

DISS. ETH NO. 29057

CONTROL OF COLLOIDAL SELF-ASSEMBLY BY  
LIQUID-LIQUID CRYSTALLINE PHASE SEPARATION

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

HAMED ALMOHAMMADI

Master of Applied Science (MAsc),  
York University, Canada

born on 22.05.1990  
citizen of Iran

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Raffaele Mezzenga, examiner (ETH Zurich, Switzerland)  
Prof. Dr. Alejandro D. Rey, co-examiner (McGill University, Canada)  
Prof. Dr. Peter Fischer, co-examiner (ETH Zurich, Switzerland)

2023

## ABSTRACT

---

Nucleation and growth (N&G) -the mechanism of forming a new thermodynamic phase- is one of the most important physical phenomena underlying gas-liquid (GLPS), liquid-liquid (LLPS), and solid-liquid (SLPS) phase separation. In principle, the phase transition rate and properties of the emerging new phase, such as the shape, structure, and size distribution, are determined by the interplay between thermodynamics and kinetics of N&G. In heterogeneous colloidal systems based on filamentous biological colloids, N&G occurs via a distinct phase separation mechanism and bears both fundamental and technological significance. In this system, the phase separation is purely entropic - a phenomenon recognized as liquid-liquid crystalline phase separation (LLCPS)- and two separate vertical lines define the two-phase region's binodal curve. Within binodal concentrations, where isotropic and nematic phases co-exist, orientational fluctuations of constituting filaments drive N&G that proceeds via the spontaneous formation of microdroplets of the nematic phase in the isotropic phase. These microdroplets, called tactoids, offer a rich liquid crystalline phase behavior and are now emerging as interesting components for structural investigations and developing new materials. Upon growth of tactoids with time, with induction time in the order of hours to days, their self-selected shape, composition, and structure change following volume-compositions trajectories, that approach two vertical binodal asymptotes. This implies that our understanding of heterogeneous colloidal systems is restricted to the N&G paradigm relying on the interplay between thermodynamics and kinetics, and it remains a hurdle to intervene in tactoids growth progress and thus control the induction time, shape, size, composition, orientation, and structure of tactoids. In this thesis, on the fundamental side, we study effects of kinetics on phase separation by separating them from thermodynamics in heterogeneous colloidal systems. This, besides insights from non-equilibrium features of tactoids, enables us, on the practical side, to address long-lasting challenges in liquid crystals, including the need for more control over tactoids formation in terms of the shape and internal structures, formation time, stability, orientation, internal components, and density of tactoids.

Specifically, we first examine non-equilibrium features of liquid crystalline tactoids. By carefully designing a microfluidic system, we expose tactoids to an extensional flow field, showing that the shape of tactoids can be manipulated by hydrodynamic forces, allowing us to induce structural transformation and tune the self-assembly structure in tactoids. We combine free energy functional theory and experimental measurements to rationalize how liquid crystalline structures change when the confinement shape changes. Additionally, we study the shape and structural deformation of tactoids under shear flow, enabling us to deform tactoids in a different direction with respect to the collective orientation of colloids within

tactoids. Next, we study the shape and structural relaxation of tactoids when they are released from an out-of-equilibrium state, allowing us to disentangle kinetics of the self-assembly of tactoids from shape dynamics.

Based on insights obtained from tactoids' out-of-equilibrium properties, we show, by carefully selecting colloidal systems and controlling phase separation in microfluidic devices, that it becomes possible to disentangle kinetics effects from thermodynamics to form tactoids. Using rod-like colloids, we extrude a solution set at one thermodynamic nematic branch inside the other isotropic branch, realizing nematic or cholesteric droplets where the composition is set by thermodynamics, while dynamic flow parameters define the structure and morphology. Our results unveil new physical phenomena, such as orders of magnitude shorter timescales of tactoids formation, a wider phase diagram for tactoids, and internal cholesteric structures that are not observable via the N&G pathway. Our approach enables the on-demand fabrication of multicomponent heterogeneous liquid crystal jets/tactoids, enhancing their potential and introducing new fundamental and technological directions in hybrid structured fluids.

Finally, we show that evaporation-induced progressive up-concentration inside of drying droplets makes it possible to cross, at different speeds, various thermodynamic stability states in solutions of rigid colloids. This allows us to access both metastable states, where phase separation occurs via N&G, and unstable states, where phase separation occurs via the more elusive spinodal decomposition, leading to the formation of tactoids of different shapes.

Our findings not only deepen our understanding of the fundamental interplay between kinetics and thermodynamics in the formation of heterogeneous colloidal systems and out-of-equilibrium features of liquid crystalline systems, but they may also spark previously unanticipated opportunities in physics, biophysics, materials science, and the numerous technological applications that rely on N&G.

## ZUSAMMENFASSUNG

---

Nukleation und Wachstum (N&W) - der Mechanismus zur Bildung einer neuen thermodynamischen Phase - ist eines der wichtigsten physikalischen Phänomene, die der Gasförmig Flüssig, Flüssig Flüssig, und Fest Flüssig Phasentrennung zugrunde liegt. Grundsätzlich werden die Phasenumwandlungsrate und die Eigenschaften der neu entstehenden Phase, wie Form, Struktur und Größenverteilung, durch das Zusammenspiel von Thermodynamik und Kinetik von N&W bestimmt. In heterogenen Kolloidsystemen, die auf filamentösen biologischen Kolloiden basieren, tritt N&W über einen ausgeprägten Phasentrennungsmechanismus auf und ist sowohl von fundamentaler als auch technologischer Bedeutung. In diesem System ist die Phasentrennung rein entropisch - ein Phänomen, das als flüssig flüssig kristalline Phasentrennung bekannt ist - und zwei getrennte vertikale Linien definieren die Binodale des Zweiphasenbereichs. In binodalen Konzentrationen, in denen isotrope und nematische Phasen koexistieren, treiben die Orientierungsfluktuationen der konstituierenden Filamente N&W an, das über die spontane Bildung von Mikrotröpfchen der nematischen Phase in der isotropen Phase abläuft. Diese als Taktoide bezeichneten Mikrotröpfchen bieten ein reichhaltiges flüssigkristallines Phasenverhalten und entwickeln sich zu interessanten Komponenten für Strukturuntersuchungen und die Entwicklung neuer Materialien. Mit dem zeitlichen Wachstum der Taktoide, wobei Induktionszeiten in der Größenordnung von Stunden bis Tagen liegen, ändern sich ihre selbstgewählte Form, Zusammensetzung und Struktur entsprechend den Volumen Komposition Trajektorien, die sich den beiden vertikalen binodalen Asymptoten nähern. Dementsprechend beschränkt sich unser Verständnis von heterogenen kolloidalen Systemen auf das N&W Paradigma, das auf dem Wechselspiel zwischen Thermodynamik und Kinetik beruht, und es bleibt eine Hürde, in den Wachstumsprozess von Taktoiden einzugreifen und damit die Induktionszeit, Form, Größe, Zusammensetzung, Orientierung und Struktur von Taktoiden zu kontrollieren. In dieser Dissertation untersuchen wir auf der fundamentalen Seite die Auswirkungen der Kinetik auf die Phasentrennung, indem wir sie von der Thermodynamik in heterogenen kolloidalen Systemen trennen. Auf der praktischen Seite befassen wir uns mit langanhaltenden Herausforderungen bei Flüssigkristallen, einschließlich der Notwendigkeit einer besseren Kontrolle der Taktoidbildung in Bezug auf Form und innere Strukturen, Entstehungszeit, Orientierung, innere Bestandteile und Dichte der Taktoide.

Als Erstes untersuchen wir die Eigenschaften von flüssigkristallinen Taktoiden im Nichtgleichgewicht. Durch sorgfältiges Entwerfen eines mikrofluidischen Systems setzen wir die Taktoide einem Dehnströmungsfeld aus und zeigen, dass die Form der Taktoide durch die hydrodynamischen Kräfte manipuliert werden kann, wodurch wir strukturelle Veränderungen herbeiführen und die Selbstorganisationsstruktur in den Taktoiden optimieren können. Wir kombinieren die Funktionstheorie

der freien Energie mit experimentellen Messungen, um zu rationalisieren, wie sich die flüssigkristallinen Strukturen verändern, wenn sich die Einschlussform ändert. Darüber hinaus untersuchen wir die Form und strukturelle Deformation der Taktoiden unter Scherströmung, was es uns ermöglicht, Taktoiden in eine andere Richtung zu deformieren in Bezug auf die kollektive Ausrichtung der Kolloide innerhalb der Taktoiden. Im nächsten Schritt untersuchen wir die Form und strukturelle Relaxation der Taktoiden, wenn sie aus einem Nichtgleichgewichtszustand, z.B. einem anfänglich ausgedehnten Zustand, freigesetzt werden.

Basierend auf den Erkenntnissen aus den Eigenschaften von Taktoiden im Nichtgleichgewicht zeigen wir durch sorgfältige Auswahl kolloidaler Systeme und Kontrolle der Phasentrennung in Mikrofluidvorrichtungen, dass es möglich wird, kinetische Effekte von der Thermodynamik zu trennen, um Taktoiden zu bilden. Mit Hilfe von stabförmigen Kolloiden extrudieren wir eine Lösung, die an einem thermodynamischen nematischen Zweig ansetzt in den anderen isotropen Zweig, wobei nematische oder cholesterische Tröpfchen entstehen, bei denen die Zusammensetzung durch die Thermodynamik bestimmt wird, während dynamische Strömungsparameter Struktur und Morphologie definieren. Unsere Ergebnisse enthüllen neue physikalische Phänomene, wie um Größenordnungen kürzere Zeitskalen für die Bildung von Taktoiden, ein umfassenderes Phasendiagramm für Taktoiden und interne cholesterische Strukturen, die über den herkömmlichen N&W Weg nicht beobachtbar sind. Unser Ansatz ermöglicht die bedarfsgerechte Herstellung von mehrkomponentigen heterogenen Flüssigkristall Jets/Taktoiden, die Erweiterung ihres Potenzials und die Eröffnung neuer fundamentaler und technologischer Richtungen im Bereich der hybrid strukturierten Fluide.

Schließlich zeigen wir, dass die verdunstungsinduzierte progressive Aufkonzentrierung innerhalb der trocknenden Tröpfchen es ermöglicht, bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten verschiedene thermodynamische Stabilitätszustände in Lösungen von starren Kolloiden zu durchlaufen. Dadurch können wir sowohl metastabile Zustände erreichen, in denen die Phasentrennung über N&W erfolgt, als auch instabile Zustände, in denen die Phasentrennung über die schwer fassbare spinodale Entmischung erfolgt, was zur Bildung von Taktoiden unterschiedlicher Form führt.

Unsere Ergebnisse vertiefen nicht nur unser grundlegendes Verständnis des Zusammenspiels von Kinetik und Thermodynamik bei der Entstehung heterogener kolloidaler Systeme und den Eigenschaften von Taktoiden im Nichtgleichgewicht, sondern können auch unerforschte Möglichkeiten in der Physik, der Biophysik, der Materialwissenschaft und den vielen technologischen Anwendungen, die auf N&W beruhen, eröffnen.