Computersimulering af fluktuerende flader i bløde materialer

John Hjort Ipsen og Claus Jeppesen, Fysisk Kemisk Institut, DTH (FKI) og Materials Research Laboratory, Santa Barbara (USA)

Bløde materialers fysik

De bløde, våde, slimede eller blævrede substanser har været lidt upåagtede blandt fysikere, skønt disse materialer nok er de mest nærværende i vores daglige liv. Der kan bredt peges på sammensætningen af alle former for fødevarer, kosmetiske og farmakologiske produkter, kollegaen og kæledyret. Interessen for karakterisering af disse former af den kondenserede fase, som ofte benævnes "bløde materialer", har dog været støt stigende igennem de sidste 30 år. Dette hænger sammen med udviklingen af nye eksperimentelle teknikker og nye teoretiske begrebsdannelser og angrebsvinkler. Arbejder af den franske fysiker P.-G. de Gennes, som modtog nobelprisen i fysik i 1991 for teoretisk arbejde med "bløde materialer", har spillet en stor rolle for udviklingen af dette område. I de senere år har adskillige af de mest fremtrædende statistiske fysikere bidraget til området, og der opbygges ekperimentelle faciliteter overalt i Verden til studiet af "bløde materialer". De eksperimentelle resultater og konsekvenserne af de relevante statistisk mekaniske modeller er ofte vanskelige at fortolke. Her er de hurtige computere kommet til at spille en nøglerolle, dels som teoretikerens uundværlige "eksperimentelle" udstyr, dels i brobyggeriet imellem eksperimenter og teori for "bløde materialer".

Karakteristisk for de bløde systemer er, at termiske fluktuationer og termiske "renormaliseringseffekter" spiller en stor rolle i forståelsen af disse systemers termodynamik. Det betyder, at en analytisk statistisk mekanisk behandling af molekylære vekselvirkningsmodeller for disse systemer i almindelighed er vanskelig. Blandt undtagelserne kan nævnes simple polymersystemer, hvor teknikker fra enkeltpartikel kvantemekanik og teorien for Brownske bevægelser med held er blevet anvendt. Det er dog en formildende omstændighed for beskrivelsen af de stærkt fluktuerende systemer, at de ofte udviser fælles træk, dvs. at, tilstandsligninger og korrelationsfunktioner kan karakteriseres ved potenslove og en række kritiske eksponenter. Som et simpelt eksempel kan nævnes, at for en polymer i god opløsning gælder den simple scalingsammenhæng imellem polymerens udstrækning R og antallet af byggesten, monomerer, N:

$$R \propto N^{\nu} \qquad (1)$$

hvor $\nu \approx 0.6$ for lineære polymere, og $\nu \approx 0.5$ for forgrenede polymerer, såkaldte stjerneformede polymerer[1].

Når en scalingrelation af denne type kan etableres, er det udtryk for, at der er langtrækkende korrelationer i systemet, og at der er basis for en lang række generelle udsagn om systemet, som ikke afhænger af detaljerne i den mikroskopiske struktur. Scalingteori er især blevet udviklet i forbindelse med beskrivelsen af kritiske fænomener, og denne teori etablerer et sprog til beskrivelsen af fluktuerende, vekselvirkende systemer. Der er ikke mulighed for at beregne værdier af scalingeksponenter indenfor denne fænomenologiske ramme. I teorien for kritiske fænomener er der udviklet slagkraftige approximative, analytiske teknikker til bestemmelse af kritiske eksponenter på basis af mikroskopiske vekselvirkningsmodeller, f.eks. renormaliseringsgruppeteori og højtemperatur–rækkeudvikling.

Disse metoder kan kun i begrænset omfang anvendes på realistiske modeller for "bløde materialer". Vor viden om den statistiske mekanik for "bløde materialer" er derfor i høj grad baseret på numeriske metoder, ikke mindst Monte Carlo simulering, som i princippet kan yde en præcis beregning af tilstandssummer og korrelationsfunktioner for endelige statistiske systemer.

Monte Carlo simuleringer er derfor velegnet til etablering af scalingrelationer. Desuden kan Monte Carlo simuleringer give information om systemernes mikrostruktur og dynamik.

På FKI er der startet en aktivitet omkring numerisk analyse af en særlig gruppe af modeller for "bløde materialer": de termisk fluktuerende flader. Indsatsen er i første omgang rettet imod forståelse af fluktuerende fladers scalingegenskaber, og hovedværktøjet i arbejdet er moderne, hurtige computere.

Termisk fluktuerende flader

Termisk fluktuerende flader er af relevans for et væld af bløde systemer. De optræder i almindelige fænomener som befugtning og tørring, som vi bla. ser realiseret hver morgen i badeværelset, emulgering af koeksisterende faser, som indgår som en vigtig bestanddel i kogekunsten, eller mikroemulsioner, velkendt fra kosmetiske cremer. Biologiske membraner udgør systemer af fluktuerende flader, som bør have vor særlige bevågenhed, idet deres unikke materialemæssige egenskaber er blandt de fundamentale forudsætninger for den kolosale strukturelle diversitet i de biologiske systemer. En membran er kun stabil i vandige omgivelser. Den kan beskrives som en bimolekylær flade af tykkelse 30-40Å, hvilket er forsvindende i forhold til membranens lineære udstrækning på 0.1-100μm.



Figur 1. Ligevægtskonfiguration for membran med $\kappa = 0$



Figur 2. Ligevægtskonfiguration for membran med $\kappa \neq 0$

Det har været kendt i 20 år, at en række simple biologiske membraner, heriblandt de røde blodlegemers membran, er velbeskrevet ved hjælp af en potentiel energi funktion. som let afkortet kan skrives:

$$\mathcal{H} = \gamma A \quad + \quad \frac{\kappa}{2} \int dA \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{2}{r_0} \right)^2 \qquad (2)$$

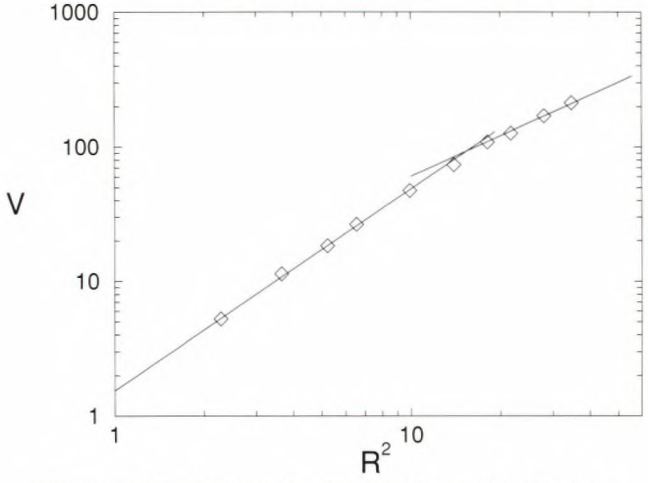
Integrationerne i (2) udføres over arealet A af den lukkede membran. r_1 og r_2 er de lokale principale krumnings–radier, mens r_0 er den "spontane krumnings–radius", som er nødvendig i beskrivelsen, hvis de to sider af membranen ikke er ækvivalente. Det kan f.eks. være forårsaget af en forskellig molekylær sammensætning. For lipidmembraner er overfladespændingen γ forsvindende lille, idet lipid molekylerne er uopløselige i vandfasen. Bøjningsstivheden κ er således den eneste relevante materialekonstant for en korrekt beskrivelse af membrankonformationer ifølge denne teori. Hertil kommer de bånd, som forholdet imellem areal og volumen lægger på systemet, og endelig det forhold at membranen ikke gennemskærer sig selv (ekskluderet volumen effekten). De seneste års forskning på området tyder dog på, at den relevante energifunktion til beskrivelsen af membrankonformation er lidt mere kompliceret end beskrevet i (2)[7]. Effekten af termiske fluktuationer på konformationen af en membran involverer beregning af tilstandssummen:

$$Z = \int d\vec{X} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{X}) + \mathcal{H}_{SAS}(\vec{X})}{k_B T} \right) \qquad (3)$$

$\mathcal{H}_{SAS}$ repræsenterer ekskluderet volumen effekten, således at membranen ikke er selvgennemskærende. Integrationen i (3) foretages over alle mulige realiseringer af membrankonformationer. For at kunne foretage en numerisk behandling af (3) kræver det en diskretisering af modellen. En standard procedure i statistisk mekanik ville være at definere en to-dimensional gitterstruktur, hvor hver gitterposition tilskrives en lokal position af fladen[5]. Fladens "molekyler" ville da sidde i en fast nærmeste nabo struktur, som i en krystal, velegnet til traditionel supercomputing. Membraner er imidlertid flydende, således at de forskellige membrankomponenter kan diffundere frit imellem hinanden. Dette viser sig at være helt afgørende for en korrekt beskrivelse af membraners termodynamik[2]. En måde at løse dette problem på er at repræsentere membranen ved et kludetæppe af trekanter og udføre integrationen i (3) som en sum over positionerne af trekanternes vinkelspidser og derefter summere over alle mulige triangulariseringer. Sådanne procedurer er velkendte fra computersimulering af fluid dynamik, ved simulering af diskretiserede modeller for kvantegravitation[8] og i andre sammenhænge som involverer en koordinatinvariant beskrivelse[9]

Som et eksempel vises nogle resultater for en flydende membran med en fast topologi som en kugleflade. Et "snapshot" af membranen i en typisk ligevægtskonfiguration for $\kappa = 0$ er fremstillet i figur 1. Den fremstår som et system af tynde rør, som dog kan deformeres til en kugleflade. Denne struktur har i middel

karakter af en forgrenet polymer med $V \propto N \propto R^2$. Det viser sig at være en helt generel opførsel for flydende flader med ekskluderet volumen effekt. I figur 2 er vist en ligevægtskonfiguration for en membran med $\kappa \neq 0$. Strukturen her er også forgrenet, men tykkelsen af rørene er større karakteriseret ved en "persistance length" $\xi_p(\kappa)$[3,4]. En nærmere diskussion af den numeriske bestemmelse af $\xi_p(\kappa)$ kan findes i [6]. Figur 3 viser volumen versus membranudstrækning for en række arealer N for et valg af $\kappa \neq 0$. Det følger at små systemer med $R < \xi_p$ optræder som kompakte objekter med $V \propto R^3$, mens for $R > \xi_p$ går membranen kontinuert over i stjernepolymerlignende konfigurationer.



Figur 3. Dobbeltlogaritmisk plot af V versus R for $\kappa \neq 0$. De indlagte linier svarer til $V \propto R^3$ og $V \propto R^2$.

Det må forventes, at computersimulering af flydende membraner er et område, som står over for en rivende udvikling, bl.a. som følge af, at computerteknologien er ved at gøre det muligt at studere biologiske membranprocesser som er knyttet til membrankonformation, f.eks. intracellulær transport. Traditionelle supercomputere synes dog ikke umiddelbart at have nogen plads i dette felt. Det skyldes, at membranens fluiditet kræver at gitterstrukturen konstant opdateres, samt at der er ikke-lokale ekskluderet volumen effekter, hvilket gør det meget vanskeligt at foretage en opdeling af problemet så der er nogen særlig gevinst ved parallelprocessering eller vektorisering af Monte Carlo proceduren. Fremtidens supercomputere til simulering af flydende flader må derfor ventes at blive endnu hurtigere skalære maskiner.

Referencer:

1) de Gennes, P.G.(1979) *Scaling Concepts in Polymer Sciences* Cornell Univ. Press, Ithaca, New York.

2) Cates, M. (1985) Phys. Lett. **161B**, 363.

3) Helfrich, W. (1973) Z. Naturforsh. **28c**, 693

4) de Gennes, P.G. (1982) J. Phys. Chem., **86**, 2294

5) Kantor, Y., Kardar, M., Nelson, D.R. (1987) Phys. Rev. A **35**, 3056

6) Jeppesen, C. and Ipsen, J.H. (1993) FKI-preprint.

7) Miao, L., Fourcade, B.,Rao, M., Wortis, M., Zia., R.K.P.(1991) Phys. Rev. A **43**, 6843.

8) Armbjørn, J., Durhuus, B., Frölich, J. (1985) Nucl. Phys. B **257**, 295.

9) *Lecture Notes in Physics* **238** ed.: Fritts, M.J., Crowley, W.P., Treast, H. Springer Verlag Berlin, Heidelberg 1985.



John Hjort Ipsen Ph.D. i fysik fra DTH, hvor han i øjeblikket arbejder indenfor forskningsområderne statistisk mekanik, computersimulering, membraner og polymerer.



Claus Jeppesen Ph.D. i fysik fra DTH (1992) på en afhandling om computersimulering af bløde og hårde faste stoffer. Fra 1992 postdoc på et nyoprettet center for bløde materialer under Materials Research Laboratory i Santa Barbara, USA.