

**Active and passive soft matter:
crystal growth, confinement,
and swimming**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Sven van Teeffelen
aus Essen

September 2008

Aus dem Institut für Theoretische Physik II: Weiche Materie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Gedruckt mit der Genehmigung
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Christos N. Likos
Koreferent: Prof. Dr. Hartmut Löwen
Koreferent: Prof. Pedro Tarazona

Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 2008

Berichte aus der Physik

Sven van Teeffelen

**Active and passive soft matter:
crystal growth, confinement, and swimming**

D 61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Shaker Verlag
Aachen 2009

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Düsseldorf, Univ., Diss., 2008

Copyright Shaker Verlag 2009

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-7888-5

ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

©Sven van Teeffelen 2008
All Rights Reserved.

The work described in this thesis has been published in a number of papers, which constitute the following self-contained chapters:

- **Chapter 3:** Sven van Teeffelen, Norman Hoffmann, Christos N. Likos, and Hartmut Löwen, “Density functional theory of freezing for soft interactions in two dimensions,” *Europhys. Lett.* *75* (2006), 583 (preprint: arXiv:cond-mat/0604422).
- **Chapter 4:** Sven van Teeffelen, Hartmut Löwen, and Christos N. Likos, “Crystallization of magnetic dipolar monolayers: a density functional approach,” *J. Phys.: Condens. Matter* *20* (2008), 404217 (preprint: arXiv:0804.3299).
- **Chapter 5:** Hartmut Löwen, Christos N. Likos, Lahcen Assoud, Ronald Blaak, and Sven van Teeffelen, “Critical nuclei and crystallization in colloidal suspensions,” *Philos. Mag. Lett.* *87* (2007), 847 .
- **Chapter 6:** Sven van Teeffelen, Christos N. Likos, and Hartmut Löwen, “Colloidal crystal growth at externally imposed nucleation clusters,” *Phys. Rev. Lett.* *100* (2008), 108302 (preprint: arXiv:0802.2235).
- **Chapter 7:** Sven van Teeffelen, Angel J. Moreno, and Christos N. Likos, “Cluster crystals in confinement,” *submitted to Soft Matter, currently with referees* (preprint: arXiv:0808:1363).
- **Chapter 8:** Sven van Teeffelen and Hartmut Löwen, “Dynamics of a Brownian circle swimmer,” *Phys. Rev. E* *78* (2008), 020101(R) (selected for publication in the September 2008 issue of the Virtual Journal of Nano Science & Technology (<http://www.vjnano.org/>); preprint: arXiv:0803.2008).

The author was also involved in the following publications, which are not part of this thesis:

- Rik Wensink, Hartmut Löwen, Marin Rex, Christos N. Likos, and Sven van Teeffelen, “Long-time self-diffusion of Brownian Gaussian-core particles,” *Computer Physics Communications* *79* (2008), 77 (preprint: arXiv:0710.3111).
- Urs Zimmermann, Sven van Teeffelen, and Hartmut Löwen, “Ballistic motion of a Brownian circle swimmer in circular confinement,” in preparation.
- Sven van Teeffelen, “Freezing of ultrasoft repulsive particles into cluster crystals with non-Bravais lattice geometries,” in preparation.
- Sven van Teeffelen, Hartmut Löwen, Rainer Backofen, and Axel Voigt, “Comparison between dynamical density functional and phase field crystal theory for colloidal solidification,” in preparation.

Summary

This thesis deals with equilibrium and dynamical properties of *colloidal dispersions*. It contains three parts, each concerned with a different colloidal system: in the first part, we present results from classical density functional theory (DFT), dynamical density functional theory (DDFT), and Brownian dynamics (BD) computer simulations on crystallization of a colloidal suspension of paramagnetic spheres on a planar interface that carry a magnetic-field-induced dipole moment, directed perpendicular to the interface. The equilibrium system is completely characterized by the long-range dipole-dipole interactions. The phase behavior is addressed by two different approximations to the DFT, an extended form of the approach by Ramakrishnan and Yussouff (RY) and the extended modified weighted density approximation. Both approaches, which are exact up to third order in the functional expansion of the excess free energy about a fluid with uniform density, are superior to their simpler second-order counterparts. Subsequently, the relaxation dynamics of crystal growth and melting is studied by means of DDFT with the RY density functional as an input and with BD computer simulations. To study the growth scenario, a crystalline cluster of few particles is tagged in an equilibrated fluid at a low magnetic field, before instantaneously increasing the field, which renders the fluid undercooled, and letting the particles free at the same time. Observed is a two-stage process, consisting of a fast relaxation towards a cutout of the stable bulk crystal, which then either collapses or serves as a heterogeneous nucleation seed for further crystal growth, depending on the quench depth and on the structure of the incipient cluster.

The second part deals with crystallization in slit-pore confinement of a model system of particles interacting via ultrasoft repulsive pair potentials representing, e.g., amphiphilic dendrimers in solution, which is addressed with an accurate mean-field DFT and BD computer simulations. The particles are shown to freeze into cluster crystals either from the middle of the slit towards the walls or vice versa, depending on the particle-wall interaction. For large wall-wall separations, a continuous growth of the fluid or solid layer on either wall, upon approaching the bulk freezing line, indicates complete wetting in both cases. The continuous growth is interrupted by capillary melting or freezing.

The third part is devoted to the dynamics of an active, self-propelled, colloidal rod in two dimensions, which serves as a simplified model to study the motion of, e.g., bacteria, spermatozoa, or artificial nano-swimmers close to planar walls. The self-propulsion is modeled through a constant force in the rod orientation and a constant torque, both yielding motion along circles rather than along straight lines; we therefore designate the particle a “Brownian circle swimmer.” The motion in the bulk is examined by integrating analytically the Langevin equations of motion, whereas the motion in linear, confining channels is assessed by a non-Hamiltonian rate theory and BD computer simulations. A sliding mode close to the channel wall leads to a huge acceleration as compared to the bulk motion, which can further be enhanced by an optimum torque-to-force ratio.

Zusammenfassung

Die vorliegende dreiteilige Arbeit beschäftigt sich sowohl mit Gleichgewichts- als auch dynamischen Eigenschaften dreier verschiedener kolloidaler Suspensionen. Im ersten Teil analysieren wir mit den Methoden der klassischen Dichtefunktionaltheorie (DFT), der dynamischen Dichtefunktionaltheorie (DDFT) und mit Computer-Simulationen der Brownschen Dynamik (BD) die Kristallisation einer Suspension von paramagnetischen Kugeln auf einer Grenzfläche, die einem senkrecht zur Grenzfläche stehenden magnetischen Feld ausgesetzt sind. Das Gleichgewichtsphasenverhalten, das vollständig durch die langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die thermodynamischen Zustandsgrößen charakterisiert ist, wird durch zwei verschiedene DFT-Näherungen ermittelt, zum einen durch eine erweiterte Form der Näherung von Ramakrishnan und Yussouff (RY) und zum anderen durch eine sogenannte *extended modified weighted density*-Näherung. Beide Methoden stimmen bis zur dritten Ordnung mit der Funktionalentwicklung der Exzess-Freien Energie in den lokalen Dichteschwankungen bezüglich einer Flüssigkeit mit konstanter Dichte exakt überein und sind ihren einfacheren, lediglich bis zur zweiten Ordnung übereinstimmenden Vorgängern überlegen. Anschließend betrachten wir die Relaxationsdynamik von schmelzenden und wachsenden Kristallen mit Hilfe der DDFT und mit BD-Simulationen, erstere auf Basis der RY-Näherung. Um das Wachstumsverhalten zu untersuchen, ordnen wir wenige Teilchen in einer bei niedrigem magnetischen Feld im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit zu einem Kristalliten an, dessen Zeitentwicklung wir nach einer instantanen Erhöhung der Feldstärke in der umgebenden, dann metastabilen bzw. unterkühlten Flüssigkeit beobachten. Der Relaxationsprozess besteht im wesentlichen aus zwei Schritten: Auf sehr kurzer Zeitskala relaxiert der zuvor festgehaltene Kristallit zu einem Ausschnitt eines thermodynamisch stabilen, unendlich ausgedehnten Kristalls. Anschließend wächst oder kollabiert die kristalline Konfiguration, je nach originärer Geometrie und je nach Stärke des magnetischen Feldes.

Im zweiten Teil der Arbeit untersuchen wir die Kristallisation einer weiteren kolloidalen Suspension zwischen zwei repulsiven oder attraktiven, planaren Wänden. Das System, dessen Teilchen über sehr weiche, beschränkte Potentiale miteinander wechselwirken, modelliert in einfacher Weise beispielsweise eine Lösung von amphiphilen Dendrimeren. Mit Hilfe der hier sehr akuraten *mean-field*-Näherung der DFT und BD-Simulationen finden wir, dass die Teilchen sich bei niedrigen Temperaturen zu sogenannten *Cluster*-Kristallen ordnen, in denen jeweils mehrere Teilchen die Position eines einzigen Gittervektors annehmen. Die Teilchen kristallisieren entweder zunächst in der Mitte der Pore und erst dann an den Wänden, oder gerade andersherum, je nach der Form der Wand-Teilchen-Wechselwirkung. Im Fall großer Wand-Wand-Abstände wachsen die flüssigen oder kristallinen Lagen beim Annähern an den Einfrierübergang kontinuierlich von beiden Wänden in die Mitte, was auf eine vollständige Benetzung durch die jeweilige Phase hindeutet. Das Wachstum wird schließlich durch die Kapillarkondensation der kristallinen oder flüssigen Phase unterbrochen.

Im dritten und letzten Teil geht es schließlich um die Dynamik eines aktiven, selbst angetriebenen, kolloidalen Stäbchens in zwei Dimensionen, das als ein vereinfachtes Model für die Bewegung von Bakterien, Spermien, oder künstlichen Nano-Schwimmern in der Nähe planarer Oberflächen dienen kann. Der Selbstantrieb wird durch eine konstante Kraft in Richtung der Stäbchenorientierung und ein konstantes Drehmoment modelliert, die zusammen zu einer zirkulären Bewegung des Teilchens führen; das Stäbchen wird daher auch als “Brownscher Kreisschwimmer” bezeichnet. Ohne Anwesenheit eines äußeren Potentials, d.h., in der homogenen, ausgedehnten Flüssigkeit, lassen sich die Langevin-Bewegungsgleichungen analytisch integrieren. Für die Analyse der Bewegung in linearen, einschränkenden Kanälen bedienen wir uns einer nicht-Hamiltonschen Ratentheorie und Computer-Simulationen, die übereinstimmend eine deutlich schnellere diffusive Bewegung als in der ausgedehnten Flüssigkeit vorhersagen. Die beschleunigte Bewegung wird durch einen metastabilen, stationären Zustand des Gleitens entlang einer der beiden Wände bedingt und kann durch eine Optimierung des Verhältnisses von Vorwärtskraft und Drehmoment noch gesteigert werden.

Acknowledgements

First, I would like to express my gratitude to my advisers Hartmut Löwen and Christos Likos. Hartmut and Christos have both been great mentors and it was a pleasure to work with them. During the last three years I was in the fortunate position to have them almost at any time available for the numerous requests for a “minute” of discussion, which most often became a very lively and fruitful talk of half an hour or longer. Thank you for the immeasurable host of ideas, comments, discussions, hints, and further support. I also very much enjoyed the great deal of both diverting chitchat and serious talking on and beyond physics—with Hartmut, during extensive lunch and coffee breaks, and with Christos, on his frequent ways between the office and the printer room, not to forget the late-night chats by email. It has been a pleasure!

Second, I thank my present and former colleagues in the Löwen-Likos lab for providing an excellent and most pleasant atmosphere. The partly endless coffee breaks have made my stay in the institute a very enjoyable time. Ansgar and Jo, thank you for your patience with all my smaller and bigger Linux- and other problems. Ronald, thanks for the many major or minor issues, with which I could bother you. It was good to have you as a reliable problem-solver and -listener just two doors away. Martin K. and Aaron, I owe you a very special thanks for critically proof-reading parts of this manuscript. Federica, I am still missing the special Italian air in our office. A special thanks goes to a group of “peers,” for being there in times of prosperity and misery; Adam, Martin R., Richard, Heike, Aaron, I am fortunate to have you as colleagues and friends—not to mention the many discussions, comments, assistance, etc., that were of invaluable help. To all the others, who I can not name here, thanks for making my stay as pleasant as it could be.

Outside the lab, I am grateful to have friends that distract me from physics or not. Again, I can not name all here, but among those in Düsseldorf, my flatmates Anna and Mirko and my friend Vittorio from one floor up deserve a special mentioning, as they made my time on the Rhine very livable.

Finally, and most importantly I want to thank my family for their constant and unmeasurable support and encouragement at every stage of my life.

Contents

Summary	v
Zusammenfassung	vii
Acknowledgements	ix
Introduction	1
1 Classical density functional theory of freezing	9
1.1 The variational principle	10
1.2 Two hierarchies of correlation functions	12
1.3 Approximate density functionals and an excursion to the homogeneous liquid state	14
1.4 Approximate density functionals for freezing	16
1.5 The search for the optimum crystalline density	19
1.6 Discussion	19
1.6.1 Ergodicity breaking and omitted fluctuations	20
1.6.2 Density functional theory in two dimensions	22
1.6.3 The canonical vs the grand canonical ensemble	23
2 Colloids in nonequilibrium	25
2.1 Langevin dynamics	26
2.2 Dynamical density functional theory	28
2.2.1 Derivation of the dynamical equation	28
2.2.2 Approximate density functionals in the DDFT	32
2.2.3 The adiabatic approximation	34
2.2.4 Crystal growth and melting	35
2.2.5 Further applications and extensions	38
2.3 Nonequilibrium rate theory for a Brownian swimmer	39
2.3.1 The Langevin and the Smoluchowski-Perrin equations for a self-propelled rod	42
2.3.2 Hopping between the sliding modes	43
2.3.3 The escape rate	45

2.3.4	The probability distribution	46
2.3.5	An approximate treatment of the escape rate	47
2.3.6	Discussion	49
3	Density functional theory of freezing for soft interactions in two dimensions	53
4	Crystallization of magnetic dipolar monolayers: a density functional approach	63
4.1	Introduction	63
4.2	Modified weighted-density approximation and its extension to third-order correlation functions	66
4.3	Application of the different approximations to the DFT to freezing of monodisperse two-dimensional liquids	68
4.4	The dipolar system	71
4.5	Results	77
4.5.1	Gaussian profiles, no vacancies	77
4.5.2	Gaussian profiles, allowing for vacancies	85
4.5.3	Free minimization	85
4.6	Discussion and concluding remarks	90
5	Critical nuclei and crystallization in colloidal suspensions	91
5.1	Introduction	91
5.2	Homogeneous nucleation of colloidal melts under shear	92
5.3	Dynamical density functional theory	93
5.4	Application of DDFT to gradual versus sudden solid heating	95
5.5	Relation to phase-field models	97
5.6	Conclusions	98
6	Colloidal crystal growth at externally imposed nucleation clusters	99
7	Cluster crystals in confinement	109
7.1	Introduction	109
7.2	The model: ultrasoft, repulsive particles	111
7.3	Density functional theory	113
7.4	Simulation	114
7.5	The bulk phase diagram	115
7.6	Repulsive slit pores	119
7.7	Attractive walls	131
7.8	Conclusions	139
8	Dynamics of a Brownian circle swimmer	141
	Bibliography	150