UNIVERSITY OF AMSTERDAM

UvA-DARE (Digital Academic Repository)

# Dynamical and structural self-organization : a study of friction, liquid-crystal nucleus growth, and supramolecular polymers through simple models

Huisman, B.A.H.

**Publication date**
2008

Link to publication

**Citation for published version (APA):**
Huisman, B. A. H. (2008). *Dynamical and structural self-organization : a study of friction, liquid-crystal nucleus growth, and supramolecular polymers through simple models*. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam].

**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, P.O. Box 19185, 1000 GD Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

*UvA-DARE is a service provided by the library of the University of Amsterdam (https://dare.uva.nl)*
Download date:17 Oct 2026

# Samenvatting

## Zelforganisatie

Om jouw tuin van die van je buren te scheiden kun je natuurlijk een grote hoeveelheid bakstenen en specie willekeurig op de scheidslijn kieperen. De kans dat je daarmee een mooi gemetseld muurtje krijgt is nihil. Een net muurtje vergt een zekere hoeveelheid ervaring, een aantal specialistische gereedschappen en helaas ook een stuk meer moeite dan simpelweg je kruiwagen omdraaien. Geen wonder dat velen geloven dat aan de regelmaat van de natuur om ons heen een intelligent ontwerp ten grondslag ligt. Maar alhoewel muren zichzelf niet metselen, bouwen veel in de natuur voorkomende structuren zich wel degelijk zelf. IJs bijvoorbeeld is niet molecuul voor molecuul door iemand met oog voor detail in een regelmatig patroon gezet; wanneer de temperatuur onder een bepaalde waarde komt, bevriest vloeibaar water vanzelf. En terwijl het ons veel moeite kost om de wereld om ons heen georganiseerd te houden, blijken vele natuurlijke processen helemaal geen moeite te hebben om zichzelf te organiseren en georganiseerd te blijven, of dat nu organisatie in de tijd of in de ruimte betreft.

Al deze processen waarbij de organisatie van een systeem met vele – vaak soortgelijke (of zelfs identieke) – elementen in complexiteit of regelmaat toeneemt zonder dat daarbij externe sturing nodig is, worden zelforganiserend genoemd. Met andere woorden, de zelforganisatie van de elementen van het systeem wordt alleen gedreven door de interactie tussen deze elementen. Het is niet zo dat de bouwstenen nu heel precies door onzichtbare draadjes naar een heel specifieke positie worden getrokken. Door de gelijksoortigheid van de elementen kan dezelfde structuur op zeer veel verschillende manieren gemaakt worden en de elementen moeten vaak vele mogelijke configuraties uitproberen alvorens ze hun plek vinden. Zelfs als we bakstenen zouden kunnen maken die elkaar heel specifiek aantrekken, dan zouden deze bakstenen nog erg veel rond moeten bewegen om uit zichzelf iets te bouwen dat op een gemetseld muurtje lijkt.

Zelforganiserende systemen vindt men in meerdere gebieden van de wetenschap. Zo hebben bijvoorbeeld bijna alle materialen die natuurlijk voorkomen hun structuur aan zelforganisatie te danken, tonen gekoppelde dynamische systemen opgebouwd uit veel elementen vaak zelforganiserend gedrag en is menig complexe biologische structuur samengesteld zonder invloed van buitenaf. De interacties tussen de bouwstenen kunnen op zeer verschillende manieren tot stand komen, terwijl de uiteindelijke organisatie vaak zeer veel overeenkomsten vertoont. Om zelforganisatie te bestuderen is het dus zaak deze interacties zo eenvoudig en algemeen mogelijk te beschrijven, zonder dat de elementen hun organiserend vermogen verliezen. In dit proefschrift heb ik drie van dit soort modellen gebruikt en bestudeerd die heel verschillende zelforganiserende

systemen beschrijven.

Elk van deze drie systemen vergde een andere numerieke aanpak. Ik heb een eenvoudig blok-en-veermodel gebruikt om de beweging van contactpunten op het grensvlak tussen twee over elkaar wrijvende oppervlakken te beschrijven. Hiervoor moest een grote set gewone differentiaalvergelijkingen numeriek geïntegreerd worden. Om te beschrijven hoe de krachten op de contacten langzaam verminderen als het wrijven van de oppervlakken stopt, heb ik het blok-en-veermodel verder vereenvoudigd tot een automatonmodel. Als tweede voorbeeld van een zelforganiserend systeem heb ik de invloed van latente warmte op de isotrope-naar-nematische overgang in vloeibare kristallen bestudeerd, waarbij ik een gekoppelde set partiële differentiaalvergelijkingen moest oplossen. Als laatste heb ik de ketenvorming van schijfvormige moleculen bestudeerd, oftewel hun lineaire, supramoleculaire zelforganisatie, en vervolgens de bundeling van de resulterende ketens in dikkere vezels. Hiervoor heb ik Monte Carlosimulaties van zogenaamde "patchy particles" uitgevoerd.

## Multicontactwrijving

In hoofdstuk 2 beschrijf ik het Burridge-Knopoffmodel (BK-model) voor multicontactwrijvingssystemen. Dit is een model voor twee langzaam over elkaar wrijvende, macroscopische objecten, die tegen elkaar gedrukt worden door een externe kracht, zoals bijvoorbeeld de zwaartekracht. Het raakvlak tussen deze twee objecten bestaat uit vele kleine contacten die de twee oppervlakken lokaal aan elkaar lijmen. Het breken van een klein deel van de contacten en het vaak even snel weer vormen van nieuwe contacten, veroorzaakt de weerstand die we voelen als we objecten met dit wrijvingsgedrag in beweging willen brengen of houden. Dit zijn de zogenaamde statische en dynamische wrijvingskrachten. Het BK-model beschrijft dit ingewikkelde systeem met behulp van een serie eenvoudige blokjes die de contacten voorstellen, verbonden met een der bewegende objecten door middel van veren en met een snelheidsafhankelijke wrijvingskracht verbonden aan het andere object. De interactie tussen de contacten onderling wordt eveneens beschreven met veren. Door de verhouding te veranderen tussen de stijfheid van de veren tussen de blokken onderling en de veer die het blok met een object verbindt, en door de wrijvingskracht aan te passen, kan dit model worden toegepast op systemen van enorm uiteenlopende grootte. Aan de ene kant van het spectrum wordt het gebruikt als model voor de beweging in schuivende aardlagen, waar de sterke interactie tussen de lokale contacten aardbevingen mogelijk maakt. Aan de andere kant wordt het model gebruikt om de wrijving te beschrijven die ontstaat als twee atomair vlakke oppervlakken in contact worden gebracht en moeten schuiven, gesmeerd met een heel dun laagje vloeistof dat lokaal bevriest en op die manier de oppervlakken aan elkaar lijmt. In dit geval is de interactie tussen de contacten niet erg groot.

In dit proefschrift heb ik me beperkt tot een versie van het BK-model die de laatste situatie beschrijft en waarbij de stijfheid van alle veren ongeveer even groot is. In

hoofdstuk 3 laat ik zien dat er in deze versie van het BK-model een geordende manier van bewegen ontstaat, waarbij elk blokje alleen beweegt als zijn buren niet bewegen. Deze solitaire manier van bewegen verdwijnt als de interactie tussen de blokken te groot wordt. In hoofdstuk 3 bestudeer ik de eigenschappen en de stabiliteit van deze bewegingstoestand zowel numeriek als theoretisch en laat ik zien dat deze manier van bewegen stabiel is bij randeffecten en kleine thermische fluctuaties.

De wrijvingskracht is ongeveer gelijk aan de som van alle elastische krachten die werken op de contacten die de wrijvende objecten verbinden. Als de objecten plotseling tot stilstand gebracht worden, dan zullen de contacten een kracht uitoefenen op de objecten. Deze kracht kan geleidelijk afnemen als de contacten zwak genoeg zijn om spontaan verbroken te worden door thermische fluctuaties. In hoofdstuk 4 gebruik ik de eigenschappen van de in hoofdstuk 3 gevonden solitaire bewegingstoestand om het BK-model verder te vereenvoudigen en deze krachtsafname zowel numeriek als analytisch te beschrijven. Ik laat zien dat de krachtsafname op dezelfde manier te beschrijven is als de afname die voorgesteld is voor bepaalde glasachtige systemen. Maar terwijl deze glasachtige modellen uitgaan van een erg complexe, hiërarchische interactie tussen de elementen, gebruikt het BK-model een zeer eenvoudige wisselwerking.

## De invloed van latente warmte op de groei van nematische domeinen

In hoofdstuk 5 introduceer ik een theoretisch model waarmee ik in hoofdstuk 6 een van de vele manieren beschrijf waarop regelmaat kan groeien in een zogenaamd thermotropisch vloeibaar kristal. De overgang die ik beschrijf vindt plaats vanuit een isotrope, vloeibare fase, waarin alle moleculen een willekeurige oriëntatie aannemen. Als deze vloeibare fase gekoeld wordt tot onder de overgangstemperatuur, maar boven de zogenaamde spinodaaltemperatuur, dan kunnen spontaan domeinen ontstaan die zich in de nematische fase bevinden. In deze nematische fase hebben de moleculen allemaal ongeveer dezelfde oriëntatie, maar zijn hun onderlinge posities nog net zo ongeordend als in de vloeibare, isotrope fase. Als deze domeinen groot genoeg zijn kunnen ze groeien door aan hun grensoppervlak moleculen uit de isotropische fase te ordenen en zo te dwingen ook de nematische fase aan te nemen. Deze groei zal zich voortzetten tot alle moleculen zo geordend zijn. In de overgang van de isotrope naar de nematische fase verliezen moleculen hun vrijheid van oriëntatie en dit verlies van vrijheid resulteert in de afgifte van latente warmte op de plaats waar de moleculen hun vrijheid verliezen. Deze warmteafgifte beïnvloedt de temperatuur aan het oppervlak van het groeiende domein. Aangezien de groeisnelheid van het domein wordt bepaald door de temperatuur op de overgangsgrens, beïnvloedt de latente warmte dus ook de groeidynamica. Experimenteel is waargenomen dat deze domeinen op een andere manier groeien als de isotrope fase waaruit ze groeien sterker of minder sterk wordt

afgekoeld. Bij de laagste temperaturen waarvoor domeingroei optreedt, groeit de domeinstraal lineair met de tijd, bij de hoogste temperaturen waar nog domeingroei wordt waargenomen groeien de domeinen diffusief.

In hoofdstuk 6 onderzoek ik of de diffusie van warmte het experimenteel waargenomen verschil kan verklaren in de manier waarop domeinen bij verschillende temperaturen groeien. De moleculen die zichzelf tijdens de overgang van de isotrope naar de nematische fase organiseren, zijn veel te groot in aantal om individueel te beschrijven. Daarom gebruik ik een model dat alleen de gemiddelde mate van oriëntatie ter plekke beschrijft. Dit tijdsafhankelijke Landau-Ginzburgmodel bestaat uit een partiële differentiaalvergelijking waarvan de dynamica afhangt van de temperatuur ter plaatse. Door dit model te koppelen aan een soortgelijke differentiaalvergelijking die beschrijft hoe de temperatuur verandert ten gevolge van de diffusie van warmte, modelleer ik hoe latente warmte de groei van nematische domeinen beïnvloedt. Daar de diffusie van warmte in de isotrope fase vele malen sneller is dan de groei van de domeinen, zijn deze gekoppelde differentiaalvergelijkingen heel moeilijk numeriek door te rekenen voor dit specifieke geval. Daarom los ik de vergelijking die de groei van een domein beschrijft analytisch op alsof de temperatuur constant is en gebruik ik deze oplossing als warmtebron voor de temperatuursvergelijking. Hierdoor kan de temperatuursvergelijking met steeds groter wordende tijdstappen en een steeds grovere ruimtediscretisatie worden geïntegreerd. Ik laat zien dat het model inderdaad een overgang van lineaire groei naar diffusieve groei voorspelt voor zeer grote domeinen. In experimenten wordt deze overgang echter al voor veel kleinere domeinen waargenomen, wat doet vermoeden dat de diffusie van warmte te snel is om de groei te belemmeren en te verklaren waarom de domeinen diffusief groeien.

## De zelforganisatie van moleculen in ketens en van ketens naar bundels

In het laatste deel van mijn proefschrift behandel ik supramoleculaire zelfassemblage. Deze vorm van zelforganisatie van vaak grote moleculen komt in de natuur veelvuldig voor en resulteert in zeer complexe biologische structuren zoals de eiwitmantel van een virus, membranen en bundels. De hoop is dat we uiteindelijk in staat zullen zijn zelf geheel nieuwe materialen en structuren te bouwen als we dit type zelforganisatie beter begrijpen, met eigenschappen buiten het bereik van conventionele materialen en zonder dat we ieder bouwsteentje een voor een op zijn plaats hoeven te zetten. In hoofdstuk 7 introduceer ik een veelbelovend deeltjesmodel dat tracht het gedrag van de zelfassemblerende elementen op een zo eenvoudig mogelijke manier te beschrijven: het *patchy particle* model. In plaats van elk atoom van de bouwsteentjes afzonderlijk te modelleren, beschrijft dit model alleen de belangrijke interacties tussen de bouwsteentjes als kleine gebiedjes van gerichte aantrekking en afstoting op het oppervlak van een zeer eenvoudige vorm, zoals een bol. Dit bespaart flink veel computerrekentijd en

daardoor kunnen grotere structuren en meerdere structuren tegelijkertijd bestudeerd worden.

In hoofdstuk 8 gebruik ik een bol met twee aantrekkingsgebieden aan weerszijden van de bol om een schijfvormig molecuul te beschrijven. Als de bollen voldoende dicht bij elkaar zijn en als de temperatuur laag genoeg is vormen ze ketens van schijfjes met een ketenlengteverdeling die afhangt van de temperatuur. Door numerieke Monte Carlosimulaties uit te voeren op grote hoeveelheden van deze deeltjes, heb ik deze lengteverdeling onderzocht en kunnen vergelijken met twee bestaande theoretische modellen. Als de aantrekkingsgebieden groot genoeg zijn, dan is er ook een kleine zijwaartse aantrekkingskracht tussen de ketens die een overgang mogelijk maakt van ketens naar een bundel van ketens. Bundeling wordt veel waargenomen bij in de natuur voorkomende moleculaire ketens. Ik laat zien dat het bundelingsproces van de *patchy particle* ketens redelijk goed te beschrijven is met een theoretisch model van een gas van ketens dat kristalliseert. Hoewel in de natuur voorkomende bundels vaak een zeer beperkte bundeldikte hebben, en dit model in zijn huidige vorm geen bundels met een eindige dikte oplevert, zou dit model toch een eerste stap kunnen zijn tot een verklaring voor deze in de natuur voorkomende bundeling.