Bløde faste stoffers fysik

Ole G. Mouritsen, Fysisk Kemisk Institut, DTH, Martin J. Zuckermann, Department of Physics, McGill University

Om naturens kondenserede faser:
Hvis man betragter universet som helhed, viser det sig, at den del af stoffet, som er kondenseret, dvs. findes aggregeret i en form som væske eller fast stof, er forsvindende lille, omkring en del i 10^{11}. Ikke desto mindre er der flere fysikere, som studerer stoffets former i den kondenserede fase, end der findes forskere i alle andre områder af fysik tilsammen. Der er flere indlysende grunde til dette bemærkelsesværdige forhold. For det første kræver de fleste forskningsprojekter inden for den kondenserede fase ikke store forskningsgrupper og meget dyre faciliteter, således som det for eksempel er tilfældet inden for eksperimentel partikelfysik. Ofte foregår forskningen i ret små grupper, og omkostningerne er relativt lave. For det andet omhandler forskning i den kondenserede fases fysik vore umiddelbare omgivelser (endog menneskets eget fysiske velfærd), og det er dermed en videnskabsgren med store teknologiske implikationer. For det tredie, hvilket måske nok er det vigtigste forhold, byder studiet af aggregater af atomer og molekyler på en lang række intellektuelle udfordringer, som med nødvendighed vil lede til kvalitativ *ny indsigt*. Som dokumentation herfor kan nævnes, at omkring halvdelen af Nobelpriserne inden for fysik de sidste tyve år og adskillige inden for kemi og fysiologi er blevet givet for opdagelser inden for den kondenserede fase. Nobelprisen i fysik for 1991 blev således givet til den franske fysiker Pierre-Gilles de Gennes fra Collège de France for hans teoretiske forskning inden for strukturerede og komplekse væsker såsom flydende krystaller og polymerer.

Tildelingen af Nobelprisen i fysik til de Gennes er motiveret i hans mange bidrag til forskellige områder af faste stoffers fysik. Han er kendt for sin enestående evne til simpelt og meget elegant at kunne gennemskue og behandle meget komplekse problemstillinger. I den henseende er han en værdig arvtager til den russiske fysiker Lev Landau, som også fik Nobelprisen i fysik for et meget bredt bidrag til fysikken. de Gennes's Nobelpris vil utvivlsomt stimulere interessen for forskning inden for moderne fysik og specielt den 'blød faste fase'†.

Om blødt fast stof:
Inden for de faste stoffers fysik fokusserer man traditionelt mest på elektroniske tilstande og vekselvirkninger, og hvorledes disse leder til kondenserede strukturer og superstrukturer, som vi kender dem fra simple væsker og krystallinske og amorfe faste stoffer. Hvis man imidlertid udvider perspektivet til også at omfatte 'bløde' realisationer af den kondenserede fase, 'soft condensed matter',FN møder vi en hel ny verden af interessante strukturer som for eksempel komplekse og strukturerede væsker, mikroemulsioner, molekylære aggregater (kolloider), flydende krystaller, gummi, polymerer og 'levende' kondenseret stof, som det indgår i planter og dyr. Jo blødere materialer man betragter, desto mindre direkte kan man relatere de kollektive træk af materialerne til veldefinerede elektroniske og enthalpiske vekselvirkninger. Den komplekse og ofte subtile opførsel af bløde materialer skyldes derimod vekselspillet mellem mange svage, entropiske effekter, som er kontrolleret af termiske tæthedsfluktuationer. Denne indsigt har betydet, at vi netop nu befinder os i en forskningssituation, som udfordrer os til at karakterisere og forstå, hvorledes komplekse og bløde former af den kondenserede fase organiseres.

Et karakteristisk træk ved mange bløde former for fast stof er, at deres stabilitet ofte er uløseligt forbundet med det medium, hvori de er indlejret. De afviger fra simple faste stoffer og simple væsker ved, at deres opførsel må beskrives over mange størrelsesordner af tid- og længdeskalaer, og at denne opførsel er kvalitativt forskellig på forskellige skalaer. Systemerne kan for eksempel mekanisk opføre sig som en væske på én tidsskala og som et fast stof på en anden.

En ny forskningssituation:
Det er ofte forekommet inden for fysik, at man har betragtet komplekse fænomener og den eksotiske opførsel af uordnede og bløde materialer som utypiske og som en form for støj. Grundvidenskabernes forskere har dermed i en vis udstrækning overladt disse systemer til materialforskere og biologer under antagelsen om, at der ikke er noget kvalitativt nyt at lære ved studiet af disse af naturens 'urene' fremtrædelsesformer, og at man i princippet kan få den fulde indsigt i den kondenseredes fases former ved at studere elektroniske vekselvirkninger i simple systemer. Der er to hovedtyper af kondenserede systemer, som den traditionelle faststoffysik har givet os en dyb kvantitativ og kvalitativ indsigt i: simple væsker og krystallinske faste stoffer. Vores viden om amorfe og glasagtige ststemer er væsentlig mere begrænset. De fysiske egenskaber af simple væsker kan forudsiges kvantitativt på baggrund af få-partikelvekselvirkninger, når man medtager korrelationer mellem et lille antal atomer eller molekyler. Nøjagtigheden af forudsigelserne afhænger kun af den nøjagtighed, hvormed man kender vekselvirkningspotentialerne, og af den beregningsmæssige indsats, man er parat til at yde på udtryk givet fra veletablerede fysiske love. På samme måde leder den periodiske symmetri af krystallinske, faste stoffer i forening med kvantemekanikkens spilleregler til en elegant, teoretisk og

† Udtrykket 'blød fast fase' er et forholdsvis nyt begreb, som understreger, at former af den kondenserede (faste) fase kan være både 'hårde' og 'bløde'. Derfor er den kondenserede fases fysik et langt mere dækkende udtryk for feltet end det lidt gammeldags faststoffysik, som per tradition kun synes at dække de klassiske realisationer af den kondenserede fase.

kvantitativ beskrivelse af de fleste fysiske egenskaber i termer af et lille antal 'partikler' eller 'kvasipartikler'. Disse partikler (fononer, plasmoner, osv) er udtryk for den kollektive bevægelse af et ekstremt stort antal elektroner, atomer eller molekyler.

Der er nu imidlertid hos mange forskere inden for naturvidenskab en voksende erkendelse af, at den måde, hvorpå man traditionelt har beskrevet den kondenserede fase, kun gør det muligt at beskrive og forstå en meget lille del af organiserede realisationer af den faste fase. Der synes nu at være enighed om, at der er virkelig essentiel ny fysik at lære ved studiet af komplekse systemer.[1,2] Det må betragtes som mest sandsynligt, at det, at uordnede og bløde materialer for os optræder som komplekse, skyldes, at vi endnu ikke har det fulde begrebsapparat til at identificere generaliserede symmetrier og mønstre i komplekse fænomener, som de blandt andet optræder i soft condensed matter. Et systematisk studium af komplekse systemer skulle føre til opdagelsen af nye fysiske lovmæssigheder og begreber. De seneste års forskning i disse problemstillinger har vist, at der er en vej, og en række nye ideer og begreber er dukket op og har vist deres styrke. Eksempelvis har de teoretiske begreber scaling og fraktal geometri muliggjort en beskrivelse af kollektive fænomener som faseovergange, fluktuerende grænseflader, flow i væsker, turbulens, vækstprocesser, selvorganisering, polymerdynamik, ligesom begrebet renormalisering har vist sig nyttigt i beskrivelsen af kræfterne mellem fluktuerende grænseflader og overflader i struktuerede væsker (for eksempel kolloider, membraner og mikroemulsioner).

Den eksperimentelle forskning inden for soft condensed matter har i de senere år fået nogle meget betydelige, nye værktøjer i hænde, som gør det muligt at karakterisere komplekse fænomeners struktur og dynamik på de relevante tids- og længdeskaler. Der kan således nævnes forfiningen af lavvinkel neutronspredning, fremkomsten af intense synchrotron røntgenstrålingskilder samt udviklingen af faststof-magnetisk resonansteknikker. Ligeledes har den teoretiske forskning i de senere år fået et opsving gennem konstruktionen af nye, simple modeller, der bygger på fundamentale mikroskopiske vekselvirkninger, samt gennem formuleringen af generelle begreber som scaling og universalitet. Specielt har man i den teoretiske forskning draget nytte af den moderne computerteknologi, som bla. har gjort det muligt at foretage computersimuleringer af store samlinger af partikler.

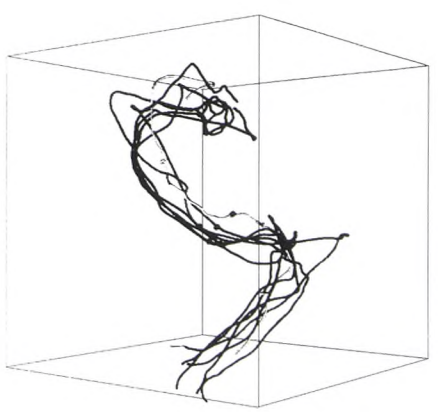
Som eksempler på nogle vigtige typer af strukturerede og komplekse væsker, der alle kan betegnes som bløde faste stoffer, skal vi i det følgende kort omtale tre, som alle har haft de Gennes' opmærksomhed: polymersmelter, mikroemulsioner og membraner.

Polymersmelter:

Polymerer er lange, ofte lineære molekyler, som består af en række ens molekylære komponenter. Det at et polymermolekyle er stort og har en betydelig grad af fleksibilitet betyder ofte, at de kondenserede faser, hvori det indgår, også bliver strukturerede og komplekse. En velkendt polymerfase er polystyrencement, en lim, som består af polymerer opløst i et opløsningsmiddel af små molekyler. På en længdeskala af nogle få Å opfører denne blanding sig som en simpel væske, men på større længdeskalaer, f.eks. 100Å, som er den typiske udstrækning af polymeren, har opløsningen helt andre og faste egenskaber, som kendetegner lim.

Både énkomponent polymersystemer og polymerblandinger kan præpareres med høj tæthed som en såkaldt polymersmelte. I denne smelte vekselvirker den enkelte polymerkæde med et meget stort antal andre polymerer. Kæderne er kraftigt viklet ind i hinanden, hvilket bevirker, at kæderne på korte tidsskalaer kan underkastes reversible deformationer, hvilket igen betyder, at polymervæsken udviser elastisk respons og opfører sig som en gummi. På længere tidsskalaer kan kæderne imidlertid vikle sig ud af hinanden, og smelten flyder som en væske. Det er indlysende, at man ved blanding af polymerer med forskellig længde, og ved krydsbinding af polymerkæderne kan fremstille strukturerede væsker, der har ønskede egenskaber, f.eks. til brug ved fremstilling af lim, sirup, maling eller shampoo.

Et fundamentalt problem er forbundet med beskrivelsen af, hvorledes den enkelte polymerkæde på forskellige tidsskalaer bevæger sig blandt alle de andre kæder. Det er de Gennes' fortjeneste, at han har formuleret en scalingteori, som beskriver de dynamiske og statiske egenskaber af polymersmelter og polymeres og polyelektrolytters adsorption til overflader. Blandt andet har har foreslået en dynamisk mekanisme, 'reptation', hvorved den enkelte polymerkæde i en smelte bevæger sig som en slange mellem de andre kæder i smelten. I Fig. 1 er vist, hvorledes en polymerkæde på korte tidsskalaer bevæger sig i et 'rør' mellem smeltens andre polymerkæder.



Figur 1. Skematisk illustrationen af det 'rør', hvori en enkelt polymerkæde i en polymersmelte bevæger sig over korte tidsskalaer.

Mikroemulsioner:

Blandinger af amfifiler, olie og vand udviser almindeligvis thermodynamiske faser, som enten kun har kortrækkende korrelationer (f.eks. en almindelig tre-komponentblanding), eller som kan beskrives ved langtrækkende orden (f.eks. flydende krystaller). En amfifil er et molekyle, som består

af både en vandopløselig og en olieopløselig del. Sæbe er en velkendt amfifil. En *mikroemulsion* er thermodynamisk stabil fase af en struktureret væske,[3] som er en blanding af olie, vand og amfifil, og som har både kortrækkende og langtrækkende korrelationer. I mikroemulsionen er områderne af olie og vand afgrænsede, og amfifilmolekylerne er organiseret i monolag på olie/vandgrænsefladerne. Der er langtrækkende korrelationer mellem olie og vand molekylerne, som er segregeret i områder af en udstrækning på typisk nogle hundrede Å. Desuden er der langtrækkende korrelationer mellem amfifilmolekylerne i den organiserede monolagsfilm på olie/vandgrænsefladen, men de forskellige monolag er normalt ikke ordnede indbyrdes. I denne henseende er mikroemulsioner forskellige fra almindelige tre-komponentblandinger. Desuden har de organiserede amfifilmonolag ikke den samme type langtrækkende orden, som man finder i flydende krystaller. Det er vigtigt at skelne en mikroemulsion fra en almindelig emulsion, som er thermodynamisk metastabil eller ustabil og kinetisk stabiliseret, og som udviser struktur over meget større længdeskalaer, typisk 10^4-10^5Å.

Det er netop disse særegne egenskaber ved mikroemulsioner, som gør en beskrivelse af dem både interessant og vanskelig. Den er interessant, fordi mikroemulsionens struktur kan idealiseres som et agglomerat af grænseflader, og vanskelig, fordi disse grænsefladers orden indbyrdes ikke er langtrækkende som i en flydende krystal. Det sidste forhold gør beskrivelsen vanskelig, fordi det betyder i praksis, at mikroemulsionen er en dynamisk, struktureret væske af fluktuerende grænseflader, hvis stabilitet i stor udstrækning er kontrolleret af entropiske kræfter.

Mikroemulsioner er af omfattende teknologisk betydning til solubiliseringsformål, f.eks. inden for kosmetik- og levnedmiddelindustrien. En særlig vigtig form for mikroemulsionsfaser eller systemer med mikrofaseseparation er blok copolymerer, som benyttes i maling. Et andet vigtigt eksempel er anvendelsen af detergenter til dannelse af olie-vand mikroemulsioner ved tertiær olieindvinding.

Det helt afgørende spørgsmål i forbindelse med mikroemulsioner angår, hvilke forhold, der bestemmer mikroemulsionens stabilitet. Her er en række faktorer, der gør sig gældende, hvoraf de vigtigste er: (i) grænsefladespændingen mellem olie og vand, (ii) blandingsentropien for olie-vand blandingen, (iii) krumningsenergien i amfifillaget mellem vand- og olieområderne og endelig (iv) vekselvirkningen mellem olie og vand. Det er den høje grænsefladespænding mellem olie og vand (~ 50 mN/m), som amfilmolekylerne medvirker til at sænke til et niveau (typisk ~ 5 mN/m), som tillader opløsning af de to komponenter i hinanden i form af f.eks. en mikroemulsion. Mikroemulsionen er imidlertid kraftig destabiliseret af det energibidrag, som ligger i krumningen af amfifilgrænselaget. Det er ved sænkning af krumningsenergien, f.eks. ved tilsætning af en passende cosurfactant som alkohol, at det er muligt at foretage en kraftig stabilisering af mikroemulsionsfasen. Alkoholen ændrer stivhedskonstanten af monolaget, så grænsefladespændingen bliver meget lille (typisk ~ 10^{-2}mN/m). de Gennes har som bidrag til dette felt formuleret en enkel teori, som forbinder grænsefladestivheden med mikroemulsionens koherenslængde, og som dermed giver en forståelse af, hvilke af systemets egenskaber, man skal ændre for at stabilisere mikroemulsionen.

Membraner:

Plane faser (membraner) af amfifiler kan under visse omstændigheder dannes i forbindelse med vand. Det simpleste eksempel er amfifilmonolag dannet på en vand/-luft-grænseflade. Denne bløde tyndfilm har en lang række todimensionale faser med forskellige strukturer. Filmens mikrostruktur kan kontrolleres ved hjælp af lateralt tryk, ionfordeling i vandfasen og ved hjælp af elektriske felter. Det er muligt at overføre filmen til et fast substrat, hvorved der dannes en såkaldt Langmuir-Blodgettfilm. Sådanne film er velegnede til indbygning af specifikt designede molekyler til brug i mikroelektroniske devices.

Det er også muligt i vand at danne amfifildobbeltlag, hvorved de vanduopløselige dele af amfifilen afskærmes fra vandet. Lipidmolekyler, som er en form for fedtstof, er en speciel type af amfifiler, der danner strukturerede væsker af dobbeltlag i vand. Dette lipiddobbeltlag er kernen i en biologiske membran. En skematisk illustration af en biologisk membran er vist på forsiden. Foruden dobbeltlaget består den biologiske membran af en lang række andre komponenter, for eksempel proteiner.

Selve membranens lipiddobbeltlag er ganske tyndt: det hydrofobe lag af kulbrintekæder er cirka 30-40Å tykt, og de to modstillede hydrofile hovedgruppeområder er hver på cirka 5Å. Dertil kommer, at det tilgrænsende vand har en særlig struktur i et område ud til omkring 10Å fra hovedgrupperne. Overgangen fra membranen til det vandige medium er derfor diffust. Også på dette område har de Gennes ydet et vigtigt teoretisk bidrag ved at opstille en simpel teori, som forklarer profilen af vandmolekylernes ordning i nærheden af membranens overflade. Membranen med lipider og proteiner opfører sig under fysiologiske betingelser som en todimensional væske. Molekylerne er bundet til membranens plan, men de kan frit bevæge sig (diffundere) i denne plan. Derved får membranen mange egenskaber tilfælles med flydende krystaller. Man kan sige, at den biologiske membran er naturens foretrukne strukturerede væske og flydende krystal. Der er mange interessante materialfysiske grunde hertil!

Selve lipidmembranen er en mekanisk stærk kemisk insulator. Naturen har forøget kohæsionen af membranen i forhold til et simpelt én-komponentlipiddobbeltlag ved at vælge en særlig sammensætning af forskellige membrankomponenter. Fra et materialfysisk synspunkt er et sådant system en legering eller et såkaldt kompositmateriale. Membranens store mekaniske styrke bevirker, at ioner og større molekyler kun vanskeligt kan trænge igennem. Desuden medfører den, at membranen let kan deformeres uden at briste. Mikromekaniske studier af modelmembraner har vist, at membraner har helt usædvanlige materialegenskaber. I den flydende fase er membranen 100-10000 gange mindre sammentrykkelig end en ideal gas, men samtidig 1000 gange mere sammentrykkelig end en almin-

delig væske. Desuden er membranen 100 gange blødere end den blødeste latexgummi og samtidig mange størrelsesordner mere modstandsdygtig over for udmattelse. Til at frembringe disse helt ekstraordinære materialegenskaber har naturen benyttet et legeringsprincip, og den helt afgørende molekylære komponent hertil er kolesterol. Det optimale kolesterolindhold er på cirka 30-40%. Man kender ikke noget andet molekyle end kolesterol, der kan frembringe disse legeringsegenskaber. Det er bemærkelsesværdigt, at røde blodceller har plasmamembraner med netop dette optimale kolesterolindhold, og at disse cellers udmattelsesstyrke kan sammenlignes med en modellipidmembran, som indeholder ca. 35% kolesterol. De bløde elastiske egenskaber of røde blodceller er helt enestående: cellerne deformeres elastisk og kommer tilbage til deres oprindelige form mindst 100.000 gange under deres funktion i menneskets blodcirkulation. Ikke det blødeste latexgummi ville kunne klare dette.

De mekaniske stabilitetsegenskaber af lukkede lipidmembraner kan studeres ved mikromekaniske målinger. Ved høje temperaturer er membranen en todimensional væske. I denne fase er membranens egenskaber bestemt af konfigurationel entropi, hvilket blandt andet betyder, at den som en todimensional polymer frastøder andre membraner og faste overflader. En generalisering af de Gennes' scalingteori for éndimensionale polymerer til to dimensioner anvendes ofte til beskrivelse af membraner. Det er også interessant at bemærke, at flydende membraner kan ses som specialtilfælde af de tilfældige overflader, som studeres i højenergifysik og superstrengteori[6].

Om soft condensed matter og naturens eget design af materialer:

Naturlige organiske materialer, som de findes i biologiske celler og væv, udviser en stor rigdom af komplekse strukturer. Der er klare indikationer af, at biologiske materialer fra naturens side er optimalt designet til hvert deres specifikke formål.[4] Disse materialers kompleksitet udgør i sig selv en forskningsmæssig udfordring. Men mere afgørende er måske, at de muligvis skjuler hidtil upåagtede designprincipper. At disse principper formodentlig er helt ekceptionelle og langt mere geniale end de opfindelser, som den menneskelige teknologiske snilde nogensinde har frembragt, antydes af det forhold, at naturen gennem evolutionen har haft mere end 10^9 år at udvikle og gennemprøve sådanne principper. Forsøget på at 'aflure' naturen disse designprincipper er i mindre grad en biologisk disciplin, end den er en opgave for fysikere, som arbejder inden for soft condensed matter.

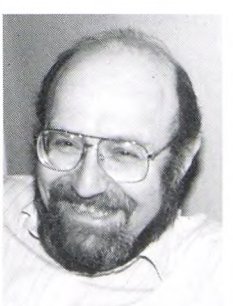
Grunden til at tro, at studiet af blødt biologisk materiale kan bibringe os nye fysiske koncepter, er, at de strukturelle designprincipper, som naturen bruger, er fuldstændig forskellig fra de principper, som fysikere og ingeniører anvender til at fremstille og behandle kunstige (ikke-natur) materialer. Biologiske materialer synes komplekse for os, men nogle af deres fysiske egenskaber kan vi faktisk nu forstå ved hjælp af principper, som er hentet fra den kondenserede fases fysik. I sådanne tilfælde finder man altid, at de fysiske egenskaber er optimeret med hensyn til betingelser fastsat af omgivelserne gennem en evolutionær proces. Et systematisk udforskning af de fysiske principper, som kontrollerer disse specielle egenskaber vil med stor sandsynlighed lede til nye tilgange til design af materialer og kan derfor komme til at udgøre grundlaget for en materialteknologi, som er helt anderledes, end den vi kender i dag. Den videnskabelige interesse i at afdække og forstå disse naturens designprincipper motiveres af den oplagte mulighed for at udnytte disse principper teknologisk, men samtidig også af, at der er et behov for en bedre forståelse af både den korrekte funktion såvel som den patologiske fejlfunktion af biologiske materialer.

Referencer:

1) For en interessant beskrivelse af den nye fysik af specielt strukturerede væsker, se T. A. Witten, *Physics Today*, July 1990.
2) A. J. Leggett, *The Problems of Physics*, Oxford University Press, Oxford (1987).
3) Y. Chevalier and T. Zemb, Rep. Prog. Phys. **53**, 279 (1990).
4) M. Bloom, E. Evans, and O. G. Mouritsen, *Quart. Rev. Biophys.* **24**, 293 (1991).
5) O. G. Mouritsen, Naturens Verden **3**, 60 (1991).
6) R. Lipowsky, Nature **349**, 475 (1991).



Ole G. Mouritsen dr.scient. professor i fysisk kemi ved Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby. Arbejder med statistisk fysik og computersimulering anvendt på områderne biologiske membraner, faseovergange i faste stoffer og på overflader, ordningsprocesser og systemer fjernt fra ligevægt.



Martin J. Zuckermann professor i fysik ved Department of Physics and Centre for the Physics of Materials, McGill University i Montreal, Canada. For tiden gæsteprofessor på DTH under Forskerakademiet. Arbejder med statistisk faststoffysik anvendt på amorfe magnetiske materialer, biologiske systemer, og strukturerede væsker.