

Wat is er nodig voor een tweede vloeistoffase in stoffen als water?

Water is een van de meest voorkomende verbindingen op aarde, maar misschien ook wel een van de vreemdste. In tegenstelling tot bijna alle andere vloeistoffen kan water bijvoorbeeld uitzetten bij afkoeling. Een van de mogelijke verklaringen is het bestaan van een tweede vloeistoffase bij zeer lage temperatuur. Helaas wordt het bewijzen van deze hypothese zowel in experimenten als simulaties tegengewerkt door snelle kristallisatie. In plaats van specifiek naar water te kijken, hebben wij met een nieuw model uitgezocht aan welke eisen een systeem moet voldoen om deze extra fase stabiel te maken. Laura Filion en Frank Smalenburg

36

Fasegedrag

Iedereen is bekend met de drie standaardfasen van materie: gas, vloeistof en vaste stof. De meeste materialen kunnen in elk van deze vormen voorkomen, afhankelijk van de temperatuur en dichtheid. Welke fase je kunt verwachten onder welke omstandigheden kan voor elk materiaal worden samengevat in een fase-diagram. Als je bijvoorbeeld kijkt naar systemen van deeltjes die elkaar aantrekken,

dan ziet het fase-diagram er meestal uit zoals dat in figuur 1. Kwalitatief beschrijft dit fase-diagram een aantal atomaire systemen (zoals argon of stikstof) maar ook oplossingen van nanodeeltjes die elkaar aantrekken.

In figuur 1 zien we vier verschillende fasen: een gas, een vloeistof, een fluïdum en een kristal, aangegeven met verschillend gekleurde gebieden. Daarnaast zijn er gestreepte gebieden, waar het systeem zich verdeelt in twee verschillende fasen. Een systeem met een temperatuur en dichtheid in het gele gestreepte gebied zou zich bijvoorbeeld splitsen in een gas en een vloeistof, elk met dezelfde temperatuur, maar een verschillende dichtheid. Dit kan gebeuren door het vormen van gasbellen of vloeistofdruppels. Naarmate de temperatuur toeneemt, wordt dit coëxistentiegebied kleiner en uiteindelijk verdwijnt het bij het zogenaamde kritisch punt, waar het gas en de vloeistof niet langer van elkaar te onderscheiden zijn. Bij

temperaturen boven het kritisch punt spreekt men dan ook vaak niet meer van een gas of vloeistof, maar van een fluïdum. Het plotselinge verdwijnen van de gas-vloeistofovergang leidt tot enigszins vreemde verschijnselen in de buurt van het kritisch punt. Zo is een vloeistof net boven het kritisch punt zeer gemakkelijk samen te drukken (de compressibiliteit wordt oneindig groot op het kritisch punt) en daardoor ontstaan er overal in zo'n vloeistof spontaan grote fluctuaties in de dichtheid.

Wonderlijk water

Water, een van de meest voorkomende stoffen op aarde, heeft in vele opzichten een raar fasegedrag [1]. Ten eerste is de kristalstructuur waarmee we het meest bekend zijn, normaal ijs, stabiel bij een lagere dichtheid dan een vloeistof bij dezelfde druk en temperatuur. Dit is bijvoorbeeld direct te zien aan het feit dat ijs op water drijft en aan gebarsten waterleidingen in de winter. Daarnaast zet

Laura Filion (1979) studeerde natuurkunde in Canada en promoveerde in 2011 aan de Universiteit Utrecht op de zelf-organisatie van colloïdale harde bollen. Na een postdoc in Cambridge is ze nu terug in Utrecht en heeft ze een *tenure track*-positie in de groep Soft Condensed Matter.

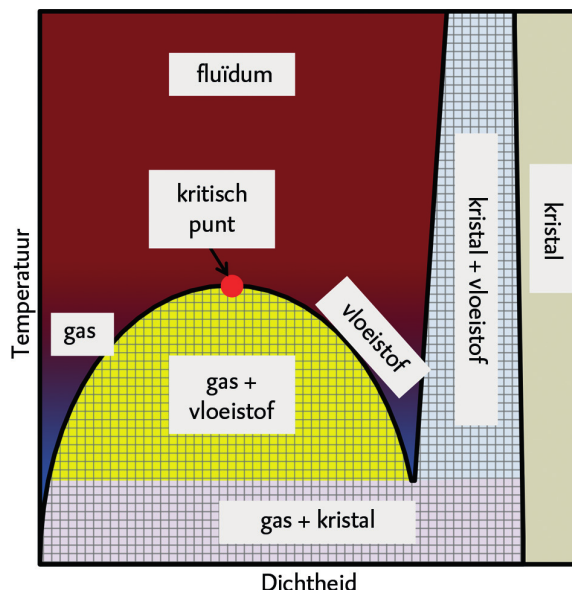


l.c.filion@uu.nl

vloeibaar water, in tegenstelling tot bijna alle andere vloeistoffen, uit bij afkoeling onder 4 °C en atmosferische druk, zodat de dichtheid als functie van de temperatuur daar een maximum vertoont. In dezelfde regio in het fasesdiagram zijn er ook maxima te vinden in de warmtecapaciteit en compressibiliteit. Als verklaring hiervoor stelde de onderzoeksgroep van Gene Stanley in 1992 dat het fasesdiagram van water een tweede kritisch punt zou kunnen bevatten, bij lagere temperatuur en hogere dichtheid dan het eerste [2]. Dit zou betekenen dat er bij normale temperaturen maar één vloeistoffase zou bestaan, maar dat er ver onder het vriespunt naast de gas-vloeistofovergang een extra vloeistof-vloeistofovergang zou voorkomen. In deze overgang springt de dichtheid van vloeibaar water nogmaals omhoog, van een vloeistof met lage dichtheid (LDL: low-density liquid) naar een vloeistof met hoge dichtheid (HDL: high-density liquid). Door de lage temperatuur zouden deze fasen niet thermodynamisch stabiel zijn, maar metastabiel: water kan onder deze omstandigheden maar voor een (zeer) korte periode vloeibaar blijven voordat het bevriest. Hoewel het in de praktijk dus moeilijk zou zijn deze fase waar te nemen, zou het bestaan van dit extra kritisch punt het gedrag van water op hogere temperaturen nog steeds kunnen beïnvloeden.

Controverse

Het bestaan van dit tweede kritisch punt is sindsdien een controversieel onderwerp geweest. Het temperatuurgebied waar dit kritisch punt zich zou bevinden heeft de naam *no man's land* gekregen, omdat het vrijwel onmogelijk is bij deze temperaturen experimenten aan vloeibaar water te doen: het water bevriest gewoon te snel. In computersimulaties is kristallisatie makkelijker te voorkomen, maar verschillende modellen voor water kunnen verschillende resultaten geven. Daarnaast is het zelfs in computersimulaties niet altijd makkelijk een eenduidig antwoord te vinden: zo wordt het bestaan van een tweede kritisch punt in één specifiek model voor water (het zogenaamde ST2-model) door verschillende onderzoeksgroepen al ruim vijf jaar betwist. Resultaten die door de voorstanders gezien worden als bewijs voor een vloeistof-vloeistof



Figuur 1 Fasesdiagram voor een eenvoudig systeem waarin de deeltjes elkaar aantrekken. Bij lage dichtheden en lage temperaturen vind je een gas, bij hogere dichtheden een vloeistof en bij zeer hoge dichtheid een kristal. Daarnaast zijn er (geruite) gebieden waarin het systeem zich splitst in twee verschillende fasen, bijvoorbeeld gas en vloeistof. Voor een klassieke gas-vloeistofovergang is er een speciaal punt waar het verschil tussen de twee fasen verdwijnt. Dit kritisch punt is aangegeven met een rode stip. Boven het kritisch punt gaan de gas- en vloeistoffase over in een fluidum.

stofovergang worden door de andere groep afgedaan als het begin van kristallisatie [3], terwijl de resultaten van de tegenstanders thermodynamische inconsistenties lijken te vertonen [4]. In de meest recente publicatie in deze discussie (maar waarschijnlijk niet de laatste [5]) argumenteert de groep van Pablo Debenedetti, met zes verschillende rekenmethoden, nogmaals dat het kritisch punt bestaat [4].

Een nieuw perspectief

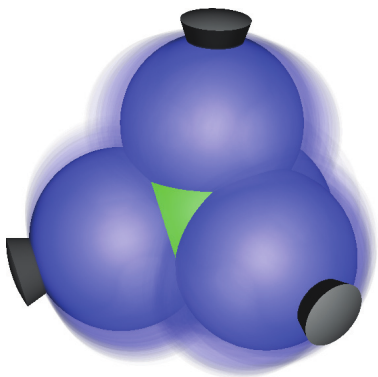
Zelfs als we aannemen dat deze discussie overtuigend is afgesloten, is dit geen definitief antwoord voor water: het ST2-model, of welk ander model dan ook, gedraagt zich nou eenmaal niet hetzelfde als echt water. Het belangrijkste vraagstuk hier lijkt te zijn: kan een stof met de structuur van water een tweede kritisch punt vertonen en wat is daar precies voor nodig? In plaats van het bestuderen van een specifiek model voor water, hebben wij nu, in samenwerking met Francesco Sciortino in Rome, een nieuw modelsysteem ontwikkeld [6]. Hiermee kunnen we onderzoeken aan welke eisen een systeem moet voldoen om een vloeistof-vloeistoffaseovergang te vertonen. Bovendien wilden we kijken of je, door het aanpassen van

de interacties tussen de deeltjes, deze overgang kunt laten plaatsvinden in een gebied waarin de kristalfase niet stabiel is. Dit zou het debat dat gevoerd wordt over het ST2-model omzeilen: als er geen stabiele kristalfase is, kan deze ook niet verward worden met een vloeistof-vloeistofovergang. De vraag is natuurlijk hoe je zo'n model ontwikkelt. Ten eerste is het van belang dat ons model een structuur vormt die lijkt op die van water. We weten natuurlijk dat elk molecuul bestaat uit een negatief geladen zuurstofatoom en twee positief geladen waterstofatomen. Het belangrijkste kenmerk van watermoleculen is dat ze elk vier verbindingen kunnen aangaan met hun burens. De verbinding,

Frank Smalenburg (1983) studeerde natuurkunde in Utrecht en promoveerde daar in 2012 op computersimulaties van zelforganisatie in colloïdale systemen. Tijdens een postdoc in Rome bestudeerde hij het gedrag van vloeistoffen bij lage temperaturen. Momenteel werkt hij in Düsseldorf aan systemen van actieve deeltjes.



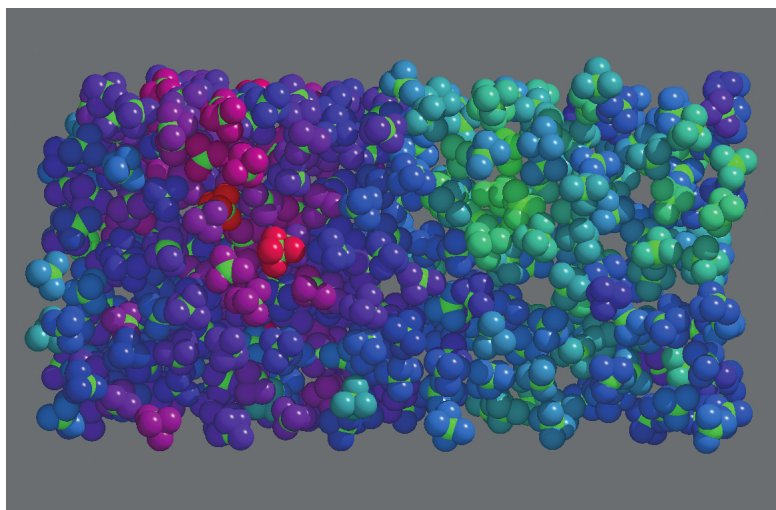
f.smalenburg@gmail.com



Figuur 2 Het model voor onze simulaties. Elk deeltje bestaat uit een bol in het midden (groen) en vier armen (blauw). De armen zijn in principe symmetrisch over het oppervlak verdeeld, maar kunnen door hun flexibiliteit van deze beginpositie afwijken. In dit plaatje zijn deze fluctuaties doorschijnend over de beginpositie heen afgebeeld. De grijze uitstulpingen zijn de punten waarop het deeltje verbindingen aan kan gaan met andere deeltjes.

ook wel een waterstofbrug genoemd, wordt veroorzaakt door de aantreking tussen een waterstofatoom in het ene molecuul met het zuurstofatoom in het andere. De lengtes van de bindingen en de hoeken ertussen variëren weinig door de afstotingen tussen de ladingen. Op moleculaire schaal is vloeibaar water dus een vrij stijf netwerk, dat lastig samen te drukken is. Ook in ijs vormen de moleculen een netwerk, dat regelmatig geordend is in een diamantstructuur. Dit gedrag valt in een computermodel al goed te vangen door de deeltjes te zien als eenvoudige bollen met elk vier vlekken op het oppervlak die elkaar aan kunnen trekken. Voor dit soort deeltjes is al aangetoond dat ze qua structuur sterk op water lijken.

Deze simpele modellen vertonen echter geen vloeistof-vloeistofovergang. Om dit toe te voegen aan ons model halen we inspiratie uit een recent simulatieonderzoek gedaan in de groep van Francis Starr [7]. Daarin werd aangetoond dat vloeistof-vloeistof-faseovergangen kunnen voorkomen in systemen van deeltjes met elk vier lange armen, bijvoorbeeld gemaakt van DNA. Bij relatief lage dichtheid en temperatuur vormen deze deeltjes een netwerk waarin (bijna) alle deeltjes verbonden zijn met vier burens. De lange armen zorgen voor een grote hoeveelheid lege ruimte in het net-



Figuur 3 Eindresultaat van een simulatie waarin het systeem zich spontaan gesplitst heeft in twee vloeistoffen met verschillende dichtheden. Deze simulatie is dus uitgevoerd in het coëxistentiegebied tussen de twee vloeistoffen. De kleur van de armen van de deeltjes geeft de dichtheid aan: in de rode gebieden zitten de deeltjes dichter bij elkaar, in de groene gebieden verder uit elkaar.

werk, maar door de stijfheid van de armen is het systeem toch lastig samen te persen tot hogere dichtheden. In plaats daarvan vormt het systeem bij het opvoeren van de dichtheid een extra netwerk, dat verweven is met het eerste, zodat de dichtheid ineens sterk omhooggaat: een vloeistof-vloeistof-overgang. Het was hier echter nog niet duidelijk of er in dit gedeelte van het fasesdiagram kristallisatie op zou moeten treden.

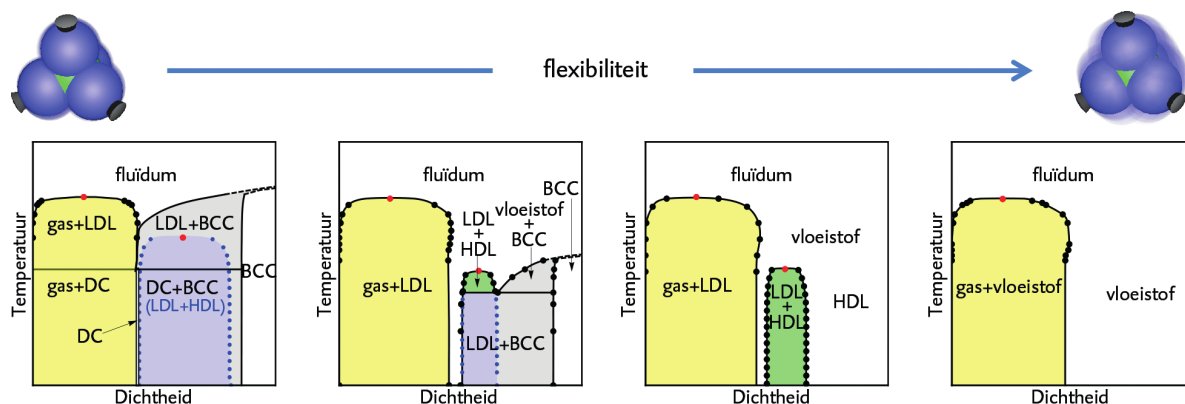
De tweede vereiste voor ons model is controle over de stabiliteit van de kristalfase. Uit eerder onderzoek weten we dat de kristallen die gevormd worden door dit soort deeltjes gestabiliseerd kunnen worden door de deeltjes flexibeler te maken. Hoe meer speling er zit in de hoeken tussen de verbindingen die een deeltje kan aangaan, hoe makkelijker het is om verbindingen te maken in een wanordelijk netwerk (een vloeistof). In een geordend netwerk (een kristal), helpt deze extra speling niet veel. Dus: hoe flexibeler de deeltjes, hoe stabielere de vloeistof.

Op basis van deze twee ideeën bouwden we een zo simpel mogelijk model (te zien in figuur 2). Elk deeltje bestaat uit vijf bollen: één in het midden en vier armen. De armen zijn geplaatst op de hoeken van een tetraëder, maar mogen enigszins van die ideale positie afwijken. Aan het uiteinde van elke arm zit een klein gebied (een patch), dat een verbinding aan kan gaan met een patch op een ander deeltje. De

twee parameters waar we mee kunnen spelen in dit model zijn de lengte en de flexibiliteit van de armen. Elke combinatie van armlengte en flexibiliteit heeft zijn eigen fasesdiagram, dat we met behulp van computersimulaties kunnen bepalen.

Erasing no man's land: een stabiele vloeistof-vloeistofovergang

De eerste test van ons model is natuurlijk de vraag of een vloeistof-vloeistofovergang plaats kan vinden. Een eenvoudige maar weinig efficiënte methode hiervoor is het uitvoeren van simulaties bij verschillende dichtheden en temperaturen. Als het systeem zich spontaan splitst in twee delen met elk een duidelijk verschillende dichtheid is dit een overtuigend teken dat er een fasescheiding plaatsvindt. Voor een model met relatief korte en stijve armen gebeurt dit in onze simulaties inderdaad, zoals te zien is in figuur 3. Hoewel je in principe een fasesdiagram zou kunnen tekenen door dit soort simulaties te herhalen voor verschillende dichtheden en temperaturen, is dit in de praktijk niet mogelijk: in veel gevallen duurt het veel te lang voordat een systeem zich spontaan in twee fasen splitst. In plaats daarvan berekenen we, met behulp van simulaties, de vrije energie van de verschillende fasen en bepalen aan de hand van het gedrag van de vrije energie welke fase waar in het fasesdiagram stabiel is. Zo kunnen we fasesdiagrammen opstellen voor verschillende versies van



Figuur 4 Fasediagrammen voor deeltjes met vier armen met een vaste lengte. Van links naar rechts neemt de flexibiliteit van de armen toe. De kristalstructuren zijn DC (een diamantstructuur: vergelijkbaar met 'gewoon' ijs) en BCC (*body-centered cubic*: een kristalstructuur met een hogere dichtheid, die ook voor water voorkomt). LDL en HDL duiden respectievelijk op de vloeistoffase met de lage en hoge dichtheid. De rode stippen zijn kritische punten. De LDL-, HDL-, gas-, vloeistof- en fluïdumfase lopen allemaal continu in elkaar over: net zoals gas en vloeistof alleen van elkaar te onderscheiden zijn onder het linker kritisch punt, zijn ook LDL en HDL alleen te onderscheiden onder het rechter kritisch punt. Het fasediagram aan de linkerkant zou ongeveer met dat van water overeen kunnen komen: een vloeistof-vloeistofovergang (blauw gestippeld) die niet stabiel is in vergelijking met kristalvorming. Door de deeltjes flexibeler te maken ontsnapt deze overgang uit het kristallisatiegebied: eerst gedeeltelijk, dan volledig (groene coëxistentiegebieden). Als de deeltjes te flexibel zijn verdwijnt de overgang volledig (rechts).

ons model, zoals getoond in figuur 4 voor deeltjes met een middelmatige armlengte (gelijk aan de straal van de bollen).

In het eerste diagram van figuur 4 zien we twee kritische punten, waarvan alleen het kritisch punt voor de gas-vloeistofovergang stabiel is. Het tweede kritisch punt, voor de vloeistof-vloeistofovergang, is metastabiel: het bevindt zich binnen het vloeistof-kristalcoëxistentiegebied. In dat gebied kan het systeem spontaan kristalliseren en is het kritisch punt dus moeilijk direct waar te nemen.

Als we de flexibiliteit van de armen groter maken, daalt de temperatuur van het kritisch punt, maar het vriespunt (de temperatuur waar kristallisatie plaatsvindt) daalt sneller. Bij voldoende flexibiliteit is de vloeistof-vloeistofovergang, inclusief het kritisch punt, volledig stabiel (derde diagram in figuur 4) en kan het bestudeerd worden zonder kans op kristallisatie. Met behulp van flexibiliteit kan het no man's land dus worden weggevaagd. Overigens verdwijnt het kritisch punt helemaal als de armen te flexibel zijn.

Uit verdere simulaties blijkt dat ook langere armen de faseovergang stabiel maken in vergelijking met het kristal. Verder vertoont ons model op temperaturen net boven het kritisch punt dezelfde vreemde verschijnselen als vloeibaar water: maxima in de dichtheid, compressibiliteit en warmtecapaciteit. Ons model laat dus zien

dat dit gedeelte van het gedrag van water al begrepen kan worden met een zeer eenvoudig model: de enige vereisten zijn vier verbindingen per deeltje, die zowel vrij lang als vrij flexibel zijn. Een watermolecuul zou in ons model overeenkomen met een deeltje met erg korte en niet flexibele armen. In dat geval vertoont ons model precies dezelfde problemen als watermodellen: door kristallisatie is het lastig te bepalen of er wel of geen kritisch punt is. Voor het specifieke probleem van water biedt ons model dus (zoals verwacht) geen oplossing.

Op weg naar een experimentele realisatie

Ons werk laat wel zien dat kristallisatie te vermijden is door flexibiliteit. Dit geeft niet alleen aanknopingspunten voor het gedrag van moleculaire systemen waarin de deeltjes vier verbindingen kunnen vormen (zoals water, silicium, silica of koolstof), maar geeft ook aan hoe je een experimenteel systeem met een toegankelijke vloeistof-vloeistofovergang zou kunnen ontwikkelen. Het fasegedrag van ons model kan namelijk net zo goed van toepassing zijn op nanodeeltjes als op atomen of moleculen. De afgelopen jaren is het steeds makkelijker geworden nanodeeltjes in verschillende vormen en maten te fabriceren, inclusief bijvoorbeeld DNA-nanodeeltjes met vier armen, die elk een verbinding met een ander deeltje aan kunnen gaan. Het is al bekend dat deze

deeltjes fasegedrag hebben dat sterk overeenkomt met simulaties van eenvoudige modelsystemen die lijken op ons model. Met de controle die we nu hebben over de stijfheid en lengte van de armen van deze deeltjes, zou het mogelijk moeten zijn om deze deeltjes ook een vloeistof-vloeistofovergang te laten vertonen, die dan in alle rust experimenteel bekeken kan worden, zonder kans op bevriezing.

Referenties

- 1 Voor meer informatie over de vreemde eigenschappen van water, zie www.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html.
- 2 Peter H. Poole, Francesco Sciortino, Ulrich Essmann en H. Eugene Stanley, *Phase behaviour of metastable water*, *Nature* **360** (1992) 324-328.
- 3 David T. Limmer en David Chandler, *The putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water*, <http://arxiv.org/abs/1107.0337>.
- 4 Jeremy C Palmer, Fausto Martelli, Yang Liu, Roberto Car, Athanassios Z Panagiotopoulos en Pablo G. Debenedetti, *Metastable liquid-liquid transition in a molecular model of water*, *Nature* **510** (2014) 385-388.
- 5 David Chandler, *Illusions of phase coexistence: Comments on "Metastable liquid-liquid transition..."* by Jeremy C Palmer et al., *Nature* **510** (2014) 385, <http://arxiv.org/abs/1407.6854>.
- 6 Frank Smallenburg, Laura Filion en Francesco Sciortino, *Erasing no-man's land by thermodynamically stabilizing the liquid-liquid transition in tetrahedral particles*, *Nat. Phys.* **10** (2014) 653-657.
- 7 Chia Wei Hsu, Julio Largo, Francesco Sciortino en Francis W. Starr, *Hierarchies of networked phases induced by multiple liquid-liquid critical points*, <http://arxiv.org/abs/0808.3361>.