

Termiske fluktuationer – er der noget nyt under Solen?

Af Ulf Rørbæk Pedersen, Thomas B. Schrøder og Jeppe C. Dyre, Danmarks Grundforskningsfonds center for seje væskers dynamik, "Glas og Tid", Roskilde Universitet

I computersimuleringer af en række simple væsker har det for nyligt vist sig, at tryk og energi korrelerer meget stærkt i deres fluktuationer i termisk ligevægt. Artiklen fortæller kort om denne opdagelse og dens konsekvenser.

Termiske fluktuationer og statistik

Tænk på molekylerne i et glas vand – eller på atomerne i en klump kobber. Et sådant system er utroligt kompliceret hvis man forestiller sig at skulle holde rede på alle molekylernes positioner og bevægelser. Men heldigvis er langt de fleste frihedsgrader uinteressante. Interessante størrelser er fx den samlede energi, volumenet, trykket, temperaturen – eller det samlede elektriske dipolmoment. For et glas vand i termisk ligevægt er disse størrelser ganske veldefinerede og konstante i tiden. Men betragter man systemet "med mikroskopet," vil man se at størrelserne faktisk fluktuerer en smule. Dette fænomen afhænger af randbetingelserne, fx gælder for et isoleret system at energien er bevaret og derfor ikke kan fluktuere. Men den typiske situation er at makroskopiske størrelser, som tiden går, fluktuerer en lille smule omkring deres middelværdier.

Situationen er ikke anderledes end uden for fysikken, faktisk er statistik jo netop opfundet til at kunne skelne tilfældige fluktuationer fra ikke-tilfældige. En nyttig erkendelse fra statistikken er den såkaldte $1/\sqrt{N}$ regel, en regel man kan komme forbavsende langt med. Hvis man fx slår plat og krone 10.000 gange vil der i gennemsnit komme 5.000 gange plat og 5.000 gange krone. Men selvfølgelig vil disse tal ikke passe helt præcist, og $1/\sqrt{N}$ reglen siger at den typiske relative afvigelse i dette eksempel er omkring $1/100$ af de 10.000, altså af størrelsesorden 100 til hver side. Det betyder at hvis man fx observerer krone 6.000 gange, er det tale om en meget interessant mønt! Men hvis man observerer krone 5.060 gange er der ingen grund til mistænksomhed. Når man ofte læser at en Gallup-undersøgelse har en usikkerhed på 3% kommer det fra, at man typisk interviewer omkring 1.000 mennesker.

Einsteins formel for varmekapaciteten

$1/\sqrt{N}$ reglen betyder at jo større N er, jo mindre er fluktuationerne relativt. Jo større et glas vand, jo mindre fluktuerer middelen energien. Man skulle derfor mene at termiske fluktuationer ingen særlig betydning har for makroskopiske systemer. For godt 100 år siden viste Einstein imidlertid at det er forkert. Han udregnede, at varmekapaciteten ved konstant volumen for et system i termisk ligevægt med omgivelserne er proportional med systemets energifluktuationer. Kalder vi energien for E og betegnes afvigelser fra ligevægt med ΔE , defineres energifluktuationernes størrelse ved

$\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}$, hvor de spidse parenteser signalerer middelværdi over tid. Einstein viste ved en simpel udregning, at denne størrelses kvadrat er proportional med varmekapaciteten C_V :

$$C_V = \frac{\langle (\Delta E)^2 \rangle}{k_B T^2}, \quad (1)$$

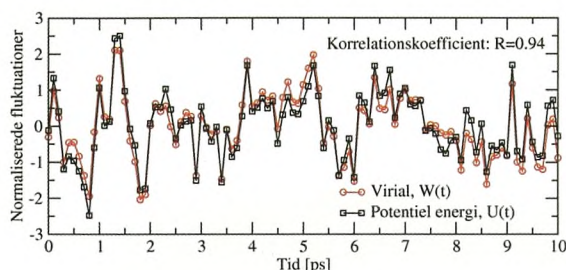
hvor k_B er Boltzmanns konstant og T er temperaturen. Varmekapaciteten er selvfølgelig proportional med antallet af molekyler, så ifølge Einsteins formel er energifluktuationernes størrelse proportional med $\sqrt{N}$. Da energien går som N , betyder det at den *relative* energifluktuation varierer som $1/\sqrt{N}$. I Einsteins formel for varmekapaciteten genfinder vi altså statistikens $1/\sqrt{N}$ regel!

I løbet af 1920'erne og 1930'erne blev det gradvist klart at termiske fluktuationer også bestemmer andre såkaldte lineær-respons størrelser. For eksempel er kompressibiliteten (sammentrykkeligheden) proportional med volumenfluktuationerne og dielektricitetskonstanten er proportional med fluktuationerne af det elektriske dipolmoment uden et ydre felt. Endnu mere generelt gælder det såkaldte *fluktuations-dissipations (FD) teorem*, der udtaler sig om det tidsafhængige respons af et system der forstyrres lidt fra ligevægt, fx ved at det påføres et ydre elektrisk eller magnetisk felt. FD-teoremet afspejler den dybe erkendelse at fluktuationer og lineært respons er to sider af samme sag; teoremet gør det muligt at beregne det tids/frekvens-afhængige respons på et ydre felt alene ud fra fluktuationerne i termisk ligevægt (mere præcist: ud fra ligevægts tidsautokorrelationsfunktioner). Dette resultat, som er grundlæggende i den moderne statistiske mekanik, blev endeligt etableret i løbet af 1950'erne og kendes for den elektriske ledningsevnes vedkommende som "Kubo-formlen". Også på dette område var Einstein altså en pioner.

Korrelation af virial og potentiel energi i væsker

På grund af FD-teoremet ved vi i dag at termiske fluktuationer ikke er ligegyldig støj, men tværtimod indeholder væsentlig information. De fleste fysikere ville nok mene der ikke er mere at sige om denne sag. Ved grundforskningscenteret "Glas og Tid" på RUC studerer vi sejtflydende væskers egenskaber både eksperimentelt og teoretisk, blandt andet med henblik på at forstå glasovergangen – den proces hvor væsken

gradvist størkner til et fast, ikke krystallinsk stof [1-5]. Vi udfører i den forbindelse omfattende computersimuleringer. Her opdagede vi for nyligt noget mærkeligt... Det viste sig at at tryk- og energi-fluktuationerne næsten helt følges ad i tiden for rigtig mange væsker [6]. Se fx på figur 1 som viser resultater fra en computersimulering af den såkaldte Lennard-Jones væske (der i øvrigt ikke er sejtflydende!). Lennard-Jones (LJ) væsken har gennem mange år fungeret som standard modelsystem for studiet af væsker – den danner bl.a. grundlag for diverse numeriske protein-modeller – og den er givetvis et af de mest simulerede systemer i computerens tidlige historie. LJ-væsken består af en række partikler som vekselvirker via par-kræfter med en stærk, korttrækkende frastødning og en svagere, mere langtrækkende tiltrækning. Den korttrækkende frastødning modellerer molekyl-molekyl frastødningen, som i sidste ende stammer fra Pauli-princippet for elektronerne. LJ-systemet er imidlertid rent klassisk og studeres ved “molecular dynamics” metoden som simpelthen løser Newtons anden lov numerisk.



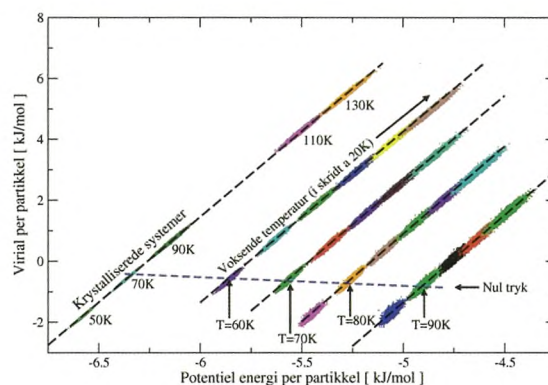
Figur 1. Normerede fluktuationer som funktioner af tiden af virial, W , og potentiel energi, U , i computersimuleringer af Lennard-Jones væsken (middelværdien er fratrasket og der er divideret med spredningen). $T=80$ K og $p=0$. Vi anvender såkaldte “Argon units”, dvs. de parametre for Lennard-Jones potentialet der bedst reproducerer termodynamiske data for Argon. De viste data er et lille udsnit af en 10 nanosekunder lang simulering. W og U er tydeligvis stærkt korrelerede. Dette er kvantificeret med korrelationskoefficienten: $R = \langle \Delta W \Delta U \rangle / \sqrt{\langle (\Delta W)^2 \rangle \langle (\Delta U)^2 \rangle}$. $R=1$ svarer til perfekt korrelation, medens $R=0$ svarer til ingen korrelation overhovedet. Figuren er en dansk version af en figur fra ref. [6].

Figur 1 viser faktisk ikke trykket p og energien E – mere præcist er det det såkaldte virial W og den potentielle energi U der vises. Som bekendt er energien summen af den kinetiske og den potentielle energi; sidstnævnte er den del af energien som afhænger af molekylernes positioner. På samme måde har trykket et “trivielt” bidrag fra molekylernes bevægelse (deres impulser) og et bidrag som afspejler det intermolekylære potential. Førstnævnte er der altid – også når molekylerne ikke vekselvirker; det fører til idealgasligningen (med sædvanlige betegnelser), $pV = Nk_B T$. Virialet W giver så per definition resten af trykket:

$$pV = Nk_B T + W. \quad (2)$$

Bemærk at virialet har dimension energi. Når man plotter virial og potentiel energi som funktioner af tiden for LJ-væsken i termisk ligevægt (figur 1) finder man altså at størrelserne følges pænt ad i deres normaliserede

fluktuationer. I det viste eksempel, der er typisk, er W og U 94% korrelerede.



Figur 2. Illustration af de stærke $W - U$ korrelationer i computersimuleringer af Lennard-Jones væsken for forskellige termodynamiske tilstande. Hver farvet ellipse består af punkter der giver sammenhørende værdier af virial og potentiel energi til givne tidspunkter i tidsudviklingen. De ellipser der ligger på samme skrå sorte stiplede linie er simuleret ved samme densitet. Densiteterne er fra højre mod venstre: 32,6; 34,6; 36,0; 37,4 og 39,8 mol/l. De ellipser der krydses af den næsten vandrette blå stiplede linie har nul tryk. Det at de farvede ellipser er langstrakte viser, at der er stærke korrelationer mellem virial og potentiel energi. Den orange ellipse mærket “ $T=80$ K” er resultatet af den simulering der er illustreret i figur 1, med $R = 0,94$. For alle de termodynamiske tilstande der er vist her gælder $R > 0,9$, undtagen væske-tilstandene med negativt tryk (under den blå stiplede linie) hvor R er lidt mindre end 0,9. Figuren er en dansk version af en figur fra ref. [6].

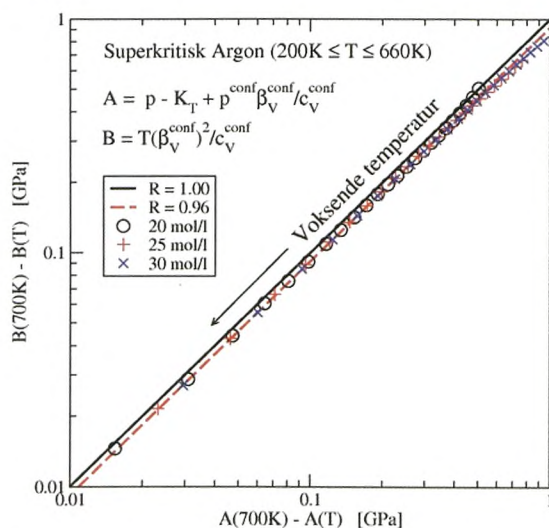
Figur 2 viser samhørende værdier af W og U for en række termodynamiske tilstande af LJ-væsken. For hver tilstand (farvet klynge) vises øjeblikkelige værdier; hver tilstand danner på denne måde en langstrakt ellipse af punkter. Det at den er langstrakt udtrykker netop de stærke korrelationer. De stiplede linier markerer forskellige densiteter.

Ingen har tilsyneladende bemærket disse korrelationer før – eller i hvert fald publiceret det. Vi havde en del problemer med selv at få resultatet publiceret, nogle reviewere mente det var forkert :-(, nogle at det var trivielt :-(, men heldigvis var der også nogle som mente det er interessant :-). Et overraskende forskningsresultat rejser altid følgende spørgsmål: Hvad er forklaringen? Hvor alment er fænomenet? Og: Er det overhovedet vigtigt, dvs har det afgørende konsekvenser – og i givet fald hvilke? Hvad angår det første, vil vi ikke her bruge så megen plads på forklaringen (se reference [7]); det viser sig at for en række væsker kan potentialet til en god approximation beskrives som en invers potenslov af afstanden mellem to molekyler. Dette betyder at disse væsker har stærke $W - U$ korrelationer – de er “strongly correlating”. Dermed afgrænses en klasse af væsker som omfatter van der Waals væsker og formentlig de fleste metaller, mens væsker med stærke hydrogenbindinger og væsker med kovalente bindinger ikke er “strongly correlating”. Men som vist i detaljer i ref. [7] er forklaringen lidt mere kompliceret end som så; fx er korrelationerne i Lennard-Jones krystallen faktisk endnu stærkere end i

væsken. Korrelationerne overlever altså krystallisering (se nederste venstre hjørne i figur 2), hvilket er meget usædvanligt for en første-ordens faseovergang.

Argon er stærkt korreleret

Der er en hel del der tyder på at “strongly correlating” væsker i flere sammenhænge er simple end væsker i almindelighed. Vi er for tiden i “Glas og Tid”-gruppen i fuld gang med at kortlægge fænomenet teoretisk. Men hvilke eksperimentelle konsekvenser har stærke $W - U$ korrelationer? Noget af det første vi kiggede på var argon, den klassiske modelvæske. Ved at analysere allerede eksisterende eksperimentelle data har vi vist at der er 96% korrelation mellem virial og potentiel energi i deres termiske fluktuationer for superkritisk argon. Dette er det første direkte bevis for at “strongly correlating liquids” eksisterer i virkeligheden og ikke kun i computeren. Figur 3 viser termodynamiske data for argon i et plot hvor diagonalen svarer til 100% korrelation.



Figur 3. Stærke $W - U$ korrelationer i eksperimentelle data for superkritisk Argon. Data for tre forskellige densiteter og en række temperaturer er plottet på en sådan måde (se reference 6) at de skulle falde på den sorte diagonal hvis virial og potentiel energi var perfekt korreleret ($R = 1$). Dette er ikke tilfældet, men vi finder $R = 0,96$ (den røde stiplede linie) – altså ganske stærke korrelationer. Figuren er en dansk version af en figur fra ref. [6].

Mellem væske og fast stof

En måske vigtigere konsekvens vedrører sejtflydende væsker, der er vores primære interesse i “Glas og Tid”. En sådan væske er kendetegnet ved at have meget lang relaxationstid [1-5] – den tid det tager væsken at komme i ligevægt efter en ydre forstyrrelse. Mens relaxationstiden for vand er 1 picosekund, kan den nemt være millisekunder, sekunder, timer, osv, for ekstremt seje væsker. Dette medfører, kan man vise, at en række termodynamiske størrelser som fx varmekapacitet, termiske udvidelseskoefficient eller kompressibilitet, alle er komplekse og frekvens-afhængige (ligesom fx en elektrisk impedans). Hvis væskens relaxationstid er τ , vil disse “termoviskoelastiske responsfunktioner” have signifikant frekvensafhængighed for frekvenser

omkring $1/\tau$. Dette kan kvalitativt forstås på følgende måde. Når vi måler ved frekvenser der er væsentligt højere end $1/\tau$, kan væskens struktur ikke nå at reagere på den påvirkning den udsættes for, simpelthen fordi dens relaxationstid er for lang. Det betyder at man vil se en opførsel der er karakteristisk for et fast stof. Måler vi derimod ved en frekvens der er væsentligt lavere end $1/\tau$, har væsken god tid til at reagere på den påvirkning vi udsætter den for, og den udviser karakteristisk væske-opførsel. Det vil sige at størrelser som varmekapacitet, kompressibilitet og udvidelseskoefficient er høje ved lave frekvenser (væske-opførsel) og lave ved høje frekvenser (faststof-opførsel). Ved frekvenser omkring $1/\tau$ slår relaxationsprocesserne igennem og medfører at responsfunktionerne bliver komplekse.

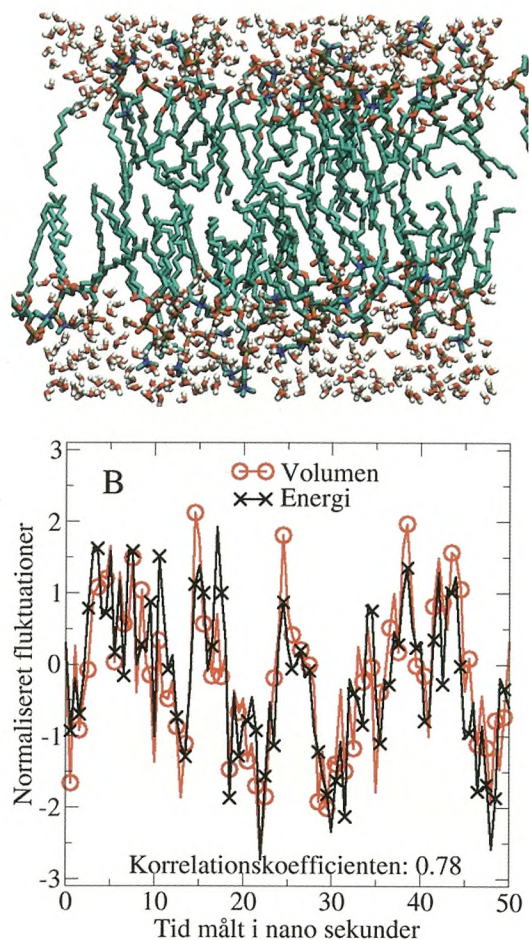
Dette er helt generelt for alle de grundlæggende otte termodynamiske responsfunktioner som findes (se fx ref. [8]). Men for “strongly correlating liquids” kan man vise [8], at i grænsen hvor der er 100% korrelation mellem virial og potentiel energi, vil alle ovennævnte responsfunktioner have samme frekvensafhængighed. Faktisk gælder også omvendt, at hvis responsfunktionerne har samme frekvensafhængighed, så vil væsken være “strongly correlating”. Dette resultat illustrerer den ny væskeklases relevans for seje væskers fysik. Men det er endnu ikke eftervist eksperimentelt. Grunden er, at der i dag ikke findes metoder til pålidelig måling af termoviskoelastiske responsfunktioner. Vi arbejder på at udvikle sådanne i “Glas og Tid”-gruppen. Det vil føre for vidt at forklare hvorfor det er så svært at måle responsfunktionerne; den interesserede læser kan få noget af forklaringen i ref. [9] der påviser at gængse metoder til måling af den frekvensafhængige isobare varmekapacitet ikke er pålidelige.

Nervesignaler

Et sidste eksempel på betydningen af korrelationer involverer en biofysisk anvendelse. For nyligt har Thomas Heimburg og Andrew Jackson fra Niels Bohr Institutet fremsat en helt ny teori for hvordan et nervesignal propagerer [10]. Idéen er at nervesignaler ikke primært er elektriske signaler, men u-lineære (soliton-)lydbølger som forplanter sig i nervecellemembranen. Teorien, som naturligvis er kontroversiel, forklarer bedøvelse som en effekt af at membran-smeltetemperaturen sænkes, hvilket delvis forhindrer lydbølgens forplantning [11].

Et vigtigt input i Heimburg-Jackson teorien er at membran-varmekapacitet og -kompressibilitet er proportionale i deres variation med temperaturen. Det kan vises at dette er opfyldt til en god approximation hvis membranens mikroskopiske energifluktuationer korrelerer stærkt med dens volumenfluktuationer (ved konstant tryk), altså en korrelation af samme type som den ovenfor diskuteret. Vi har undersøgt om det er tilfældet ved, i samarbejde med Günther Peters fra MEMPHYS DTU, at foretage nogle omfattende computersimuleringer. Resultaterne ses i figur 4. Rent faktisk finder vi stærke korrelationer, hvilket bestemt ikke er

trivielt i lyset af hvor kompliceret en biomembran er. Simuleringerne støtter altså Heimburg-Jackson teorien.



Figur 4. Øverst ses et udsnit af en computersimuleret membran bestående af phospholipider. Et phospholipid molekyle består af en hydrofil del (elsker vand) samt en hydrofob del (hader vand). I vand vil lipidene spontant ordne sig så hydrofobe dele er skærmet fra vand mens hydrofile grupper er i kontakt med vand, som det er ses på figuren. Hovedbestandelen af disse biomembraner er phospholipider, og de benyttes derfor ofte som modelsystem for disse. Nederst vises hvordan volumen og energi midlet over 1/2 nanosekund fluktuere som funktion af tid i en simulering af en membran. Med det blotte øje ses at volumen og energi "følges ad", dvs. de er stærkt korreleret. Det kan nævnes at øjeblikkelige volumener og energier kun er svagt korreleret. Det skyldes bl.a. at vandmolekyler bidrager til korttids-fluktuationer og at vand ikke er en "strongly correlating"-væske (se tekst). Det er altså kun for de langsomme membranfluktuationer man finder stærk korrelation.

Der forestår nu et større arbejde med at kortlægge egenskaberne af "strongly correlating liquids". Vores arbejdshypotese er som nævnt at disse væsker er særligt simple. Det er påvist at tryk-temperatur-afhængigheden af relaxationstiden i det væsentlige kan beregnes ud fra ligevægtsfluktuationerne [12], og seje væskers "aging" egenskaber er også ret simple (upubliceret).

Den lidt tilfældige opdagelse af stærke $W - U$ korrelationer, kan således måske med tiden føre til en bedre forståelse af seje væskers fysik.

Litteratur

- [1] M.D. Ediger, C.A. Angell og S.R. Nagel (1996), *J. Phys. Chem.* **100**, s. 13200-13212.
- [2] C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan og S.W. Martin (2000), *J. Appl. Phys.* **88**, s. 3113-3157.
- [3] P.G. Debenedetti og F.H. Stillinger (2001), *Nature* **410**, s. 259-267.
- [4] J.C. Dyre (2006), *Rev. Mod. Phys.* **78**, s. 953-972.
- [5] J. Dyre og T. Schrøder (2006), *Kvant* **17** (1), s. 12-15.
- [6] U.R. Pedersen, N.P. Bailey, T.B. Schrøder, and J.C. Dyre (2008), *Phys. Rev. Lett.* **100**, 015701.
- [7] N.P. Bailey, U.R. Pedersen, N. Gnan, T.B. Schrøder og J.C. Dyre (2008), "Pressure-energy correlations in Liquids." I og II, *J. Chem. Phys.* **129**, 184507 (I) og *J. Chem. Phys.* **129**, 184508 (II)
- [8] N.L. Ellegaard, T. Christensen, P.V. Christiansen, N.B. Olsen, U.R. Pedersen, T.B. Schrøder og J.C. Dyre (2007), *J. Chem. Phys.* **126**, 044502.
- [9] T. Christensen, N.B. Olsen og J.C. Dyre (2007), *Phys. Rev. E* **75**, 041502.
- [10] T. Heimburg og A.D. Jackson (2005), *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102**, 9790-9795.
- [11] T. Heimburg og A.D. Jackson (2007), *Biophys. J.* **92**, 3159-3165.
- [12] T.B. Schrøder, U.R. Pedersen, J.C. Dyre (2008), arXiv:0803.2199.



Ulf Rørbaek Pedersen er ph.d-studerende ved "Glas og tid". Han benytter molekylodynamik-simuleringer til at undersøge egenskaber af de stærkt korrelerede væsker, "strongly correlating liquids", som artiklen omhandler, såvel som metastabilitet af underafkølede væsker og phospholipidmembraner.



Thomas B. Schrøder, som er lektor i fysik, forsker i computersimuleringer af seje væskers dynamik og søger at opstille simple modeller, der afspejler disse egenskaber. Han har tidligere arbejdet med simulering af modeller for AC elektrisk ledning i uordnede stoffer, samt protein- og polymerdynamik.



Jeppe Dyre, der er professor i fysik, arbejder på at opstille fænomenologiske modeller for seje væskers dynamiske egenskaber. Modellerne opstilles i dialog med RUC glasgruppens eksperimentalfysikere. Målet er en model som gælder for alle seje væsker, uanset kemisk sammensætning.