

Een dronkemanswandeling met de computer

Daan Frenkel

Onderzoekers houden er niet van om mijlpalen aan te geven voor onderzoek dat nog gedaan moet worden. Het lijkt veel makkelijker om die virtuele palen achteraf te neer te zetten. Als ik mijlpalen zou moeten plaatsen bij het numerieke onderzoek dat ik in de afgelopen jaren heb gedaan, dan is er op het eerste gezicht geen lijn in te ontdekken – het lijkt wel een dronkemanswandeling door de natuurkunde. Toch is er een verschil: de spreekwoordelijke dronken zeeman strompelt zonder om zich heen te kijken, terwijl in de natuurkunde de sprong van één onderwerp naar het andere juist het gevolg is van veel om je heen kijken. Ik zal dit illustreren aan de hand van numeriek werk dat wij de afgelopen jaren hebben gedaan. We hebben gekeken naar het fasegedrag van polymeren en colloïden, maar ook naar de kern van Saturnus. We kregen een nieuwe kijk op de theorie van Van der Waals, maar ook op de vervuiling van grondwater. Er lijkt weinig verband te bestaan tussen deze onderwerpen, maar het is er wel – de rode draad is de dronkemanswandeling zelf. Bij de numerieke studie van al deze problemen speelt op één of andere manier de simulatie van een dronkemanswandeling een centrale rol. In de *Feynman Lectures on Physics* staat het al: “*The same equations have the same solutions*”. Maar de *same solutions* geven in een andere context toch vaak onverwachte inzichten.

De dronkemanswandeling komt op natuurlijke wijze naar voren bij de beschrijving van diffusie van moleculen. De dronkemanswandeling zelf is grillig en onvoorspelbaar. Maar over de statistiek van dronkemanswandelingen is eigenlijk alles bekend. Zo weten we dat de kans dat een deeltje in een tijd t een afstand x heeft afgelegd, wordt gegeven door de Gaussverdeling.

Als we diffusie willen simuleren, dan kunnen we dat op drie verschillende niveaus doen. Het meest gebruikelijke is de macroscopische beschrijving, met behulp van de wetten van Fick. Als we die vergelijkingen oplossen voor een verzameling van dronken zeelieden die allemaal tegelijk uit hetzelfde punt worden losgelaten (het café sluit), dan vinden we dat de concentratie van zeelieden door een Gaussverdeling wordt beschreven. Maar, als we kijken naar de diffusie in een poreus medium – zeg maar, de wandeling van dronken zeelieden door de kronkelende steegjes van de binnenstad, dan is een analytische oplossing van de wet van Fick

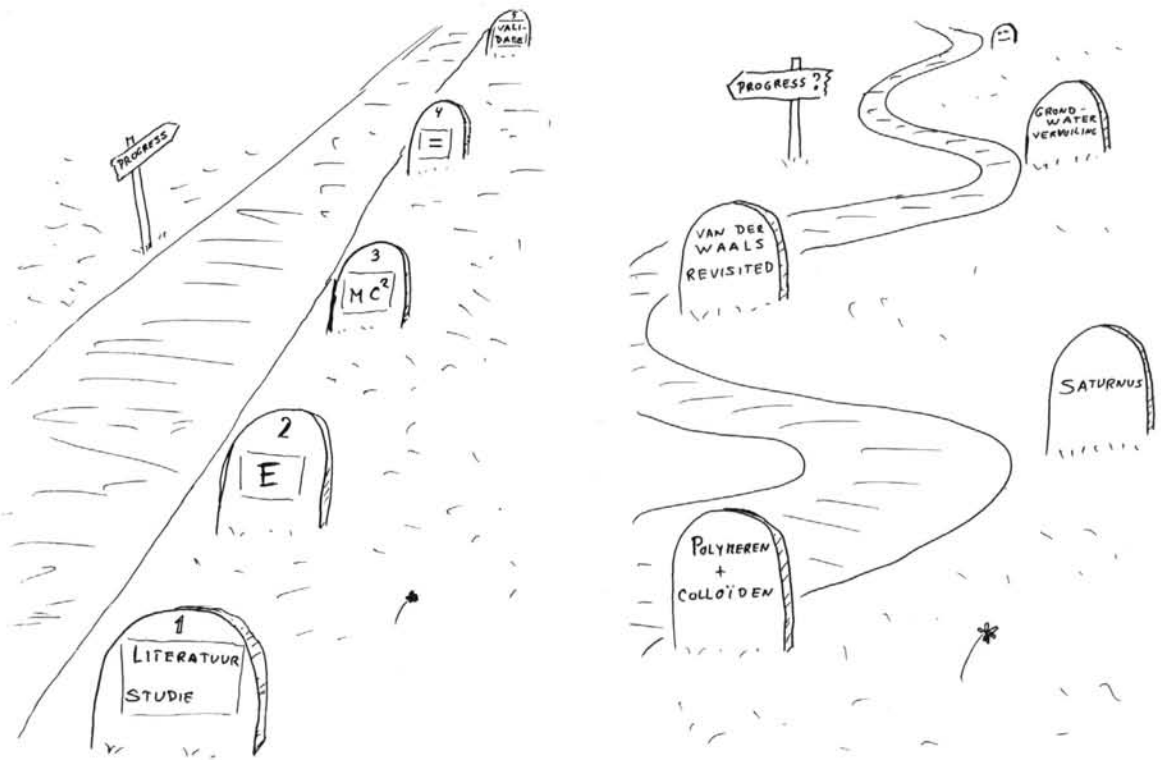
niet langer mogelijk. Dan kunnen we overschakelen op moleculaire-dynamicsimulaties – we berekenen de beweging van de individuele deeltjes. Meestal zijn we bij diffusie niet eens geïnteresseerd in de details van de moleculaire dynamica – we kunnen volstaan met een goedkopere beschrijving van de beweging van de diffunderende deeltjes – we simuleren diffusie in een poreus medium als een dronkemanswandeling. Als we over alle mogelijke wandelingen middelen krijgen we complete informatie over het diffusiegedrag.

Het probleem is alleen dat het aantal mogelijke wandelingen astronomisch groot is. En dus zou je denken dat we ons moeten beperken tot het simuleren van een kleine fractie van alle mogelijke wandelingen. Hier geldt het adagium: “*be wise, discretise*” – beschouw dezelfde dronkemanswandeling, maar nu op een rooster. Er bestaan numerieke trucs die ons in staat stellen om te middelen over alle mogelijke wandelingen. Een voorbeeld: als grondwater stilstaat, verspreiden opgeloste stoffen zich

door diffusie. Maar wat gebeurt er als het water stroomt? Laten we weer naar de dronken zeelieden kijken: bij het verlaten van het café blijkt er een storm te zijn opgestoken. De zeelieden zwalken nog steeds – maar worden gemiddeld meegevoerd met de wind. Dat niet alleen: het maakt nu ook uit waar de zeeman loopt. In een brede straat waait het veel harder dan in een steegje. Het gevolg is dat de zeelieden niet alleen uit elkaar raken door diffusie, maar ook door de verschillen in stroomsnelheid. Dit verschijnsel is al lang bekend, en wordt hydrodynamische dispersie genoemd. Het is gebruikelijk om hydrodynamische dispersie met een gewone diffusievergelijking te beschrijven: het verschil met de wet van Fick is alleen dat de opgeloste stof gemiddeld met de stroom mee beweegt, en dat de effectieve diffusiecoëfficiënt afhangt van de stroomsnelheid van het water en de geometrie van het poreuze medium. Toen wij probeerden om die effectieve dispersiecoëfficiënt in een simulatie te meten, wachtte ons een verrassing: de dispersiecoëfficiënt bleek logaritmisch met de tijd toe te nemen. Logaritmisch is niet erg snel, maar wel meetbaar. Zeker als we voorspellingen willen doen over de verspreiding van verontreinigingen op tijdschalen van honderden of duizenden jaren.

Restaurant

We kunnen de dronkemanswandeling ook gebruiken om een heel ander fysisch object te beschrijven, namelijk de conformatie van een lineair ketenmolecuul. Als we de wisselwerking tussen verschillende segmenten in de keten kunnen verwaarlozen, dan kunnen we de opeenvolgende segmenten opvatten als stappen in een dronkemanswandeling. Net als bij de diffusie gaan we het polymeer hinderen:



Het is moeilijk om mijlpalen aan te geven voor fundamenteel onderzoek dat nog verricht moet worden ...

... maar de mijlpalen bij voltooid onderzoek liggen zelden op een rechte lijn.

we lossen het op in een vloeistof waarin zich ondoordringbare obstakels bevinden. Dat is de situatie die zich voordoet als polymeer wordt toegevoegd aan een suspensie van harde colloïdale deeltjes. Alle configuraties waarbij een polymeer een bolletje zou doorsnijden zijn nu verboden. Het gevolg is dat het aantal toegestane polymeerconfiguraties sterk afneemt, en daarmee ook de entropie van de opgeloste polymeren. Om die entropie te kunnen bepalen moeten we het totale aantal toegestane polymeerconfiguraties kennen. Dat aantal is astronomisch groot. Met dezelfde numerieke truc die we gebruikten om alle mogelijke dronkemannswandelingen te tellen, kunnen we ook het aantal polymeerconfiguraties tellen. De polymeerentropie hangt af van de posities van de colloïdale bolletjes. Wat blijkt nu: als we twee colloïdale bolletjes dicht bij elkaar brengen, dan verhogen we de entropie van de polymeren. Met andere woorden: polymeren induceren

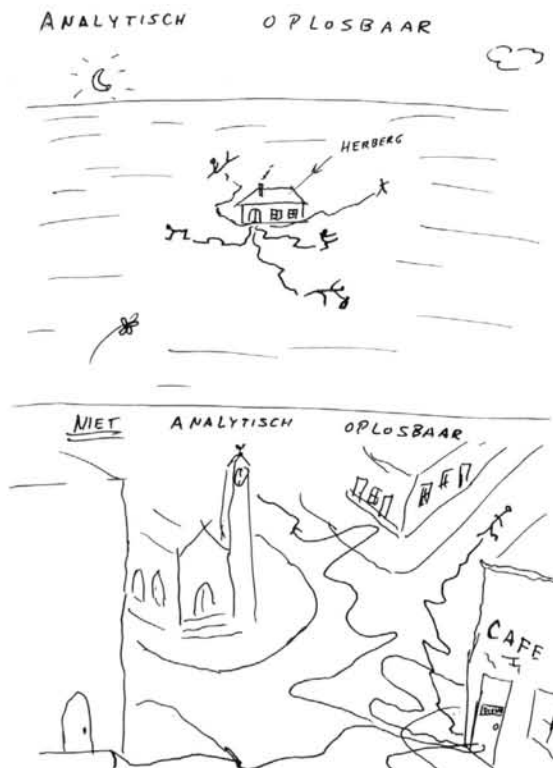
attractie tussen de colloïden. Om de grootte van die attractie te bepalen moet je simulaties doen, maar de fysische oorzaak van de attractie is ook zonder computer te begrijpen.

Stelt u zich een restaurant voor met tafels, die ik voor het gemak colloïden noem, en bezoekers die ik polymeren noem. Op een rustige avond zijn er weinig bezoekers – het maakt dan weinig uit hoe de tafels in het restaurant zijn opgesteld, want niemand heeft er veel last van. Maar als in hetzelfde restaurant een drukke receptie wordt gehouden, dan kunnen we een interessante faseovergang waarnemen. Het wordt dan voor de mensen lastig om tussen alle tafels door te bewegen. De tafels worden tegen elkaar aan gedruwd – het *lijkt* net alsof de tafels elkaar aantrekken. Hoe groot is de dracht van de attractie? Alweer kunnen we dat schatten door gebruik te maken van de horeca-analogie. Als twee tafels ver uit elkaar staan dan botsen mensen van alle kanten tegen de tafels en er is dus

geen netto kracht die de tafels naar elkaar toe duwt. Maar als twee tafels dicht bij elkaar komen zodat de tussenruimte te smal wordt om een mens door te laten, dan zijn er geen botsingen meer mogelijk die de tafels uit elkaar duwen, en dan worden ze tegen elkaar aangedruwd door de mensen die eromheen staan. De aantrekking tussen de tafels begint dus te werken als de afstand tussen de randen van de tafels vergelijkbaar is met de dikte van een mens. Van dit effect maken we gebruik als we de aantrekking tussen colloïden willen regelen. Colloïden die elkaar aantrekken lijken op kleine moleculen – die stoten elkaar ook af op korte afstand, en trekken elkaar aan op langere afstand.

Vissers

We kunnen deze analogie benutten om het fasegedrag van colloïd-polymeermengsels te voorspellen – voor kleine moleculen weten we wat we moeten verwachten. We verwachten bij lage dichtheden een gasfase, daar-



De dronkemanswandeling. Boven: Brownse beweging in een medium zonder obstakels is analytisch te beschrijven ... Onder: ... maar in aanwezigheid van obstakels is een numerieke aanpak vereist.

na condensatie tot een vloeistof (althans, beneden de kritieke temperatuur) en uiteindelijk het bevrozen tot een kristallijne vaste stof. De eerste theorie van de gas-vloeistofovergang werd ontwikkeld door onze landgenoot Van der Waals, nu bijna 125 jaar geleden. De theorie van Van der Waals was wat we tegenwoordig een gemiddelde-veldtheorie noemen. Die aanpak wordt exact in de limiet dat de attracties oneindig zwak zijn maar een oneindig lange dracht hebben.

Als we de ideeën van Van der Waals toepassen op polymeer-colloïdmengsels, dan verwachten we dat het fasediagram van de colloïden lijkt op dat van argon: gas-vloeistof-vast. Dat idee blijkt te kloppen, een voorbeeld is de spontane scheiding van room en volle melk ... maar de gas-vloeistofovergang treedt alleen op als de diameter van de colloïden niet meer dan vier maal groter is dan die van de polymeerbolletjes. Als we polymeren kleiner maken, dan nadert de

kritieke temperatuur de temperatuur van het tripelpunt, en uiteindelijk verdwijnt de hele gas-vloeistofovergang – alleen de gasfase en de kristalfase blijven over.

Begrijpen we ook waarom? In mijn verklaring maak ik weer gebruik van een analogie. Stelt u zich voor dat moleculen vissers zijn. Vissers hebben twee tegenstrijdige eigenschappen: ze willen geen andere vissers in de buurt van hun eigen stekkie (dat noemen we repulsie), en tegelijkertijd willen ze hun vangst graag laten zien aan andere vissers – hoe meer, hoe liever – maar daartoe moeten die anderen wel binnen gezichtsafstand zijn (dat noemen we attractie). Als we nu de ijdelheid van de vissers verhogen dan komt er een punt waarop de vissers spontaan besluiten om dicht op elkaar te gaan zitten – dat is de gas-vloeistofovergang. Maar stelt u zich nu voor dat alle vissers bijziende zijn. Dan hebben ze er niets aan om een beetje

dichter op elkaar te kruipen: ze zouden alleen maar minder ruimte hebben om te vissen, maar ze kunnen elkaars vangsten nog steeds niet bewonderen. Pas als de dichtheid zo hoog is dat de vissers hun naaste burens goed kunnen zien, wordt het interessant om bij elkaar te zitten. Maar, voor de colloïden correspondeert dat met een dichtheid die zo hoog is dat niet de vloeistof, maar het kristal stabiel is.

De volgende stap in de dronkemanswandeling tussen de colloïden en polymeren brengt mij in onbekend gebied – de simulaties voorspellen iets dat nog niet experimenteel is waargenomen. We weten dat de gas-vloeistofovergang van colloïden verdwijnt als de dracht van de attractie tussen deeltjes kleiner wordt dan een kwart van hun diameter. Als ik de dracht nog korter maak, voorspellen de simulaties een overgang tussen twee kristalfasen die dezelfde symmetrie hebben en alleen maar in dichtheid verschillen. Net als de gas-vloeistofovergang, eindigt die vast-vastovergang in een kritiek punt. Dat nieuwe gedrag in de vaste stof is, tot nu toe, niet experimenteel waargenomen, al zijn er wel indirecte aanwijzingen voor.

Ontmenging

Ik had aan het begin van mijn verhaal aangekondigd dat onze dronkemanswandeling zelfs op Saturnus terecht zou komen – maar daartoe moet ik weer Feynman aanroepen – twee keer zelfs: eenmaal vanwege zijn aanpak van de quantummechanica, en dan nog eens vanwege “*the same equations have the same solutions*”. Om met de quantummechanica te beginnen: Feynman heeft laten zien dat er een nauwe relatie bestaat tussen de berekening van de evenwichtseigenschappen van quantumdeeltjes en de statistiek van klassieke ringpolymeren.

Ik zal niet proberen om Feynmans ‘pad-integraalformulering van de quantummechanica’ uit te leggen – ik gebruik het gewoon. Ik beschouw een systeem van elektronen, gemengd met klassieke atomen. Als ik een dergelijk systeem zou willen simuleren, dan blijkt die berekening in eerste benadering equivalent te zijn met de si-

mulatie van een mengsel van polymeren en colloïden. Nu weten we dat we, door toevoegen van polymeren, attractie kunnen induceren tussen colloïden – zelfs zo sterk dat de colloïden een faseovergang ondergaan. De vraag is nu: zullen atomen en elektronen ook ontmenging? De simulaties die we gedaan hebben (en die weer niets anders waren dan het tellen van alle paden van de Feynmanpadintegraal), laten zien dat er inderdaad ontmenging optreedt – in een “gasfase” die vrijwel alleen de elektronen bevat, en een “vloeistoffase” waarin voornamelijk atomen zitten. Komt dit in werkelijkheid ook voor? Daartoe moeten we op zoek naar een vloeibaar mengsel van een elektroengas (een metaal) en ongeladen atomen. En dat brengt mij naar Saturnus. De samenstelling van Saturnus is bekend: bijna 88 % waterstof en ruim 12 % helium. In de kern van Saturnus moet waterstof metallisch zijn. Maar helium blijft gewoon een edelgasatoom. En wat blijkt: aan het oppervlak van Saturnus is veel te weinig helium aanwezig. De Saturnologen gaan ervan uit dat er een fasescheiding is opgetreden tussen waterstof en helium en dat het zwaardere helium naar de kern van de planeet is gegaan. De analogie met colloïden en polymeren suggereert dat deze faseovergang nauw verwant is met de spontane vorming van een laagje room op volle melk.

Ik wil afsluiten met drie conclusies:

- Ten eerste: bij mijn weten is dit de eerste Physicalezing over computersimulaties. Ik hoop dat mijn verhaal u heeft kunnen overtuigen dat computersimulaties niet alleen getallen opleveren – ze kunnen ons ook nieuwe inzichten geven.
- Ten tweede: voor computersimulaties is een computer noodzakelijk, maar niet voldoende. Het werk dat ik heb beschreven kon alleen maar worden uitgevoerd door de inspanning en het enthousiasme van een groot aantal studenten, promovendi en post-docs. Maar even belangrijk waren de contacten met anderen, experimentatoren en theoretici, fysici en chemici, op AMOLF, in Utrecht, maar ook daarbuiten. Veel buitenlandse bezoekers zijn niet jaloers op ons weer,



De ‘gas-vloeistofovergang’ van vissers.

maar wel op ons wetenschappelijk klimaat – laten we daar zuinig op zijn.

- Tenslotte: we moeten ons niet blindstaren op het verschil tussen fundamentele en toegepaste natuurkunde. Interessante fysica zit overal – in de verontreiniging van grondwater, de kristallisatie van eiwitten en de kern van Saturnus. Fundamenteel onderzoek moet toegepaste gebieden dus niet mijden – maar vooruitgang is zelden rechtlijnig en we moeten dus vechten voor het behoud van de dron-

kemanswandering. Die symboliseert de plicht om ons open te stellen voor nieuwe problemen, en om altijd na te denken over de implicaties van ons werk voor andere gebieden. En dat de mijlpalen niet op een rechte lijn liggen, dat moeten we maar op de koop toe nemen ...

Daan Frenkel is verbonden aan het FOM Instituut voor Atoom en Molecuulfysica en het Van 't Hoff Laboratorium, Universiteit Utrecht.

Kappen benoemd tot PIONIER

H.J. Kappen, verbonden aan de vakgroep Medische Fysica en Biofysica van de KU Nijmegen is door de Technologiestichting STW benoemd tot PIONIER 1997. Kappen doet onderzoek op het gebied van neurale netwerken. Hij maakte onlangs een adviserend neurale netwerk voor medische specialisten. Hiermee kunnen zij snel tot een diagnose komen op basis van patiëntengegevens. Er is nog veel onderzoek nodig om neurale netwerken voor praktijksituaties geschikt te maken, bijvoorbeeld wordt onderzocht op welke wijze de betrouwbaarheid van een netwerk het best bepaald kan worden. De PIONIER-subsidie bedraagt twee miljoen gulden.