
This is an electronic reprint of the original article.
This reprint may differ from the original in pagination and typographic detail.

Sammalkorpi, Maria

Fysiikan ja kemian rajamailta: itsejärjestäytyvät molekyylimateriaalit

Published in:
Arkhimedes

Julkaistu: 01/01/2011

Document Version

Version created as part of publication process; publisher's layout; not normally made publicly available

Published under the following license:
Määrittelemätön

Please cite the original version:

Sammalkorpi, M. (2011). Fysiikan ja kemian rajamailta: itsejärjestäytyvät molekyylimateriaalit. *Arkhimedes*, (4).

This material is protected by copyright and other intellectual property rights, and duplication or sale of all or part of any of the repository collections is not permitted, except that material may be duplicated by you for your research use or educational purposes in electronic or print form. You must obtain permission for any other use. Electronic or print copies may not be offered, whether for sale or otherwise to anyone who is not an authorised user.

Fysiikan ja kemian rajamailta: Itsejärjestäytyvät molekyylimateriaalit

Johdanto

Mitä yhteistä on biologisella solukalvolla, saippuavedellä ja polymeerisellä nanometrimitakaavan lääkekapselilla, joka täsmäkuljettaa oikeaan kehon osaan juuri tarvittavan määrän lääkeainetta ja liukenee siellä vapauttaen lääkeaineen tasaisesti? Nämä kaikki ovat esimerkkejä itsejärjestäytyvistä molekyylimateriaaleista ja näiden kaikkien materiaalien tarkempi ymmärtäminen avaisi laajoja uusia tutkimus- ja sovellusalueita.

Molekulaarisessa itsejärjestäytymisessä molekyylit järjestäytyvät rakenteeksi palautuvasti ja ilman ulkoista voimaa. Järjestäytyminen voi olla molekyylin sisäistä tai suuremman molekyylijoukon välistä: molekyylin sisäisestä järjestäytymisestä puhutaan, jos molekyyli laskostuu itsekseen

järjestäytyneeksi rakenteeksi, ja molekyylien välisestä järjestäytymisestä, jos järjestäytyvässä rakenteessa on useampi molekyyli. Ehkäpä tavallisimmin vastaan tuleva esimerkki molekyylin sisäisestä itsejärjestäytymisestä on proteiinilaskostuminen eli proteiinien sekundaari- ja tertiääri-rakenne biologiassa. Molekyylien välisestä itsejärjestäytymisestä syntyvät esimerkiksi lipidikaksoiskalvot (muun muassa solukalvo), DNA-kaksoiskierre, kolloidit, nestekasvatetut polymeeriohukalvot, surfaktanttimisellit ja -rajapintakalvot, sekä erilaiset molekyylikiteet.

Itsejärjestäytyviä molekyylimateriaaleja tutkimassa

Molekulaarisen itsejärjestäytymisen tutkimus on alana uusi ja

poikkitieteellinen. Biologiassa ja kemian tekniikassa itsejärjestäytyvistä molekyylysteemeistä, niiden muodostamista rakenteista ja näiden rakenteiden käytöstä on suuri määrä kokeellista ja kokemuspohjaista tietoa mutta ennustavalla tasolla olevaa kokonaisvaltaista ymmärrystä molekyylien itsejärjestäytymisestä ei ole. Esimerkiksi proteiinin aminohapposekvenssi tiedetään mutta sekvenssistä ei pystytä päättämään laskostunutta rakennetta tai sen merkitystä. Solujen lipidikaksoiskalvon komponentit tiedetään mutta sen tarkkaa rakennetta, rakennemuutoksia ja toimintaa ei. Sama pätee misellien ja vesikkelien muodostumiseen ja dynamiikkaan. Polyelektrolyyttikalvot kasvavat ja ovat stabiileja, mutta miksi? Nämä ovat esimerkkejä fysiikan ja kemian rajamailta,

materiaalitutkimuksesta, jota tehdään vain osastorajojen yli yhteistyötä tehden. Fyysikon vahvuus tällaisella alalla on tyypillisesti hyvä teoriapohja ja työkalut yleisen fysikaalisen ymmärryksen luomisessa.

Akatemiatutkija Maria Sammalkorpi on taustaltaan fyysikko ja vetää Aalto-yliopiston Kemian laitoksessa itsejärjestäytyvien molekyylimateriaalien laskennalliseen ja teoreettiseen mallintamiseen keskittyvää poikkitieteellistä Novel Materials via Self-Assembly -tutkimusryhmää. Ennen Aalto-yliopistoon siirtymistään hän työskenteli vierailevana apulaisprofessorina Yale Universityssä, jonne hän siirtyi Princeton Universitystä. Maria Sammalkorpi on väitellyt hiilen nanorakenteiden laskennallisesta mallintamisesta Teknillisessä korkeakoulussa.

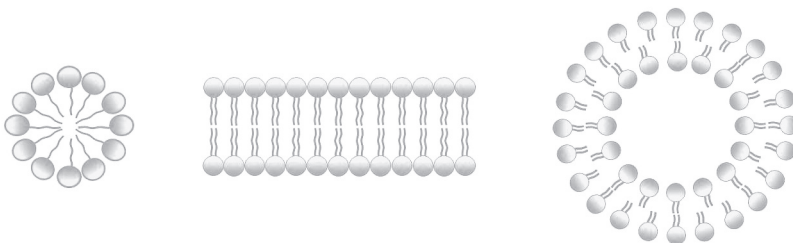
**Esimerkki itsejärjestäytyvien
molekyylimateriaalien
tutkimusaiheesta:
Misellien, liposomien ja
lipidikaksoiskerrosten
ominaisuudet**

Lipidi- ja detergenttimolekyyleilä on hydrofiilinen pääryhmä ja yksi tai useampia hydrofobisia häntiä. Vesiliuoksessa tarpeeksi korkeassa konsentraatiossa nämä järjestäytyvät rakenteiksi, joissa hydrofobinen häntä on suojassa vedeltä. Muodostuvia rakenteita ovat muun muassa kuvassa 1 kaaviokuvina esitetyt miselli, kaksoiskerros ja vesikkeli (liposomi), jossa kaksoiskerros muodostaa suljetun pallokuoren, jonka sisä- ja ulkopuolella on vettä. Näitä rakenteita on biologiassa runsaasti. Esimerkiksi solun rakenne ja iso osa toiminnasta, muun muassa sisäinen liikenne ja solujen viestintä,

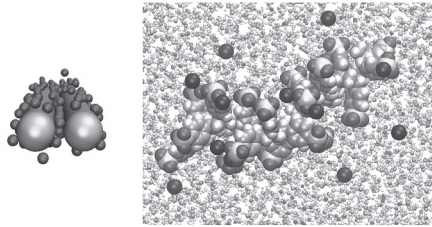
pohjautuvat kaksoiskerros-, vesikkeli- ja misellirakenteisiin sekä kyseisten rakenteiden dynamiikkaan ja muutoksiin. Näitä rakenteita voi hyödyntää myös synteettisesti: kemianteollisuudessa ne ovat käytössä pinnoitteina, liukasteina, suojakerroksina ja erilaisina anturi- ja suodatinkalvoina, ja biolääketeknologiassa liposomeja käytetään lääkekuljetuskapseleina.

Näiden aggregaattien rakenne ja dynamiikkailmiöt pohjautuvat molekyyliden sisäisiä voimia kerätaluuksia heikompiin vuorovaikutuksiin, kuten molekyyliden välisiin van der Waals -voimiin, vetysidoksiin ja veden varjostamiin varauskorrelaatioihin systeemissä, sekä etenkin veden järjestäytymisestä tai järjestäytymättömyydestä seuraaviin entropiamuutoksiin: koska itsejärjestäytymisessä ei ole ulkoisia voimia, itsejärjestäytyneellä

systeemillä on aina järjestäytymätöntä systeemiä alhaisempi Gibbsin vapaaenergia ja se vastaa termodynaamisesti stabiilimpaa tilaa kuin vastaava epäjärjestäytynyt systeemi. Miselli-, vesikkeli- ja kaksoiskerrosrakenteet ovat pehmeitä, ei-kiteisiä ja vesiliuoksessa: rakenne ja dynamiikka ovat haastavia tutkittavia kokeellisesti. Faasikäytös, aggregaattien koot ja yleinen makrorakenne pystytään määrittämään mutta mikrorakenne, dynamiikka ja rakenteenmuutokset kaipaavat selvennystä. Ne ovat seurausta lukuisan molekyylijoukon kollektiivisesta monimutkaisesta liikkeestä ja hienovaraiset muutokset ympäristössä vaikuttavat näihin mahdollistaen rakenteiden biologisen funktionaalisuuden. Mielenkiintoisia, ja fyysikon työkaluilla vastattavia kysymyksiä, ovat esimerkiksi,



Kuva 1: Kaaviokuva miselli-, kaksoiskerros- ja vesikkelirakenteista. Nämä ovat esimerkkejä rakenteista, joihin lipidi- ja detergenttimolekyylit itsejärjestäytyvät vesiliuoksessa.



Kuva 2: Esimerkkejä polyelektrolyyttien laskennallisesta tutkimuksesta. Vasemmalla tasapainokonfiguraatio karkeistetusta Monte Carlo -simulaatiosta, jossa polyelektrolyytit ovat diskreetisti varattuja jäykkiä tankoja ja ionit kovia varattuja palloja. Vesiympäristö on implisiittinen jatkumo ja sähköstatiikka määrää systeemin käytöksen. Oikealla visualisointi atomistisesta polyelektrolyyttisimulaatiosta, tässä polystyreeni-sulfonaatista vesiliuoksessa. Pallot ovat liuenneita natriumioneja, ja simulaatiossa on mukana atomistinen vesi. Tällaisessa atomistisessa molekyyliidynamiikkasimulaatiossa polyelektrolyytin kuvauksessa ovat mukana molekyylin mikrorakenne, taipuisuus, ionit ja eksplisiittinen mikrorakenteinen vesi sekä deterministinen dynamiikka. Yllä kuvatuun kaltaisen Monte Carlo -simulaation laskee tavallinen pöytätietokone parissa tunnissa kun taas atomistisen molekyyliidynamiikkamallin simuloinnissa puhutaan rinnakkaislaskennasta, klusteritietokoneista ja viikkoja tai kuukausia kestävästä simulaatioista.

mikä on välirakennepolku kun vesikkeli sisältöineen kulkee soluun sisälle eli kaksoiskerrosfuusion polku, miksi solukalvossa on pieniä eliniältään lyhytikäisiä lipidilautsaarekkeitä, tai miten yksi aggregaattirakenne muuttuu toiseksi. Jos tämäntyyppisiin kysymyksiin tunnettaisiin vastaukset paremmin, ymmärtäisimme perusbiologiaa huomattavasti syvällisemmin kuin nykyisin, ja sovellutukset harppaisivat eteenpäin.

Esimerkki itsejärjestäytyvien molekyyli materiaalien tutkimusaiheesta: Polyelektrolyyttikalvot

Polyelektrolyytti on polymeeri,

jonka toistuvissa osissa on polyelektrolyyttiryhmiä. Vesiliuoksessa polyelektrolyyttiryhmät hajoavat niin, että polymeeri saa varauksen ja liuokseen vapautuu ioneja. Synteettisiä polyelektrolyyttejä käytetään muun muassa biolääketieteen säädettävissä biopinnoitteissa, sensori- ja separaatiokalvoissa sekä akuissa ja polttokennoissa. Lisäksi polyelektrolyytit ja niiden käyttö ovat biologiassa erittäin merkittävää: esimerkiksi DNA ja useimmat proteiinit ovat polyelektrolyyttejä.

Polyelektrolyyttikalvot kasvatetaan tyypillisesti liuoksesta kerroksittain. Kasvatusaltaaseen syötetään vuorotellen positiivises-

ti varatun polyelektrolyytin (polykationin) ja negatiivisesti varatun polyelektrolyytin (polyanionin) vesiliuosta. Perusmalli adsorptiolle on, että kalvon kasvu satureituu nopeasti, koska pinnalle kertyy samanmerkkistä varausta kuin adsorboituvassa polyelektrolyytissä. Kasvu saadaan uudelleen käyntiin vaihtamalla positiivinen polyelektrolyytti negatiiviseen tai päinvastoin, jolloin kertynyt pinta-aineväri vetää liuoksesta vastakkaisvarauksista polyelektrolyyttiä puoleensa ja kalvo kasvaa kerroksittain vastakkaisvarauksisista polyelektrolyyteista. Todellisuudessa asia ei ole ihan näin yksinkertainen: polyelektrolyyttimo-

lekyyliä lisäksi liuoksen ioneilla, pH:lla ja lämpötilalla on iso merkitys kalvon muodostumiseen ja rakenteeseen. Sopivissa olosuhteissa kalvon kasvu voi olla tasaisesti jatkuvaa yhdestä ainoasta samantyyppisestä polyelektrolyyttikomponentista. Kalvon paksuus voi kasvaa lineaarisesti kerrosluvun funktiona tai se voi ampaista eksponentiaaliseen kasvuun. Yksi kalvo on erittäin stabiili, toinen liukenee pois, ja suhteellisen pieni muutos aikaansaa käytöseron. Fyysikko alkaa näissä kohdissa miettiä: miksi?

Kokeellisesti näistä systeemeistä voi mitata termodynaamisia bulkkioinaisuuksia ja pääasiassa makroskooppisia suureita sekä määrittää erinäisiä transitiopisteitä. Polyelektrolyyttien käyttö on kuitenkin hienovaraisesti ja monimutkaisesti mikrorakeneriippuvaista ja tämä on haastava kokeellisesti luotettava alue. Lisähaasteen näiden systeemien ymmärtämiseen tuo se, että varauskorrelaatiot ovat tyypillisesti merkitseviä polyelektrolyyttisysteemien käytöksessä, ja tämän seurauksena keskeisintä approksimaatioita ovat usein riittämättömiä teoreettisia kuvauksia. Tällaisille systeemeille voimakas työkalu yleisen ymmärryksen kasvattamisessa on tietokonesimulointi, jolla sekä molekyylien kollektiivisten vuorovaikutusten merkitystä rakenteeseen ja dynamiikkaan että näiden

riippuvuutta mikrorakenteesta, mukaan lukien varausjakaumasta, pystytään laskemaan. Kuvassa 2 on visualisoinnit kahdesta erilaisesta, eri kuvaustarkkuuden polyelektrolyyttisimulaatiosta.

Lopuksi

Itsejärjestäytyvät molekyyli-materiaalit ovat esimerkki alasta, jolla on perinteisen fysiikan ulkopuolelta tulevia erittäin mielenkiintoisia fysikaalisia, sekä perustieteen että sovellutusten kannalta oleellisia, kysymyksiä ja ratkaisemattomia ongelmia. Tässä artikkelissa on nostettu esille esimerkkiaihepiireinä lipidiaggregaatit ja polyelektrolyttikalvot, mutta esimerkiksi erilaisista proteiinirakenteista, nestekiteistä, polymeerimateriaaleista sekä kolloideista yleisesti, mukaan lukien emulsiot ja vaahdot, löytyy moninainen kirjo perustieteen tasolla olevia vastaamattomia fysikaalisia kysymyksiä. Monet näistä avoimista kysymyksistä ovat luonteeltaan sellaisia, että niihin pääsee pureutumaan fyysikon keinoin ja lähestymistavoin. Esimerkiksi teoreettisella ja laskennallisella puolella kiinteän olomuodon fysiikassa on vuosikymmeniä kehitetty eri tasoilla karkeistetuja fysikaalisia malleja aineille ja tietokonesimuloitu. Muutamia menetelmiä mainitakseni, samat tiheysfunktionaaliteoria-, molekyyli-dynamiikka- ja erilaiset Monte Carlo -partikkelisimulointimenetelmät eri tasoille karkeistet-

tuina ovat erittäin toimivia työkaluja myös molekyyli-materiaalien ymmärtämisessä. Haastava piirre itsejärjestäytyvien molekyyli-materiaalien mallintamisessa on kollektiivisten, pitkän kantaman korrelaatioiden tärkeys rakenteiden muodostumisessa ja dynamiikassa: simuloitavat systeemit ovat tyypillisesti laajoja, atomistisen mikrorakenteen ja sähköstatiikan tarkka kuvaaminen on usein olennaista ja liuottimen (veden) kuvaus tärkeää. Tällaisten systeemien simulointi on laskennallisesti vaativaa, tietokoneaikaa kuluu paljon ja rajallisen tietokonekapasiteetin vuoksi osaan kysymyksistä ei pysty vastaamaan. Alalla onkin hyvin paljon kiinnostusta esimerkiksi erilaisten kiihdytettyjen molekyyli-mallien ja hitaasti tai harvoin tapahtuvien tapahtumien poimimiseen perustuvien simulaatiomenetelmien kehitykseen. Lisäksi olisi erittäin hyödyllistä tietää, miten erilaiset rakenteet ja konfiguraatiot vertautuvat toisiinsa termodynaamisessa stabiiliudessa eli mikä niiden keskinäinen vapaaenergiaero on. Tutkija saa joskus haaveilla: tämän alan laskeijan haave on saada käyttöönsä keino laskea yleisen molekyyli-systeemin vapaaenergia.

*Lisätiedot: Maria.Sammalkorpi@aalto.fi
Novel Materials via Self-Assembly -ryhmä:
<http://chemistry.tkk.fi/en/research/physical/novelmaterials>*