

Verrassend gedrag van onderkoeld glycerol boven de glasovergang

Het algemeen geaccepteerde beeld is dat de meeste glasvormende materialen zich boven de glastemperatuur als gewone vloeistoffen met uitzonderlijk hoge viscositeit gedragen. Bij toeval hebben we in recente experimenten in ons laboratorium ontdekt dat dit voor glycerol niet altijd opgaat. Spectroscopie-experimenten aan enkele testmoleculen in onderkoeld glycerol boven de glastemperatuur geven aan dat er een heterogene structuur kan ontstaan van vloeistofgebiedjes die zijn omgeven door een vaste matrix. Reologiemetingen bevestigen dat deze vaste elastische matrix een stijfheid heeft die langzaam in de tijd toeneemt. De metingen suggereren het bestaan van exotische fasen die gedomineerd worden door frustratie: er zijn meerdere effecten in het spel, die het systeem verschillende kanten op duwen maar nooit allemaal hun zin kunnen krijgen.

Ted Xia, Michel Orrit, Kees Storm en Wim van Saarloos



Foto: Kelly Cookson, License (cc-by-sa-2.0)

Wie wel eens een glasblazer aan het werk heeft gezien, heeft met eigen ogen kunnen zien waarom de oorsprong van de glasovergang zo ontzettend moeilijk te begrijpen is. De essentie van een glas is dat het een eindige elasticiteit heeft, net zoals andere vaste stoffen. Als een glasblazer het glas voldoende verwarmt in een vlam, dan wordt het op een gegeven moment stroperig: het materiaal begint te vloeien en kan bewerkt worden. Wie goed oplet, merkt dat dit allemaal geleidelijk gebeurt: het materiaal verandert niet merkbaar van samenstelling of structuur, en er is geen scherpe overgang aan te wijzen – er is blijkbaar geen scherpe fase-overgang, vergelijkbaar met de normale eerste-orde smeltovergang of eventueel met een tweede-orde faseovergang [1]. In de praktijk wordt daarom de glastemperatuur T_g gedefinieerd als de temperatuur T waarbij de viscositeit zó groot wordt (10^{12} Pa s, zo'n 10^{15} keer de viscositeit van water!) dat het materiaal op onze dagelijkse tijdschaal niet meer stroomt en dus als vast beschouwd kan worden. Voor 'gewoon' vensterglas (natronkalkglas) ligt deze T_g rond de 560°C , maar de definitie is duidelijk enigszins arbitrair. In overeenstemming met dit beeld overheerst het idee dat glasvormende

materialen voor $T > T_g$ een min of meer normale vloeistof met extreem hoge viscositeit vormen, met andere woorden: een vloeistof die beschreven kan worden met de Navier-Stokes-vloeistofvergelijkingen, zij het met een heel hoge viscositeit. Tot onze eigen verrassing vonden we onlangs in experimenten waarin de Brownse tuimelbeweging van moleculen gevolgd kan worden [2] sterke aanwijzingen dat er in vloeibaar glycerol ruim boven de glastemperatuur veel meer aan de hand is. Meer recente metingen aan het reologisch gedrag van glycerol in dit temperatuurgebied [3] bevestigen het beeld dat er mogelijk langzaam aan een fase ontstaat die gedeeltelijk vast, gedeeltelijk vloeibaar is. We bespreken eerst beide soorten experimenten, en komen dan terug op de interpretatie en mogelijke consequenties van deze nieuwe observaties.

Metingen van de lokale viscositeit door middel van Brownse beweging

Een van de vele bijzondere bijdragen van Einstein in zijn *Wunderjahr* 1905 was dat hij liet zien dat de diffusiecoëfficiënt D van een deeltje dat een Brownse beweging uitvoert direct gerelateerd is aan de viscositeit η van de vloeistof,

$$D = k_B T / (6\pi\eta R), \quad (1)$$

met k_B de constante van Boltzmann en R de straal van het deeltje. Dit overbekende resultaat betekent in feite dat je de viscositeit van een vloeistof niet alleen macroscopisch kan meten met behulp van een reometer, maar ook op lokale schaal door de diffusiecoëfficiënt te bepalen uit Brownse beweging. Veel biofysische experimenten meten tegenwoordig op vergelijkbare manier de elastische eigenschappen van DNA, membranen of microtubuli door de grootte van de Brownse fluctuaties te meten. Vlak boven de glastemperatuur T_g is de gewone Brownse beweging van een molecuul of een klein deeltje echter niet te meten, omdat de verplaatsingen te klein worden door de extreem hoge viscositeit. Voor een asymmetrisch fluorescerend molecuul dat gepolariseerd licht uitstraalt, is echter de correlatietijd van de Brownse tuimelbeweging juist wél te meten als die langzaam genoeg is. Ook dat levert een directe meting van de viscositeit – zie kader *Draaien in stroop*. In onze experimenten doen we dat als volgt. We hebben een laagje vloeibaar glycerol met daarin enkele fluorescerende testmoleculen, de PDI-moleculen die in figuur 1b getekend zijn. Tengevolge

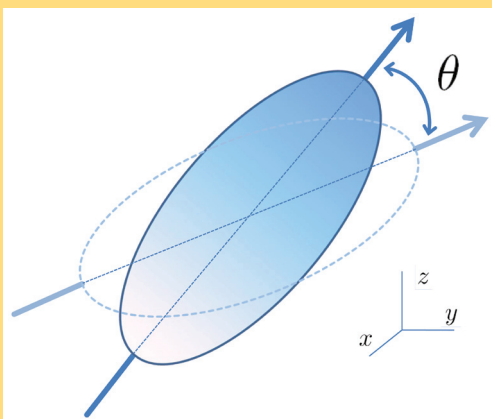
Draaien in stroop

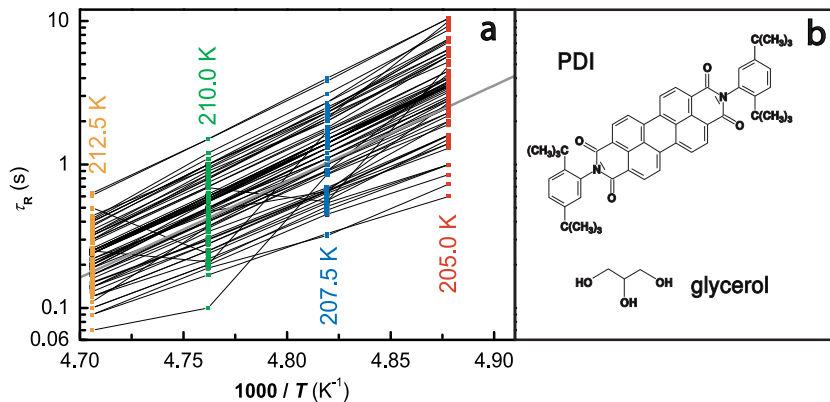
De omgeving van de staafvormige PDI-testmoleculen is, ook bij deze lage temperaturen, constant in thermische beweging. De willekeurige botsingen van de glycerolmoleculen tegen het PDI geven aanleiding tot de bekende Brownse beweging. De mate waarin een testdeeltje verplaatst wordt door deze thermische fluctuaties wordt bepaald door de wrijving die het ondervindt, en die wrijving wordt op zijn beurt bepaald door de vorm van het deeltje en de visceuze eigenschappen van de omgeving. Zo kan het dat men, door goed te kijken naar de fluctuaties van een enkel testdeeltje, de lokale viscositeit zeer nauwkeurig kan bepalen. Omdat voor de glasachtige systemen die we hier beschouwen de viscositeit zo verschrikkelijk groot is komt een PDI-molecuul nauwelijks van z'n plaats gedurende een experiment, en is de translationele diffusie dus effectief niet te meten. Door slim gebruik te maken

van de anisotrope fluorescentie van de PDI-staafjes (ze zijn als zaklampjes die gericht één bepaalde kant op schijnen) kunnen we echter de oriëntatie van het molecuul in de ruimte wél met grote nauwkeurigheid bepalen. De hoekdiffusie (tuimelbeweging) die de lange as uitvoert gebeurt met een eigen diffusiecoëfficiënt die voor een bol gegeven wordt door

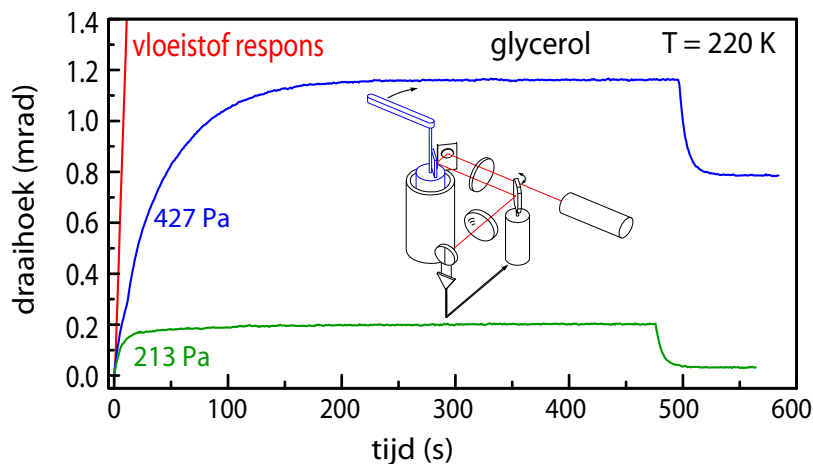
$$D_{\text{rot}} = k_B T / (8\pi\eta R^3), \quad (1)$$

Voor een staafvormig molecuul is er een kleine correctie, maar in essentie hetzelfde gedrag. In de praktijk meten we niet de diffusie zelf, maar de autocorrelatie van de hoek van een enkel PDI-molecuul als functie van de tijd. Die valt exponentieel af (het molecuul 'vergeet' langzaam z'n oriëntatie), oen doet dat met een karakteristieke tijd die we de rotationele correlatietijd noemen $(\tau R)^{-1} = 6 D_{\text{rot}}$ (2) Zo bepalen we de viscositeit η uit de rotationele diffusie.

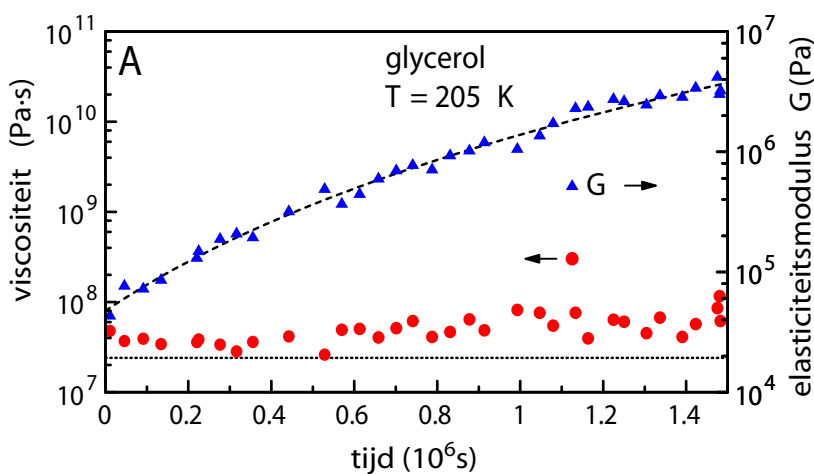




Figuur 1 (a) De rotationele correlatietijd voor 69 individuele PDI-moleculen bij vier verschillende temperaturen. Dat we relatief weinig sprongen zien geeft aan dat moleculen hun plaats in de verdeling onthouden: als ze bij de ene temperatuur relatief langzaam tuimelen doen ze dat uren later, en bij een andere temperatuur, nog steeds. (b) Het probemolecuul PDI is een staafvormig molecuul, met een lengte van ongeveer 2 nm. Dat is beduidend groter dan een glycerolmolecuul.



Figuur 2 Reologie van supergekoeld glycerol: Als de aangelegde spanning te groot is, is de respons die van een vloeistof: lineair in de tijd met een helling die proportioneel is aan de viscositeit. Bij lagere spanningen echter zien we een overgang van visceus naar elastisch: uiteindelijk gaan de curven vlak lopen, en er is een duidelijke terugslag te zien onmiddellijk na het wegnemen van de spanning.



Figuur 3 Een experiment over langere tijd ($1,5 \cdot 10^6$ s = 17 dagen!) demonstreert het langzaam oplopen (*aging*) van de modulus van het glycerol. Zulke ultralangzame processen zijn kenmerkend voor glazen, en zachte glazen in het bijzonder. Ze geven aan dat het systeem nog lang niet in evenwicht is, en dat de heterogene structuren langzaam maar gestaag verder groeien.

van de sterke moleculaire asymmetrie is de oriëntatie van het molecuul uit de polarisatie van het uitgestraalde licht te bepalen. De concentratie is zo laag dat er in ons experiment slechts 69 moleculen waren. Uiteraard is met licht de plaatsbepaling van elk molecuul niet beter dan een fractie van een micrometer, maar de plaatsbepaling speelt in feite geen rol omdat we niet naar translatediffusie kijken. Wel belangrijk is het feit dat de gemiddelde afstand tussen de opgeloste PDI-moleculen zo groot is dat we het fluorescerende licht van elk individueel molecuul kunnen meten, en daarmee diens oriëntatie. Doordat in het temperatuurgebied net boven T_g de viscositeit heel groot is, is de Brownse tuimelbeweging van de moleculen – het feit dat de oriëntatie van de moleculen fluctueert – zó langzaam dat we voldoende fotonen opvangen om uit de polarisatie de oriëntatiecorrelatiefunctie en dus de gemiddelde rotationele diffusietijd τ_R van elk molecuul te bepalen (in typische experimenten verandert de oriëntatie op de tijdschaal van seconden!). Via vergelijking (2) van het eerste kader levert dit een meting van de viscositeit η van de glycerolvloeistof waarin elk molecuul zijn Brownse tuimelbeweging uitvoert.

De gemeten waarden van τ_R van alle 69 moleculen zijn weergegeven in figuur 1a voor vier temperaturen zo'n 20-30 graden boven de glastemperatuur ($T_g \approx 190$ K voor glycerol). Het eerste dat opvalt aan de resultaten is dat er een aanzienlijke spreiding is in de rotationele diffusietijden. Hoewel de gemiddelde waarde van τ_R via vergelijking (2) van het eerste kader consistent is met waarde van de viscositeit als functie van de temperatuur zoals die uit gebruikelijke viscometerexperimenten bepaald is, zijn er aanzienlijke afwijkingen: de spreiding in τ_R is bijna een decade, dus de langzaamste moleculen tuimelen zo'n tien maal langzamer dan de snelste! Dit feit is op zich al verwonderlijk. Je zou immers in eerste instantie verwachten dat na enige tijd alle moleculen dezelfde gemiddelde τ_R hebben. Wat we in de praktijk echter vonden is dat gedurende de hele meting, die voor elke temperatuur meer dan een uur duurt, een snel tuimelend molecuul snel blijft, en een langzaam tuimelend molecuul langzaam. Met andere woorden, je zou in vloeibaar

glycerol bij deze temperaturen op tijdschalen langer dan enkele seconden ergodisch gedrag verwachten, maar dat is niet wat we waarnemen! Sterker nog: omdat we elk molecuul apart kunnen volgen, kunnen we ook metingen bij verschillende temperaturen vergelijken. In de figuur hebben we de meetwaarden van τ_r van één en hetzelfde molecuul bij verschillende temperaturen met een lijn verbonden; de figuur maakt overduidelijk dat gedurende de hele dag dat de metingen duurden de meeste moleculen en zelfs bij verschillende temperaturen hun 'identiteit' behouden!

Dit totaal onverwachte gedrag wijst erop dat in onze metingen aan glycerol boven de glas temperatuur de lokale omgeving van de testmoleculen niet of nauwelijks verandert. Met andere woorden, het is alsof de vloeistofgebiedjes waarin de testmoleculen hun Brownse tuimelbeweging uitvoeren zijn ingebed in een vaste matrix die op de tijdschaal van de experimenten nauwelijks verandert. Het is aannemelijk dat de dichtheid in de vloeistofgebiedjes varieert en dat zich dit vertaalt in variaties van de lokale viscositeit en dus de waarde van rotationele diffusietijd τ_r van elk molecuul.

Metingen van de elastische modulus

Als het waar is dat er in het glycerol ook een of andere vaste matrix ontstaat die lokale verschillen in stand houdt, dan moet het glycerol ook een elastische respons hebben. Uitgaand van dit idee hebben we een tweede experiment gebouwd om dit te testen. Zoals getekend is in figuur 2 bestaat onze opstelling uit twee concentrische cilinders. De buitenste is vastgeklemd, maar de binnenste hangt aan een draad en kan vrij roteren. Door de hefboom aan de bovenzijde van de draad te draaien, kan op de binnenste cilinder een koppel worden uitgeoefend. Het idee van dit experiment is daarmee heel eenvoudig: uit de snelheid en mate van draaiing van de binnenste cilinder als gevolg van het uitoefenen van het koppel is direct te bepalen of het glycerol tussen de cilinders zich als een vloeistof gedraagt, of als een vaste stof, of als een combinatie ervan. De details staan verder uitgelegd in het kader *Visco-elasticiteit*. In essentie komt het er op neer dat als het glycerol tussen de twee cilinders een eindige elasticiteit heeft voor shear- (afschuiving) verstoringen, de binnenste cilinder maar een stukje

meedraait en dat de mate van draaiing kleiner is, naarmate de elasticiteitsmodulus groter is. Het experiment test dus direct of het glycerol onder een afschuifkracht gaat stromen als een vloeistof, of dat het een elastische respons als van een vaste stof heeft.

Voor de metingen waarvan de data in figuur 2 zijn weergegeven is de totale hoek waarover de hefboom gedraaid is $34 \cdot 10^{-3}$ radialen voor de vloeistofkromme en die voor de curve bij 213 Pa, en $68 \cdot 10^{-3}$ radialen voor de curve bij 427 Pa. Uit het feit dat de totale asymptotische draaiing van de binnenste cilinder veel minder is (1 milli-radiaal in de bovenste data) blijkt al direct dat het glycerol in onze experimenten inderdaad een eindige elasticiteit heeft. Uit de plateauwaarde van dergelijke curves is bovendien de elasticiteitsmodulus voor sheardeformaties direct te bepalen, en uit een meer gedetailleerde analyse van de data blijkt dat de initiële helling van de curves erop wijst dat respons van het glycerol inderdaad een combinatie is van het visceuze gedrag van een vloeistof en het elastische gedrag van een vaste stof, in overeenstemming met wat de eerdere spectroscopie metingen suggereerden. De elasticiteits-

Visco-elasticiteit

Wat is een vaste stof, en wat is een vloeistof? Een manier om het onderscheid scherp te maken is door te kijken naar de respons op deformatie, bijvoorbeeld een afschuiving zoals we in ons onderzoek doen. Wanneer een materiaal, nadat een aangelegde kracht weggenomen wordt, terugkeert naar z'n oorspronkelijke toestand spreken we van elastisch gedrag – een eigenschap die we associëren met vaste stoffen. Blijft het materiaal echter permanent in de vervormde toestand (we zeggen dan dat het plastisch vervormt) dan noemen we dat vloeit, een eigenschap die – je raadt het al – vloeistoffen eigen is. We vatten deze eigenschappen bondig samen in de constitutieve relatie van een materiaal: de relatie tussen kracht en vervorming of, meer precies, spanning σ en rek ϵ . Een lineair elastische vaste stof kenmerkt zich door een simpel verband tussen spanning en rek:

$$\sigma(t) = G \epsilon(t). \quad (1)$$

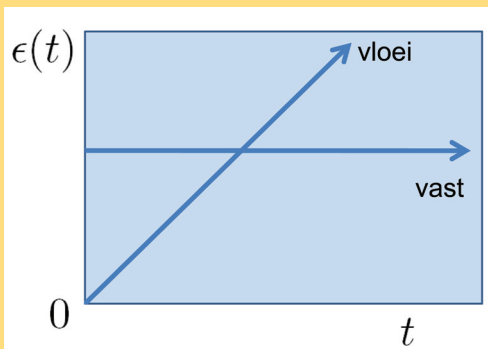
Je kunt dit vergelijken met de veerwet van Hooke, maar dan in 3D. Een vloeistof echter wordt beschreven de vergelij-

king voor Newtonse stroming

$$\sigma(t) = \eta \, d\epsilon(t)/dt \quad (2)$$

Lossen we beide op voor een constante spanning $\sigma(t) = \sigma_0$, dan vinden we voor de vaste stof dat $\epsilon(t) = \sigma_0/G$, maar voor de Newtonse vloeistof $\epsilon(t) = (\sigma_0/\eta)t$. Nemen we de spanning weg, dan keert de rek voor de vaste stof terug naar nul, maar blijft die van de vloeistof steken op z'n laatste waarde. In onze experimenten meten we de rek in termen van de hoek waarover de buitenste cilinder draait bij constante spanning. Als deze lineair toeneemt is dat dus een indicatie van vloeigedrag, en de helling geeft dan de viscositeit. Als deze constant blijft, lijkt dat meer op een

elastische respons. Dat we niet een van deze twee, maar juist een combinatie van beide zien (eerst visceus, dan elastisch) toont onomstotelijk aan dat glycerol bij deze temperaturen geen pure Newtonse vloeistof is, maar een echt visco-elastisch materiaal. Reologische experimenten kunnen je zo veel leren over de aard van een materiaal.



Ted Xia is AIO in de groep van Michel Orrit in Leiden en werkt met één-molecuulfluorescentiemethoden over de dynamica van complexe vloeistoffen en van eiwitten.



Michel Orrit heeft in Parijs en Bordeaux gestudeerd en is sinds 2001 hoogleraar in Leiden. Hij was een van de ontdekkers in 1990 van één-molecuulfluorescentie.

we een vergelijkbare combinatie van visceus en elastisch gedrag in onze torsieopstelling. Als er in onze metingen zowel gebiedjes zijn die zich als vaste elastische stof gedragen als gebiedjes die de respons van een vloeistof vertonen, dan ligt het voor de hand om aan te nemen dat de dichtheid van de vaste en vloeibare gebiedjes verschilt. Dergelijke dichtheidsverschillen moeten goed zichtbaar zijn in lichtverstrooiings-experimenten. Hoewel we niet bekend zijn met dergelijke experimenten aan glycerol, wordt er in lichtverstrooiingsexperimenten

aan OTP en een aantal andere glasvormende materialen inderdaad vaak een onverwacht sterke lichtverstrooiing gevonden [5]. Dergelijke metingen geven aan dat de karakteristieke schaal van de gebiedjes in OTP van orde 100 nm is, en bevestigen ook in dit geval dat afhankelijk van de preparatie van het materiaal de anomale lichtverstrooiing wel of niet optreedt. Het idee dat heterogeen gedrag onlosmakelijk verbonden is met glasvorming, komt de laatste tijd uit allerlei metingen en simulaties naar voren. In dit opzicht sluiten onze resultaten in algemeen opzicht heel goed aan diverse recente ontwikkelingen. Niettemin valt op grond van de huidige metingen nog niet te zeggen wat de structuur van de vreemde glycerolfase is die boven de glastemperatuur in onze experimenten ontstaat. Toch zijn er wel enige aanwijzingen. Het feit dat de elasticiteitsmodulus in onze metingen zelfs na 17 dagen nog altijd drie ordes van grootte kleiner is dan die van kristallijn glycerol, geeft aan dat niet het hele materiaal kristallijn of polykristallijn kan zijn. Een fascinerende mogelijkheid is dat er in een bepaald temperatuurgebied nucleatie optreedt van vaste clusters of kernen met een andere dan de normale kristallijne ordening, maar dat deze kernen door frustratie-effecten niet willekeurig groot kunnen worden [6]. Er zijn sterke aanwijzingen dat een dergelijk scenario optreedt in een andere glasvormer, trifenyfosfiet: in een temperatuurgebied rond 225 K, ruim boven de glastemperatuur, is een andere bijzondere fase gevonden die de glacial phase (gletsjerfase) gedoopt is [7]. Neutronenverstrooiingsexpe-

Kees Storm werkt op het gebied van zachte gecondenseerde materie en biofysica, en is sedert december 2007 universitair docent aan de TU-Eindhoven



c.storm@tue.nl.



Wim van Saarloos is sedert 1991 hoogleraar theorie van de gecondenseerde materie in Leiden; hij werkt vooral aan spontane patroonvorming, zachte gecondenseerde materie en granulaire media.

rimenten laten zien dat deze glacial phase uit clusters van ongeveer 80 Å met een anomale ordening bestaat, met daartussen waarschijnlijk ook vloeistofgebiedjes [7]. Dat er nu in het veel simpeler glycerol ook andere fases lijken te bestaan geeft enerzijds aan hoe complex het gedrag van glasvormende materialen kan zijn, maar suggereert tegelijkertijd dat op frustratie gebaseerde ideeën [6] relevant zijn voor glazen.

Referenties

- 1 Zie voor meer achtergrondinformatie bijvoorbeeld L. Leuzzi and T. M. Nieuwenhuizen, *Thermodynamics of the Glassy State* (Taylor and Francis, 2007).
- 2 R. Zondervan, F. Kulzer, G. C. G. Berkhout and M. Orrit, *Local viscosity of supercooled glycerol near T_g probed by rotational diffusion of ensembles and single dye molecules*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104**:12628–12633 (2007).
- 3 R. Zondervan, T. Xia, H. van der Meer, C. Storm, F. Kulzer, W. van Saarloos and M. Orrit, *Soft glassy rheology of supercooled molecular liquids*, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **105**, 4993 (2008).
- 4 L. A. Deschenes and D. A. Vanden Bout, *Heterogeneous dynamics and domains in supercooled o-therphenyl: A single molecule study*, *J. Phys. Chem. B* **106** 11438 (2002).
- 5 A. Patkowski, E. W. Fischer, W. Steffen, H. Gläser, M. Baumann, T. Ruths, and G. Meier, *Unusual features of long-range density fluctuations in glass-forming organic liquids: A Rayleigh and Rayleigh-Brillouin light scattering study*, *Phys. Rev. E* **63** 061503 (2001).
- 6 G. Tarjus, S. A. Kivelson, Z. Nussinov and P. Viot, *The frustration-based approach of supercooled liquids and the glass transition: a review and critical assessment*, *J. Phys. Condens. Matter* **17** R1143 (2005).
- 7 Ch. Alba-Simionesco and G. Tarjus, *Experimental evidence of mesoscopic order in the apparently amorphous glacial phase of the fragile glass former triphenylphosphite*, *Europhys. Lett.* **52**, 297 (2000).

modulus G en de vloeistofviscositeit η die we uit deze metingen halen zijn geplot in figuur 3. De waarde van de viscositeit is geheel consistent met de literatuurwaarde van de viscositeit van vloeibaar glycerol (aangegeven met de stippellijn) terwijl de elasticiteitsmodulus langzaam blijkt toe te nemen: over de periode van 17 dagen die de data in figuur 3 bestrijken neemt G met een factor 30 toe! Wat de vaste matrix ook is, hij blijkt in de loop der tijd aanzienlijk stijver te worden. Dergelijk 'aging'gedrag wordt vaak in complexe media gevonden; ook andere verschijnselen die vaak geassocieerd worden met *soft glassy rheology*, zoals breuk en shear melting, kunnen waargenomen worden.

Perspectief

Glycerol is een van de standaardmaterialen voor studies aan glasvorming, en het gedrag dat we in onze experimenten gevonden hebben, wordt normaliter niet gevonden. Hoe komt dit? Recente metingen van onze collega's Matthias Möbius en Martin van Hecke geven aan dat het waargenomen gedrag alleen gevonden wordt in glycerol dat relatief langzaam wordt afgekoeld (ongeveer 5 K/uur), en dat glycerol dat veel sneller wordt afgekoeld zich als een normale vloeistof met hoge viscositeit gedraagt. Tegelijkertijd is het waargenomen gedrag niet beperkt tot glycerol: in een andere bekende glasvormer, orthoterphenyl (OTP), vertonen spectroscopiemetingen [4] aan geïsoleerde testmoleculen een aantal van de verschijnselen die vergelijkbaar zijn met wat wij in glycerol hebben gevonden. Ook voor OTP vinden