

Bouwen met een microscopische blokkendoos

Van simpele modellen tot geavanceerde materialen

In de onderzoeksgroep zachte gecondenseerde materie van de Universiteit Utrecht turen we dag in, dag uit naar microscopisch kleine plastic bolletjes, zogeheten ‘colloïden’. Doel: een beter begrip van processen zoals kristalliseren en smelten in vloeistoffen of vaste stoffen van nog veel kleinere, atomaire deeltjes, maar ook de creatie van nieuwe ‘zelforganiserende’ materialen, waaronder fotonische kristallen die licht kunnen schakelen. Voor beide doeleinden is een goede controle over het karakter van de colloïdale bouwstenen onontbeerlijk. Onlangs hebben we de eerste stappen gezet op de weg naar complexere systemen met een rijker gedrag en een groter potentieel voor toepassingen. Mirjam Leunissen

116

Elke dag hebben we te maken met colloïdale substanties; ons leven hangt er zelfs van af! Bloed is namelijk een colloïdale suspensie: basaal gezien bestaat het uit miljarden bloedcellen van enkele micrometers groot die rondobberen in zout water (ze zijn ‘gesuspenderd’). Andere alledaagse colloïdale substanties zijn melk, verf en tandpasta. Colloïdale deeltjes zijn duizenden malen groter dan atomen, maar kleiner dan zogenaamde ‘granulaire’ deeltjes, zoals zandkorrels. Hun grootte ligt daarmee tussen een paar nanometer en enkele micrometers. Verder zijn er geen beperkingen: het deeltje kan iedere denkbare vorm hebben en uit elk materiaal bestaan. Colloïden zijn dus heel gewoon, maar tegelijkertijd zijn ze bijzonder genoeg om hele generaties wetenschappers te fascineren. Dit komt doordat colloïdale deeltjes, gesuspenderd in een vloeistof, hetzelfde fasegedrag als atomen en moleculen vertonen. Zo vormen ze bijvoorbeeld ongeordende vloeistoffen, regelmatige kristallen en dichtgepakte glazen (figuur 1). Dit opmerkelijke gedrag maakt ogenschijnlijk simpele suspensies tot uitzonderlijke modelsystemen, waarmee we verschijnselen in vloeistoffen en vaste stoffen, zoals smelten en kristal-

liseren, in detail kunnen onderzoeken. Door hun grootte kunnen we colloïden veel gemakkelijker bestuderen dan atomen; een eenvoudige lichtmicroscop volstaat. In ons onderzoek gebruiken we een iets geavanceerdere ‘confocale’ microscop, die zeer nauwkeurige afbeeldingen maakt van fluorescente deeltjes [1].

Aanpasbaar en zelforganiserend

De gemakkelijke beeldvorming is niet het enige aantrekkelijke aspect van colloïdale systemen. Het is ook buitengewoon handig dat we de krachten tussen de deeltjes, oftewel hun wisselwerking, kunnen aanpassen, bijvoorbeeld door chemische veranderingen aan het deeltjesoppervlak. Dit is onontbeerlijk als we atomaire processen realistisch willen nabootsen, maar het is ook belangrijk voor de ontwikkeling van nieuwe materialen. De onderlinge wisselwerking bepaalt namelijk de uiteindelijke rangschikking van de colloïdale bouwstenen. Samen met de substantie van de bouwstenen (bijvoorbeeld plastic, metaal) verleent dit aan een materiaal zijn specifieke eigenschappen. Een bekend atomaire voorbeeld van dit samenspel is diamant. Diamant bestaat net als gra-

fiet uit koolstofatomen en die atomen vormen een tetrahedrische structuur zoals die van silicium. Desondanks lijkt diamant helemaal niet op het zachte, zwarte grafiet of op het broze, zilverkleurige silicium.

Het mooie van colloïdale suspensies is dat we de deeltjes niet zelf één voor één op hun plek hoeven te zetten: net als atomen organiseren ze zichzelf spontaan tot grotere structuren. Natuurlijke opalen zijn hier een prachtig voorbeeld van. Deze half-edelstenen bestaan uit een uitgeharde regelmatige rangschikking van minieme glasbolletjes, die het invallende licht verstrooien (‘Braggreflectie’) en zo een levendig kleurenspeel creëren (figuur 2). Het zelforganiserende vermogen van suspensies is een gevolg van de ‘thermische’ beweging



Mirjam Leunissen (1979) studeerde in 2002 cum laude af aan de Universiteit van Nijmegen (Scheikunde). In 2007 promoveerde zij cum laude bij Alfons van Blaaderen aan de Universiteit Utrecht (Natuurkunde). Nu werkt ze als postdoc bij New York University, met een NWO Rubicon-beurs.

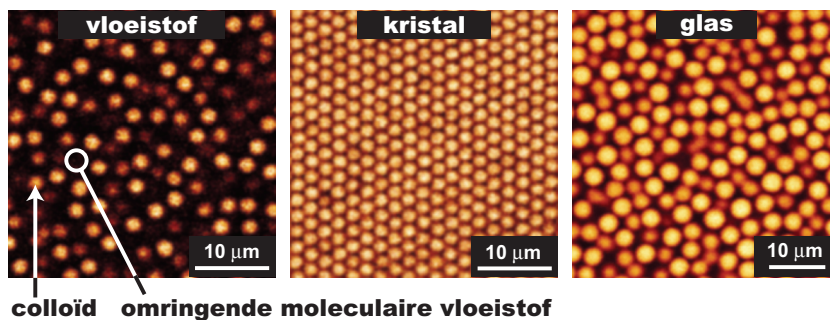
m.e.leunissen@nyu.edu

van de colloïdale deeltjes. Deze wilkeurige beweging ontstaat door onophoudelijke botsingen van de omringende vloeistofmoleculen met het veel grotere colloïd. Dit zorgt ervoor dat de deeltjes veel verschillende onderlinge formaties aannemen totdat ze de meest stabiele vinden.

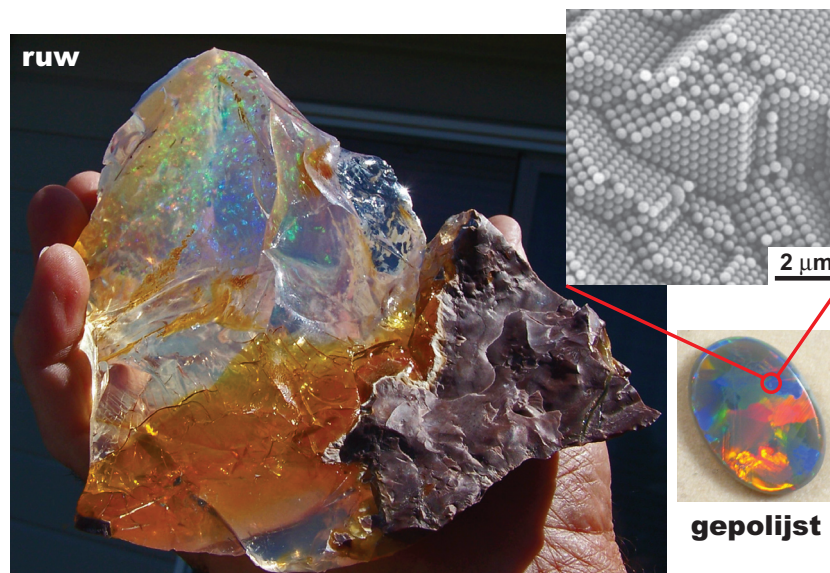
Colloïdale systemen zijn al verrassend interessant als de deeltjes zich simpelweg gedragen als harde knikkers – in dit geval kunnen ze zich tot een kristalstructuur stapelen die lijkt op die van sinaasappels in een kistje. Tot voor kort richtte het meeste colloïdonderzoek zich op dit soort betrekkelijk eenvoudige vormen van wisselwerking tussen de deeltjes. Een meer ingewikkelde wisselwerking kan echter interessanter fasegedrag en complexere structuren opleveren. Dit zou de toepasbaarheid als modelsysteem voor atomaire processen kunnen vergroten en zou het aantal structuren met nuttige materiaaleigenschappen kunnen verruimen. Daarom zijn we onlangs gestart met de ontwikkeling van colloïdale systemen met complexere wisselwerkingsvormen.

Exotische zouten

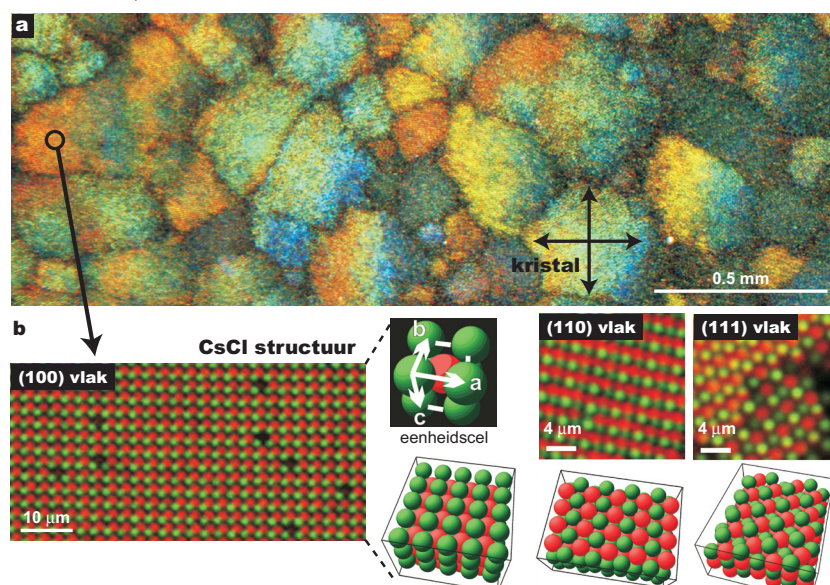
Een van onze nieuwe modelsystemen, verkregen door een chemische aanpassing van de suspenderende vloeistof, bestaat uit positief (P) en negatief (N) geladen perspexbolletjes van twee micrometer in diameter [2,3]. In dit mengsel stoten gelijkgeladen deeltjes (P-P/N-N) elkaar af, terwijl tegengesteld geladen paren (P-N) elkaar aantrekken. In onze experimenten zagen we dat dit krachten spel zorgt voor een snelle groei van kristallen, van wel $0,5 \cdot 0,5 \text{ mm}^2$ groot (figuur 3a). Dit is opmerkelijk, omdat iedereen altijd gedacht heeft dat plus-min-suspensies alleen maar samenklitten in ongeordende klonteringen die helemaal niet lijken op de regelmatige structuur van kristallen. Het verschil blijkt te zitten in de grootte van de lading op de bolletjes. In eerdere experimenten, gedaan in water, was de lading altijd te hoog waardoor de plus-min-deeltjes elkaar te sterk aantrokken. Wij hebben ontdekt dat het in zwakpolaire organische oplosmiddelen veel eenvoudiger is om een goed plus-min-systeem te realiseren. De lage diëlektrische constante van de vloeistof zorgt er namelijk automatisch voor dat er zich maar weinig ladingen vormen [1].



Figuur 1 Confocale microscopieplaatjes met voorbeelden van het fasegedrag van suspensies van perspexbolletjes. Dit gedrag lijkt op dat van atomen en moleculen.



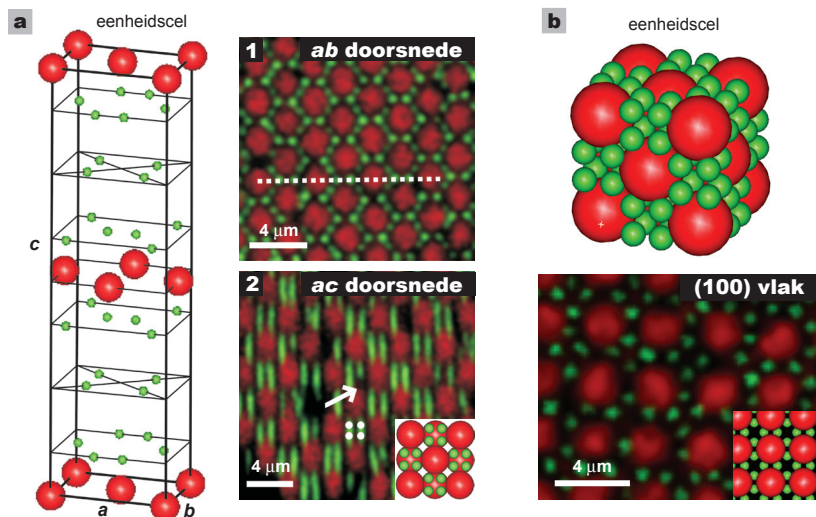
Figuur 2 Een elektronenmicroscopie-vergroting (rechtsboven) toont de ordening van glasbolletjes zoals die voorkomt in opaal. Op macroscopische schaal zorgt de Braggreflectie van licht voor prachtige kleuren (bron opafoto's: Westcoast Gemstones Inc.).



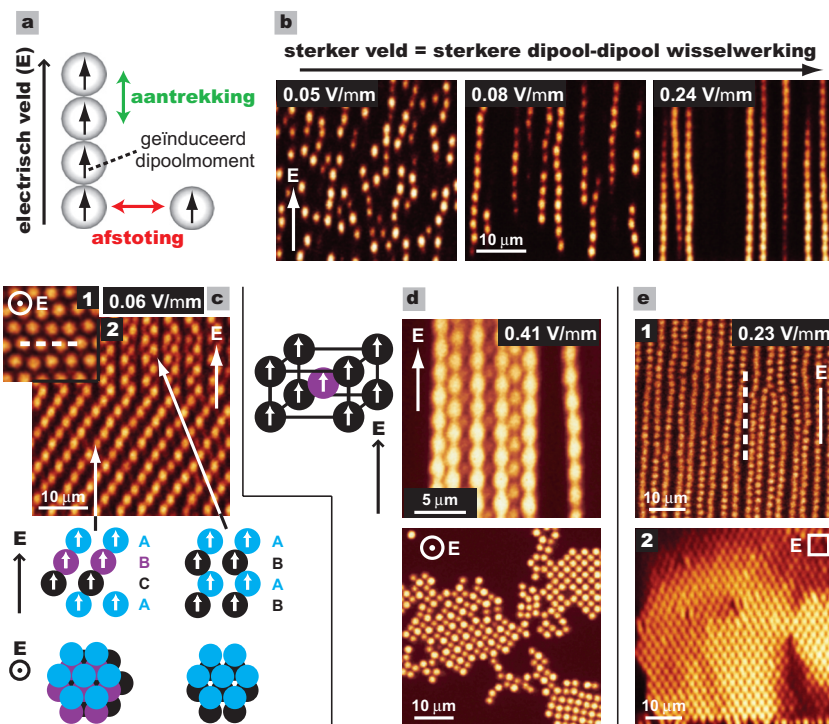
Figuur 3 Colloïdale zoutkristallen van positieve (rode) en negatieve (groene) bolletjes. (a) Braggreflectie maakt de individuele kristallen zichtbaar. (b) De kristallen hebben dezelfde structuur als cesiumchloride (zie eenheidscel). De microscopieopnamen tonen verschillende kristalvlakken, die voortreffelijk overeenkomen met de bolmodellen.

Uit microscopiedoorsneden vonden we dat de positieve (+75) en negatieve (-100) colloïden in het kristal zich hetzelfde rangschikken als de ionen

(+1/-1) in het 'klassieke' zout cesiumchloride (CsCl) [2], zie figuur 3b. Zo kunnen we nu dus ook het gedrag van atomaire zouten op de colloïdale



Figuur 4 Colloïdale zoutkristallen van grote, negatieve deeltjes (rood) en 3x kleinere, positieve deeltjes (groen). (a) Structuur waarin elk groot deeltje door zes kleine deeltjes omringd wordt. De microscopieplaatjes tonen verschillende doorsneden (zie assen-definitie eenheidscel). Doorsnede 2 loopt langs de stippellijn in plaatje 1. De witte stippen geven de posities van de kleine deeltjes aan; deze zaten zó dicht bij elkaar dat we ze niet apart konden onderscheiden. Bij de pijl mist een deeltje. (b) Structuur met acht kleine deeltjes voor elk groot deeltje.



Figuur 5 (a) De dipool-dipool-wisselwerking in een elektrisch veld is anisotroop: evenwijdig aan het veld trekken de deeltjes elkaar aan, loodrecht op het veld stoten ze elkaar af. (b) De deeltjes vormen ketens langs de veldlijnen, omdat dit de onderlinge aantrekking maximaliseert. (c-e) Bij hogere veldsterktes en/of deeltjesconcentraties ontstaan kristallen, de dipool-dipoolwisselwerking bepaalt de structuur. In (c) bestaan de kristallen uit hexagonale lagen (zie 1) die zich op twee manieren kunnen stapelen, 'ABC' of 'ABA'. Doorsnede 2 loopt langs de stippellijn in 1. In (d) bestaat het kristal uit lange ketens, die tegen elkaar aan liggen. In (e) gebruikten we twee onderling loodrechte velden, waardoor de deeltjes een reeks geordende lagen (1) vormden evenwijdig aan het vlak van het veld (2, een doorsnede langs de stippellijn in 1).

schaal nabootsen. Dit heeft al nieuwe inzichten opgeleverd, bijvoorbeeld in het ontstaansproces van bepaalde soorten zoutkristallen. Maar er is ook een belangrijk verschil: in tegenstel-

ling tot atomaire zouten hoeft in colloïdale zoutkristallen de lading van alle deeltjes samen niet nul te zijn, omdat ionen in de omringende vloeistof het ladingsverschil compenseren. Samen

met de variabele grootteverhouding van de plus-min-deeltjes maakt dit een enorme diversiteit aan nieuwe kristalstructuren mogelijk [2,4]. Figuur 4 toont een tweetal voorbeelden van zulke 'exotische' zouten.

Zelfs zonder systematisch zoeken is sinds onze ontdekking het aantal waargenomen colloïdale kristalstructuren ruimschoots verdubbeld. Dit maakt plus-min-suspensies veelbelovend voor de fabricage van nieuwe geavanceerde materialen, zoals 'fotonische bandgap' kristallen. Dit zijn kristallen die zonder verlies een nauwe band van golflengtes doorlaten en dus een soort halfgeleider voor licht vormen. Dit zou ondermeer optisch geïntegreerde schakelingen mogelijk maken die veel sneller zijn dan de huidige elektronische circuits. In een effectief fotonisch materiaal varieert de brekingsindex op dezelfde schaal als de golflengte van het licht, wat stapelingen van (sub)micrometer-grote colloïden ideaal maakt. De deeltjes moeten echter ook zeer specifieke kristalstructuren vormen, die totnogtoe amper realiseerbaar waren. Onze plus-min-suspensies kunnen hier nu misschien verandering in brengen.

Snel schakelen

Voor een ander van onze modelsystemen hanteerden we een andere aanpak om een nieuwe wisselwerking tussen de deeltjes te verkrijgen. We richtten nu geen chemische ingrepen, maar gebruikten een zogeheten 'extern veld'. Bij zo'n veld kun je bijvoorbeeld denken aan de zwaartekracht, vloeistofstromingen en temperatuurgradiënten. Door hun grootte zijn colloïdale deeltjes namelijk erg gevoelig voor dit soort invloeden. Met een extern elektrisch veld lukte het ons de krachten tussen gelijkgeladen deeltjes te veranderen van een isotrope ladingsafstoting [5,6] in een anisotrope dipool-dipoolwisselwerking (figuur 5a) [6,7]. De nieuwe wisselwerking is het gevolg van een ladingsscheiding aan het oppervlak van de deeltjes, doordat deze een andere diëlektrische constante hebben dan de omringende vloeistof: ze dragen een 'geïnduceerd' dipoolmoment. Met onze confocale microscoop zagen we dat het anisotrope karakter van de dipool-dipoolwisselwerking leidt tot een unieke structuur van de suspensies. Bij lage deeltjesconcentraties vinden we 'ketens' van deeltjes, die langs de veldlijnen lopen (figuur 5b).

Dit is begrijpelijk, omdat de dipoolmomenten van de deeltjes het liefst kopstaart liggen, voor de sterkst mogelijke aantrekking. Voor hogere veldsterktes en/of deeltjesconcentraties vinden we een groot aantal verschillende kristalstructuren die door de dipool-dipoolwisselwerking gestabiliseerd worden; zonder het elektrische veld kristalliseren de suspensies niet of in een andere structuur. Figuur 5c-e toont hiervan enkele voorbeelden.

Naast een scala aan nieuwe structuren biedt een veld-gestuurde wisselwerking nog een ander voordeel: we kunnen snel schakelen tussen verschillende structuren door de richting en sterkte van het elektrische veld te veranderen. Je kunt zo als het ware met één druk op de knop de eigenschappen van een materiaal veranderen. Dit is bijvoorbeeld interessant voor het schakelen met fotonische kristallen in opto-elektronische circuits, voor displays gebaseerd op lichtverstrooiing en voor zogenaamde elektrorheologische toepassingen. In het laatste geval maakt men gebruik van de eigenschap dat de stropigheid van bepaalde suspensies

binnen enkele seconden na het aanzetten van een elektrisch veld duizenden malen groter kan worden, doordat de deeltjes samenklitten. Dit principe wordt reeds toegepast in sommige rem- en koppelingssystemen: onder invloed van een elektrisch veld grijpen de koppelingsplaten via de tussenliggende, stijf geworden suspensie aan.

A la carte?

De gegeven voorbeelden vormen slechts een kleine greep uit de recente ontwikkelingen. Onze vondsten openen de weg naar nieuw fundamenteel onderzoek en nieuwe toepassingen van colloïdale systemen. Maar we zijn er nog niet. Zo ligt er nog steeds een belangrijke uitdaging op het gebied van intelligent materiaalontwerp. Het inzicht in de 'regels' achter het zelforganisatieproces is nu nog onvoldoende om zomaar 'à la carte' een structuur met bepaalde eigenschappen te kunnen kiezen. Probleem is dat we nog maar slecht in staat zijn om gericht de juiste colloïdale bouwstenen te ontwerpen, die zich spontaan organiseren tot de juiste structuur met de gewenste

functie. Een meer fundamentele vraag is bovendien of we überhaupt al maar complexere structuren kunnen maken door middel van zelforganisatie. Het is namelijk geenszins zeker dat alle deeltjes hun eigen plekje nog weten te vinden als de structuur erg ingewikkeld wordt. Wellicht moeten we tegen die tijd gaan afkijken bij de levende natuur om te zien hoe organismen complexe structuren creëren door 'actieve' organisatie.

Referenties

- 1 M.E. Leunissen, *proefschrift HS2*, Universiteit Utrecht (2007); www.colloid.nl
- 2 M.E. Leunissen, C.G. Christova, A.P. Hynninen, C.P. Royall, A.I. Campbell, A. Imhof, M. Dijkstra, R. van Roij, A. van Blaaderen, *Nature* **437** (2005) 235.
- 3 A.P. Hynninen, M.E. Leunissen, A. van Blaaderen, M. Dijkstra, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 018303.
- 4 A.P. Hynninen, C.G. Christova, R. van Roij, A. van Blaaderen, M. Dijkstra, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 138308.
- 5 C.P. Royall, M.E. Leunissen, A. van Blaaderen, *J. Phys. Cond. Matt.* **15** (2003) S3581.
- 6 A. Yethiraj, A. van Blaaderen, *Nature* **421** (2003) 513.
- 7 M.E. Leunissen, *proefschrift HS6-7*, Universiteit Utrecht (2007)