



Universiteit
Leiden
The Netherlands

On shape and elasticity: bio-sheets, curved crystals, and odd droplets

Garcia Aguilar, I.R.

Citation

Garcia Aguilar, I. R. (2022, September 13). *On shape and elasticity: bio-sheets, curved crystals, and odd droplets*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3458390>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3458390>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Samenvatting

Het is onmogelijk om een gewoon vel papier meer dan zeven keer in tweeën te vouwen – van boven naar beneden en van links naar rechts – aangezien het dan te dik wordt in de lengte en de breedte, om het nogmaals in tweeën te kunnen vouwen. Dit kun je eenvoudig zelf uitproberen en zo kun je het verband tussen de dikte van een object en het gemak waarmee je deze uit het vlak kunt buigen, ervaren. Dunne vaste systemen, zoals het eerdergenoemde vel papier, zijn effectief tweedimensionaal en kunnen dus relatief makkelijk worden vervormd tot willekeurige driedimensionale structuren. De vorm van vervormbare dunne vaste stoffen is een gevolg van hun mechanica, of anders gezegd, het resultaat van externe krachten uitgeoefend op en/of interne interacties binnen het materiaal.

In dit proefschrift, duiken we in de fysische verschijnselen die gerelateerd zijn aan vormveranderingen van dunne oppervlakken en holle schillen op de micrometerschaal, namelijk: open vellen opgebouwd uit moleculen die van nature voorkomen in levende cellen, tweedimensionale kristallijne schillen, en het grensvlak van eigenaardig gevormde druppels. Deze systemen zijn op zichzelf interessant en van belang in onderzoeksvelden anders dan de fundamentele natuurkunde, maar zijn ook ideale modelsystemen om het effect van globale en lokale geometrie te bestuderen in de mechanica van tweedimensionale media. Daarnaast is het interessant om te observeren welke onverwachte vormen voortkomen uit de combinatie van enkele mechanische ingrediënten. Elastische vaste stoffen kunnen weerstand bieden tegen lokale vervormingen ver van een referentietoestand; hier wordt de weerstand uitgedrukt in interne materiële spanning. Bovendien zijn dunne vaste stoffen makkelijk te vervormen langs de verdwijnende dimensie waardoor de contributie van vervormingen in en uit het vlak ontkoppeld kan worden. De elastische energie bestaat uit twee delen: (i) de rekenergie ten gevolge van het samendrukken of uittrekken van het oppervlak – vergelijkbaar met een hoelaken dat wordt uitgerekt om een matras te bedekken – en (ii) de buigenergie die nodig is om vlakheid vorm te geven, vergelijkbaar met het oprollen van een stuk papier. De elasticiteit van de systemen die hier zijn onderzocht zal in de werkelijkheid ergens vallen tussen dat van papier en katoen; het oppervlak is namelijk bestand tegen zowel uittrekken als buigen.

Vaak vervormen dunne systemen door lokale voorspanning, bijvoorbeeld door de geometrische rangschikking van de materiële bouwstenen of hun onderlinge interacties. Een interessant voorbeeld hiervan – welke ook te vinden is in dit proefschrift – is de assemblage van tubuline structuren met intrinsieke spontane kromming, oftewel de kromming die de oppervlaktetenspanning vermindert en de buigenergie minimaliseert. Tubuline is een rond eiwit welke voorkomt in bijna alle levende cellen als dichtgebonden dimeren. Deze dimeren kunnen een verscheidenheid aan grotere structuren vormen. Door verticale opeenstapeling, net zoals Lego blokken, en ook horizontale verbinding, kunnen ze dus dunne membranen vormen. Alhoewel dunne

tubuline platen zijn geobserveerd, zijn microtubuli de meest voorkomende en best onderzochte assemblages. Microtubuli zijn lange holle cilinders welke onmisbaar zijn voor een veelvoud aan biologische processen. In tegenstelling tot de klassieke Lego bouwblokken zijn tubuline dimeren asymmetrisch: een zijdelingse wigvormige structuur induceert sluiten van de cilinders en een longitudinale knik in de dimeer zorgt voor naar buiten gerichte buigspanning. De chemische omgeving heeft invloed op de flexibiliteit en de knik in de dimeren en kan de vorm van de bouwstenen veranderen. We denken dat deze veranderingen verantwoordelijk zijn voor de structurele variabiliteit van tubuline assemblages, aangezien verschillende andere vormen zijn geobserveerd maar veel minder bestudeerd dan de microtubuli. Hieronder vallen ringen met één of meerdere lagen, hoepels, oppervlakken in de vorm van de letter C, en helische lintjes van verschillende krommingen. Met behulp van een minimaal model dat de anisotropie van het intrinsiek gekromde dimeer meeneemt, voeren we numerieke simulaties uit om de verschillende vormen te verklaren, die het resultaat zijn van het veranderen van de interne mechanica van elastische tubuline oppervlakken (zie Figuur S1). Dit beantwoordde voor ons de vraag waarom cilinders en microtubuli de meest voorkomende vormen zijn in deze assemblages en hoe polymorfisme ontstaat.

Terug naar de elastische energie: alhoewel buigen en rekken ontkoppeld zijn, overlappen de achterliggende fysische mechanismen en zijn ze vaak in competitie. Stel je bijvoorbeeld een tweedimensionaal kristal voor, dat wil zeggen een vaste monolaag waar de bouwstenen zijn gerangschikt in een goed geordend rooster. Denk in het bijzonder aan een netwerk waar elk punt zes burens heeft op dezelfde afstand, of aan een lapwerk van gelijkmatige hexagonen. Alhoewel vlakke vellen een perfect zesvoudig rooster kunnen hebben (zie achterflap), geldt ditzelfde niet voor gesloten kristallen zoals een sferische schil. Gezien de manier waarop een bol kromt in de ruimte, is het mathematisch onmogelijk om het te bedekken met behulp van slechts gelijkmatige hexagonen, want er zullen roosterpunten zijn die dan geen zes burens hebben. Dit type defect wordt een disclinitie genoemd en deze vervorming veroorzaakt rek in het vlak. Het gesloten kristal is voorgespannen, net als de tubuline vellen, niet vanwege de vorm van de bouwstenen maar hun ordening ten opzichte van elkaar. De beste manier om dit ongemakkelijke mathematische criterium te accommoderen, is door twaalf vijfzijdige disclinities te incorporeren, zo ver mogelijk gepositioneerd van elkaar (zie Figuur S2). Het bekendste voorbeeld van geometrische frustratie van een bol is dat van een voetbal met twaalf pentagoon patches. Dit leidt echter niet tot een volledige relaxatie van de elastische spanning en andere spanningsverlagende mechanismen zijn geobserveerd voor sferische kristallen. Eén daarvan is het uitwendig knikken van het oppervlak in de buurt van disclinities ten koste van een toename van de buigenergie. Het resultaat is de transformatie van een bol naar een icosaeëder – een veelvlak met twaalf knooppunten. Zo wordt de achtergelaten leegte door een ontbrekende buur opgevuld. Wanneer de bol klein is vergeleken met de afstand tussen naburige punten en dus zeer sterk gekromd (een kristal met lage dichtheid), zal knikken te kostbaar zijn vanwege de hoge buigenergie. De disclinitiespanning schaaft echter met het aantal roosterpunten en grotere kristallen vormen icosaeëders. De schil die het genetische materiaal van virussen inkapselt, is een goed bestudeerd voorbeeld van dit mechanisme: de eiwitschillen van kleine virussen zijn sferisch en grotere zijn icosaeëdrisch.

Voor kristallen met een hoge dichtheid lijkt het gebied rond de disclinitie toch vlak te zijn (vergelijk met vlakke fietspaden op een ronde aarde). Hierin is een tweede, wellicht verrassend spanningsverlagend mechanisme ontdekt. Een andere manier om spanning veroorzaakt door disclinities op een bol te verlichten, is om meer defecten te introduceren dan het minimum. Het is een kwestie van de locatie en type te weten. De vervorming die veroorzaakt wordt door de oorspronkelijke disclinitie, kan ook verminderd worden door lijnen te vormen met alternerend vijfvoudige of zevenvoudige defecten. Dit zijn zogenaamde dislocatielittekens.

Tot dusver hebben we een blik geworpen op de gecompliceerde samenhang tussen vorm en elasticiteit van het oppervlak. De elastische energie is echter niet de enige relevante contributie van de totale mechanica in veel systemen. Een prachtig voorbeeld is te vinden in recentelijk onderzochte emulsiedruppels. Dit zijn oliedruppels op micrometerschaal in een waterige oplossing die gestabiliseerd zijn door oppervlakte-actieve moleculen op het grensvlak. Onder de juiste omstandigheden kan een monolaag van deze oppervlakte-actieve moleculen bevroren, terwijl de rest van de olie en water vloeibaar blijven, resulterend in een tweedimensionaal kristal. In tegenstelling tot normale druppels die sferisch zijn ten gevolge van de oppervlaktetenspanning, ondergaan druppels met een bevroren grensvlak een verrassend aantal vormveranderingen wanneer het systeem gekoeld wordt, want dat leidt tot een afname in de oppervlaktetenspanning. De oorspronkelijke ronde vorm verandert in icoesaëders, welke vervolgens afvlakt tot hexagonale plaatjes en uiteindelijk vervormt tot merkwaardig specifieke veelvlakken (zie Figuur S3). In dit proefschrift ontraadselen we de fysische mechanismen achter de eerste twee stappen: het vervormen en afvlakken van druppels. De verschillende druppelgeometrieën zijn het resultaat van het vervormen van een dun grensvlak, overeenkomstig met het vervormen van een waterballon. We hebben daarom een model gebouwd om hun tweedimensionale mechanica te beschrijven en om de fysische verschijnselen beter te begrijpen.

Alhoewel het kerven van een druppel in een icoesaëdrische vorm doet vermoeden aan een achterliggend mechanisme van knikkende disclinities, moeten twee nuanceringen worden gemaakt. De eerste adresseert het gecomprimeerde kristal welke gevormd is door het bevroren grensvlak. Door de grootteverhouding tussen de druppels en de oppervlakte-actieve moleculen zijn dislocatielittekens te verwachten. Toch werd knikken gezien, en het is helaas onmogelijk om het rooster te visualiseren met microscopie. Bovendien waren de beschikbare theoretische of computationele modellen om defectspanning op sferische kristallen te onderzoeken, gebaseerd op systemen met behoorlijk minder roosterpunten en dus onbruikbaar in ons onderzoek. Daarom hebben we een nieuw kader opgezet dat wel rekening houdt met het verband tussen kromming en verlichting van de spanning rond een set van discrete disclinities, welke omringd zijn door een willekeurig groot aantal andere dislocatielittekens. De tweede nuancing betreft het feit dat in tegenstelling tot virussen, kleine druppels icoesaëdrisch zijn en grote druppels sferisch blijven. Echter, na het opzetten van een kader geschikt voor gecomprimeerde kristallijne grensvlakken en na een gedetailleerde kijk op de afhankelijkheid van de vervormingspaden op de druppelgrootte, liet ons model zien dat er in feite vier ingrediënten aan te pas komen: (i) temperatuur gereguleerde oppervlaktetenspanning, (ii) drijfkracht die druppels tegen de bovenkant van een microscoopglasje

aan drukt, en de elastische component van het vaste grensvlak waartoe behoort (iii) spontane kromming van kegelvormige oppervlakte-actieve moleculen en (iv) spanning in het vlak van de onvermijdelijke defecten op het sferische kristal; het totaalpakket.

De monolaag van gesloten kristallen, het bevroren grensvlak van emulsiedruppels, en de polymorfische tubuline vellen zijn allen fascinerende uitdrukkingen van het samenspel tussen de geometrie en de mechanica van elastische dunne vaste stoffen. Derhalve beginnen we in **Hoofdstuk 1** met een introductie van de concepten die nodig zijn voor de beschrijving van de vorm en elasticiteit van vaste membranen en hoe ze gelinkt zijn door de microscopische details van de materiële bouwstenen. In **Hoofdstuk 2**, geven we de formele mathematische definities van deze concepten voor tweedimensionale oppervlakken die zich bevinden in de driedimensionale ruimte, welke de hoofdonderwerpen van dit proefschrift zijn. We construeren de modellen achter de rek- en buigenergie van gekromde oppervlakken op basis van differentiële geometrie en lineaire elasticiteitsleer en we schetsen hoe deze zich vertaalt naar gediscretiseerde oppervlakken die nodig zijn voor computationele 3D modellering. In **Hoofdstuk 3**, bouwen we en onderzoeken we het semi-continue model van defecten van gecomprimeerde kristallen op gesloten geometrieën, inclusief icosaeëdrische vormen. Naast het generaliseren van eerdere resultaten voor sferische kristallen, zou de implementatie van het model verder gebruikt kunnen worden voor het bestuderen van eigenaardig gevormde druppels. In **Hoofdstuk 4**, beschrijven we onze simpele maar rijke studie over de mechanica van vervormde emulsiedruppels en verklaren we inzichtelijke resultaten in de context van eerder onderzoek. Tot slot, introduceert **Hoofdstuk 5** de resultaten van de verwachte en onverwachte vormen die een biologisch oppervlak kan aannemen onder invloed van variabele interne spanning uitgedrukt als spontane kromming; dit is de eerste computationele studie over tubuline polymorfisme.

Figuur S1: Biologische oppervlakken. Een dun oppervlak opgebouwd uit kleinere bouwstenen zoals biomoleculen heeft verschillende geometrieën afhankelijk van de geometrie en interacties van de bouwstenen. We gebruiken computersimulaties om deze vormen te bestuderen.

Figuur S2: Gekromde kristallen. Een kristal met zesvoudige symmetrie moet vanuit een mathematisch oogpunt vijfvoudige defecten vertonen ongeacht het aantal roosterpunten. Dit zijn zogenaamde disclinaties (de rode stippen), te vergelijken met de twaalf zwarte pentagoon patches op een voetbal. Zelfs wanneer de roosterstructuur niet kan worden bepaald in kristallen met een zeer hoge dichtheid, zal de spanning van de onvermijdelijke disclinaties worden gevoeld over het gehele oppervlak, hier weergegeven door de lichtere gebieden. Dit is het geval op het bevroren grensvlak van vervormde emulsiedruppels, We bestuderen twee onderdrukkingsmechanismen; toegenomen kromming door knikken, hier weergegeven, is daar één van.

Figuur S3: Vreemde druppels. Vloebare druppels ter grootte van een micrometer ondergaan fascinerende vormveranderingen wanneer ze gestabiliseerd zijn door een bevroren grensvlak, waaronder in icosaeëdrische vormen en vlakke hexagonale plaatjes. Wij bestuderen de mechanica van dunne membranen, zoals hun vaste grensvlak, gebruik makend van computationele driedimensionale modellen.