



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Self-assembly via anisotropic interactions

Modeling association kinetics of patchy particle systems and self-assembly induced by critical Casimir forces

Newton, A.C.

Publication date

2017

Document Version

Other version

License

Other

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Newton, A. C. (2017). *Self-assembly via anisotropic interactions: Modeling association kinetics of patchy particle systems and self-assembly induced by critical Casimir forces*.

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Summary

Self-assembly, the non-dissipative spontaneous formation of structural order spans many length scales, from amphiphilic molecules forming micelles to stars forming galaxies. This thesis mainly deals with systems on the colloidal length scale where the size of a particle is between a nanometer and a micrometer. As such, this thesis focuses on the self-assembly of colloidal particles made in the laboratory forming supracolloidal structures in a capillary and making the link to proteins forming complexes or virus shells. Whereas retrosynthetic analysis gives a handle on how atoms form molecules and subsequently how molecules form even bigger molecules, similar design principles are lacking for assembling micrometer particles. Last decade has witnessed great advances in the synthesis of micrometer particle building blocks. It is currently possible to make colloids anisotropic in shape, or anisotropic in surface properties, so-called patchy particles. Patchy particles show great promise in the design of new building blocks, possibly applicable in novel functional materials. Moreover, patchy particles have also shown to be good models for globular proteins. This thesis discusses mainly two topics using advanced computer simulation techniques. The first part of this thesis deals with the extraction of an effective potential for anisotropic colloidal dumbbell particles interacting through the critical Casimir force. The second part deals with how the kinetics and mechanism of formation of simple colloidal or protein structures are influenced by changing the interaction between or the dynamics of patchy particles.

In chapter 3 a modeling study is presented to understand experiments performed on colloidal dumbbells submersed in a binary liquid which self-assemble via solvent mediated interactions when the critical point is approached, the so-called critical Casimir forces. We define a new correlation function that characterizes the local structure of anisotropic colloids. Instead of the site-site radial distribution function, important in the RISM theory for molecular liquids which we also apply to colloidal dumbbells, we define a minimum distance radial distribution function which excludes contributions of trivial neighbors that obscure the signatures of the interaction. A framework is presented where via matching experimentally obtained correlation functions to correlations functions obtained through Monte Carlo simulation using a simple model for colloidal dumbbells interacting through critical Casimir forces, an effective potential is extracted. We find that the ex-

tracted potential, even though it is based on a very simple model, can reproduce the correct morphologies as seen in microscopy images, can predict the onset of aggregation and at the same time give an explanation for the sudden collapse of a network structure made of colloidal dumbbells very near the critical point.

The second part of this thesis studies the colloidal self-assembly mechanisms and rate of (dis)assembly and thus requires the rates and pathways for all possible dissociation and association events in the kinetic network. However, on the time-scale of the dynamics of the microscopic particles, binding and certainly dissociation processes are usually rare events due to high free energy barriers caused by strong directional binding. As straightforward dynamical simulation is extremely inefficient, in chapters 4 through 6 we employed the Single Replica Transition Interface Sampling (SRTIS) algorithm to collect all possible (un)binding trajectory ensembles relevant to the patchy colloid assembly.

In chapter 4 we investigated how varying the ratio between rotational and translational diffusion influences the equilibrium kinetic network for small self-assembled clusters of colloidal patchy particles. Already for the dimerization of a 1-patch particle or a 2-patch particle an effect of the rotation is found on the formation dynamics. The (dis)association mechanism moves from a pathway along more translational degrees of freedom, to a more unconcerted pathway along rotational degrees of freedom upon increasing the rotational diffusion from ten times slower to ten times faster normal Stokes-Einstein conditions. We have also studied a tetrahedron system of a 3-patch particle where metastable states are possible. For the unconstrained tetrahedron, the entire nine-state kinetic network was sampled, and we demonstrated that a change in the rotational diffusion shifts the preferred self-assembly pathways significantly. While for low rotational diffusion the overall rate of tetrahedron formation decreased, frustrated states are avoided, leading to significantly less kinetic trapping. Including the interplay between rotational and translational diffusion in the self-assembly design of new supra-colloidal structures could open up new opportunities for controlling the bottom-top synthesis of functional materials. Moreover, this work helps to understand how rotational diffusion influences self-assembly processes in naturally occurring crowded environments such as the biological cell.

In chapter 5 the effect of multivalency is studied in the self-assembly of patchy particles. We found that multivalency has a trivial way of influencing the thermodynamics of binding and the associated kinetics, namely that for a fixed patch binding interaction the binding constant increases exponentially with the binding strength. When the bond strength is fixed, the kinetics also is very dependent of the multivalency, with dissociation rates exponentially lower with the number of bonds. Alternatively, when the total bond energy is kept constant, association and dissociation is rather independent of multivalency, although of course very dependent on the total energy. The association and dissociation mechanism however depend on the presence and nature of the intermediate states. For higher five-fold multivalency, the intermediate states are relatively avoided with respect to particles with only three bonds. Such intermediate state can lead to kinetic trapping, and malformed aggregates. We showed that the intermediates have an effect on

the overall association or dissociation process and as such the mechanism.

In chapter 6 we investigated the effect of one additional non-productive binding site on the association/dissociation rate as well as the effect of adding nonspecific isotropic interaction. The effect of the depth as well as the position of the decoy site on the binding kinetics is studied, and it is found that stronger decoy state always reduces the association as the pathway between target and decoy state is less probable than unbinding. In contrast, adding a non-specific isotropic interaction in general increases the association rate at low decoy site interaction, and the amount of reduction then depends strongly on the position and strength of the decoy site. For weak/intermediate decoy strength, there is hardly an effect of the position, whereas for strong decoy position away from the target site, the association is suppressed. We also studied the effect of non-specific decoy binding on particles forming complexes. Adding a non-specific isotropic interaction to a multivalent particle forming a tetramer complex with an already formed trimer of particles, increases the rate of binding and dissociation at first, but when the isotropic interaction rises above 4 kT the rate lowers dramatically. This maximum in association rate also changes with concentration, shifting to higher values of nonspecific isotropic interaction. While one would think that this cluster binding is almost identical to the two particle binding with decoy, the cooperativity of binding multiple particles creates qualitative different behavior.

Samenvatting

Zelforganisatie, de spontane formatie van structurele orde, zie je terug op verschillende ordes van grootte, van amfifiele moleculen die micellen vormen tot sterren die zich in stelsels organiseren. Een van de eerste publicaties die de term zelforganisatie gebruikt dateert uit 1962 in het artikel "Physical Principles in the Construction of Regular Viruses" van Donald Caspar en Aaron Klug. Een openstaande vraag toentertijd ging over de precieze structuur en aard van virussen. Hoe wordt een virus opgebouwd? Waaruit bestaat de schil van een virus? Het was zeer verassend dat de complexe structuren die de schillen van virussen aan kunnen nemen maar bestonden uit enkele eiwitten. Dit heeft natuurlijk praktisch nut (voor het virus). De informatie over de schil van het virus is immers ook vastgelegd in het relatief korte DNA (of RNA) van de virus. Het is gunstig als zo min mogelijk informatie nodig is om dit te coderen. Alleen staat dan de vraag open hoe uit slechts enkele bouwstenen zulke complexe structuren gevormd kunnen worden. Caspar en Klug introduceerden in het artikel de term zelforganisatie. De eiwitten vormen door middel van spontaan gevormde bindingen de schil van het virus. In plaats van een productielijn waar elk component zorgvuldig geplaatst moet worden door een extern mechanisme, is het assemblage proces voor deze moleculaire structuren als het ware in de componenten zelf geprint. De componenten kunnen daardoor spontaan een complexe hiërarchische structuur vormen. Alsof alle losse stalen componenten van de Eiffeltoren in de lucht gegooid kunnen worden, en elk component van de Eiffeltoren weet welke positie in de uiteindelijke structuur het zal innemen. Met dit concept in gedachte, wordt het duidelijk dat veel structuren in de natuur tot op zekere hoogte spontaan vormen (micellen, sterrenstelsels, mensen).

Deze thesis bestudeert de zelforganisatie van micrometer deeltjes of colloïdale deeltjes. Colloïdale deeltjes dienen vaak als modelsystemen voor theoretische vraagstukken. Dit komt doordat colloïdale deeltjes wel onder een microscoop te zien zijn, maar zich ook houden aan natuurwetten belangrijk voor zelforganisatie, zoals het spontaan vormen van bindingen. Deze combinatie zorgt ervoor dat theoretische voorspellingen over structuurvorming van microscopische deeltjes experimenteel getest kunnen worden.

In tegenstelling tot moleculen, waarvan door retrosynthetische analyse vaak bepaald kan worden hoe ze opgebouwd kunnen worden, zijn gelijksoortige ontwerp-principes voor de assemblage van structuren op de micrometerschaal gebrekkig. Er

is aan microscopische bouwstenen daarentegen geen gebrek. In de laatste decennia zijn grote sprongen gemaakt in de synthese van colloïdale deeltjes. Allerlei vormen deeltjes zijn mogelijk: bollen, staafjes, kubussen, stervormige, etc. Ook is het mogelijk om alleen specifiek gedeelte van het oppervlak van deeltjes gedeeltelijk te veranderen. Dit soort deeltjes worden patchy particles genoemd. Deze patches kunnen er voor zorgen dat twee deeltjes zich alleen via deze patches kunnen binden. De analogie met moleculen wordt snel gemaakt, en daardoor lijken patchy particles goeie kandidaten om mogelijk nieuw soort materialen te maken. Ook worden patchy particles gezien als goeie modelsystemen voor eiwitten die vaak hydrofobe oppervlaktes hebben die zorgen voor precieze binding.

Aangezien de mogelijkheden eindeloos lijken, wordt in deze thesis computer simulaties gebruikt om tot beter inzicht te komen hoe we patchy particles kunnen gebruiken voor zelforganiserende systemen. Hierin bestuderen we twee hoofdonderwerpen. Het eerste gedeelte gaat over hoe we de drijvende kracht achter de assemblage van anisotrope deeltjes kunnen modelleren aan de hand van experimenteel verkregen data. Hierbij gebruiken we de kritische Casimir kracht om de deeltjes te laten aggregeren. Het tweede gedeelte bestudeert hoe het mechanisme of reactiesnelheidsconstante van aggregatie verandert met het veranderen van de interactie tussen deeltjes of de dynamica van de deeltjes zelf.

In hoofdstuk 3 presenteren we een raamwerk om het aggregatiegedrag te begrijpen van colloïdale halteres in een binair oplosmiddel die aggregeren wanneer het oplosmiddel dicht bij het kritisch punt wordt gebracht waar het mengsel begint te ontmengen, de zogenaamde kritische Casimir krachten. Dit raamwerk laat zien hoe een simpel aggregatiemodel geoptimaliseerd kan worden met behulp van Monte Carlo simulaties. We laten zien dat het geoptimaliseerde model verassend goed het aggregatiegedrag van dit soort anisotrope deeltjes kan beschrijven. Niet alleen worden de correcte morfologiën gevonden, ook het punt wanneer aggregatie optreedt wordt correct voorspeld door dit model.

In het tweede deel van dit thesis bestuderen we de afhankelijkheid van het mechanisme van binden en de reactiesnelheidsconstante van simpele zelforganiserende systemen op de dynamica en interactie van anisotrope deeltjes. Hiervoor gebruiken we de geavanceerde padsimulatie methode Single Replica Transition Interface Sampling om deze constanten en mechanismen uit te rekenen.

In hoofdstuk 4 bestuderen we hoe de rotationele diffusie constante van deeltjes het mechanisme van zelforganisatie kan veranderen. We zien dat wanneer de rotationele diffusie constante verlaagd wordt, dat er minder gefrustreerde structuren gevormd worden in de complexe structuurvorming van een tetrahedron. De rotatie van nanodeeltjes zoals eiwitten en colloïden speelt dus een bepalende rol bij de zelfassemblage van deze deeltjes tot complexen en clusters.

In hoofdstuk 5 wordt het effect van multivalentie van deeltjes, de mogelijkheid om meerdere bindingen te maken, bestudeerd. We vinden dat deeltjes met een hogere multivalentie meer kans hebben om gefrustreerd te raken wanneer we het associatieproces vergelijken bij gelijke bindingsenergie. Wanneer we vergelijken bij een gelijke totale energie, dan is de reactiesnelheidsconstante van associatie/dissociatie min of meer onafhankelijk van de multivalentie van deeltjes.

Wat wel sterk kan veranderen met multivalentie, is het mechanisme van dissociatie of associatie. Dit is sterk afhankelijk van de aard van de intermediaire toestanden dichtbij de grondtoestand. Deeltjes met een hoge multivalentie hebben meer de neiging om gefrustreerde toestanden te vermijden dan deeltjes met een lage multivalentie.

In hoofdstuk 6 wordt het effect van een extra anisotrope bindingsplek naast de hoofdbinding bestudeert op de reactiesnelheidsconstante van associatie of dissociatie van twee deeltjes. Het blijkt dat zo'n extra binding altijd de reactiesnelheidsconstante verlaagd, ongeacht de positie of sterkte van deze binding. Dit komt doordat het proces van wederom ontbinden startend van deze extra binding altijd waarschijnlijker is dan van de extra binding naar de hoofdbinding te springen. In tegenstelling hierop verhoogt een extra isotrope attractie tussen de twee deeltjes de reactiesnelheidsconstante. In dit geval is er een stuk sterkere afhankelijkheid van de positie van de extra anisotrope binding wat vooral aanwezig is bij een sterkere extra anisotrope binding. Wanneer we de geometrie van één van de deeltjes veranderen naar een multicomponent deeltje, dan wordt de reactiesnelheidsconstante van associatie eerst verhoogt met isotrope attractie, maar weer verlaagd wanneer de isotrope interactie te sterk wordt. Dit principe kan belangrijk zijn voor eiwitassociatie waar vaak de geometrie van deeltjes verschilt van een bol.

Resúmen

Bo por mira outo organisashon, e formashon spontáneo di òrdu struktural, na diferente nivel, di molekül amfifil (manera habon) ku ta forma misèl (aglomerashon) te na strea ku ta organisá nan mes den sistema. Un asuntu ta e struktura di viro: kon nan kaska ta hinká den otro. E ta remarkabel ku nan kaska por tin struktura kompleho, miéntras nan te eksistí di solamente di algun proteina. Esaki naturalmente tin bentaha pasobra e informashon di e kaska ta keda determiná dor di e DNA (i RNA) relativamente chikitu di e viro. Na un banda ta bon pa tin mas tiki informashon pa kodifiká, pero lo keda e pregunta kon struktura kompliká por keda formá dor di solamente algun piesanan. E kontesta lo ta ku e proteinanan ta forma dor di konekshonnan spontáneo e kaska di e viro. En bes ku kada komponente ta keda koutelósamente poné dor di mekanismo eksterno, e ta manera pa asamblea di e struktura molekular aki ta imprimí den e komponentenan mes i dor di esei e komponentenan mes por forma un struktura kompliká. Manera ta tira e piesanan pa un outo den laira i kada piesa sa unda e tin ku bai. Ku e konsepto aki e ta kla ku hopi struktura den naturalesa a forma spontáneamente te sierto nivel. (misèl, strea, hende)

E tesis aki ta toka e outo organisashon di mikro partíkula òf partíkulanan koloídal. Partíkula koloídal ta sirbi mas bia komo sistema modelo pa preguntanan teorétiko. Esaki pa motibu ku por mira partíkula koloídal ainda dor di mikroskop, miéntras nan tambe ta tene nan mes na leinan di naturalesa ku ta importante pa outo organisashon manera e formashon spontáneo di konekshon. E kombinashon aki ta pèrkurá ku pronóstiko teorétiko tokante formashon struktural di partíkula mikroskópiko por keda di tèst eksperimentalmente.

Kontrali na molekül unda su struktura por keda determiná dor di análisis retrosintétiko (di kada parti di e molekül), e prinsipionan di diseño pa e asamblea di struktura na nivel di mikrometer ta limitá. Na otro banda no tin falta di piesanan mikroskópiko. E último dekadanan tatin hopi éksito den e síntesis di partíkula koloídal, Yen di forma di partíkula ta posibel: bolobonchi, palitu, kubus, forma di strea ets. Tambe ta posibel pa kambia solamente un parti di e superfisie di partíkula parsialmente (hasi nan anisotrópiko). E tipo di partíkulanan ei ta yama patchy particles. E pètchnan ei por sòru ku dos partíkula por konektá solamente via e pètchnan aki. E analogía ku molekül nan ta opvio i dor di esei ta parse ku patchy particles lo ta bon kandidato pa traha materialnan nobo. Tambe patchy

particles por fungi komo sistema modelo pa proteina globular ku hopi bia tin superfisienan hidrófobo ku ta sòru pa konekshonnan eksakto.

Pasobra e posibilidatnan ta parse sin fin, ta usa simulashon ku kòmputer den e tesis aki pa haña un mihó idea kon di usa patchy particles pa sistema di outo organisashon. Aki nos ta studia tema mayó. E promé parti ta toka kon nos por modelá e forsa prinsipal tras di e asamblea di partíkula anisotrópiko for di data ku a haña eksperimentalmente. Aki nos ta usa e asina yamá forsa Casimir kítiko pa laga e partikulánan agregá. E di dos parti ta studia kon e mekanismo òf e rapides di reakshon di e agregashon ta kambia ku kambio di e interakshon entre partíkula òf e dinámika di e partíkulanan mes.