

Kapitel 2

Elastizitätstheorie

Im Jahr 1970 verwendet Canham zur Beschreibung der Form von roten Blutkörperzellen einen Energieausdruck, der in den Ingenieurwissenschaften für die Biegung homogener Platten Anwendung findet [23]. Drei Jahre später verallgemeinert Evans die postulierten Ausdrücke durch ein Spannungs-Dehnungsgesetz [24] für die Membran der roten Blutkörperchen. Im gleichen Jahr ist es Helfrich, der die elastischen Eigenschaften von Lipiddoppelschichten mit Hilfe eines um die spontane Krümmung noch weiter verallgemeinerten Ausdrucks beschreibt [6]. Dabei ist der dortige Energieausdruck eine Entwicklung in den Krümmungen bis zur zweiten Entwicklungsordnung. Nochmals fünf Jahre nach dem Erscheinen von [6], veröffentlicht Mitov, sich auf Helfrichs Arbeit beziehend, die Krümmungsterme der nächsten beiden Entwicklungsordnungen [25]. Diese Arbeiten sind ein Ausgangspunkt der Betrachtungen, die in diesem Kapitel durchgeführt werden.

Biegesteifigkeit mit Hilfe eines molekularen Membranmodells zu beschreiben, gelingt noch immer nicht wirklich befriedigend. Erste Ansätze versuchen Petrov, Derzhanski und Mitov Mitte der siebziger Jahre.¹ Etwa zur gleichen Zeit schlagen Israelachvili et al. [26] ein weiteres Modell vor. Das in dieser Arbeit angewandte Modell stammt von Helfrich [27], basierend auf dem Vorschlag von Israelachvili. Von Szleifer wird es in [28] weiterentwickelt.

Das Kapitel beginnt mit einem allgemeinen Abschnitt über die feste, homogene Platte, wobei dieser möglichst knapp gehalten werden soll. Daran direkt anschliessend zeigen wir, wie die Krümmungsenergie von Lipidmembranen bis zur vierten Ordnung der Krümmung entwickelt werden kann. Spezielle Membranmodelle führen danach zu Berechnungsmöglichkeiten der beiden wichtigsten Biegemoduln dieser Arbeit. In einem letzten Abschnitt beschreiben wir die Hamiltondichte,² die als Ausgang für die weiteren Überlegungen Verwendung findet und schätzen die restlich benötigten Moduln ab.

2.1 Die elastische, homogene Platte

Die Grundlagen dieses Kapitels werden durch die Elastizitätstheorie bereit gestellt. Eine gute Einführung in dieses Gebiet der Physik bietet [29]. Dort werden die in diesem Unterabschnitt dargestellten Begriffe und Beziehungen ausführlich definiert und hergeleitet. Um den Rahmen

¹Dieses Modell hat für die vorliegende Arbeit keine Relevanz.

²Im Rahmen dieser Arbeit verwenden wir der Kürze wegen an Stelle des Ausdruckses Hamiltondichte meistens Hamiltonian.

dieser Arbeit nicht zu sprengen, sei an dieser Stelle auf die Literatur [29] verwiesen. Wir beginnen gleich bei den für uns unmittelbar relevanten Themen.

Ausgangspunkt unserer Überlegungen sind die mechanischen Eigenschaften der festen, homogenen Platte. Deren elastische Energie lässt sich in einer Taylorreihe nach den Deformationen entwickeln. Lassen wir dabei nur leichte Deformationen zu, so reicht es, von dieser Reihenentwicklung die erste nichtverschwindende Ordnung zu betrachten (Hooke'sches Gesetz) und die restlichen Terme höherer Ordnung wegzulassen. Mit Hilfe einfacher Symmetrieüberlegungen kann die Anzahl aller Deformationsmöglichkeiten in dieser Entwicklungsordnung stark eingeschränkt werden. Als Invarianten und somit als grundlegende Deformationen bleiben die laterale und die transversale Dehnung, die Biegung, die Kippung und die Scherung übrig (Abb. 2.1).

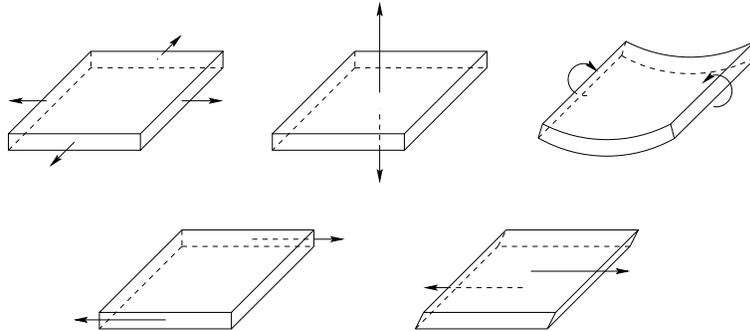


Abbildung 2.1: Die grundlegenden Deformationen einer homogenen, festen Platte sind *i)* laterale Dehnung, *ii)* transversale Dehnung, *iii)* Biegung, *iv)* Scherung, *v)* Kippung, von links oben nach rechts unten dargestellt.

Die theoretisch derart hergeleitete elastische Energie lässt sich darstellen als eine Summe von fünf Entwicklungstermen, von denen jeder Einzelne mit einem Modul versehen wird. Ein Modul bringt dabei eine intrinsische Materialeigenschaft des betrachteten Systems zum Ausdruck. Er gibt Auskunft über die Grösse der Kraft, die einer entsprechenden Deformation entgegengesetzt wird. Eine solche Darstellung der elastischen Energie bietet rechnerisch kaum Schwierigkeiten, inwiefern aber diese Summe eine realistische und sinnvolle Beschreibung der mechanischen Eigenschaften der in dieser Arbeit betrachteten Membranen darstellt, kann nur das Experiment zeigen.

Die hier betrachteten fluiden Membranen (Vgl. Kapitel 1) besitzen ein verschwindendes Schermodul. Das ist insofern verständlich, als dass fluide Membranen eine zweidimensionale Flüssigkeit darstellen, Flüssigkeiten aber nicht geschert werden können. Weiter lässt sich beobachten, dass die Fläche der von uns betrachteten Membranen kaum gedehnt werden kann. Es ist schwierig, Oberflächenvergrößerungen von ein paar Prozent zu realisieren, denn Vergrößerungen bereits in solch geringen Grössenordnungen führen zu einem Reißen der Membran. Obwohl der transversale Dehnungsmodul schwer messbar ist, lässt sich feststellen, dass transversale Dehnung kaum möglich ist. Wir nehmen daher die Dehnungsmodule als unendlich an. Unter Vernachlässigung von Kippung bleibt von den Deformationsmöglichkeiten der festen homogenen Platte bei den von uns betrachteten fluiden Membranen als Einziges die Biegung (Abb. 2.1) übrig. Die Biegeenergie ist der zentrale Term, mit dem das Verhalten der hier betrachteten Membranen beschrieben wird.

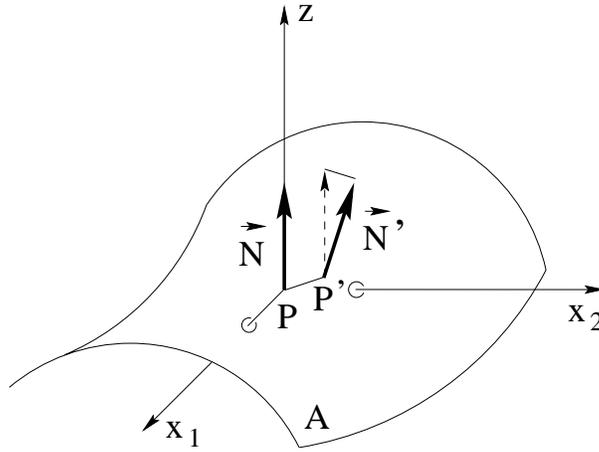


Abbildung 2.2: Die Änderung des Normalenvektors \vec{N} in P zu \vec{N}' in P' auf einer leicht gekrümmten Fläche \mathcal{A} .

2.2 Entwicklung der Krümmungsenergie

Die Ideen dieses Abschnitts kommen ursprünglich aus der Physik der Flüssigkristalle [30, 31]. Mitov greift sie von dort in [25] auf, um sie auf Lipidmembranen anzuwenden. Es soll versucht werden, die Schritte zu beleuchten, die Mitov in seiner Veröffentlichung macht, vor allem aber seine Resultate aufzuzeigen. An dieser Stelle sei auf Anhang A verwiesen, wo die hier benötigten Grundlagen der Differentialgeometrie dargestellt werden.

Die folgenden Rechnungen beziehen sich auf eine Fläche, die durch Monge-Darstellung beschrieben wird. Dabei betrachten wir einen Punkt P einer leicht deformierten Fläche \mathcal{A} , der gleichzeitig Ursprung eines lokalen, rechtshändigen Koordinatensystems sei, derart an die Membranfläche gelegt, dass dessen z -Achse mit dem Normalenvektor $\vec{N} = (0, 0, 1)$ der Fläche beim Punkt $P = (0, 0, 0)$ zusammenfällt (Abb. 2.2). Bei einer kleinen Verrückung des Punktes P zum Punkt P' auf \mathcal{A} ändert sich der Normalenvektor zu \vec{N}' .

Wir setzen \vec{N}' in einer Taylorreihe um den Ursprung an, und damit wir im Folgenden die Notation so einfach wie möglich halten können, verwenden wir für die Koordinaten anstelle der alten Bezeichnung (x, y, z) die neue Bezeichnung (x_1, x_2, z) . Für die Komponenten x_i ($i = 1, 2$) gilt

$$\begin{aligned}
 N'_{x_i} = & \sum_{j=1}^2 \partial_{x_j} N_{x_i} x_j + \frac{1}{2} \left(\sum_{k=1}^2 \sum_{j=1}^2 \partial_{x_j x_k} N_{x_i} x_j x_k \right) \\
 & + \frac{1}{6} \left(\sum_{l=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{j=1}^2 \partial_{x_j x_k x_l} N_{x_i} x_j x_k x_l \right) + \dots,
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

wobei $\partial_{x_j} N_{x_i}$ die partielle Ableitung der x_i -ten Komponente von \vec{N} nach x_j darstellt (höhere Ableitungen sind durch ein mehrfaches Auftreten von Indizes gekennzeichnet). Die einzelnen Ableitungsterme dieser Entwicklung geben Auskunft über den Deformationszustand der Fläche \mathcal{A} .

Wir postulieren, dass wir die freie Energie F der Membran als Integral einer Flächendichte

f schreiben können [30]. Es gilt

$$F = \int_A f dA ,$$

wobei $f = f(\partial_{x_j} N_{x_i}, \partial_{x_k x_l} N_{x_i}, \dots)$ mit Hilfe der Entwicklungsterme (2.1) des Normalenvektors angesetzt wird. Beim Ansatz für f ist es wichtig, keine Terme zu vergessen. Wir überlegen uns, dass Ausdrücke gleicher Ordnungszugehörigkeit im Ansatz für f identifiziert werden können durch Summieren aller Ableitungen - gewichtet mit der entsprechenden Ableitungsordnung - einer Komponente von \vec{N}' [31]. Wir schreiben

$$\begin{aligned} f = & \sum_{j=1}^2 \left(\sum_{i=1}^2 \lambda_{ij} \partial_{x_j} N_{x_i} \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \left(\sum_{i=1}^2 \lambda_{ikl} \partial_{x_k x_l} N_{x_i} + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \lambda_{ijkl} \partial_{x_k} N_{x_i} \partial_{x_l} N_{x_j} \right) \\ & + \frac{1}{6} \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \left(\sum_{i=1}^2 \lambda_{ilmn} \partial_{x_l x_m x_n} N_{x_i} + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \lambda_{ijlmn} \partial_{x_l x_m} N_{x_i} \partial_{x_n} N_{x_j} \right. \\ & \left. + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \lambda_{ijklmn} \partial_{x_l} N_{x_i} \partial_{x_m} N_{x_j} \partial_{x_n} N_{x_k} \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.2)$$

Dieser Ansatz für die freie Energie einer Flächeneinheit beschreibt sämtlich mögliche elastischen Deformationen der Membran, wobei wir über die übliche Hooke'sche Näherung - der zweiten Entwicklungsordnung also - hinausgehen, die bei starken Deformationen zusammenbricht.

Bei Lipidmembranen, so sehen wir im vorhergehenden Abschnitt, spielt die Krümmungsenergie die entscheidende Rolle. Die Koeffizienten aller Terme in (2.2), die keine Krümmungsterme darstellen, können daher von vornherein zu Null gesetzt werden. Um andererseits Krümmungsterme identifizieren zu können, erinnern wir uns, wie in Anhang A gezeigt wird, dass die Krümmung einer Fläche für $\partial_{x_1} z, \partial_{x_2} z \ll 1$ als Änderung des Normalenvektors dargestellt werden kann. Der Krümmungstensor Ω wird dort genähert zu

$$\Omega = \begin{pmatrix} c_1 & 0 \\ 0 & c_2 \end{pmatrix} \approx - \begin{pmatrix} \partial_{x_1} N_{x_1} & 0 \\ 0 & \partial_{x_2} N_{x_2} \end{pmatrix} , \quad (2.3)$$

unter der Annahme, dass die (x_1, x_2) -Koordinaten des lokalen Koordinatensystems mit den Hauptkrümmungsachsen zusammenfallen. Diese Beziehung wollen wir für das Kommende im Gedächtnis behalten.

Unter bestimmten, physikalischen Symmetrie-Bedingungen sind nicht alle Koeffizienten von (2.2) von Null verschieden und unabhängig voneinander. Erinnern wir uns daran, dass unser System eine zweidimensionale Flüssigkeit ist, so können wir uns überlegen, unter welchen Transformationen Entwicklung (2.2) invariant sein muss. Eine zweidimensionale Flüssigkeit, eingebettet im dreidimensionalen Raum kennt keine ausgezeichnete Richtung innerhalb ihrer Ausdehnungsebene (Isotropie in der Ausbreitungsebene). Die Beschreibung der Membran mit Hilfe unseres Energieausdruckes f muss somit die gleiche sein in Koordinatensystemen,

die sich durch eine Drehung desselben um die z -Achse um einen beliebigen Winkel θ unterscheiden. In der Algebra werden Symmetriegruppen, deren Elemente bezüglich Rotation um einen Winkel

$$\theta_n = m \frac{2\pi}{n}, \quad 1 \leq m \leq n$$

invariant sind als isomorph zu C_n bezeichnet. Symmetriegruppen, die neben C_n auch noch die Symmetrie der Spiegelung an der Ebene und somit Orientierungsumkehr der z -Achse ($z \rightarrow -z$) besitzen, sind isomorph zu D_n . In der Algebra heisst C_n die zyklische Gruppe und D_n ist die Diedergruppe.

Das weitere Vorgehen ist somit klar. Die Ausdrücke von (2.2), die wir dadurch erhalten, dass wir unser Koordinatensystem um die z -Achse um beliebige Winkel θ_n drehen, werden miteinander gleichgesetzt. Dies ergibt für jede Entwicklungsordnung Gleichungssysteme, die die Beziehungen der Entwicklungskoeffizienten λ_{ij} , λ_{ijk} , ... untereinander darstellen. Beim Lösen dieser Gleichungssysteme bleiben nur die Koeffizienten vor den Invarianten bestehen.

Im Folgenden wollen wir die Invarianten der freien Energie erst bezüglich C_∞ und danach bezüglich D_∞ betrachten. Dies tun wir getrennt für jede Entwicklungsordnung einzeln, wobei wir bis zur vierten Entwicklungsordnung gehen. Die einzelnen Rechenschritte wollen wir dabei nicht durchführen, sondern lediglich die Resultate auflisten, wie sie von Mitov [25] dargelegt werden.

2.2.1 Krümmungsterme erster Ordnung

Besitzt die Membran eine C_∞ -Symmetrie, so können wir an Gleichung (2.2) mit Hilfe des Krümmungstensors (2.3) erkennen, dass in erster Entwicklungsordnung in den Krümmungen als einzige Invariante der Term

$$J = (c_1 + c_2)$$

auftritt, den wir in Anhang A als mittlere Krümmung $J = \text{Sp}(\Omega)$ einführen. Die freie Energiedichte in erster Entwicklungsordnung schreiben wir zu

$$f^{(1)} = -c_0 \kappa_0 J. \quad (2.4)$$

Dabei nennen wir c_0 die spontane Krümmung und κ_0 ist der Biegemodul, der in der nächsten Entwicklungsordnung die entscheidende Rolle spielt [6].

Die spontane Krümmung von Lipiddoppelschichten weist auf eine Asymmetrie zwischen den beiden Monoschichten hin. Stellen wir uns die Doppelschicht zusammengesetzt aus zwei Monoschichten vor, wobei die Fläche der Kopfgruppen der einzelnen Moleküle konstant sei (Abb. 2.3). Ist die Anzahl der Lipidmoleküle in beiden Monoschichten die gleiche, so ist klar, dass die ebene Form die energetisch günstigste Membranform darstellt, da die Moleküle im Mittel alle den gleichen Platz einnehmen. Ist die Anzahl der Lipidmoleküle in einer Monoschicht jedoch kleiner als in der anderen, fehlen also Moleküle in der einen Monoschicht und ist Molekülaustausch zwischen den Monoschichten erschwert, so nimmt die Monoschicht mit Molekülüberschuss gegenüber der Monoschicht mit Moleküldefizit mehr Fläche ein [32]. Der ebene Zustand ist dann energetisch nicht mehr am günstigsten und eine Krümmung der Doppelschicht hilft der Membran ihre Energie abzusenken.

Verlangen wir für unsere Membran D_∞ -Symmetrie, so verschwindet die spontane Krümmung ($c_0 = 0$) und es bleibt kein Energieausdruck für die Krümmung übrig. Dafür gibt

es einen anschaulichen, physikalischen Grund. Nehmen wir an, ein linearer Term in den Krümmungen bliebe unabhängig von der spontanen Krümmung bestehen, so könnte die Membran ihre Energie dadurch absenken, dass sie ihre mittlere Krümmung J gegen einen beliebig negativen Wert streben lässt. Da das Vorzeichen der Hauptkrümmungen c_1 und c_2 aber von der Definition einer z -Achsenrichtung abhängt, würde sich eine Richtung der Membran vor einer anderen auszeichnen. Sind beide Monoschichten der Membran symmetrisch, ist also keine spontane Krümmung vorhanden, so ist keine z -Richtung vor einer anderen ausgezeichnet. Daher darf bei zwei symmetrischen Monoschichten kein Term (2.4) auftreten.

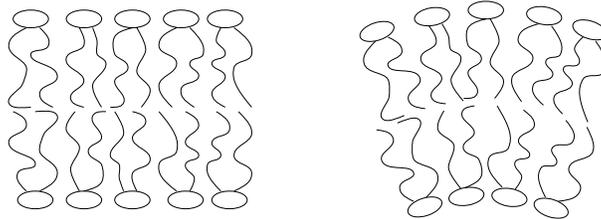


Abbildung 2.3: Eine aus zwei symmetrischen Monoschichten (links) und eine aus zwei unsymmetrischen Monoschichten (rechts) zusammengesetzte Bilayer.

2.2.2 Krümmungsterme zweiter Ordnung

Quadratische Invarianten gibt es zwei, wobei wir nicht zwischen den Symmetrieeen C_∞ und D_∞ zu unterscheiden brauchen. Die beiden Terme sind

$$J^2 = (c_1 + c_2)^2 \quad \text{und} \quad K = c_1 c_2 ,$$

wobei wir die Gauss'sche Krümmung $K = \text{Det}(\Omega)$ in Anhang A einführen. Wir schreiben die freie Energiedichte in zweiter Entwicklungsordnung zu

$$f^{(2)} = \frac{1}{2} \kappa_0 J^2 + \bar{\kappa} K . \quad (2.5)$$

Der Modul vor der mittleren Krümmung κ_0 wird oft Biegemodul genannt und $\bar{\kappa}$ heisst Modul der Gauss'schen Krümmung. Ohne den Term der Gauss'schen Krümmung K , nur mit der mittleren Krümmung J^2 wird die freie Energie zum ersten Mal von Canham eingeführt [23].³

Üblicherweise werden Lipidmembranen mit Energieausdrücken beschrieben, die bei dieser Entwicklungsordnung abbrechen (Hooke'sche Näherung). Höhere Entwicklungsordnungen sind zur Beschreibung der beobachteten Phänomene nur selten wichtig. Es sei aber darauf hingewiesen, dass Hooke'sche Näherung nur schwach gekrümmte Membranflächen adäquat beschreibt. Bei stärker gekrümmten Flächen müssen höhere Entwicklungsterme mit in Betracht gezogen werden.

2.2.3 Krümmungsterme dritter Ordnung

Gehen wir auch in dieser Entwicklungsordnung erst von C_∞ -Symmetrie aus. Aus dem bisher Gesagten können wir uns leicht überlegen, dass die Terme

$$J^3 = (c_1 + c_2)^3 \quad \text{und} \quad KJ = c_1 c_2 (c_1 + c_2)$$

³Canham berechnet mit dem Ansatz zweiter Ordnung der Biegeenergie die Form von Zellen roter Blutkörperchen.

Invarianten dritter Ordnung in den Krümmungen sein müssen. Zum ersten Mal kommt aber in dieser Entwicklungsordnung ein Ausdruck hinzu, der von Ableitungen höherer Ordnung von \vec{N} stammt

$$\Delta J = \Delta (c_1 + c_2) .$$

Das Symbol Δ repräsentiert hierbei den Laplace–Operator $\Delta = \partial_{x_1 x_1} + \partial_{x_2 x_2}$. Dabei sei darauf hingewiesen, dass der Laplace–Operator seine einfache Form nur durch die Tatsache erhält, dass die eigentlich zu verwendenden kovarianten und kontravarianten Ableitungen einer Fläche in Monge–Darstellung im Ursprungspunkt P mit der üblichen Differentiation zusammenfällt [25].

Wir setzen die Dichte der freien Energie mit Hilfe unserer Invarianten an zu

$$f^{(3)} = \mu_1^{(3)} J^3 + \mu_2^{(3)} K J + \mu_3^{(3)} \Delta J . \quad (2.6)$$

Die physikalischen Überlegungen, die wir beim Term erster Krümmungsordnung angestellt (Schluss von Unterkapitel 2.2.1), finden auch hier ihre Berechtigung - wie übrigens bei allen Entwicklungstermen ungerader Ordnung. Wenn wir daher die Symmetrien der Membranfläche als isomorph zu der Symmetriegruppe D_∞ annehmen, fallen sämtliche Terme dieser Entwicklungsordnung weg ($\mu_i^{(3)} = 0$, mit $i = 1, 2, 3$). Bei D_∞ -Symmetrie gilt $f^{(3)} = 0$.

2.2.4 Krümmungsterme vierter Ordnung

Die höchste Entwicklungsordnung, die wir betrachten wollen, ist die vierte. Wieder beginnen wir mit C_∞ -Symmetrie. Spontan können wir sicher einsehen, dass

$$J^4 = (c_1 + c_2)^4 \quad \text{und} \quad K^2 = (c_1 c_2)^2$$

in dieser Ordnung auftreten müssen und weiter

$$K J^2 = c_1 c_2 (c_1 + c_2)^2 .$$

Ein Term, der durch höhere Ableitungen des Normalenvektors zustande kommt, ist

$$(\vec{\nabla} J)^2 = \left(\vec{\nabla} (c_1 + c_2) \right)^2 ,$$

wobei der Nabla–Operator $\vec{\nabla} = (\partial_{x_1}, \partial_{x_2})$ bedeutet. Die nächsthöheren Ableitungen des Normalenvektors sind

$$\Delta J^2 = \Delta (c_1 + c_2)^2 \quad \text{und} \quad \Delta K = \Delta (c_1 c_2) .$$

Es fehlen noch zwei Terme, dann haben wir alle Invarianten dieser Ordnung. Die Terme können nicht in einfacher Weise geschrieben werden, weshalb wir sie in der Form lassen, in der sie von Mitov eingeführt werden [25]. Mit den Komponenten des Krümmungstensors (2.3) lauten sie

$$\left(\partial^\nu \Omega^{\alpha\beta} \right) (\partial_\nu \Omega_{\alpha\beta}) \quad \text{und} \quad \varepsilon^{\alpha\beta} \Omega_\gamma^\beta \partial_\alpha \partial_\beta \Omega_\nu^\gamma , \quad \text{mit} \quad \varepsilon^{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} ,$$

wobei für diese Terme Einsteinnotation verwendet wird.

Die freie Energiedichte in vierter Ordnung in den Krümmungen schreibt sich zu

$$f^{(4)} = \mu_1^{(4)} J^4 + \mu_2^{(4)} K^2 + \mu_3^{(4)} K J^2 + \mu_4^{(4)} (\vec{\nabla} J)^2 + \mu_5^{(4)} \Delta J^2 + \mu_6^{(4)} \Delta K \\ + \mu_7^{(4)} \left(\partial^\nu \Omega^{\alpha\beta} \right) (\partial_\nu \Omega_{\alpha\beta}) + \mu_8^{(4)} \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \Omega_\gamma^\beta \partial_\alpha \partial_\beta \Omega_\nu^\nu . \quad (2.7)$$

Unter D_∞ Symmetrie wird $\mu_8^{(4)} = 0$, wodurch der letzte Term verschwindet.

2.3 Molekulare Membranmodelle

Das Modell der vorhergehenden Abschnitte ist das einer festen, homogenen Platte, eine zwei-dimensionale Fläche idealerweise ohne Ausdehnung in eine dritte Raumdimension, ähnlich einem Blatt Papier. Zum Verständnis von Biegeenergie aufgrund molekularer Membranmodelle sind wir auf Ausdehnung in die dritte Raumdimension angewiesen und wollen Krümmungen interpretieren mit Hilfe von unterschiedlich starker Dehnung verschiedener Ebenen, die parallel zur Mittelebene einer symmetrischen Doppelschichtmembran liegen (Abb. 2.4). Um dabei Dehnungen, die eine Krümmung der Membran verursachen, unterscheiden zu können von reiner lateraler Dehnung, ist es wichtig eine Bezugsfläche zu definieren. Die in der Theorie der Lipidmembranen verwendete Fläche, die die gesuchte Unterscheidung zulässt, heisst neutrale Fläche. Wir definieren

Definition 1 *Die neutrale Fläche z_0 ist diejenige Bezugsfläche, bei der keine Kopplung zwischen Dehnungs- und Biegeenergie besteht.*

Der Einfachheit halber wählen wir in diesem Abschnitt unser Koordinatensystem immer derart, dass $z_0 = 0$ gilt. Bei flachen, ungedehnten, symmetrischen Bilschichten ist dies dann der Fall, wenn ihre neutrale Fläche gerade die Mittelebene zwischen den Monoschichten darstellt.

Betrachten wir eine Monoschicht einer Lipidmembran, so wird allgemein eine Spannungsverteilung $s(z)$ in transversaler Richtung durch die Membrandicke angenommen [27]. Als Ansätze für die Spannungsverteilung sind drei verschiedene Modelle bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit interessiert uns lediglich ein Ansatz für $s(z)$, der von Helfrich stammt, und bei dem von einem kontinuierlichen Spannungsprofil $s(z)$ ausgegangen wird

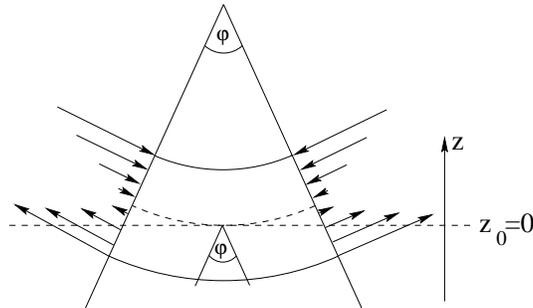


Abbildung 2.4: Zur z -abhängigen Flächenänderung gekrümmter Membranen, ausgehend von der neutralen Fläche $z_0 = 0$.

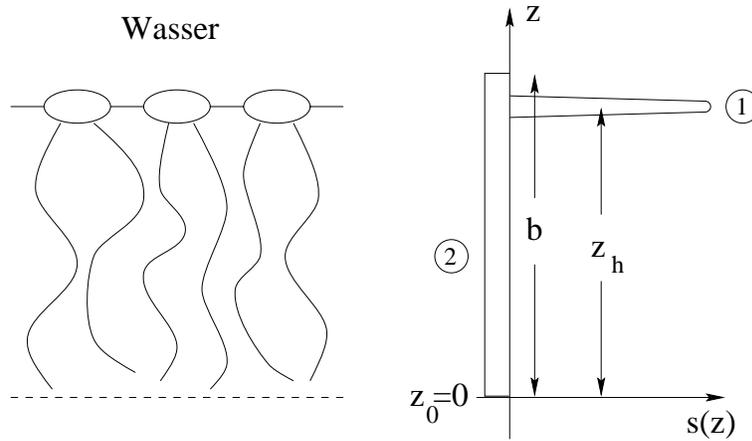


Abbildung 2.5: Das Spannungsprofil des Modells wie es von Helfrich vorgeschlagen wird: 1 ist die anziehende Grenzflächenspannung und 2 ist der Druck der geordneten Ketten.

[27, 28]. Mit Hilfe der Dirac'schen δ -Funktion und der Heaviside'schen θ -Funktion⁴ drücken wir dieses Modell aus durch

$$s(z) = \sigma \delta(z - z_h) - \frac{\sigma}{b} \{ \theta(z) - \theta(z - b) \} . \quad (2.8)$$

Hierbei wird die attraktive Grenzschichtspannung σ , erzeugt durch die polaren Kopfgruppen, auf eine um z_h aus der Mittelfläche verschobene Fläche konzentriert, während der repulsive Anteil der Alkyl-Ketten als konstant über die gesamte Monoschichtdicke b verteilt und von der Gesamtstärke σ angenommen wird (Abb. 2.5). In den folgenden Betrachtungen werden wir von $z_h = b$ ausgehen.

2.3.1 Biegemodule erster und zweiter Ordnung

Ausgehend von dem eingeführten molekularen Membranmodell wollen wir hier versuchen, uns einen Ausdruck für die elastische Energie pro Fläche zu überlegen, mit dessen Hilfe wir die Biegemodule der ersten und zweiten Entwicklungsordnung in Abhängigkeit des Spannungsprofils ausdrücken können. Wir überlegen uns, dass

$$\sigma_0 = \int s(z) dz$$

eine laterale Spannung ausdrückt, wobei im Gleichgewicht $\sigma_0 = 0$ gelten muss. Dehnen wir die Membran lateral um einen relativen Flächenanteil von $\Delta A/A$, so geht das Spannungsprofil über in

$$s(z) \rightarrow \frac{\partial s(z)}{\partial(\Delta A/A)} \Big|_{\text{Dehnung}} \frac{\Delta A}{A} ,$$

⁴Für die Heaviside'schen θ -Funktion gilt

$$\theta(z - z_0) = \begin{cases} 1 & \text{für } z > z_0 \\ 0 & \text{für } z < z_0 \end{cases} \quad (z_0 > 0)$$

wobei A die Gleichgewichtsfläche und $\Delta A = A_{\text{dehn}} - A$ die Änderung von A bei Dehnung darstellt. Für die laterale Spannung gilt

$$\sigma_0 \rightarrow \sigma = \int \frac{\partial s(z)}{\partial(\Delta A/A)} \frac{\Delta A}{A} dz .$$

Im Folgenden nehmen wir $\sigma_0 = 0$ an und wir machen uns den Sachverhalt zunutze, dass jede Krümmung einer Membran angesetzt werden kann als z -abhängige Flächendehnung $\Delta A(z)/A$. Bei zylinderartig gekrümmten Flächen können wir die gesamte Fläche bezogen auf den Betrag der neutralen Fläche in Abhängigkeit der Höhe z leicht angeben (Abb. 2.4). Es gilt

$$\frac{A + \Delta A(z)}{A} = 1 + c_1 \cdot z .$$

Im allgemeinen Fall beliebig gekrümmter Membranflächen setzen wir daher

$$\frac{A + \Delta A(z)}{A} = (1 + c_1 \cdot z)(1 + c_2 \cdot z) = 1 + (c_1 + c_2)z + c_1 c_2 z^2$$

an und können mit Hilfe der mittleren und der Gauss'schen Krümmung den von uns gesuchten und im Folgenden immer wieder verwendeten Ausdruck zu

$$\frac{\Delta A(z)}{A} = Jz + Kz^2 \quad (2.9)$$

schreiben.

Entwickeln wir die Biegeenergie pro Fläche in der relativen Flächenänderung um die quasisiebene Membran, so können wir in erster und in zweiter Ordnung in den Krümmungen

$$g = \int s(z)|_{\text{flach}} \frac{\Delta A(z)}{A} dz + \int_0^J \int \frac{\partial s(z)}{\partial(\Delta A/A)}|_{\text{curv}} \frac{\Delta A(z)}{A} dJ' dz$$

nähern. Setzen wir für $\Delta A(z)/A$ die mit (2.9) gefundene Beziehung in obige Entwicklung ein, so folgt unter Berücksichtigung aller Terme bis einschliesslich der zweiten Ordnung in den Krümmungen

$$\begin{aligned} g &= \int s(z)[zJ + z^2K] dz + \int_0^J \int \frac{\partial s(z)}{\partial(\Delta A/A)} zJ' \cdot dJ' dz \\ &= \int s(z)z dz \cdot J + \frac{1}{2} \int \frac{\partial s(z)}{\partial(\Delta A/A)} z dz \cdot J^2 + \int s(z)z^2 dz \cdot K . \end{aligned}$$

Diesen Ausdruck vergleichen wir mit der Entwicklung der elastischen Energie in den Krümmungen bis einschliesslich der zweiten Ordnung, wie wir sie in den Unterabschnitten 2.2.1 und 2.2.2 hinschreiben. Mit (2.4) und (2.5) schreiben wir

$$g = -\kappa_0 c_0 J + \frac{1}{2} \kappa_0 J^2 + \bar{\kappa} K$$

und durch Koeffizientenvergleich können wir

$$\kappa_0 c_0 = - \int s(z)z dz \quad (2.10)$$

identifizieren und weiter gilt bei verschwindendem ersten Moment ($\kappa_0 c_0 = 0$)

$$\kappa_0 = \int \frac{\partial s(z)}{\partial(\Delta A/A)} z dz , \quad (2.11)$$

$$\bar{\kappa} = \int s(z) z^2 dz . \quad (2.12)$$

Setzen wir für das Spannungsprofil $s(z)$ den Ansatz (2.8) in (2.10) ein, so stellt sich heraus, dass unter der Annahme $\kappa_0 > 0$ immerhin das richtige Vorzeichen von c_0 folgt [27]. Die Berechnung von κ_0 mittels (2.11) dagegen ist sehr viel schwieriger. Mit Hilfe eines Mean-Field-Ansatzes kann dieser Modul für verschiedene Kettenlängen numerisch bestimmt werden [28].

Eine zufriedenstellende Bestimmung von κ_0 kann letztlich nur experimentell erfolgen. Mit einem „Piconewton-Kraft-Transducer“ bestimmen die Autoren von [33] ausserordentlich konsistente Werte von $\kappa_0 = 1.17 \cdot 10^{-19} \text{J}$ (mit einer Standardabweichung von $\sigma = 0.08 \cdot 10^{-19} \text{J}$) für das Lipid SOPC.⁵ In den Simulationen dieser Arbeit nehmen wir Werte im Bereich von $0.5 \cdot 10^{-19} \text{J} \leq \kappa_0 \leq 1 \cdot 10^{-19} \text{J}$ als sinnvoll an, wobei die Mehrzahl der präsentierten Simulationen mit einem Wert von $\kappa_0 = 0.5 \cdot 10^{-19} \text{J}$ durchgeführt werden. Umrechnungen auf höhere Werte können problemlos erfolgen, indem sämtliche Biegemodule mit einem gewünschten konstanten Faktor multipliziert werden (Vgl. Kapitel 5).

Setzen wir das kontinuierliche Spannungsprofil (2.8) in Beziehung (2.12) ein, so kann daraus $\bar{\kappa}$ abgeschätzt werden [34]. Rücken wir den Ort der attraktiven Grenzflächenspannung in die äusserste Region einer Monoschicht $z_h = b$, so können wir für diese

$$\bar{\kappa}_m = \int_0^\infty \sigma \delta(z - b) z^2 dz - \int_0^b \frac{\sigma}{b} z^2 dz$$

ansetzen und wir erhalten nach kurzer Rechnung

$$\bar{\kappa}_m = \frac{2}{3} \sigma b^2 .$$

Einsetzen sinnvoller Werte (in [34] wird $\sigma = 20 \text{mN/m}$ und $b = 2 \text{nm}$ angesetzt) liefert für die Bilschicht mit $\bar{\kappa} = 2\bar{\kappa}_m$ eine Abschätzung von $\bar{\kappa} = 1 \cdot 10^{-19} \text{J}$.

Die Beziehung für den Gauss'schen Modul, Gleichung (2.12), ist Ausgangspunkt für die nun folgende Entwicklung.

2.3.2 Entwicklung des Gauss'schen Moduls

Das Ziel dieses Unterabschnitts ist zweifach. Einerseits soll gezeigt werden, dass an Punkten reiner Sattelkrümmung die Energie einer Doppelschichtmembran erniedrigt werden kann, was sich in einem negativen Modul der Gauss'schen Krümmung höherer Ordnung $\kappa_2 < 0$ ausdrückt. Andererseits soll eine grobe Abschätzung der Grössenordnung dieses Moduls gegeben werden, sodass wir für die Simulation eine untere und obere Grenze für $|\kappa_2|$ angeben können. In diesem Unterabschnitt folgen wir [21, 22].

⁵Die Abkürzung SOPC steht für Stearoyloleoylphosphatidylcholin.

In der Theorie der Minimalflächen lässt sich zeigen, dass reine Sattelkrümmung ($c_1 = -c_2 = c$) nicht konstant sein kann über ausgedehnte Flächen hinweg [35].⁶ Lamellare Membranflächen mit Sattelkrümmung können nur gebildet werden mit Hilfe von Hoch- und Tiefgebieten. Dies hat zur Folge, dass Krümmungsenergie, die zur Bildung der Hoch- und Tiefgebiete benötigt wird, einen grossen Anteil der Energie absorbiert, die durch die Sattelbildung gewonnen wird (Vgl. Ausdruck (2.5)). Negative Deformationsenergie kann also nicht von einem positiven $\bar{\kappa}$ stammen, da negative Gauss'sche Krümmung in einem Gebiet durch positive Gauss'sche Krümmung in einem anderen Gebiet kompensiert wird.⁷

Erinnern wir uns für die folgenden Rechnungen daran, dass wir die neutrale Fläche in die Mittelebene zwischen die beiden Monoschichten legen. Ausgehend von Beziehung (2.9) können wir erkennen, dass reine Sattelkrümmung $K = -c^2$ die Membranfläche in Abhängigkeit von z verkleinert. Eine Verkleinerung der Membranfläche führt unter der Annahme konstanten Volumens pro Lipidmolekül zu einer Verdickung der Membran in z -Richtung. Dies bedeutet, dass einerseits der Platz, der von den Kopfgruppen eingenommen wird, eingeschränkt wird, während die Bewegungsfreiheit der Beingruppen zunimmt. Beide Effekte führen zu einer Absenkung der Spannungen, die in der flachen Membran vorhanden sind, was sich durch einen negativen Modul in höheren Ordnungen von K bemerkbar macht.

Als Erstes berechnen wir das Volumen, das von einem Lipidmolekül der flachen Monoschicht eingenommen wird. Wir setzen

$$V_{\text{flach}} = A \int_0^z dz' = Az$$

an. Aufgrund reiner Sattelkrümmung geht die Fläche A über in eine z -abhängige Fläche $A'(z) = A + \Delta A(z)$ und für das Volumen folgt mit (2.9)

$$V_{\text{Gauss}} = \int_0^{\tilde{z}} A'(z) dz' = \int_0^{\tilde{z}} A(1 + Kz'^2) dz' = A(\tilde{z} + K\frac{\tilde{z}^3}{3}) .$$

Die Annahme konstanten Volumens pro Lipidmolekül bedingt das Gleichsetzen von V_{flach} und V_{Gauss} und wir erhalten

$$z = \tilde{z} + K\frac{\tilde{z}^3}{3} ,$$

woraus die gesuchte neue Höhe \tilde{z} in erster Näherung von K folgt zu

$$\tilde{z} = (1 - \frac{1}{3}Kz^2)z .$$

In gleicher Ordnung von K genähert folgt die weiter zu verwendende Beziehung

$$\tilde{z}^2 = (1 - \frac{2}{3}Kz^2)z^2 . \quad (2.13)$$

⁶Eine Fläche, auf der jeder Punkt reine Sattelkrümmung besitzt, kann nur durch eine Volumenstruktur realisiert werden [35]. (In [35] wird ein schöner Überblick über Minimalflächen und den dabei möglichen Volumen- und Flächenstrukturen geboten.)

⁷Vgl. dazu Satz von Gauss-Bonnet in Anhang A.

Mit der Monoschichtdicke ändert sich auch das Spannungsprofil der durch Sattelkrümmung deformierten Membran. Wir entwickeln um $K = 0$ herum

$$s(z, K) = s(z, 0) + \left. \frac{\partial s(z, K)}{\partial K} \right|_{K=0} K + O(K^2) . \quad (2.14)$$

Die genäherten Beziehungen (2.13) und (2.14) setzen wir in die Formel für den Gauss'schen Modul (2.12) ein. Es folgt

$$\begin{aligned} \bar{\kappa}K &= \int s(z, 0) \tilde{z}^2 K dz + \int_0^K \int \frac{\partial s(z, 0)}{\partial K} K' dK' \tilde{z}^2 dz \\ &= \int s(z, 0) \left(1 - \frac{2}{3} K z^2\right) z^2 K dz \\ &\quad + \int_0^K \int \frac{\partial s(z, 0)}{\partial K} K' dK' \left(1 - \frac{2}{3} K z^2\right) z^2 dz \end{aligned}$$

und daraus erhalten wir die bis einschliesslich zur Ordnung K^2 genäherte Energiedichte bei reiner Sattelkrümmung

$$\bar{\kappa}K = \int s(z, 0) z^2 K dz - \frac{2}{3} \int s(z, 0) K^2 z^4 dz + \int_0^K \int \frac{\partial s(z, 0)}{\partial K} K' dK' z^2 dz .$$

Mit $s(z, 0) = s(z)$ ist der erste Summand obiger Formel von erster Ordnung in K und mit (2.12) identisch. Die restlichen beiden Terme sind von Ordnung K^2 .

In [22] wird noch ein vierter Beitrag erwähnt, der von $d\tilde{z} = (1 - z^2 K) dz$ stammen soll. Die Idee dort ist, dass die Alkylketten in Scheiben aufgeteilt werden können, die durch Sattelkrümmung und der damit verbundenen Flächenveränderung der Membran in z -Richtung dicker werden. Hier sind wir der Meinung, dass dieser Beitrag bereits in der dargestellten Rechnung steckt. In der Folge ist der Betrag unseres Moduls leicht grösser als der in [22] errechnete; er stimmt mit dem in [21] hergeleiteten Betrag überein.

Die Beiträge der Ordnung K^2 wollen wir abschätzen. Dazu verwenden wir das am Anfang dieses Abschnitts eingeführte Modell von Helfrich (2.8). Betrachten wir den ersten Summanden von

$$\kappa_2 K^2 = -\frac{2}{3} \int s(z, 0) K^2 z^4 dz + \int_0^K \int \frac{\partial s(z, 0)}{\partial K} K' dK' z^2 dz . \quad (2.15)$$

Er ergibt sowohl einen Kopfgruppenbeitrag, als auch einen Beitrag der Alkylketten. Wir rechnen

$$\begin{aligned} -\frac{2}{3} \int s(z) K^2 z^4 dz &= -\frac{2}{3} \sigma \int_0^\infty \delta(z - b) z^4 dz K^2 + \frac{2}{3} \frac{\sigma}{b} \int_0^b z^4 dz K^2 \\ &= -\frac{2}{3} \sigma b^4 K^2 + \frac{2}{15} \sigma b^4 K^2 = -\frac{8}{15} \sigma b^4 K^2 . \end{aligned} \quad (2.16)$$

Zum zweiten Summanden von (2.15) müssen wir uns überlegen, welchen Ansatz wir für $\partial s(z, 0)/\partial K$ wählen können. Dafür gut geeignet [21] scheint uns das Kondensator-Modell von Israelachvili [26] zu sein, welches als Grundlage für das Modell von Helfrich dient.⁸ Aus den Überlegungen in [26] folgt in Hooke'scher Näherung die Dehnungsenergie einer Monoschicht pro Einheitsfläche zu

$$g_s = \frac{1}{2}(2\sigma) \left(\frac{\Delta A}{A} \right)^2 .$$

Wir erkennen, dass 2σ ein Modul der Flächendehnung ist, wobei σ für die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser steht. Mit Hilfe des Dehnungsmoduls und mit (2.9) setzen wir das Spannungsprofil in Abhängigkeit von rein Gauss'scher Krümmung für den Alkylkettenbereich an zu

$$s(z) = 2\sigma \frac{\Delta A(z)}{A} = 2\sigma \frac{Kz^2}{b} .$$

Hieraus berechnen wir die gesuchte Ableitung

$$\frac{\partial s(z, 0)}{\partial K} = \frac{2\sigma}{b} z^2 .$$

Als Alkylkettenbeitrag folgt

$$\int_0^K \int \frac{\partial s(z, 0)}{\partial K} K' dK' z^2 dz = \frac{2\sigma}{b} \int_0^K \int_0^b z^4 K' dK' dz = \frac{1}{5} \sigma b^4 K^2 . \quad (2.17)$$

Summation der Beiträge (2.16) und (2.17) ergibt den Gesamtbeitrag für eine Monoschicht

$$\kappa_{2,m} = -\frac{8}{15} \sigma b^4 + \frac{1}{5} \sigma b^4 = -\frac{5}{15} \sigma b^4$$

und für die Bilschicht folgt mit $\kappa_2 = 2\kappa_{2,m}$ die gesuchte Abschätzung

$$\kappa_2 = -\frac{2}{3} \sigma b^4 . \quad (2.18)$$

Basierend auf einer Rechnung, die die Biegeenergie und Biegespannung für κ_0 einer Monoschicht zueinander in Bezug bringt [36], kann ein oberer Grenzwert von κ_2 abgeschätzt werden [22]. Aus den Überlegungen, die hier nicht wiedergegeben werden sollen, folgt

$$\kappa_2 = -\frac{8}{9} \sigma b^4 . \quad (2.19)$$

Setzen wir für $\sigma = 50\text{mN/m}$ und für die Monoschichtdicke $h = 2\text{nm}$, so lässt sich für den unteren Grenzwert (2.18) eine Grösse von $\kappa_2 = -0.5 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ und für den oberen Grenzwert (2.19) eine Grösse von $\kappa_2 = -0.7 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ abschätzen.

Für die Simulationen dieser Arbeit wird mit den leicht stärkeren Werten im Intervall $-2 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2 \leq \kappa_2 \leq -0.5 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ gerechnet.

⁸Das Kondensator-Modell erhält seinen Namen von einem Ansatz der Energie pro Lipidmolekül in der flachen Monoschicht, der an die Energie eines Kondensators erinnert.

2.4 Der Hamiltonian der Simulation

In Abschnitt 2.2 über die Entwicklung der elastischen Krümmungsenergie bis zur vierten Ordnung können wir lernen, welche Krümmungen als Terme höherer Ordnung in Frage kommen. Im vorherigen Abschnitt 2.3 über spezielle Membranmodelle schätzen wir den Modul κ_2 des Quadrates der Gauss'schen Krümmung zu einem negativen Wert ab. In diesem Abschnitt wollen wir die bei der Simulation verwendete freie Energie festlegen, um danach Abschätzungen der restlichen, noch nicht bestimmten Module zu geben.

Die Untersuchungen dieser Arbeit gehen von einer Membran aus, die invariant bezüglich Umkehr der z -Achsen-Orientierung ist. Die Lipiddoppelschicht, die wir untersuchen wollen sei zusammengesetzt aus zwei symmetrischen Monoschichten. Wir fragen daher nach den Invarianten von (2.2) bezüglich der Symmetriegruppe D_∞ . Insbesondere setzen wir in (2.4) die spontane Krümmung $c_0 = 0$ und in (2.6) die Koeffizienten $\mu_i^{(3)} = 0$ ($i = 1, 2, 3$). In der krümmungselastischen Entwicklung der Energie fallen damit sämtliche Terme der ersten und dritten Entwicklungsordnung weg

$$f^{(1)} = 0 \quad , \quad f^{(3)} = 0 .$$

Übrig bleiben die Ausdrücke der zweiten und der vierten Ordnung in den Krümmungen. Mit (2.5) und (2.7) schreiben wir

$$f = f^{(2)} + f^{(4)} ,$$

wobei wir $\mu_i^{(4)} \geq 0$ ($i = 1, 3, 4, 5, 6, 7$) und $\mu_2^{(4)} < 0$ annehmen ($\mu_8^{(4)} = 0$ bei D_∞ -Symmetrie). Im Weiteren nehmen wir die Module $\mu_1^{(4)}$, $\mu_3^{(4)}$, $\mu_5^{(4)}$, $\mu_6^{(4)}$ und $\mu_7^{(4)}$ als so klein gegenüber den restlichen Termen an, dass wir sie vernachlässigen können. Abschätzungen der Grössenordnung dieser Terme sind uns nicht bekannt.

Als einen ersten Ansatz für den Hamiltonian, der das Phänomen der experimentell gefundenen Sattelstruktur beschreiben soll, wählen wir

$$\tilde{g} = \frac{1}{2}\kappa_0 J^2 + \bar{\kappa}K + \kappa_1(\vec{\nabla}J)^2 + \kappa_2 K^2 ,$$

wobei wir von nun an die Module $\mu_2^{(4)} = \kappa_2$ und $\mu_4^{(4)} = \kappa_1$ nennen wollen. Den Gradienten der mittleren Krümmung führen wir dabei aus der vierten Entwicklungsordnung mit, um im Laufe der Simulation eine Glättung der Membranfläche zu erzwingen. Ändert sich die mittlere Krümmung nämlich lokal stark, wie dies z.B. bei Stufenbildungen der Fall wäre (Vgl. Anhang A), so führt dies zu einem Anwachsen von $(\vec{\nabla}J)^2$.

Betrachten wir obigen Ausdruck für \tilde{g} so können wir uns überlegen, dass er noch nicht vollständig sein kann. Wir wissen, dass $\kappa_2 < 0$ gilt und der quadratische Term der Gauss'schen Krümmung die Energie des Hamiltonian zu beliebig negativen Werten ziehen kann. Wir brauchen einen Ausdruck, der die Tendenz zur Sattelbildung einschränkt. Da K^3 bei Sattelkrümmung ($c_1 = -c_2$) negativ wird, ist diese Entwicklungsordnung ungeeignet. Wir bedienen uns daher einer noch höheren Entwicklungsordnung von K durch den Term K^4 . Die vierte Potenz der Gauss'schen Krümmung gehört zur achten Entwicklungsordnung in den Krümmungen. Wir setzen

$$\tilde{g} = \frac{1}{2}\kappa_0 J^2 + \bar{\kappa}K + \kappa_1(\vec{\nabla}J)^2 + \kappa_2 K^2 + \kappa_4 K^4 .$$

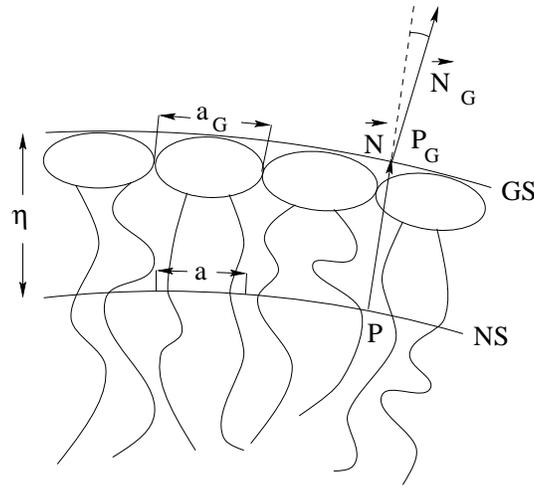


Abbildung 2.6: Lipidmonoschicht mit eingezeichneter Lage der neutralen Fläche (NS), sowie der Kopfgruppengrenzfläche (GS) bei nichthomogener Krümmung.

In Kapitel 3 über Monte–Carlo–Simulation zeigen wir, dass wir für unsere Simulationen periodische Randbedingungen verwenden. Aufgrund dieser Tatsache können wir uns unsere simulierte Membranfläche als Torus im dreidimensionalen Raum vorstellen, wobei dieser Torus eine unendliche Ausdehnung haben muss. Der Satz von Gauss–Bonnet (Anhang A) sagt aus, dass das Integral der Gauss’schen Krümmung über eine geschlossene Torusfläche verschwindet. Dies ist der Grund, warum wir in unserem Ansatz die erste Potenz der Gauss’schen Krümmung weglassen.

Die freie Energie pro Fläche, die Ausgangspunkt der weiteren Rechnungen dieser Arbeit sein soll, hat somit die Gestalt

$$g = \frac{1}{2}\kappa_0 J^2 + \kappa_1 (\vec{\nabla} J)^2 + \kappa_2 K^2 + \kappa_4 K^4 . \quad (2.20)$$

Durch Integration über die reale Fläche folgt die gesamte freie Energie zu (Vgl. Anhang A)

$$G = \int_{\mathcal{A}} g \cdot \sqrt{\gamma} dA_{\text{proj}} .$$

Die Größenordnung der Module κ_0 und κ_2 ist bereits festgelegt. Bleiben noch Abschätzungen für die Module κ_1 und κ_4 , dann kann zur Simulation geschritten werden. Die Abschätzung der noch unbekanntenen Module ist das Thema der folgenden beiden Unterabschnitte.

2.4.1 Der Modul des Gradiententerms

Für den Modul κ_1 in Formel (2.20) ist von Kozlov für Lipidmonoschichten ein analytischer Ausdruck bekannt [37]. Wir wollen die dortige Rechnung erläutern, um eine Abschätzung für den Modul des Gradiententerms geben zu können.

Ausgangspunkt der Betrachtungen sind die neutrale Fläche und die Kopfgruppengrenzfläche eines Monolayers (Abb. 2.6). Die Lage der neutralen Fläche wird in Abschnitt 2.3

definiert (Definition 1) und die Kopfgruppengrenzfläche legen wir als Kontaktregion zwischen den polaren Köpfen der Monoschicht mit Wasser fest. Den Abstand zwischen diesen beiden Flächen bezeichnen wir mit η . Bei homogener Krümmung der Monoschicht liegen beide Flächen an jedem Ort des Monolayers parallel zueinander und es gilt $\eta = \eta_0 = \text{konst.}$, während die Parallelität der neutralen Fläche und der Kopfgruppengrenzfläche bei inhomogener Krümmung nicht gegeben ist, weshalb η vom Ort abhängt. Für den letzteren Fall interessieren wir uns.

Bezeichnen wir mit \vec{N} den Normalenvektor bezüglich eines beliebigen Punktes P der neutralen Fläche, so können wir jedem Punkt der neutralen Fläche eindeutig einen Punkt auf der Kopfgruppengrenzfläche zuordnen, indem wir den Durchstosspunkt (der Verlängerung) von \vec{N} durch die Kopfgruppengrenzfläche als den zu P korrespondierenden Punkt P_G festlegen (Abb. 2.6). Den Normalenvektor in P_G auf die Kopfgruppengrenzfläche bezeichnen wir mit \vec{N}_G . Wir definieren den Winkel φ durch

$$\cos \varphi = \vec{N} \cdot \vec{N}_G$$

und können leicht einsehen, dass

$$\cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + \partial_x \eta^2 + \partial_y \eta^2}} \approx 1 - \frac{1}{2} (\vec{\nabla} \eta)^2 \quad (2.21)$$

gelten muss (Vgl. Anhang A).

Biegung der Monoschicht führt zu Ausdehnung bzw. Kompression der Kopfgruppengrenzschicht in Bezug auf die neutrale Fläche. Veränderungen der Kopfgruppengrenzfläche resultiert in einer Veränderung der Kontaktfläche zwischen den hydrophoben Alkylketten und Wasser. Bezeichnen wir die Fläche, die ein Lipidmolekül in der Kopfgruppengrenzschicht bei beliebiger Biegung einnimmt als a_G , so können wir die Änderung der freien Energie pro Lipidmolekül, die aus der Änderung der Kopfgruppengrenzfläche folgt zu

$$\Delta F = \sigma \Delta a_G \quad (2.22)$$

festlegen, wobei σ für die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser steht, die experimentell leicht bestimmt werden kann. Die Fläche pro Lipidmolekül, die dieses auf der neutralen Fläche einnimmt - wir bezeichnen sie mit a -, sei bei Biegung die Referenzgrösse. Dies ist sinnvoll, denn laut unserer Definition der neutralen Fläche muss a bei reiner Biegung konstant bleiben. Aus Beziehung (2.9) wissen wir, dass bei homogener Biegung in erster Näherung der Zusammenhang

$$a'_G = a(1 + J\eta_0) \quad (2.23)$$

gelten muss. Bei zusätzlicher nichthomogener Biegung vergrößert sich die homogen gebogene Fläche und es gilt

$$a_G = \frac{a'_G}{\cos \varphi} .$$

Wir sind an rein nichthomogener Biegung interessiert. Deshalb bestimmen wir mit (2.21) die Grösse

$$\Delta a_G = \frac{a'_G}{\cos \varphi} - a'_G = \frac{1}{2} a'_G (\vec{\nabla} \eta)^2 . \quad (2.24)$$

Das Volumen v , das von einem Lipidmolekül zwischen neutraler Fläche und Kopfgruppengrenzschicht eingenommen wird, bestimmen wir durch Integration von (2.9) zu

$$v = a\eta\left(1 + \frac{1}{2}\eta J\right).$$

Unter der Annahme, dass dieses Volumen konstant sei und unter Berücksichtigung, dass a bei Krümmung der Monoschicht ebenfalls konstant bleibt ($\vec{\nabla}a = 0$), können wir

$$\vec{\nabla}v|_{\eta_0} = 0 = \vec{\nabla}\eta + \eta_0\vec{\nabla}\eta J + \frac{1}{2}\eta_0^2\vec{\nabla}J$$

rechnen und es folgt die Beziehung zwischen dem Gradienten von η und dem Gradienten der mittleren Krümmung zu

$$\vec{\nabla}\eta(1 + \eta_0 J) = -\frac{1}{2}\eta_0^2\vec{\nabla}J.$$

Diesen Ausdruck setzen wir in (2.24) ein und es folgt mit (2.23)

$$\Delta a_G = \frac{1}{(1 + \eta_0 J)} \frac{1}{8} a \eta_0^4 (\vec{\nabla}J)^2.$$

Wir interessieren uns für den Fall kleiner Krümmungen $\eta_0 J \ll 1$ und nähern obigen Ausdruck dahingehend, dass wir nur den ersten nichtverschwindenden Ausdruck bezüglich J in Betracht ziehen. Das errechnete Δa_G in den Ansatz der freien Energie (2.22) eingesetzt und durch die neutrale Fläche dividiert bringt die freie Energie pro Fläche bei nichthomogener Biegung. Wir finden

$$g_{\text{nh}} = \frac{1}{8} \sigma \eta_0^4 (\vec{\nabla}J)^2$$

und somit folgt für den Modul κ_1 die gesuchte Beziehung

$$\kappa_{1,m} = \frac{1}{8} \sigma \eta_0^4. \quad (2.25)$$

Obige Rechnungen gelten für eine Monoschicht. Da wir uns für Bilschichten interessieren, müssen wir uns überlegen, wie wir aus (2.25) eine gesuchte Abschätzung von κ_1 für Bilschichten gewinnen können. Üblicherweise wird für den Modul der Doppelschicht das Zweifache des Moduls einer Monoschicht angenommen. Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur, wenn die einzelnen Monoschichten des Bilayers untereinander nicht wechselwirken. Dies ist dann der Fall, wenn die einzelnen Monolayer aufeinander frei beweglich sind und die Ketten einer Monoschicht nicht mit den Ketten der gegenüberliegenden Monoschicht verbunden sind. Findet Wechselwirkung zwischen den Ketten zweier Monoschichten statt, so reicht der Faktor 2 nicht mehr zur Berechnung eines Moduls aus dem Wert des Moduls einer Monoschicht und er muss ersetzt werden durch einen grösseren Wert; evtl. müsste (2.25) sogar durch zusätzliche Energiebeiträge ergänzt werden.

Wir sind an einer Abschätzung für κ_1 interessiert und begnügen uns mit der Abschätzung einer unteren Grenze des Moduls. Daher treffen wir die Annahme frei aufeinander gleitender Monoschichten. Als sinnvolle Werte nehmen wir $\sigma = 50\text{mN/m}$ und $\eta_0 = 0.6 \cdot 10^{-9}\text{m}$ für die Lipidart DOPE (Dioleoylphosphatidylethanolamin). Wir rechnen

$$\kappa_1 = 2\kappa_{1,m} \approx \frac{0.05 \cdot 1.3 \cdot 10^{-37}}{4} \text{Jm}^2 \approx 2 \cdot 10^{-39} \text{Jm}^2.$$

Für die Simulationen dieser Arbeit werden Werte im Intervall $0.2 \cdot 10^{-38} \text{Jm}^2 \leq \kappa_1 \leq 2 \cdot 10^{-38} \text{Jm}^2$ angesetzt und diese Ansatzwerte liefern sinnvolle Resultate.

2.4.2 Der Modul des Begrenzungsterms

Für den Modul κ_4 des Termes K^4 aus Hamiltonian (2.20), der für die Begrenzung des Termes K^2 und somit der Sattelbildung verantwortlich ist, ist aus der Literatur bisher keine Erwähnung bekannt. Daher sind wir auf eine einfache Dimensionsanalyse angewiesen, um seine Grösse abzuschätzen. Üblicherweise wird eine solche Analyse ausgehend vom Biegemodul κ_0 vorgenommen. Dabei wird κ_0 solange mit einer Membrandicke von $h = 2\text{nm}$ multipliziert, bis die gewünschte Dimension für κ_4 resultiert. Die Dimension unseres gesuchten Hamiltonians ist

$$[\kappa_4] = \text{J} \cdot \text{m}^6 .$$

Somit setzen wir an

$$\kappa_4 = \kappa_0 \cdot h^6 ,$$

was mit $\kappa_0 = 1 \cdot 10^{-19}\text{J}$ Abschätzwerte von

$$\kappa_4 \approx 6.4 \cdot 10^{-72}\text{J} \cdot \text{m}^6$$

ergibt.

Die Werte für κ_4 , die in dieser Arbeit als sinnvoll angenommen werden und auch in interessanten Resultaten Verwendung finden, liegen in einem Bereich $1 \cdot 10^{-72}\text{Jm}^6 \leq \kappa_4 \leq 20 \cdot 10^{-72}\text{Jm}^6$.

2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden viele verschiedene Einzelthemen der Elastizitätstheorie fluider Membranen angeschnitten. Aus diesem Grund kann es sinnvoll sein, die wichtigsten Resultate hier kurz zusammenzufassen, damit sie in gebündelter Form für die folgenden Kapitel der Arbeit zur Verfügung stehen.

In Abschnitt 2.2 zeigen wir erst allgemein das Vorgehen, zu einer Entwicklung der Deformationsenergie in höheren Ordnungen der Änderungen des Normalenvektors. Im Verlauf der Arbeit interessieren wir uns für Krümmungsterme bis zur vierten Ordnung. Die entsprechenden Terme werden am Ende von Abschnitt 2.2 vollständig und systematisch aufgelistet. Davon ausgehend legen wir in Abschnitt 2.4 den Hamiltonian, der in der Simulation Verwendung findet (Ausdruck (2.20)) fest. Dabei verwenden wir lediglich diejenigen Terme der höheren Entwicklungsordnung, von denen wir ausgehen können, dass sie für unser weiteres Vorgehen von Wichtigkeit sind. Die Module aller übrigen Ausdrücke nehmen wir als verschwindend klein an.

$0.05 \cdot 10^{-18}$	J	\leq	κ_0	\leq	$0.10 \cdot 10^{-18}$	J
$0.002 \cdot 10^{-36}$	Jm^2	\leq	κ_1	\leq	$0.020 \cdot 10^{-36}$	Jm^2
$-2.0 \cdot 10^{-36}$	Jm^2	\leq	κ_2	\leq	$-0.5 \cdot 10^{-36}$	Jm^2
$1 \cdot 10^{-72}$	Jm^6	\leq	κ_4	\leq	$20 \cdot 10^{-72}$	Jm^6

Tabelle 2.1: Die Grössenordnungsintervalle der einzelnen Module, wie sie in den folgenden Simulationen als sinnvoll erachtet werden.

Der Hamiltonian der Simulation ist ein Ausdruck aus der Kontinuumsmechanik. Die in (2.20) auftretenden Module versuchen wir in Abschnitt 2.3 und am Ende von Abschnitt 2.4 mittels molekularer Membranmodelle festzulegen. Dabei leiten wir einen negativen Modul der höheren Ordnung der Gauss'schen Krümmung her. Wir bezeichnen ihn mit κ_2 . Für die Simulation erachten wir die Werte der Tabelle 2.1 für sinnvoll.