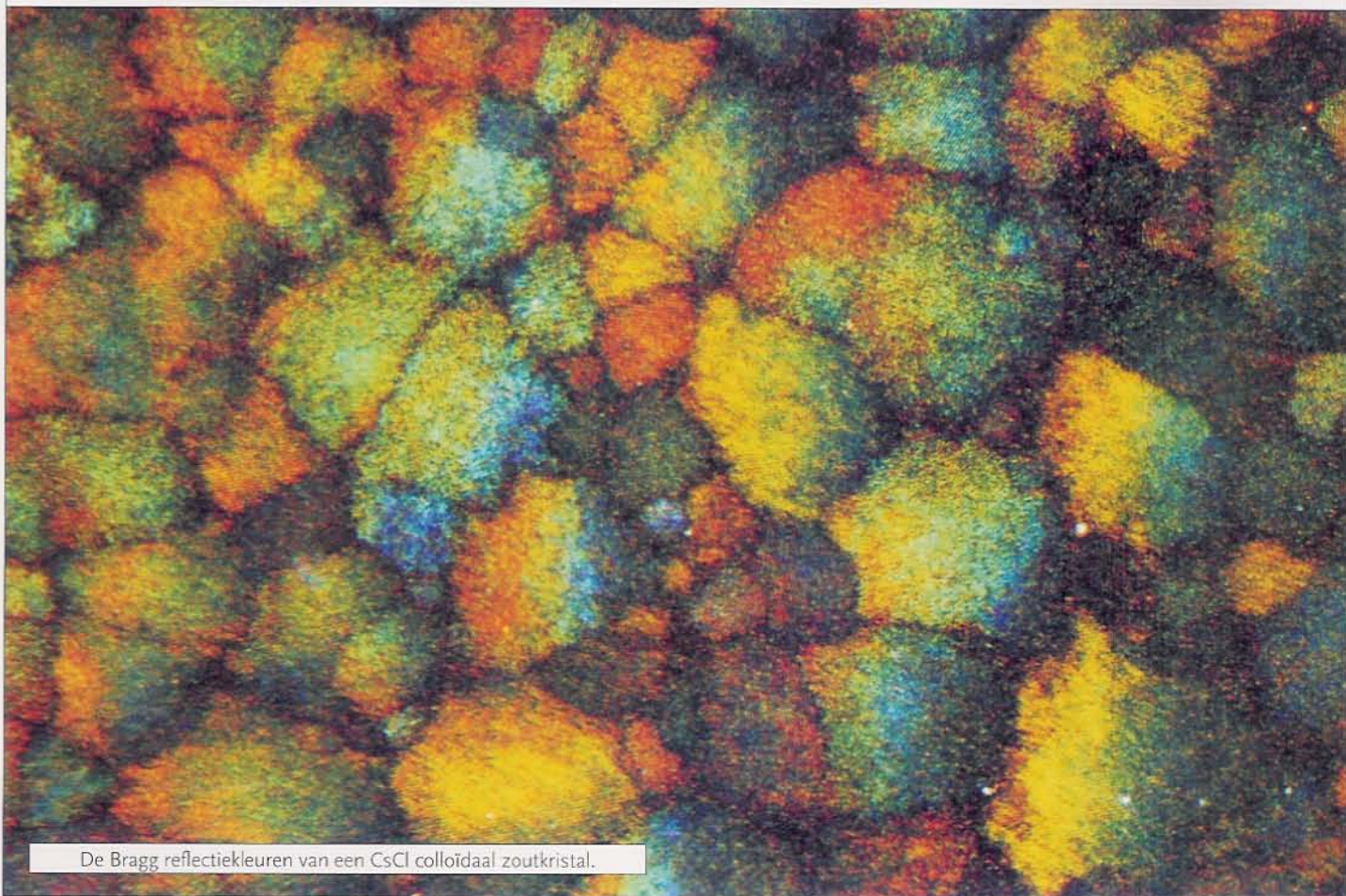
Vooralsnog kan de lading op de deeltjes niet van tevoren worden ingesteld, die wordt achteraf met elektroforese bepaald. Het is echter duidelijk dat dit sterk te verbeteren valt door specifieke chemische groepen aan te brengen op het deeltjesoppervlak, bijvoorbeeld kroonethers. Waar voorheen colloïden vooral model stonden voor metalen, harde bollen en edelgassen, is nu het opwindende tijdperk aangebroken waarin colloïdale systemen helpen complexe systemen beter te begrijpen. In de nabije toekomst zullen niet alleen veel meer colloïdale zouten te zien zijn, maar ook verbindingen en materialen die bestaan uit nog ingewikkeldere colloïdale moleculen.

De auteurs zijn werkzaam bij de vakgroep Zachte Gecondenseerde Materie, Faculteit Betawetenschappen, Universiteit Utrecht.

A.vanBlaaderen@phys.uu.nl,

M.Dijkstra@phys.uu.nl.

Voor meer informatie zie: www.colloid.nl



De Bragg reflectiekleuren van een CsCl colloïdaal zoutkristal.