

Kapitel 3

Grundlagen

3.1 Krümmungselastizität fluider Membranen

Geht man zur Beschreibung der Elastizität einer Membran zunächst von einer homogenen festen Platte aus, so kann man deren Energiedichte in der Hookeschen Näherung bis zur quadratischen Ordnung des Verzerrungstensors um den undeformierten Zustand entwickeln [68]. Unter der Annahme hexagonaler Symmetrie für die Platte und durch Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften des Verzerrungstensors läßt sich die Anzahl unabhängiger Terme quadratischer Ordnung zur Energiedichte von ursprünglich 81 auf 5 reduzieren [68]. Die damit verbundenen Deformationen sind laterale Dehnung, transversale Dehnung, Biegung, Scherung und Kippung (Abb.3.1). Dabei ist jeder Deformation ein materialspezifisches Elastizitätsmodul zugeordnet,

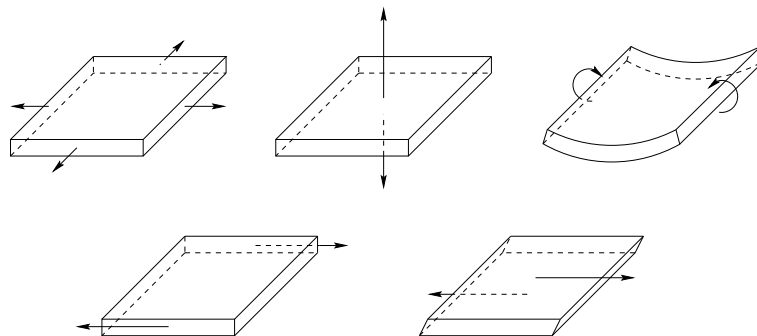


Abbildung 3.1: Mögliche Deformationen einer homogenen festen Platte; von links oben nach rechts unten: laterale Dehnung, transversale Dehnung, Krümmung, Scherung, Kippung. In einer fluiden Membran spielen Scherung, Kippung sowie transversale Dehnung keine Rolle (aus [28]).

das deren Energiebeitrag gewichtet. Im folgenden diskutieren wir kurz qualitativ die einzelnen Beiträge im Fall einer fluiden Membran. Da sich die Membran Scherkräften nicht widersetzt, ist ihr Schermodul Null. Mit der kollektiven Kippung der Lipidmoleküle aus ihrer mittleren Normalenrichtung ist ein so großer Energieaufwand verbunden, daß Kippung im Experiment keine Rolle spielt. Dasselbe trifft

auf die transversale Dehnung zu, wodurch als Beiträge zur elastischen Energie nur noch die laterale Dehnung und Biegung übrig bleiben. In Hookescher Näherung ist eine relative Flächenänderung der Membran $\Delta A/A$ mit einer Energieänderung pro Fläche von

$$g_A = \frac{1}{2} K_A \left(\frac{\Delta A}{A} \right)^2 \quad (3.1)$$

verbunden, wobei K_A dem lateralen Dehnungsmodul in N/m entspricht, das für PC-Membranen einen Wert im Bereich von $150 - 200mN/m$ annimmt [34]. Die mit der Flächenänderung verbundene Spannung ist durch

$$\sigma = \frac{dg_A}{d(\Delta A/A)} = K_A \frac{\Delta A}{A} \quad (3.2)$$

gegeben. Da eine PC-Membran schon bei einer Spannung von wenigen mN/m reißt [69][38], ist durch laterale Dehnung nur eine relative Flächenzunahme von wenigen Prozent möglich.

Um den Krümmungsbeitrag zur elastischen Energie einer Membran in Hookescher Näherung geht es im nächsten Kapitel, höhere Ordnungen werden im darauffolgenden berücksichtigt.

3.1.1 Hookesche Krümmungselastizität

Typischerweise übertrifft die laterale Ausdehnung einer Membran ihre Dicke von ca. $4nm$ um mehrere Größenordnungen. Besonders eindrücklich kann man dies am Beispiel von Riesenvesikeln nachvollziehen, die mit einem Radius von über $50\mu m$ präpariert werden [70]. Wird zusätzlich zur geringen transversalen Ausdehnung der fluiden Membran die hohe Beweglichkeit der Lipide innerhalb der Schicht berücksichtigt, so kann die Membran als zweidimensionale Flüssigkeit angesehen werden, die im dreidimensionalen Raum eingebettet ist. Wie eine Flüssigkeit wird sie als inkompressibel und (lateral) isotrop betrachtet. Die Reduzierung der Membran auf eine zweidimensionale Fläche erlaubt eine phänomenologische Herleitung der krümmungselastischen Energie in quadratischer (Hookescher) Näherung. In der sog. „Monge-Darstellung“ wird eine Fläche über der (xy) -Ebene als Höhenzug $z(x, y)$ betrachtet, der durch die kartesischen Ortskoordinaten x, y parametrisiert wird (Abb.3.2). Will man nun den Verlauf der Fläche in der Umgebung eines Punktes annähern, wählt man ein lokales kartesisches Koordinatensystem, dessen (xy) -Ebene der Tangentialebene in P entspricht. Legt man den Koordinatenursprung in P , so stimmt dort die Normalenrichtung mit der z -Richtung des Koordinatensystems überein (Abb.3.2) und man erhält für die Auslenkung u der Fläche über der Ebene in der Umgebung von P in quadratischer Näherung

$$u(x, y) = \frac{1}{2} \left(u_{xx}x^2 + 2u_{xy}xy + u_{yy}y^2 \right), \quad (3.3)$$

wobei die Indices für die partielle Ableitung nach der Koordinate stehen. Geometrisch läßt sich (3.3) durch einen Schmiegeparaboloid an die Fläche im Punkt P veranschaulichen. Durch Einführung des Krümmungstensors

$$\hat{\Omega} = \begin{pmatrix} u_{xx} & u_{xy} \\ u_{yx} & u_{yy} \end{pmatrix}$$

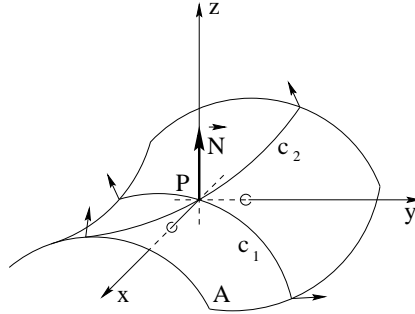


Abbildung 3.2: Eine gekrümmte Fläche A mit Koordinatensystem (Ursprung P). Auf der Fläche sind schematisch die Projektionen der Hauptkrümmungsrichtungen in P , c_1 und c_2 eingezeichnet. Zusätzlich werden an mehreren Stellen der Fläche deren Normalenrichtungen gezeigt (aus [28]).

läßt sich (3.3) mit $\vec{\rho} = (x, y)$ durch

$$u = \frac{1}{2} \vec{\rho} \hat{\Omega} \vec{\rho} \quad (3.4)$$

ausdrücken. Als symmetrischer Tensor ist $\hat{\Omega}$ durch eine orthogonale Transformation, hier einer Drehung des Koordinatensystems um die z -Achse, $x \rightarrow x', y \rightarrow y'$ diagonalisierbar. Seine beiden Eigenwerte $c_1 = u_{x'x'} = 1/R_1$ und $c_2 = u_{y'y'} = 1/R_2$ werden als Hauptkrümmungen bezeichnet. Diese nehmen den größten und kleinsten Wert der Krümmung der Fläche im Punkt P an und können als die inversen Krümmungsradien R_i der Schmiegekreise entlang der Hauptkrümmungsrichtungen $(x', 0)$ und $(0, y')$, d.h. der Richtungen der Eigenvektoren von $\hat{\Omega}$, interpretiert werden. Von der Wahl des Koordinatensystems unabhängige Größen des Krümmungstensors sind seine Spur und Determinante

$$J = \text{spur } \hat{\Omega} = c_1 + c_2 \quad K = \det \hat{\Omega} = c_1 c_2 .$$

Dabei bezeichnet J die Gesamtkrümmung und K die Gaußsche Krümmung. Weitere Invarianten des Tensors einschließlich der zweiten Ordnung in den Krümmungen sind J^2 , $(c_1^2 + c_2^2)$ und $(c_1^2 - c_2^2)$.

Da die Membran lateral als isotrop angesehen wird, kann die Entwicklung ihrer Energiedichte nach der Krümmung ausschließlich Terme enthalten, die bei der Drehung des Koordinatensystems unverändert bleiben. Im letzten Abschnitt wurden alle Invarianten bis zur zweiten Ordnung benannt. Von den quadratischen Termen sind nur jeweils zwei voneinander unabhängig, so daß die Entwicklung der Energieflächendichte bis zur zweiten Ordnung der Krümmung beispielsweise durch

$$g = -\kappa J_0 J + \frac{1}{2} \kappa J^2 + \bar{\kappa} K \quad (3.5)$$

gegeben ist, wobei $\kappa > 0$ das Biegemodul bzw. die Biegesteifigkeit ist und $\bar{\kappa}$ dem Modul der Gaußschen Krümmung entspricht. Während die Größenordnung von

$\bar{\kappa}$ nur mit Hilfe spezieller Membranmodelle abzuschätzen ist, bei denen das Spannungsprofil der Schicht berücksichtigt wird [71], ist κ experimentell durch mehrere Meßmethoden zugänglich. Am Ende dieses Kapitels sind einige Meßwerte für die Biegesteifigkeit einiger der verwendeten Lipide tabellarisch zusammengestellt. Eine einfache Abschätzung von κ erhält man aus dem Vergleich der Biegeenergie einer zylindrisch gekrümmten homogenen Platte mit der lateralen Dehnungsenergie. Letztere kommt dadurch zustande, daß bei einer Zylinderkrümmung nur die Mittelebene der Platte ihre Fläche beibehalten kann, während die Schichten, die einem größeren/kleineren Krümmungsradius entsprechen, gegenüber dem ebenen Zustand gedehnt/gestaucht werden. Für die Biegesteifigkeit erhält man

$$\kappa = \frac{1}{12} K_A h^2 \approx 5 \cdot 10^{-20} J, \quad (3.6)$$

wenn man für das in (3.1) eingeführte laterale Dehnungsmodul $K_A = 150mN/m$ und für die Monoschichtdicke $h = 2nm$ einsetzt.

Durch die spontane Krümmung J_0 wird eine mögliche Asymmetrie zwischen beiden Monoschichten der Membran berücksichtigt. Die spontane Krümmung ist z.B. dann von Null verschieden, wenn beide Monoschichten eine abweichende Lipidzusammensetzung aufweisen oder die Membran an zwei Medien grenzt, die eine unterschiedlich starke Krümmung erzeugen. Am System von Polymeren, die in der Membran verankert sind, wurde z.B. kürzlich untersucht, welche Auswirkung die Erzeugung lokal induzierter Krümmung auf die Form der Membran hat [72]. Zudem wird eine spontane Krümmung vorhergesagt, wenn eine Membran von unterschiedlichen kolloidalen Lösungen umgeben ist [73]. Im Fall spontaner Krümmung erweist sich bei konstanter Topologie der Membran (s.u.) nicht der ebene als der energetisch günstigste Zustand, sondern der mit der Krümmung $J = J_0$. Dies läßt sich besonders gut an der von Helfrich eingeführten und nach ihm benannten Form

$$g = \frac{1}{2} \kappa (J - J_0)^2 + \bar{\kappa} K \quad (3.7)$$

erkennen [27]. Der Ausdruck (3.7) geht aus (3.5) durch Addition einer Konstanten hervor. Das Konzept der spontanen Krümmung ist jedoch nicht nur auf die Bilschicht beschränkt, sondern läßt sich auch auf eine Monoschicht anwenden [74][75]. Anschaulich ist damit die Vorstellung verbunden, daß die Lipidmoleküle selber eine mittlere sterische Packungsform besitzen, welche u.a. von der Temperatur und der Hydratisierung abhängt. Neben einem Zylinder für den Zustand $J_0 = 0$ kommen auch konische Formen mit $J_0 \neq 0$ in Frage. Von einem temperaturinduzierten Übergang zwischen beiden Molekülformen läßt sich ohne weiteres auf einen Phasenübergang des Systems schließen [74]. Zur Deutung des Phasenverhaltens des Systems DOPE/Wasser wurde der spontane Krümmungsbeitrag berücksichtigt [76]. Um die Krümmungsenergie einer gebogenen Membran zu bestimmen, wird die Energiedichte g über die Membranfläche A integriert

$$\int_A g dA.$$

Nach dem Satz von Gauß-Bonnet [77] ist das Integral über den Beitrag der Gaußschen Krümmung für geschlossene Flächen konstant, d.h. unabhängig von der Form.

Lipid	T[°C]	$\kappa[10^{-20} J]$	Methode	Referenz
DGDG		1.2 – 2.7	Fluktuation (eben)	[78]
DGDG	23	4.4 ± 0.3	Mikropipette	[34]
DGDG		1 ± 0.2	E-Feld	[81]
DMPC	29	5.6 ± 0.6	Mikropipette	[34]
DMPC	26	11.6 ± 1.7	Fluktuation (quasi-sphärisch)	[79]
DOPC	21	1.6 ± 0.5	Fluktuation (quasi-sphärisch)	[31]
DOPC	21	1.7 ± 0.34	E-Feld	[31]
POPC		2.5 ± 0.5	E-Feld	[81]
POPC		14.3 ± 2.2	Fluktuation (quasi-sphärisch)	[79]
SOPC		11.7 ± 0.8	Tether	[82]
SOPC	„RT“	12.7 ± 0.7	Fluktuation (quasi-sphärisch)	[80]

Tabelle 3.1: Experimentell bestimmte Werte für die Biegesteifigkeit κ . Sind für die Temperatur T keine Werte eingetragen, wurden keine angegeben; „RT“ steht für Raumtemperatur.

Nur der Genus p der Fläche geht durch

$$\oint K dA = 4\pi(1 - g)$$

in die Gesamtenergie ein. Eine Kugel besitzt den Genus $g = 0$, wodurch der Gaußsche Anteil einer Energie von $4\pi\bar{\kappa}$ entspricht; für einen Torus gilt $g = 1$ usw.. Für geschlossene Flächen variiert der Energiebeitrag der Gaußschen Krümmung nur im Zusammenhang mit der Änderung der Topologie wie sie z.B. bei der Fusion oder Fission von Membranen vorkommt.

Vielen Messungen der Biegesteifigkeit liegt die Auswertung der Membranfluktuationen zugrunde (Kap.3.1.3). Erste Werte wurden aus dem Schwankungsquadrat des Winkels abgeleitet, den die Enden von schlauchförmigen Vesikeln bilden [41]. Später wurden auch die Fluktuationen ebener Membranstücke [78] und quasisphärischer Vesikel [31][79][80] untersucht. Aus dem Glätten von Undulationen und der daraus erzielten Zunahme der sichtbaren Fläche durch Mikropipettenaspiration [34] oder Anlegen eines E-Feldes [81] kann κ auch abgeleitet werden. Eine auf rein mechanischen Prinzipien beruhende Messung der Biegesteifigkeit [82] findet vergleichsweise selten Anwendung. Sowohl die angegebenen Zitationen zu den Methoden als auch die in Tab.3.1 aufgelisteten Werte sind als eine Auswahl anzusehen. Aus den Angaben für DGDG wird ersichtlich (Tab.3.1), daß nicht nur unterschiedliche sondern auch gleichartige Methoden stark abweichende Ergebnisse für die Biegesteifigkeit einer Lipidsorte ergeben. Dieses Problem wird in [31] behandelt, doch eine Erklärung dafür steht noch aus.

Das Konzept der Biegesteifigkeit mit dem Energieansatz (3.7) in Hookescher Näherung läßt sich erfolgreich anwenden, um Gleichgewichtsformen von Vesikeln zu bestimmen, für die eine Vorgabe hinsichtlich der Membranfläche und des eingeschlossenen Volumens besteht [29]. In Abhängigkeit von diesen Parametern konnten Phasendiagramme von Vesikelformen erstellt werden. Viele der Formen und Übergänge sind experimentell bestätigt. Zu den prominentesten Beispielen zählt wohl das ro-

ten Blutkörperchen. Bei dem Bemühen um ein Verständnis seiner Form wurde die Entwicklung der Elastizitätstheorie der Membran vorangetrieben [83]. Eine Übersicht über den aktuellen Kenntnisstand auf diesem Gebiet findet man in [30]. Neben der Form ist die Biegeelastizität auch für die Stärke der Fluktuationen einer fluiden Membran verantwortlich. Dieses Thema wird in Kap.3.1.3 behandelt.

3.1.2 Krümmungselastizität höherer Ordnung

Für Flächen mit einer großen oder einer stark veränderlichen Krümmung ist die Hooke'sche Entwicklung der krümmungselastischen Energie um den ebenen Zustand (3.7) nicht mehr ausreichend; sie muß um Terme höherer Ordnung erweitert werden. Dabei ist wiederum zu berücksichtigen, daß die zusätzlichen Terme invariant gegenüber der Drehung des Koordinatensystems sind (Kap.3.1). Mitov konnte zeigen, daß es unter dieser Annahme in der dritten Entwicklungsordnung drei, in der vierten acht unabhängige Terme gibt [84]. Eine weitere Reduzierung der Terme ergibt sich, wenn die Membran symmetrisch sein soll. In der Monge-Darstellung (Kap.3.1) erfüllt sie dann die Bedingung, daß ihre Krümmungsenergie invariant unter der Transformation $z \rightarrow -z$ ist. Da dies auf keinen der ungeraden Entwicklungsterme zutrifft, fallen sie allesamt weg. Zudem ist auch ein Term vierter Ordnung davon betroffen [84].

Um die in Kap.1.1 beschriebenen experimentellen Beobachtungen im Rahmen einer Krümmungstheorie höherer Ordnung zu deuten, wurde für die Energiedichte unter Vernachlässigung vieler Terme vereinfachend

$$g = \underbrace{\frac{1}{2}\kappa J^2 + \bar{\kappa}K}_{2.} + \underbrace{\kappa'(\nabla J)^2 + \bar{\kappa}_2 K^2}_{4.} + \underbrace{\bar{\kappa}_4 K^4}_{8.} \quad (3.8)$$

vorgeschlagen [36][28]. Die Ordnung der Entwicklung ist jeweils unterhalb der Klammer angegeben. Anhand des Hamiltonians (3.8) sollte mit Monte-Carlo Methoden zunächst geprüft werden, ob sich die experimentell gefundene Überstruktur der Membran als Auswirkung höherer Krümmungsordnungen nachvollziehen läßt. So gesehen enthält (3.8) nur die Terme, die zur Realisierung einer Überstruktur unablässig erscheinen.

Hervorzuheben ist der in der Gaußschen Krümmung quadratische Term, dessen Modul mit Hilfe eines molekularen Modells zu $\bar{\kappa}_2 = -f\gamma h^4$ abgeschätzt wurde [35], wobei der Vorfaktor f ungefähr eins ist, γ für die Grenzflächenspannung zwischen Kohlenwasserstoffen und Wasser mit $\gamma \approx 50mN/m$ steht und $h \sim 2nm$ eine Monoschichtdicke bezeichnet. Der negative Term $\bar{\kappa}_2$ begünstigt stark gekrümmte Zustände der Membran und ist daher für die Bildung der Überstruktur verantwortlich. Um zu große Krümmungen zu vermeiden, wurde ein Term achter Ordnung mit einem positiven Modul $\bar{\kappa}_4 > 0$ eingeführt, dessen Größenordnung sich mittels einer Dimensionsanalyse zu $\bar{\kappa}_4 \sim \gamma h^8$ ergibt [35]. Der Gradiententerm unterbindet mit seinem durch eine Rechnung bestimmten positiven Modul $\kappa' \approx (1/30)\gamma h^4$ [85] das Aufsteilen der Membran und hält sie glatt. Bei der Simulation von Deformationen auf einem ursprünglich ebenen Membranstück ist der in der Gaußschen Krümmung lineare Term vernachlässigbar, wenn Änderungen der Topologie ausgeschlossen werden (Kap.3.1.1).

Durch Monte-Carlo Simulationen mit dem zugrunde gelegten Hamiltonian (3.8) konnte gezeigt werden, daß sich bei entsprechender Auswahl der Module und der

Temperatur von einem ebenen Membranstück ausgehend eine periodische Überstruktur herausbildet [28]. Die geeigneten Module stimmen dabei mit den abgeschätzten innerhalb einer Größenordnung überein [28]. Eine geordnete Überstruktur wurde zuvor auch schon mit dem Hamiltonian (3.8) ohne den Gradiententerm gefunden und dort trefflich als Eierkarton bezeichnet [35]. Die Struktur besteht aus abwechselnd parallel aufgereihten Hoch- bzw. Tiefpunkten und besitzt eine tetragonale Symmetrie (Abb.3.3, aus [28]). Längs einer Reihe von Hoch- (Tief)punkten

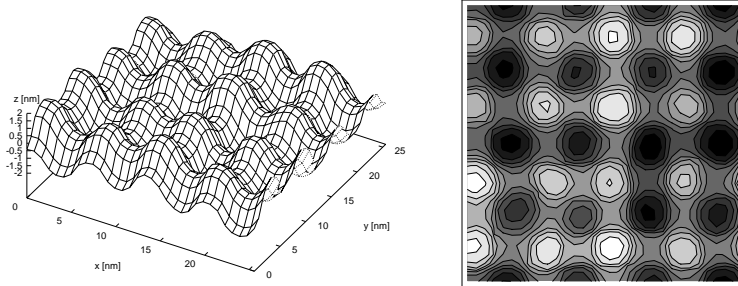


Abbildung 3.3: Geordnete Überstruktur (Eierkarton), simuliert auf einer quadratischen Fläche mit periodischen Randbedingungen (aus [28]). Links ist das Höhenprofil der Membran als Flächennetz über den Stützstellen dargestellt, rechts das entsprechende mit Grauwerten kodierte Höhenlinienprofil. Die hellen Hochpunkte liegen auf einem quadratischen Gitter, dazu zentriert ist das Gitter der dunklen Tiefpunkte erkennbar. Das Verhältnis zwischen gewellter und ebener Grundfläche beträgt 1.22.

befindet sich zwischen benachbarten Maxima (Minima) jeweils ein Sattelpunkt, an dem $c_1 = -c_2$ gilt. Durch den Hamiltonian (3.8) werden Sattelformen energetisch besonders begünstigt, da sie wegen $\kappa > 0$ sowohl den quadratischen Term in der Gesamtkrümmung J minimieren als auch in der negativen quadratischen Gaußschen Ordnung kräftig beitragen.

Durch Erhöhung der Temperatur kann die geordnete in eine ungeordnete Überstruktur überführt werden. Dabei muß eine Energiebarriere überwunden werden. Während das tetragonale Gitter der Hoch- und Tiefpunkte dann aufgelöst ist, bleiben begrenzte und gewundene Linien von Hoch- (Tief)punkten übrig, die jeweils durch Sattelpunkte voneinander getrennt sind (Abb.3.4, [28]). Der Abstand benachbarter Hochpunkte liegt in der Größenordnung von $5 - 10nm$ und fällt somit in den Bereich der mittels TEM gefundenen typischen Werte für benachbarte Strukturelemente der dichten ungeordneten Überstruktur [32] (vgl. Abb.1.6). Auch ein linienförmiger Zusammenschluß von Elementen der Überstruktur ist auf TEM-Bildern erkennbar. Die simulierte ungeordnete Überstruktur stimmt demnach in einigen Eigenschaften mit der experimentell gefundenen überein. Andere beobachtete Eigenschaften wie z.B. lange gerade Furchen auf der Membranoberfläche oder Knicke in der Membran [32] konnten mit Hilfe der angewendeten Simulationsmethode nicht untersucht werden.

Als weiterer Übergang erster Ordnung wird das Auflösen der ungeordneten Über-

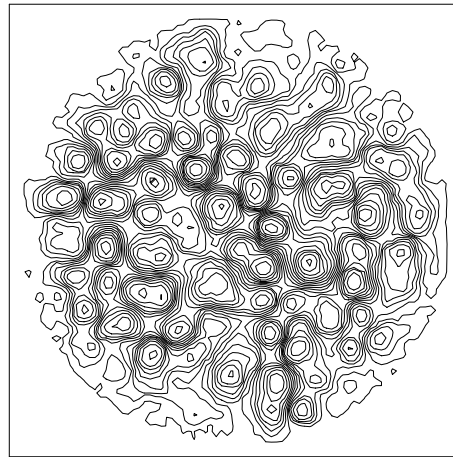


Abbildung 3.4: Ungeordnete Überstruktur, simuliert auf einer kreisförmigen Fläche eingebettet in eine Ebene, dargestellt als Höhenlinienprofil (aus [28]). Die durch Sattelpunkte voneinander getrennten Minima/Maxima bilden linienartige Höhenzüge. Das Verhältnis zwischen gewellter und ebener Grundfläche beträgt 1.12.

struktur auf Kosten von mit der Temperatur anwachsenden Undulationen gedeutet. Die Auswirkung der Krümmungsterme höherer Ordnung (allen voran des quadratischen Terms in K) schlägt sich dann besonders in der thermischen Anregung kurzlebiger lokalisierter Schwingungsmoden großer Amplitude nieder. Dazu zählen in Abb.3.5 dargestellte rotationssymmetrische Formen, die aus einem zentralen Anteil mit Kugelkrümmung und einem daran anschließenden äußeren Bereich mit Sattelkrümmung bestehen. Da letzterer energetisch besonders günstig ist, sind diese Anregungsformen auch in den Simulationen häufig zu sehen [28].

3.1.3 Fluktuationen

Spannungsfreie fluide Lipidmembranen führen bedingt durch deren geringe Biegesteifigkeit von ca. $10k_B T$ bei Raumtemperatur Formfluktuationen (Undulationen) aus, die unterm Lichtmikroskop deutlich zu erkennen sind. Bei ungespannten PC-Vesikeln kann die Amplitude der Fluktuationen bis zu 10% des Radius ausmachen (zur Veranschaulichung siehe z.B. [86]), wodurch sie bis hinunter zu einem Radius von $10\mu m$ gut aufzulösen sind.

Eine gängige Herangehensweise zur Beschreibung eines Systems mit Fluktuationen besteht darin, diese nach den Eigenschwingungen zu entwickeln. Für das einfache Beispiel einer quadratischen, im Mittel ebenen Membranfläche der Länge L mit periodischen Randbedingungen entsprechen die Eigenschwingungen Sinusfunktionen, deren Wellenlänge ein Vielfaches von L ist. Die Fluktuationsamplitude lässt sich dann an jedem Punkt als eine Überlagerung aller Eigenmoden auffassen. Wir werden diesen Weg im nächsten Abschnitt weiterverfolgen, um zu einem Ausdruck für das mittlere Schwankungsquadrat der Membranauslenkung zu gelangen, welche in

Kap.3.2.4 als Ausgangspunkt für die Abschätzung des Undulationsdruckes zwischen zwei Membranen dient.

Eine alternatives Modell zur Beschreibung von Fluktuationen geht von ihrer Entwicklung in lokale Krümmungsmoden aus [87]. Diese sind auf Scheiben definiert, in welche man sich die Membran zerlegt denkt, wobei der Durchmesser mit der eines Moleküls vergleichbar ist. Auf jeder dieser Scheiben wird nach dem Äquipartitionsprinzip eine lokale Kugelkrümmung angeregt. Ein Vorzug des in Kap.3.1.3.2 näher beschriebenen Modells besteht darin, daß sich vom Mittel abweichende Eigenschaften auf molekularer Ebene bei der Vorhersage der makroskopischen Eigenschaften des Systems ohne weiteres berücksichtigen lassen [88]. Unser Augenmerk in Kap.3.1.3.3 richtet sich speziell auf den Einfluß von lokal vergrößerten Krümmungen auf die Biegesteifigkeit, wobei wir als Mechanismus die Wirkung höherer Ordnungen in der Krümmungselastizität annehmen.

In den folgenden Darstellungen nehmen wir an, daß es sich um schwache Fluktuationen auf einer im Mittel ebenen Membran handelt. Als ein Maß für die Stärke von Undulationen dient die relative Überschussfläche $\Delta A/A$, welche das Verhältnis der Differenz zwischen realer und projizierter zur projizierten Membranfläche angibt. PC-Membranen bei Raumtemperatur z.B. fluktuieren typischerweise schwach, wobei $\Delta A/A$ einige Prozent beträgt. Unter den genannten Bedingungen ist die in Kap.3.1.1 eingeführte Monge-Darstellung des Membranverlaufs uneingeschränkt anwendbar.

Dem von theoretischer Seite vielbeachteten Problem der Renormierung der Biegesteifigkeit κ durch Undulationen [89][90][91] gehen wir vollständig aus dem Wege, da wir davon ausgehen, daß dieser Effekt zu gering ausfällt, um sich bei den durchgeführten Versuchen bemerkbar zu machen. Es herrscht Übereinstimmung darüber, daß die fluktuationsbedingte Änderung von κ in der Größenordnung von $\Delta A/A$ [91], d.h. für fluide PC-Membranen von einigen Prozent liegt.

3.1.3.1 Mittleres Amplitudenquadrat

Am Beispiel eines im Mittel ebenen quadratischen Membranstückes der Länge L bzw. Fläche A mit periodischen Randbedingungen wollen wir die Herleitung des mittleren quadratische Schwankungsquadrates der Amplitude in Anlehnung an [33] erläutern. Die Amplitude $u(\vec{r})$ läßt sich in eine Fourierreihe

$$u(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}} \cos(\vec{q}\vec{r}) + b_{\vec{q}} \sin(\vec{q}\vec{r}) \quad (3.9)$$

entwickeln, wobei $\vec{r} = (x, y)$ einen Aufpunkt in der Ebene und $\vec{q} = 2\pi/L(n, m)$ den Wellenvektor mit den natürlichen Zahlen n, m bezeichnet. Die Summation wird nur über einen der zwei antiparallelen Wellenvektoren durchgeführt. Nun wird die Hookesche Biegeenergie des Membranstückes berechnet. Durch Einsetzen von $J = u_{xx} + u_{yy}$ in $g = \kappa J^2/2$ und nachfolgende Integration über die Fläche ergibt sich die Energie der Schwingungsmode \vec{q} zu $G_{\vec{q}}^{\kappa} = \kappa A q^4 (a_{\vec{q}}^2 + b_{\vec{q}}^2)/4$. Herrscht eine laterale Spannung σ vor, ist mit der durch Undulationen zusätzlich eingenommenen Fläche ΔA ein zusätzlicher Energieaufwand $\sigma \Delta A$ verbunden (vgl.(3.2) aus Kap.3.1). Für die Flächenzunahme pro Basisfläche gilt näherungsweise $\Delta A = (\nabla u)^2/2$, woraus

sich nach Einsetzen von (3.9) und Integration über die Fläche für die spannungsbedingte Energiezunahme der Mode \vec{q} zu $G_{\vec{q}}^{\sigma} = \sigma A q^2 (a_{\vec{q}}^2 + b_{\vec{q}}^2)/4$ ergibt. Faßt man den Krümmungs- und Spannungsanteil der Energie einer Mode zusammen und weist dem mittleren Amplitudenquadrat $a_{\vec{q}}^2$ bzw. $b_{\vec{q}}^2$ nach dem Äquipartitionsprinzip im Mittel eine Energie von $1/2k_B T$ zu, erhält man

$$\langle a_{\vec{q}}^2 \rangle = \frac{2k_B T}{A(\kappa q^4 + \sigma q^2)}. \quad (3.10)$$

Um zum mittleren Amplitudenquadrat $\langle u^2 \rangle$ zu gelangen, wird die Summation über alle Moden durch eine Integration ersetzt, und man erhält durch Einsetzen der Integrationsgrenzen für den unteren Betrag des Wellenvektors $q_{min} = \pi/L$ sowie den oberen $q_{max} = \pi/a$ mit dem Moleküldurchmesser a

$$\langle u^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi\sigma} \ln \left(1 + \frac{\sigma}{\kappa q_{min}^2} \right). \quad (3.11)$$

Im spannungsfreien Fall geht (3.12) über in

$$\langle u^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi\kappa} \left(\frac{L}{\pi} \right)^2, \quad (3.12)$$

woraus die Skaleninvarianz der Undulationen im spannungsfreien Fall ersichtlich wird.

3.1.3.2 Modell lokaler Membranfluktuationen (Hutmodell)

Ein Vorzug des in diesem Abschnitt vorgestellten auf Helfrich zurückgehenden Modells lokaler Krümmungsfluktuationen [87] besteht darin, daß es auf eine anschauliche Weise die Vorhersage der Biegesteifigkeit einer Membran erlaubt, die konische Defekte besitzt. Darunter sind beispielsweise fremde eingelagerte Moleküle wie Proteine zu verstehen oder intrinsische Verformungen. Letztere könnten in Form von thermisch angeregten stark gekrümmten Hüten auftreten, die durch Beiträge höherer Krümmungsordnungen mit einer geringen Wahrscheinlichkeit entstehen, ohne die planare Struktur der Membran in Frage zu stellen. Des weiteren wurde das Modell erfolgreich bei der Berechnung der Biegesteifigkeit von gemischten fluiden Membranen angewendet [88]. Diese sind aus mindestens zwei Fraktionen von Lipiden mit abweichenden krümmungselastischen Eigenschaften zusammengesetzt. Darüber hinaus wird in dem Modell berücksichtigt, daß die Moleküle durch Diffusion Packungsfrustrationen entgehen können, was eine größere Flexibilität der Membran bewirkt.

Dem Hutmodell liegt die Idee zugrunde, daß sich thermische Fluktuationen einer im Mittel ebenen Membran durch lokale Anregungen einer gleichförmigen Krümmung auf definierten kleinen Flächenstücken beschreiben lassen. Die Membran kann dann als ein ideales Gas bestehend aus den Flächenelementen angesehen werden, wobei die Anregung der Kugelkrümmung einem Freiheitsgrad entspricht. Wie weiter unten gezeigt, erhält man durch Anwendung des Äquipartitionstheorems auf direkte Weise einen Ausdruck für das mittlere Krümmungsquadrat.

Die Unterteilung der Membran läßt sich wie folgt realisieren. Zunächst denkt man

sich die gesamte Fläche in kreisförmige gleich große Scheiben in hexagonaler Anordnung zerlegt. Als Durchmesser kommt z.B. der eines Lipidmoleküls in Frage. Auf jeder Scheibe kann jeweils thermisch eine Kugelkrümmung ($c_1 = c_2 =: c_K$) angeregt werden. Da die Kugelkappen weder die Oberfläche voll abdecken noch ineinander übergehen, müssen sie jeweils stetig nach außen fortgesetzt werden. Dabei soll jedoch die Krümmungsenergie auf die Kappe beschränkt bleiben. Es bieten sich nun Minimalflächen an, die an die Kappe anschließen und eben auslaufen. Sie besitzen die Eigenschaft, daß sich ihre Gesamtkrümmung überall aufhebt ($J = 0$), wodurch sie in der Hookeschen Näherung der Biegeenergie (3.7) keinen Beitrag leisten. Dabei wurde berücksichtigt, daß der Anteil der Gaußschen Krümmung zur Energie bei gegebener Topologie konstant, d.h. unabhängig von Fluktuationen ist (Kap.3.1). Als axialsymmetrische Minimalflächen kommen Katenoide in Betracht. Ihre Formgleichung ist durch

$$z(r) - z_0 = r_0 \ln \left(\frac{r}{r_0} + \sqrt{\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 - 1} \right) \quad (3.13)$$

gegeben, wobei z die Höhe, r den Abstand von der Symmetrieachse und r_0 den kleinsten Radius des Katenoids bedeutet (Abb.3.5). Stimmt die Symmetrieachse des Katenoids mit derjenigen der Kugelkappe überein, läßt er sich so konstruieren, daß er am Übergangspunkt in Steigung sowie Krümmung stetig an die Kappe anschließt. In Analogie zu einem Hut wollen wir den Bereich außerhalb der Kappe mitunter vereinfachend als Krempe bezeichnen. Passagen, optisch bei gequollenen PC-Membranen vereinzelt beobachtete Verbindungen zwischen zwei benachbarten Membranen, können über weite Bereiche die Form von Katenoiden annehmen [92][93]. Abbildung 3.5 zeigt eine Kugelkappe, die bei $r = r_D$ in einen auslaufenden Katenoid übergeht. Es ist zu beachten, daß durch die Streckung der Ordinate die Krümmung der Kappe stark hervorgehoben wird. Der Aufpunkt des Krümmungsradius der Kappe fällt mit dem Koordinatenursprung zusammen.

Als eine in der weiteren Diskussion nützliche Größe erweist sich der Winkel φ zwischen der Tangente an den Hut und der Abszisse (Abb.3.5). Er erreicht am Rand der Kappe ($r = r_D$) sein Maximum $\varphi_{max} = \varphi_D$ und steht mit der Kugelkrümmung c_K durch

$$c_K = \varphi_D / r_D \quad (3.14)$$

für $\varphi_D \ll 1$ in Beziehung. Außerhalb der Scheibe ($r > r_D$) kann man mit (3.13) und $r_0 = \varphi_D r_D$ zeigen, daß $\varphi(r) = du/dr = \varphi_D r_D / r$ gilt. Der Zusammenhang zwischen r_0 und r_D ergibt sich aus der Stetigkeitsbedingung am Übergang. Der Betrag der Hauptkrümmung des Katenoids ist durch $|c(r)| = |d\varphi/dr| = \varphi_D r_D / r^2$ gegeben und nimmt demnach radial mit $1/r^2$ ab.

Voraussetzung für die Beschreibung der thermischen Anregung einer Membran durch lokale Biegemoden ist die Superponierbarkeit der einzelnen angeregten Hüte, welche in der Näherung schwacher Fluktuationen ($(\nabla u)^2 \ll 1$ bzw. $\Delta A/A \ll 1$) gültig ist. Dementsprechend schwach gekrümmt fallen auch die Kappen aus, so daß sich deren Krümmungsenergie G_{Ka} als Produkt aus der Energiedichte g_{Ka} und der Scheibenfläche a_D ausdrücken läßt $G_{Ka} = \kappa J^2 a_D / 2$. An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, daß die gesamte Krümmungsenergie eines Hutes G_H bei der Hookeschen

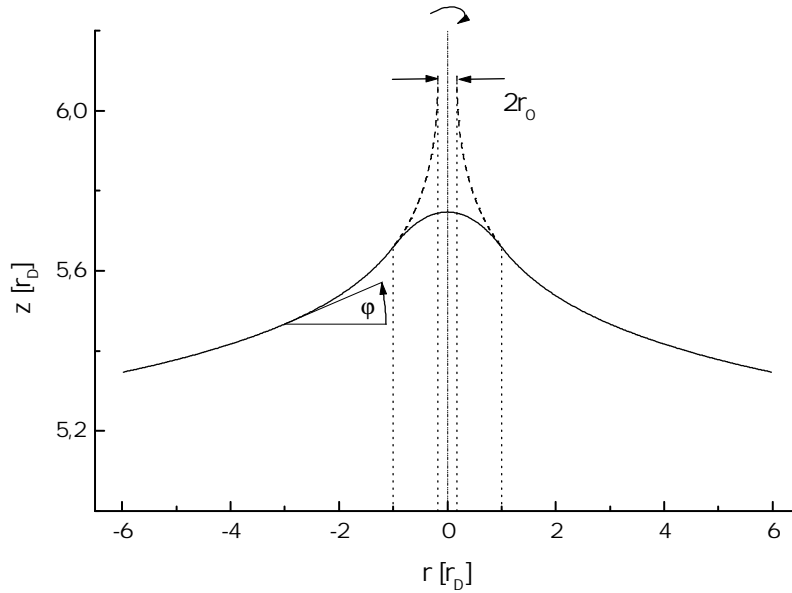


Abbildung 3.5: Axialsymmetrische Form (durchgezogene Linie), die sich aus einer zentralen Kugelkappe und einem daran anschließenden auslaufenden Katenoid zusammensetzt. Der Übergang zwischen beiden Formen findet bei $r = r_D$ statt, der Katenoid wurde der Anschauung halber bis zu seinem kleinsten Radius $r = r_0$ fortgesetzt (gestrichelt, siehe Gleichung (3.13)). Man beachte die starke Streckung des Maßstabs in z -Richtung, wodurch die Krümmungen der Formen übertrieben werden. Der Aufpunkt des Krümmungsradius der Kappe liegt im Ursprung. Der eingezeichnete Winkel φ ist ein Maß für die radiale Steigung der Kurve; für geringe Steigungen gilt $\varphi(r) = dz(r)/dr$. Der Betrag der Hauptkrümmung des Katenoids nimmt radial mit $1/r^2$ ab.

Anschauungsbedingt wurde die dargestellte Form als Hut mit Kappe für den zentralen Bereich ($r \leq r_D$) und Krempe für den Rest bezeichnet [87][88]. Der Einfachheit halber schließen wir uns dieser Nomenklatur an.

Näherung innerhalb der Kappe lokalisiert ist. Aus dem Äquipartitionsprinzip folgt

$$\kappa < J^2 > a_D = k_B T \quad \text{oder} \quad < J^2 > \propto \frac{1}{\kappa}. \quad (3.15)$$

Die Größe des mittleren Schwankungsquadrates der Krümmung ist demnach ein Maß für die Biegesteifigkeit der Membran. Die Krümmung J in (3.15) kann man nach (3.14) durch den Randwinkel φ_D ersetzen, was zu seinem mittleren Schwankungsquadrat

$$< \varphi_D^2 > = \frac{k_B T}{4\pi\kappa} \quad (3.16)$$

führt. Auf einer Membran mit der Biegesteifigkeit $\kappa = 1 \cdot 10^{-19} J$ werden bei $T = 300^\circ K$ Kugelkappen thermisch angeregt, deren Randwinkel im Mittel $\sqrt{\langle \varphi_D^2 \rangle} = 3.2^\circ$ beträgt.

Die Auswirkung von konischen Defekten auf die Biegesteifigkeit der Membran wird nun am Beispiel starrer Einschlüsse diskutiert, die innerhalb der Membran frei diffundieren können und in beiden Monoschichten gleich häufig vorkommen. Die

Idee dieser Betrachtungsweise geht auf Helfrich zurück [87]. Der axialsymmetrische Einschluß ist nun in seiner Wirkung auf die angrenzende Membran mit einer thermisch angeregten Kappe vergleichbar. Er zwingt ihr lokal eine Krümmung auf, die eine im Mittel ebene Membran energetisch am günstigsten nach außen abbauen kann, wenn ihre Form einem auslaufenden Katenoid entspricht. Ausgehend vom Rand des Defektes bei $r = r_i$ gilt demnach für den Winkel zwischen Membran und der Abszisse $\varphi(r) = \varphi_i r_i / r$, wobei φ_i der Anschlußwinkel ist. Dieser soll wesentlich größer sein als der mittlere thermische Randwinkel φ_D . Für eine weiter unten durchgeführte Abschätzung wählen wir $\varphi_i = 10 \cdot \varphi_D$. Befinden sich N_K Defekte in einer Membran der Fläche A , so ist jedem eine Scheibe vom Radius r_K mit $N_K \pi r_K^2 \approx A$ zuzuordnen. Dort besitzt die Membran eine Steigung von $\varphi(r_K) = \varphi_K = \varphi_i r_i / r_K$. In Analogie zu den thermisch angeregten Scheiben verwenden wir den Ausdruck (3.16), der den Randwinkel φ_K mit der durch Defekte bedingten Biegesteifigkeit κ_K gemäß

$$\langle \varphi_K^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi \kappa_K} \quad (3.17)$$

verknüpft.

Sind thermisch angeregte und durch Defekte erzeugte lokale Membranformen superponierbar, kann man den Beitrag der defektinduzierten Flexibilität $1/\kappa_K$ durch Addition zur elastischen Flexibilität $1/\kappa$ der Membran berücksichtigen, was zu einer effektiven Flexibilität $1/\kappa_{eff} = 1/\kappa + 1/\kappa_K$ führt. Im nächsten Schritt wollen wir abschätzen, wie groß die Flächendichte von Einschlüssen mit einem Randwinkel von $\varphi_i = 10 \cdot \varphi_D$ innerhalb einer Membran sein muß, damit die defektinduzierte Flexibilität der elastischen entspricht. Dadurch würde die effektive Biegesteifigkeit gegenüber dem elastischen Wert halbiert werden, $\kappa_{eff} = 0.5\kappa$. Um $\kappa = \kappa_K$ zu erfüllen, müssen nach (3.16) und (3.17) die Randwinkel der unterteilten Scheiben übereinstimmen, d.h. $\varphi_K = \varphi_D$. Aus $\varphi_K = \varphi_i r_i / r_K$ und der Annahme für den Randwinkel am Defekt folgt nun $r_K = 10 r_i$. Durch eine Flächenbedeckung von 1% mit Defekten, die lokal eine große Krümmung erzeugen, ist schon eine Abnahme der Biegesteifigkeit um einen Faktor zwei erreichbar.

Anhand eines Modells lokaler Membranfluktuationen konnte plausibel gemacht werden, daß durch vereinzelte Defekte die Biegesteifigkeit gegenüber ihrem elastischen Wert deutlich reduziert werden kann. Defekte können in dem Modell als Erzeuger vergleichsweise hoher lokaler Membrankrümmung aufgefaßt werden. In dem speziellen Ansatz (3.8) für die krümmungselastische Energie höherer Ordnung sind verglichen mit dem Hookeschen Ansatz besonders stark gekrümmte Formen begünstigt. Treten sie häufig genug auf der Membran auf, ist daher mit einer Abnahme der Biegesteifigkeit zu rechnen. Dieses Thema ist Gegenstand des nächsten Abschnitts.

3.1.3.3 Durch höhere Krümmungsbeiträge veränderte Biegesteifigkeit

Dieser Abschnitt ist einer Abschätzung der durch Einbeziehung höherer Krümmungsordnungen in der Entwicklung der Krümmungsenergie verursachten Änderung der Biegesteifigkeit gewidmet. Dabei wird das im letzten Abschnitt beschriebene Hutmodell zugrunde gelegt. Während dort schon der Schluß gezogen wurde, daß mit einer Abnahme der Biegesteifigkeit zu rechnen ist, geht es hier um deren

Modul	κ	$\bar{\kappa}_2$	$\bar{\kappa}_4$
Krümmungsordnung	2	4	8
Ausdruck	$0.5\gamma h^2$	γh^4	γh^8
Betrag	$1 \cdot 10^{-19} J$	$8 \cdot 10^{-37} Jm^2$	$1.28 \cdot 10^{-71} Jm^6$

Tabelle 3.2: Verwendete Module für die Energiedichte (3.18) eines Hutes. Die Biegesteifigkeit κ liegt im Bereich experimentell bestimmter Werte für PC-Membranen. Der Ausdruck für κ , der die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser $\gamma = 50mN/m$ und die Monoschichtdicke $h = 2nm$ enthält, stimmt ungefähr mit einer modellabhängigen Vorhersage überein. Dasselbe gilt für den Term vierter Ordnung. Derjenige achter Ordnung entstammt einer Dimensionsanalyse.

Umfang. Dazu schlagen wir folgenden Weg ein. Für die Wahrscheinlichkeit der thermischen Anregung einer gekrümmten Hutkappe nehmen wir eine Boltzmannverteilung an. Daraus bestimmen wir das normierte Schwankungsquadrat der Krümmung mit und ohne Berücksichtigung höherer Ordnungen. Aus deren Verhältnis läßt sich dann nach (3.15) die Abnahme der Biegesteifigkeit ermitteln. Abschließend wird diskutiert, wie groß der bei der Betrachtung vernachlässigte energetische Anteil der Krempe im Fall höherer Krümmungsordnungen ist

Wir verwenden den in Kap.3.1 eingeführten Hamiltonian (3.8), der Terme bis einschließlich der achten Ordnung in den Krümmungen enthält. Den Parametersatz der Module zu den höheren Krümmungsordnungen wählen wir entsprechend den theoretischen Vorhersagen aus, die Biegesteifigkeit legen wir auf $\kappa = 1 \cdot 10^{-19} J$ fest (Tab.3.2). Somit liegen die Parameter auch in dem Bereich, der zur Simulation der Überstruktur eingesetzt wurde [28]. Da wir mit dem Hutmodell arbeiten, fällt der Gradiententerm weg. Die thermisch angeregte Kugelkappe besitzt eine konstante Krümmung c_K mit $J = 2c_K$, und für die Krempe gilt $J = 0, K = -c^2$, wobei c für eine Hauptkrümmung steht. Mit Fluktuationen sind keine Änderungen der Topologie verbunden. Daher bleibt auch der lineare Term in der Gaußschen Krümmung unberücksichtigt. Die Module der übrigen drei Terme, die zur Energiedichte eines Hutes beitragen,

$$g_H = \kappa J^2/2 - \bar{\kappa}_2 K^2 + \bar{\kappa}_4 K^4 \quad (3.18)$$

sind in Tab.3.2 aufgelistet. Einsetzen der Ausdrücke für die Module (Tab.3.2) in (3.18) liefert die vereinfachte dimensionslose Gleichung für die Kappe

$$\frac{g_K a}{\gamma} = x^2 - x^4 + x^8 \quad \text{mit} \quad x = c_K h = \frac{h}{R_K}, \quad (3.19)$$

wobei R_K für den konstanten Kappenradius steht. Der Ausdruck für die Energiedichte der Krempe unterscheidet sich von (3.19) darin, daß der quadratische Term in x wegfällt und die Krümmung eine Funktion des Abstands von der Symmetrieachse des Hutes ist ($c = c(r)$). Sie nimmt dem Betrag nach monoton nach außen ab. Da sich die beiden Terme höherer Ordnung in der Regel nicht kompensieren, trägt die Krempe nun auch zur Gesamtenergie eines Hutes bei. Eine Abschätzung dieses Beitrags wird am Ende dieses Abschnitts durchgeführt. Zunächst beschränken wir uns auf den Beitrag der Kappe und wenden das Äquipartitionsprinzip wie schon in Kap.3.1.3.2 auf ihre thermische Anregung an.

Zur Bestimmung der Krümmungsenergie einer Kugelkappe G_{Ka} mit dem Radius R_K wird die Energiedichte g_{Ka} über die Fläche integriert. Da große Krümmungen durch den Beitrag der höheren Ordnungen nur geringfügig bevorzugt werden, können wir, wie schon beim Hookeschen Ansatz, die Fläche der Kappe durch die der Basisscheibe mit dem Radius r_D ersetzen, wodurch wir aus (3.19)

$$G_{Ka} = \pi r_D^2 \gamma g_{Ka} \quad (3.20)$$

erhalten. Die Größe der Scheibe entspricht der eines Lipidmoleküls, für dessen Fläche $a_D = \pi r_D^2$ bei PC-Membranen 65 \AA^2 angenommen werden kann [21].

Die Wahrscheinlichkeit P , eine Kugelkappe vom Radius R_K mit $x = h/R_K$ thermisch anzulegen, ist durch den Boltzmannfaktor

$$P(x) = \exp(-G_{Ka}(x)/k_B T) \quad \text{mit} \quad G_{Ka}(x) = (x^2 - x^4 + x^8) \gamma a_D \quad (3.21)$$

gegeben. Im Falle des Hookeschen Ansatzes für die Krümmungsenergie mit $G_{Ka,h} = x^2 \gamma a_D$ handelt es sich bei $P(x)$ um eine Gaußverteilung und dem Faktor $k_B T / (\gamma a_D)$ kommt die Bedeutung des doppelten mittleren Schwankungsquadrates von x zu.

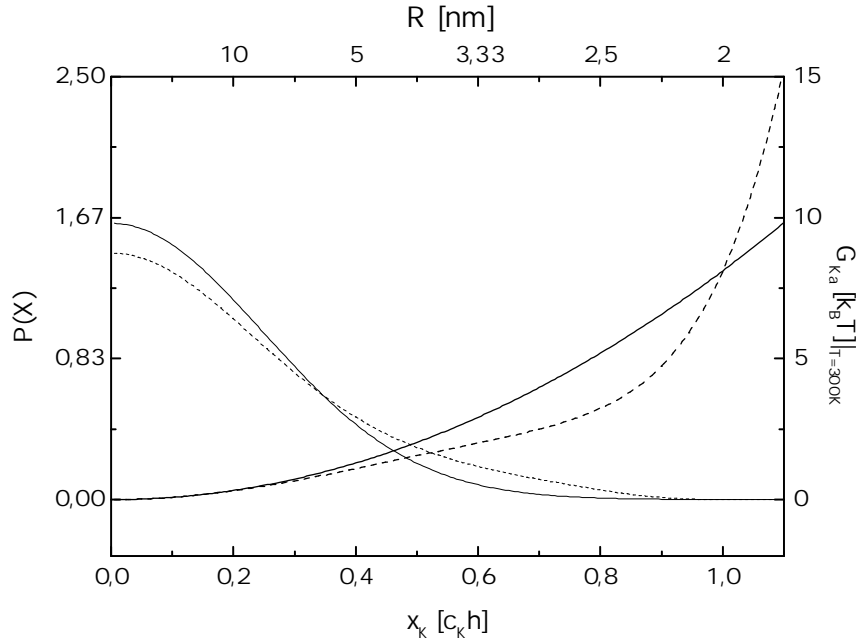


Abbildung 3.6: Szenario einer thermisch angeregten Kappe mit der Kugelkrümmung c_K . Es wird der Fall eines Hookeschen Ansatzes der Krümmungsenergie mit dem um Beiträge höherer Krümmungsordnungen erweiterten Ansatz verglichen. Für letzteren wurde die Form (3.19) gewählt, der Parametersatz der Module ist in Tab.3.2 aufgelistet.

Gegen die normierte Krümmung $x_K = c_K h$ (siehe (3.19)) sind sowohl die auf eine Gesamtfläche von eins normierten Wahrscheinlichkeitsverteilungen (dünne Linien) als auch die Anregungsenergien einer Kappe in Einheiten von $k_B T$, $T=300^\circ K$, (3.20) (dicke Linien) aufgetragen. Die auf den Hookeschen Ansatz zurückgehenden Kurven sind durchgezogen, die des erweiterten Ansatzes gestrichelt.

Für die im folgenden angenommene Temperatur $T = 300^\circ K$ nimmt es den Wert von $2 \langle x^2 \rangle_h = 0.123$ an, was einer Halbwertsbreite der Verteilung von $x_{1/2} =$

$\sqrt{2 \langle x^2 \rangle_h \ln 2} = 0.292$ entspricht. In Abb.3.6 sind die auf eine Fläche vom Betrag eins normierten Verteilungen der Krümmungen einer Kappe für den Hookeschen und den erweiterten Ansatz dargestellt. Zusätzlich ist die jeweilige Energie in Einheiten von $k_B T$, $T=300^\circ K$, eingetragen, die notwendig ist, um eine solche Krümmung anzuregen. Am Energieverlauf ist zu erkennen, daß sich die höheren Ordnungen erst ab einer Krümmung von $x \approx 0.3$, d.h. $R = 6.6nm$ deutlich in einer Energieabsenkung bemerkbar machen. Die Anregung einer Kappe kostet dann schon ein $k_B T$. Die absolut größte Absenkung ist bei $x = 0.8$ erreicht und beträgt $2.0k_B T$ bei einem Ausgangswert von $5.2k_B T$. Der positive Term höherer Ordnung übertrefft den negativen ab einem Krümmungsradius von $R_K = 2nm$. Erst dann ist die Anregung einer Kugelkrümmung ungünstiger als im Hookeschen Fall. Aus den Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Krümmungen ist allerdings abzulesen, daß Krümmungen oberhalb $x = 0.9$ allemal zuviel Energie kosten, um noch ins Gewicht zu fallen. Außerdem läßt sich erkennen, daß mit der stärkeren Gewichtung höherer Krümmungen durch die Beiträge höherer Ordnung eine merkliche Verbreiterung der Verteilung einhergeht.

Als Maß für die Breite der Verteilung der Krümmungen bietet sich ihr mittleres normiertes Schwankungsquadrat $\langle x^2 \rangle$ an, das durch den Ausdruck

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty x^2 P(x)}{\int_0^\infty P(x)} \quad (3.22)$$

festgelegt ist. Für die harmonische Näherung der Energiedichte beträgt es wie schon weiter oben gezeigt $\langle x^2 \rangle_h = 0.0615$. Die Berücksichtigung der Terme höherer Ordnung in $P(x)$ hat zur Folge, daß die Integration in (3.22) numerisch durchgeführt werden muß. Sie ergibt $\langle x^2 \rangle_S = 0.091$. Dem reziproken Verhältnis der Schwankungsquadrate entspricht nach (3.15) das Verhältnis der zugeordneten Biegesteifigkeiten

$$\frac{\langle x^2 \rangle_h}{\langle x^2 \rangle_S} = \frac{\kappa_S}{\kappa_h} = \frac{1}{1.48}. \quad (3.23)$$

Es konnte demnach an einem konkreten Beispiel gezeigt werden, daß die Einbeziehung höherer Krümmungsordnungen zur Biegeenergie eine deutliche Abnahme der Biegesteifigkeit mit sich bringt, wenn damit die Begünstigung stärker gekrümmter Membranformen einhergeht. Der erweiterte Ausdruck für die Biegeenergie und die entsprechenden Parameter sind Arbeiten entlehnt, in denen mit Methoden der Monte Carlo Simulation gezeigt werden konnte, daß die zusätzlichen Terme für die Bildung einer Überstruktur auf einer ursprünglich ebenen Membran verantwortlich sind.

Nachdem wir für die Herleitung der Beziehung (3.23) den Beitrag der Krempe zur Gesamtenergie eines angeregten Hutes zunächst vernachlässigt haben, wollen wir nun abschätzen wie groß er ist, wenn höhere Krümmungsordnungen im Spiel sind. Der Verlauf der Krempe ist durch die Krümmung c_K der thermisch angeregten Kappe eindeutig vorgegeben. Gemäß den in Kap.3.1.3.2 eingeführten und speziell in Abb.3.5 dargestellten Definitionen gilt am Übergang zur Krempe $\varphi(r_D) = \varphi_D$. Ihre Hauptkrümmung c läßt sich dann durch $c(r) = \varphi_D r_D / r^2$ beschreiben. Integration der Energiedichte über die Fläche ergibt den energetischen Beitrag der

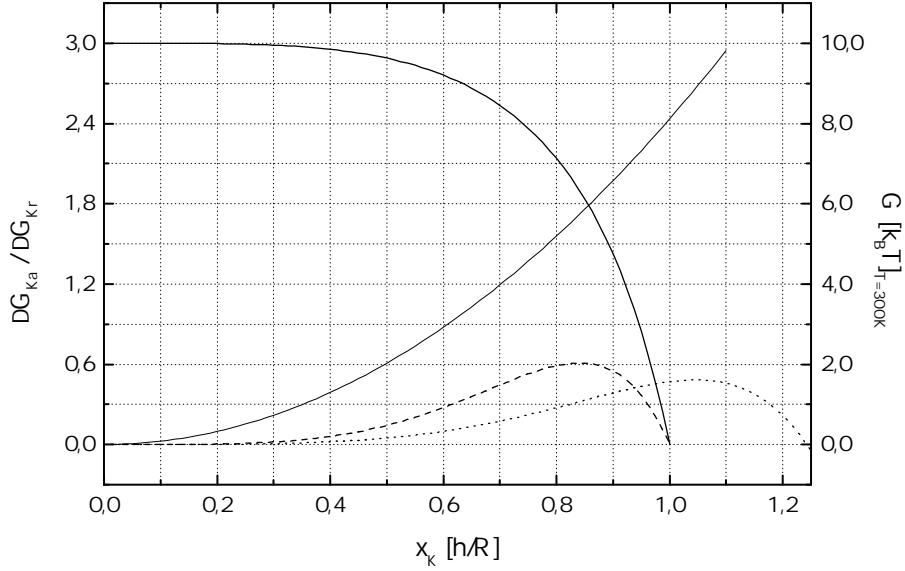


Abbildung 3.7: Vergleich der Beiträge höherer Ordnung zur krümmungselastischen Energie, aufgeschlüsselt nach einem Anteil für die Kappe (Term: $\Delta G_{Ka} = G_{Ka} - G_{Ka,h}$ aus (3.25) und (3.20); dünn gestrichelt) und einem für die Krempe (Term: $\Delta G_{Kr} = G_{Kr}$ aus (3.24); dünn gepunktet) eines thermisch angeregten Hutes mit dessen gesamter Energie in Hookescher Näherung (Term: G_H aus (3.25); dünn durchgezogen). Zur Definition eines Hutes siehe Abb.3.5. Die Energiebeiträge sind in Einheiten von $k_B T$ für $T = 300^\circ K$ gegen die angeregte normierte Kappenkrümmung $x_K = c_K h$ aufgetragen, die in (3.19) definiert ist. Die negativen Beiträge höherer Ordnung sind dem Betrag nach eingezeichnet. Die dicke durchgezogene Linie beschreibt das Verhältnis $\Delta G_{Ka}/\Delta G_{Kr}$ zwischen dem Beitrag höherer Ordnung der Kappe und dem der Krempe gegen die normierte Kappenkrümmung x_K .

Krempe $G_{Kr}(c_K)$ durch die Terme höherer Krümmungsordnung bei einer vorgegebenen Kappenkrümmung c_K . Unter Vernachlässigung des Neigungswinkels φ läßt sich dies formulieren als

$$G_{Kr}(c_K) = \int_{r_D}^{\infty} \left(-\bar{\kappa}_2 c(r)^4 + \bar{\kappa}_4 c(r)^8 \right) 2\pi r dr .$$

Einsetzen von $c(r) = \varphi_D r_D / r^2$ und Integration ergibt

$$G_{Kr}(c_K) = -\frac{\pi}{3} \bar{\kappa}_2 \frac{\varphi_D^4}{r_D^2} + \frac{\pi}{7} \bar{\kappa}_4 \frac{\varphi_D^8}{r_D^6} ,$$

woraus mit $c_K = \varphi_D / r_D$ und $a_D = \pi r_D^2$

$$G_{Kr}(c_K) = -\frac{1}{3} \bar{\kappa}_2 a_D c_K^4 + \frac{1}{7} \bar{\kappa}_4 a_D c_K^8 \quad (3.24)$$

folgt, was den Vergleich mit der Hookeschen Energie der Kappe

$$G_{Ka,h} = 2\kappa a_D c_K^2 \quad (3.25)$$

vereinfacht. In Abb.3.7 sind die verschiedenen Energiebeiträge zu einem Hut sowohl in der Hookeschen als auch der um höhere Ordnungen erweiterten Näherung zusammengestellt. Der Betrag der Energiekorrektur weist für die Kappe und die Krempe

einen vergleichbaren Verlauf auf. Nur steigt der Beitrag der Kappe schneller mit der Krümmung an und erreicht den Maximalwert früher. Erst bei $x = 0.94$, d.h. einer Krümmung von $c_K = 1/2.1nm^{-1}$, ist die Energieabsenkung durch die Krempe so groß wie durch die Kappe. Mit Hilfe der Kurve in Abb.3.7, die das Verhältnis zwischen beiden Korrekturen $\Delta G_{Ka}/\Delta G_{Kr}$ angibt, kann man ablesen, daß bis zu einer Krümmung von $x = 0.8$ der Anteil der Kappe mehr als doppelt so groß ist wie der der Krempe. Als Fazit läßt sich daher ziehen, daß innerhalb des Bereiches der Krümmungen, der keine vernachlässigbar geringe Anregungswahrscheinlichkeit besitzt (vgl. Abb.3.6), der Beitrag der Energieabsenkung in der Kappe deutlich überwiegt. Wir gehen daher davon aus, daß die Vernachlässigung des Beitrags der Krempe die Abschätzung der Biegesteifigkeit nicht in Frage stellt. Qualitativ läßt sich argumentieren, daß die bislang unberücksichtigte zusätzliche Absenkung der Energie in Form des Beitrages der Krempe besonders bei großen Krümmungen eine weitere Abnahme der Biegesteifigkeit bewirken sollte. Je schlechter jedoch die thermische Anregungsenergie innerhalb einer definierten Scheibe lokalisierbar ist, umso unbrauchbarer wird das Hutmodell.

3.2 Wechselwirkung zwischen Membranen

Ausgehend von zwei vollkommen ebenen durch einen konstanten Abstand l voneinander getrennten Membranen in einem flüssigen Medium, setzt sich ihr Wechselwirkungspotential pro Fläche V_{dir} aus folgenden Beiträgen zusammen: Einem anziehenden langreichweitigen (van der Waals, V_{vdW}), einem abstoßenden schnell abfallenden (Hydratation, V_H) und einem bei gleicher Oberflächenladung der Membranen in einer Lösung mit einwertigen Ionen repulsiven, dessen Reichweite je nach Ionenstärke ausfällt (Elektrostatik, V_E). Zusätzlich zu diesen sog. *direkten* Wechselwirkungen, die superponierbar sind

$$V_{dir} = V_{vdW} + V_H + V_E, \quad (3.26)$$

muß bei flexiblen Membranen noch der repulsive, in vielen Fällen langreichweitige Beitrag durch thermisch angeregte *Undulationen* (V_{Und}) berücksichtigt werden. Er kann zu dem direkten Anteil nur dann addiert werden, wenn die Abweichung der Membran von ihrer Mittellage nicht zu groß ausfällt. Auf diesen Punkt wird detaillierter eingegangen, nachdem die einzelnen Wechselwirkungen im Hinblick auf Membranen vorgestellt wurden. Eine übersichtliche Einführung in die Thematik der Wechselwirkung zwischen Membranen liegt in [94] vor, eine allgemeinere Beschreibung von kolloidalen Wechselwirkungen in [75].

3.2.1 Van der Waals

Das Potential zwischen im Mittel unorientierten durch einen Abstand l voneinander getrennten Dipolen fällt bei genügend großen Abständen mit $1/l^6$ ab (Keesom-Energie). Dasselbe gilt für die Wechselwirkung zwischen einem gegebenen und durch dessen Feld induzierten Dipol. Geht das ursprüngliche Feld durch spontane Polarisation von einem unpolarisierten Molekül aus, spricht man von (London'schen) Dispersionskräften. Alle Beiträge lassen sich unter dem Begriff van der Waals Wechselwirkung zusammenfassen. Sie ist für zwei gleiche Substanzen in einem Medium

immer anziehend.

Um das Potential von ausgedehnten Objekten definierter Geometrie zu bestimmen, lassen sich nach einer häufig angewandten Näherung [95] die Beiträge einzelner Moleküle paarweise aufsummieren. Für die im folgenden betrachtete Anordnung zweier als homogene Platten angesehener Membranen der Dicke b in einem Abstand l ergibt sich die Energiedichte (Energie pro Fläche) [96]

$$V_{vdW} = \frac{A^H}{12\pi} \left(\frac{1}{l^2} + \frac{1}{(l+2b)^2} - \frac{2}{(l+b)^2} \right). \quad (3.27)$$

Zum ersten Faktor tragen durch die Hamakerkonstante A^H die dielektrischen Eigenschaften der beteiligten Medien bei, während sich im zweiten die spezielle Geometrie der Anordnung widerspiegelt. Zwei gleich große Vollkugeln im Abstand l ziehen sich beispielsweise mit $V_{vdW} \propto 1/l$ an [75]. Im Bereich geringer Abstände zwischen den Schichten ($l < b$) fällt V_{vdW} mit $1/l^2$ ab (Halbraumnäherung), für $l > b$ gilt $V_{vdW} \propto 1/l^4$. Die Membrandicke liegt in der Größenordnung von $b = 40\text{\AA}$.

Im Rahmen der sog. Lifschitztheorie, die auf quantenfeldtheoretischen Grundlagen beruht, gelten die beteiligten Medien als Kontinuum und die Annahme der paarweisen Summation fällt weg. Wird zur Berechnung der Hamakerkonstante für den Dispersionsbeitrag ausschließlich die Absorptionsfrequenz ν_e im UV-Bereich berücksichtigt, läßt sich A^H aus (3.27) abschätzen durch [75]

$$A^H = A_{\nu=0}^H + A_{\nu>0}^H = \frac{3}{4}k_B T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{(n_1^2 + n_2^2)^{3/2}}. \quad (3.28)$$

Die Indices stehen für die unterschiedlichen Medien bestehend aus Wasser (1) und Kohlenwasserstoffen (2). Der Nullfrequenzanteil $A_{\nu=0}^H$ kommt durch die Orientierungspolarisation und induzierte Polarisation zustande. Mit den statischen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_1 = 80$ und $\epsilon_2 = 2$ erreicht $A_{\nu=0}^H$ für das System fast seinen größtmöglichen Wert von $0.75k_B T$. Der zweite Summand in (3.28) entspricht dem Dispersionsanteil der Wechselwirkung. Einsetzen der Brechungsindizes $n_1 = 1.33$, $n_2 = 1.5$ und der Absorptionsfrequenz $\nu_e = 3 \cdot 10^{15}$ ergibt $A_{\nu>0}^H = 0.17 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$. Bei $T = 300^\circ K$ erhält man für $A_{\nu=0}^H = 0.68k_B T = 0.28 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$. Der frequenzabhängige und der unabhängige Beitrag zur Hamakerkonstante sind also vergleichbar groß. Befinden sich im Wasser Elektrolyte, wird der Nullfrequenzterm abgeschwächt. Ist die Debye-Hückel Länge λ_D (vgl. 3.35) klein im Vergleich zum Membranabstand l , fällt $A_{\nu=0}^H$ exponentiell mit l ab [96]

$$A_{\nu=0}^H(l) \propto A_{\nu=0}^H \exp(-2l/\lambda_D). \quad (3.29)$$

Kommt der Abstand l in die Größenordnung der Wellenlänge einer Dipoloszillation im Medium, ist das Potential zwischen zwei Molekülen durch $1/l^7$ anstelle von $1/l^6$ gegeben. Unter Berücksichtigung der Retardierung fällt der Dispersionsanteil im Fall paralleler Schichten dementsprechend mit $1/l^5$ ab.

Anhand dieses Beispiels wird deutlich, daß eine einheitliche Betrachtung aller Anteile zur van der Waals Wechselwirkung eine starke Vereinfachung darstellt, die nur in Grenzen gültig ist. Dazu zählt auch die in (3.27) eingeführte strikte Aufteilung in einen geometrischen und dielektrischen Anteil. Sie hält einer genaueren

Untersuchung nicht stand, sondern muß einer Darstellung weichen, in der die Hamakerkonstante in eine Funktion $A^H(l, b)$ übergeht, die schwächer als der geometrische Faktor vom Abstand l und der Membrandicke b abhängt [96]. Zerlegt man $A^H(l, b)$ in Anteile, die dem jeweiligen Frequenzbereich entsprechen (z.B. Null, IR und UV), so weist jeder eine charakteristische Abstandsabhängigkeit auf [97].

3.2.2 Hydratation

Einer Zunahme des äußeren Druckes P auf ein Vielschichtsystem entspricht eine Abnahme der Wasserschichtdicke l zwischen den einzelnen Membranen. Unabhängig davon, ob das System einem (Wasser-) Dampfdruck [21] ausgesetzt wird oder einem osmotischen Druck [98] [20], zeigt der Verlauf des durch Röntgenbeugung gemessenen Abstandes gegen den Druck kein sprunghaftes Verhalten. Innerhalb eines Druckbereiches von ungefähr unterhalb einer bis zu $P = 1000 atm$ wurde der empirische Zusammenhang

$$P(l) = P_0 \exp(-l/\lambda_h) \quad (3.30)$$

für unterschiedliche Lipid-Wasser Systeme sowohl in der fluiden als auch in der Gel-Phase festgestellt [99] [100] [101] [102]. Die beobachtete Zerfallslänge λ_h ist nicht universell, sondern variiert je nach untersuchtem System zwischen 1 \AA und 3 \AA , der Druck P_0 wurde in einem Bereich von $4 \cdot 10^7 Pa < P_0 < 4 \cdot 10^9 Pa$ gefunden. Einen Überblick über die mittlerweile sehr umfangreiche Literatur zu den osmotischen Druck-Messungen findet man in [21] oder [103].

Einen weiteren experimentellen Zugang bietet der sog. „Oberflächenkraftapparat“¹. Bei dieser Methode wird die Kraft zwischen zwei senkrecht montierten mit Membranen beschichteten Glimmerzylindern direkt in Abhängigkeit vom Abstand gemessen. Die Ergebnisse stimmen mit (3.30) überein [104] [105] [106].

Es gibt grundsätzlich zwei mögliche Erklärungsansätze für die kurzreichweitige exponentiell abfallende Abstoßung zwischen ungeladenen Membranen. Während der eine auf der durch die polare Grenzfläche erzeugten abstandsabhängigen Störung der Wasserstruktur basiert (Hydratation) [107], spielen beim zweiten sterische Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen eine Rolle. Sie kommen z.B. dadurch zustande, daß sich einzelne Lipidmoleküle teilweise aus der Schicht herausbewegen (Protrusion) [108] [109] oder sich Kopfgruppen überlagern [110] [60]. In [111] werden beide Ansätze diskutiert.

3.2.3 Elektrostatik

Die Aufladung von Lipidmembranen ist durch mehrere Mechanismen denkbar. Zum einen können geladene Lipide wie PS oder PG der Membran angehören. Es ist jedoch auch möglich, daß z.B. durch Peroxidation von Kohlenwasserstoffketten entstandene ionische Verunreinigungen wie Lysolipide oder PA Bestandteil der Doppelschicht bleiben. Des weiteren ist die Dissoziation der Kopfgruppen denkbar [112]. Zum anderen können sich Ionen aus der Lösung an die Membranoberfläche anlagern [113].

Bringt man eine negativ geladene Membran in einen Elektrolyten, nimmt die Konzentration der positiven Gegenionen in Membrannähe zu und es bildet sich eine

¹Übersetzung des englischen Begriffes *surface force apparatus*

diffusive Ionenschicht aus. Für ein vorgegebenes elektrostatisches Potential Ψ läßt sich die Dichte n_i der Ionen mit der Ladung q_i durch die Boltzmannverteilung

$$n_i = n_i^0 \exp(-q_i \Psi / k_B T) \quad (3.31)$$

beschreiben, wobei n_i^0 der Dichte bei $\Psi = 0$ entspricht. Ein Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte und dem Potential Ψ ist durch die Poisson-Gleichung

$$\Delta \Psi = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0} \quad (3.32)$$

gegeben. Drückt man die Ladungsdichte durch die Ionendichte aus $\rho = \sum_i q_i n_i$ (der Index i umfaßt alle gelösten Ionensorten) und setzt (3.31) für n_i ein, erhält man die Poisson-Boltzmann Gleichung

$$\Delta \Psi = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i q_i n_i^0 \exp(-q_i \Psi / k_B T). \quad (3.33)$$

Die Dielektrizitätskonstante ϵ des Mediums wird dabei als konstant angenommen. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Randbedingungen läßt sich aus (3.33) der ortsabhängige Verlauf des elektrostatischen Potentials bestimmen. Aus (3.31) kann dann auf die Ionendichte geschlossen werden. Bei ebener Geometrie hängen beide Größen nur vom Abstand x zur geladenen Oberfläche ab.

Stehen sich zwei ebene geladene Oberflächen in einem Elektrolyten mit einem konstanten Abstand l gegenüber, so ist der Druck P proportional zum Unterschied der Gesamtionendichte in der Mitte $n_i(x = l/2)$ und im Reservoir n_i^0 (vgl. (3.31)) [75]

$$P = k_B T \sum_i (n_i(x = l/2) - n_i^0). \quad (3.34)$$

Werden nun Membranen näherungsweise als planare geladene Oberflächen in einem Kontinuum betrachtet, sind die oben aufgestellten Gleichungen gültig. Zur Diskussion des Druckes ist die Einführung von einer charakteristischen Länge zweckmäßig: Die Debye-Länge ist mit

$$\lambda_D = \left(\epsilon \epsilon_0 k_B T / \sum_i n_i^0 q_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.35)$$

als Maß für die Stärke des Elektrolyten anzusehen. Für NaCl in Wasser bei $25^\circ C$ gilt z.B. $\lambda_D = 0.304 \sqrt{[NaCl]}$. Einer Molkonzentration des Salzes von $10^{-4} M$ entspricht $\lambda_D = 30.4 nm$, $10^{-2} M$ $3.04 nm$. Wasser mit einem pH-Wert von 7 besitzt eine Debye-Länge von ca. $1 \mu m$. Der Druck wird nun für zwei spezielle Konstellationen angegeben: Im ersten Fall liegt verglichen mit der thermischen Energie $k_B T$ ein kleines Oberflächenpotential Φ^0 in einem (1:1)-Elektrolyten (z.B. NaCl) vor, im zweiten befinden sich ausschließlich die Gegenladungen zur Oberflächenladung in Lösung.

1. Druck in einem (1:1)-Elektrolyten bei geringem Oberflächenpotential:
Wegen des kleinen Argumentes der Exponentialfunktion in (3.33) kann diese um Null entwickelt werden, so daß man nun

$$\Delta \Psi = \lambda_D^{-2} \Psi \quad (3.36)$$

erhält. Das elektrostatische Potential fällt also jeweils von dem Wert an der Oberfläche Ψ^0 exponentiell mit der Zerfallslänge λ_D bis zur Mitte ab. Der Druck zwischen den Membranen ist für $l > \lambda_D$ durch

$$P(l) \propto \sigma_{el}^2 \exp(-l/\lambda_D) \quad (3.37)$$

gegeben [114]. Für $l \ll \lambda_D$ gilt:

$$P(l) \propto \sigma_{el} k_B T / ql \quad (3.38)$$

2. Ausschließlich Gegenionen:

In diesem Fall kann die Poisson-Boltzmann Gleichung analytisch gelöst werden. Der Druck kann bei geringen Abständen $l \ll \lambda_G$ durch denselben Ausdruck wie in (3.38) beschrieben werden. Für größere Abstände $l \gg \lambda_G$ nimmt der Druck stärker mit dem Abstand ab:

$$P(l) \propto (k_B T)^2 / ql^2. \quad (3.39)$$

Die sog. Gouy-Chapman Länge $\lambda_G \propto 1/\sigma_{el}$, die den Übergang zwischen beiden Bereichen definiert, ist als ein Maß für die Größe der Ladungsdichte an der Oberfläche anzusehen.

Eine ausführliche Beschreibung der elektrostatischen Eigenschaften von Membranen ist in [114] nachzulesen.

3.2.4 Undulationen

Ungespannte fluide Membranen zeigen thermisch angeregte, optisch sichtbare Fluktuationen, sog. Undulationen, deren Amplitude von der Biegesteifigkeit abhängt. Befindet sich eine Membran zwischen zwei parallel verlaufenden Wänden (Abb.3.8), deren Abstand so gewählt wird, daß sich die Undulationen nicht voll ausbilden können, geht mit deren Unterdrückung eine Verringerung der Konfigurationsentropie einher. Damit ist wiederum ein Druck auf die Begrenzungswände verbunden. Handelt es sich bei dem eingrenzenden Potential um ein Kastenpotential, bezeichnet man die Wechselwirkung als sterisch. Das Skalenverhalten des Druckes läßt sich dann nach Helfrich [115] wie folgt abschätzen: Ausgangspunkt ist, daß Undulationen spannungsfreier Membranen skaleninvariant sind, d.h. ihr mittleres Amplitudenquadrat $\langle u^2 \rangle$ ist proportional zur Basisfläche A . In Kap.3.1.3.1 wurde am Beispiel einer quadratischen Membran mit periodischen Randbedingungen die Beziehung

$$\langle u^2 \rangle \propto \frac{A k_B T}{\kappa}. \quad (3.40)$$

hergeleitet (3.12). Aufgrund der Skaleninvarianz der Fluktuationen ist es möglich, die Membran in so große Flächenelemente zu unterteilen, daß deren Fluktuationen gerade von einer zur anderen Wand reichen. Entspricht $2l$ dem Abstand zwischen den Wänden und u_{max} der maximalen Auslenkung, läßt sich dies schreiben als $u_{max} = l$. Da die maximale Amplitude u_{max} größer ist als $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$, gilt $u_{max}^2 = k \langle u^2 \rangle$, mit einer Konstanten $k > 1$, was zu $A \propto l^2 \kappa / T$ führt. Die

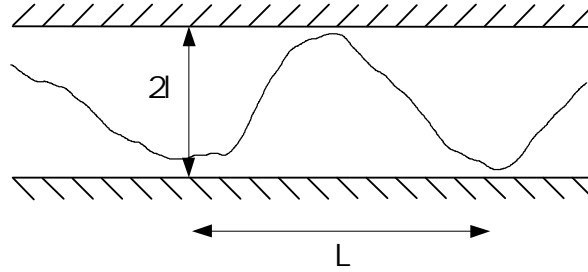


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung einer Membran mit Fluktuationen zwischen zwei Wänden. Moden mit einer Wellenlänge $\lambda > L$ werden unterdrückt, da mit ihnen im Mittel Amplituden einhergehen, die größer als der Abstand der Begrenzung sind. Der durch die Einschränkung der Konfigurationsentropie der Membran bedingte Druck auf die Wände läßt sich abschätzen, wenn man sich die Membran als ein ideales Gas aus jeweils voneinander unabhängigen Stücken im Volumen $2lL^2$ vorstellt.

Konstante wurde zu $k = 6$ abgeschätzt [115] [33]. In Abb.3.8 ist anschaulich dargestellt, wie gerade Membranstücke der lateralen Abmessung $L = \sqrt{A}$ den Abstand zwischen den Wänden ausfüllen. Unter der Voraussetzung, daß die durch die Unterteilung entstandenen Flächenelemente unabhängig sind, kann man sie als ideales Gas betrachten. Sie nehmen das Volumen $V = 2lA$ ein, so daß aus $P_{und}V = k_B T$

$$P_{und} \propto \frac{(k_B T)^2}{\kappa} \frac{1}{l^3} \quad (3.41)$$

folgt. Der vollständige Ausdruck der Energie pro Fläche zwischen Membranen im Stapel, die sich durch Undulationen rein sterisch abstoßen, ist ausgehend von der Landau de Gennes–Theorie für smektische Flüssigkristalle [116] durch

$$V_{und} = \frac{3\pi^2}{128} \frac{(k_B T)^2}{\kappa \bar{l}^2} \quad (3.42)$$

gegeben [115]. Bei \bar{l} handelt es sich um den mittleren Abstand zwischen Membranen. Mit anderen Berechnungsmethoden (Monte Carlo Simulation [117]; Renormierungstheorie [118]) wurden ungefähr halb so große numerische Vorfaktoren erhalten.

Wird auf eine Membran eine laterale Spannung σ ausgeübt, nehmen vor allem die Undulationsamplituden der langwelligen Moden ab. Dadurch sinkt der Druck auf eine Begrenzung besonders bei großen Abständen ab. Geht man für das mittlere Schwankungsquadrat von

$$\langle u^2 \rangle \propto \frac{k_B T}{\sigma} \ln\left(1 + \frac{A\sigma}{\kappa}\right) \quad (3.43)$$

aus, läßt sich mit denselben Skalierungsargumenten wie im spannungsfreien Fall für den Druck

$$P_{und} \propto \frac{\sigma k_B T}{l\kappa} \left(\exp\left(\frac{4\pi\sigma l^2}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1} \quad (3.44)$$

herleiten [33]. Für kleine Argumente der Exponentialfunktion, d.h. $l \ll \sqrt{k_B T/\sigma}$ geht (3.44) in (3.41) über, so daß dann der Druck durch die Biegesteifigkeit vorgegeben wird. Andernfalls überwiegt die Spannung und der Druck nimmt exponentiell mit dem Abstand ab. Der Übergang zwischen beiden Bereichen findet für

$T = 300^\circ K$ und $\sigma = 4 \cdot 10^{-2} \text{dyn/cm}^2$ bei $l = 10 \text{nm}$, für $\sigma = 4 \cdot 10^{-6} \text{dyn/cm}^2$ bei $l = 1 \mu\text{m}$ statt. Renormierungsgruppentheoretische Rechnungen ergaben auch einen exponentiellen Abfall des Druckes durch Spannung mit dem Exponenten $e \propto l\sqrt{\sigma/(k_B T)}$ [119].

Innerhalb eines Modells [33] [120] [37] wird der spannungsabhängige Druck aus (3.44) mit der van der Waalswechselwirkung in der Halbraumnäherung bilanziert und daraus ein Gleichgewichtsabstand l_{eq} bestimmt. Er hängt von der Spannung gemäß $l_{eq}^2 \propto 1/\sigma$ ab und entspricht dem Abstand, den entsprechend gespannte Membranen einnehmen. Experimente, in denen spannungsinduzierte Adhäsion zwischen Membranen im Vielschichtsystem untersucht wurde [121], bestätigen den Zusammenhang zwischen l_{eq} und σ . Die durch Abkühlung induzierte Spannung wurde in diesen Messungen durch Auswertung von Kontaktbildungen von adhärierenden Membranen im halbzyklischen Rand des planaren Stapels zum Überschußwasser bestimmt, der mittlere Abstand zwischen den Membranen konnte durch Fluoreszenzmethoden festgestellt werden. Eine Einordnung der spannungsinduzierten Adhäsion in einen allgemeineren Kontext für effektive Membranwechselwirkungen erfolgt im nächsten Abschnitt.

3.2.5 Zusammenspiel der Wechselwirkungen

Ein Kriterium, ob der Superpositionsansatz auch für die direkte und die sterische Wechselwirkung gültig ist, besteht in dem Vergleich der Flanken der jeweilige Potentiale [94]. Im Fall rein sterischer Abstoßung ungespannter Membranen wurde gezeigt, daß $V_{Und} \propto 1/l^2$ gilt (3.42). Je nachdem, ob das direkte Potential V_{dir} schneller, vergleichbar schnell oder langsamer abfällt als V_{und} , befindet sich das System im *starken*, *mittleren* bzw. *schwachen Fluktuationsregime* [94] [122] [123]. Nur für schwache Fluktuationen kann der Superpositionsansatz uneingeschränkt als Ausdruck der Gesamtwechselwirkung

$$V = V_{dir} + V_{und} \quad (3.45)$$

angewendet werden [124].

Neutrale Membranen sind, je nachdem, ob sie gespannt sind ($\sigma > 0$) oder nicht ($\sigma = 0$), dem schwachen bzw. starken Fluktuationsregime zuzuordnen. Ihre direkte Wechselwirkung kann als eine Überlagerung des kurzreichweitigen Hydratations- und langreichweitigen van der Waalsbeitrags betrachtet werden. Letzterer fällt mindestens mit $1/l^4$ ab, wenn der Membranabstand l größer als die Dicke ist (Kap.3.2.1). Das Potential der rein sterischen Wechselwirkung nimmt für $\sigma = 0$ mit $1/l^2$, für $\sigma > 0$ im wesentlichen exponentiell mit dem Abstand ab (Kap. 3.2.4). Im ersten Fall dominiert bei großen Abständen demnach die direkte Wechselwirkung, im zweiten die rein sterische.

Eine Herangehensweise zur Berechnung der gesamten Wechselwirkung besteht in der Anwendung der funktionalen Renormierung auf den direkten Anteil [125] [126]. Vereinfacht dargestellt werden bei dieser iterativen Methode die auf das Intervall der Wellenzahl $q_{min} < q < q_{max}$ begrenzten Fluktuationen durch die Grenze q_{max}/f , $f > 1$ in einen kurzwelligen und einen langwelligen Bereich unterteilt. Über die kurzwelligen Beiträge zum direkten Potential wird jeweils summiert und nach

Reskalierung der Längen erneut begonnen. Entspricht a_{min} einem Moleküldurchmesser, so ist die anfängliche obere Grenze der Wellenzahl durch $q_{max} = 2\pi/a_{min}$ gegeben und es wird über eine Länge von $f a_{min}$ integriert. Nach dem i -ten Iterationsschritt wird die direkte Wechselwirkung über Segmente der Größe $f^i a_{min}$ integriert, nachdem die kurzwelligeren Fluktuationen durch die vorherigen Schritte geglättet wurden.

Die Renormierungstheorie sagt einen kontinuierlichen temperaturabhängigen Entbindungsübergang zweier Membranen für das starke Fluktuationsregime vorher [125], falls das direkte Potential nur ein Minimum aufweist. Tritt dagegen zu größeren Abständen nach dem ersten Minimum nochmals eine Barriere auf, kann der Übergang auch diskontinuierlich erfolgen [127]. Für das einfache Potential wurde folgendes Skalenverhalten gefunden: Nähert sich die Temperatur T der Übergangstemperatur T^* von unten, divergiert der mittlere Abstand l gemäß $l \propto |(T - T^*)|^\psi$ [125]. Der kritische Exponent $\psi \approx 1$ wurde auch durch Monte-Carlo Simulationen bestätigt [128].

Im schwachen Fluktuationsregime hingegen bleiben die Membranen immer im gebundenen Zustand. Während also gespannte neutrale Membranen stets gebunden sind (vgl. Kap.3.2.4) [129], erwartet man für ungespannte einen Übergang in einen ungebundenen Zustand. Ob die Übergangstemperatur in einen experimentell zugänglichen Bereich fällt, hängt von der relativen Stärke der Wechselwirkungen ab.

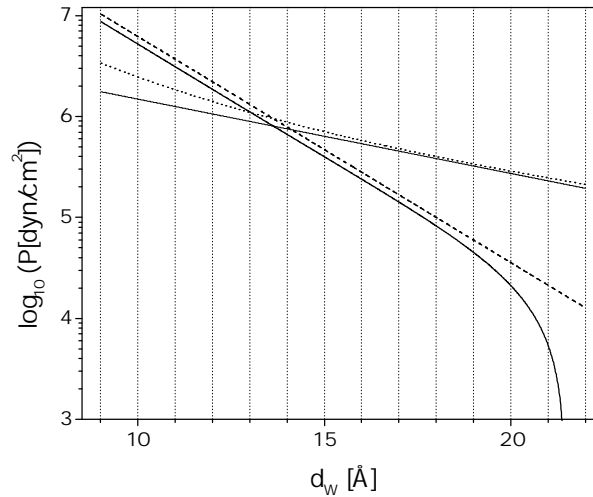


Abbildung 3.9: Auswertung einer Messung von Petrache et al., bei der mit Röntgenbeugung der Membranabstand d_W im Vielschichtsystem (EYPC bei 30°C) in Abhängigkeit vom angelegten osmotischen Druck P in einem Bereich von $5\text{Å} < d_W < 19\text{Å}$ bestimmt wurde [130]. Die als dicke durchgezogene Linie eingezeichnete Kurve stellt in dem benannten Abstandsbereich eine modellabhängige Fitfunktion für die gemessenen Werte dar; ab $d_W > 19\text{Å}$ ist sie als Extrapolierung aufzufassen, deren Nulldurchgang bei $d_W = 21.5\text{Å}$ liegt. Als Beiträge zum Gesamtdruck P sind die Anteile folgender Wechselwirkungen eingezeichnet: Hydratation (gestrichelt), Undulation (dünn durchgezogen) und Van der Waals (Betrag, gepunktet). Aus [130], (Petrache et al.).

Ein reversibler, durch Temperaturänderungen verursachter spontaner Haftüber-

gang wurde experimentell für DGDG-Membranen in Salzlösung mit einer Konzentration von $100mM$ NaCl gefunden [131]. Der hauptsächlich an freistehenden Strängen von 2 bis zu 20 Membranen lichtmikroskopisch beobachtete Übergang erfolgt ohne Hysterese innerhalb eines Temperaturbereiches von $1^\circ C$. Dies wurde als ein Hinweis auf einen kontinuierlichen Übergang gedeutet [131]. Da es sich bei DGDG um ein ungeladenes Lipid handelt, entspricht dieses Verhalten der Vorhersage der Renormierungstheorie (s.o., [125]). Es wurde keine Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Anzahl der beteiligten Membranen festgestellt. Dieses Ergebnis wurde sowohl durch Monte-Carlo Simulationen [132] als auch durch Skalierungsargumente bestätigt [127].

Petrache et al. haben durch Anwendung hochauflösender Röntgenbeugung eine Untersuchung der Wechselwirkungen im Vielschichtsystem EYPC/Wasser durchgeführt [130]. Der Abstand zwischen den Membranen wurde durch Anlegen eines osmotischen Druckes eingestellt. Der Druck wurde durch die Konzentration eines membranunlöslichen Polymers im Überschußwasser so gewählt, daß Membranabstände von 2.5\AA bis zu 16.5\AA unterhalb des vollen Hydratationsabstandes einstellbar waren. Für die direkten Wechselwirkungspotentiale zwischen den Membranen wurden die in Kap.3.2 angegebenen Verläufe angenommen. Das Hydratationspotential fällt exponentiell mit dem Abstand ab, das van der Waals-Potential nach einem Potenzgesetz. Der Undulationsbeitrag besitzt einen exponentiellen Verlauf. Die Autoren argumentieren, daß dadurch den Auswirkungen der direkten Wechselwirkungen auf die Undulationen Rechnung getragen wird. Eine entsprechende Theorie wurde von Podgornik ausformuliert [133].

Durch Auswertung der Spektren mit Hilfe der erweiterten Caillé-Theorie [57] (siehe auch Kap.2.3.4.4) können alle freien Parameter außer der Biegesteifigkeit bestimmt werden. Der von Petrache et al. bestimmte Druck-Abstandsverlauf ist für eine Biegesteifigkeit von $10^{-19}J$ in Abb.3.9 dargestellt (dicke durchgezogene Linie). Zusätzlich sind die Beiträge der einzelnen Wechselwirkungen eingetragen. Die in Abb.3.9 eingezeichnete Druck-Abstandsfunktion wird im Rahmen des im nächsten Abschnitt vorgestellten Permeationsmodells verwendet, um den Druck zwischen benachbarten Membranen in Abhängigkeit von ihrem Abstand zu beschreiben.

3.3 Modell für Hydratisierung durch Permeation

In Anknüpfung an Versuche, bei denen das durch Wasserzugabe eingeleitete Quellverhalten von Ringproben untersucht wird (Kap.4.2), geht es in diesem Abschnitt um die Beschreibung des Eindringens von Wasser durch Permeation in ein Vielschichtsystem unter der Annahme folgender Eigenschaften: Es sei planar, randfrei, defektfrei und auf einer Seite durch ein Substrat begrenzt (Abb.3.11).

Dabei steht zunächst die Permeation des Mediums durch eine Membran im Vordergrund, wenn über ihr eine Druckdifferenz anliegt. Da das Medium als inkompressibel betrachtet wird, ist mit der Permeation eine Bewegung der Membran selber verbunden. Neben der Permeabilität der Membran hängt ihre Geschwindigkeit von der Druckdifferenz ab. Diese hebt sich in unserem Modell dann nicht zu Null auf, wenn zwei benachbarte Membranpaare einen ungleichen Abstand besitzen. Den funktionalen Zusammenhang zwischen dem Membranabstand und dem damit verbunde-

nen Druck entnehmen wir einer Druck–Abstandsmessung von Petrache et al.[130]. Im nächsten Schritt stellen wir das Gleichungssystem für das Orts- und Geschwindigkeitsfeld eines planaren Vielschichtsystems auf und weisen auf Details der numerischen Umsetzung hin. Beispiele für die berechnete zeitliche Entwicklung der Abstandsverteilung innerhalb eines Membranstapels finden sich im Anschluß an die entsprechenden experimentellen Ergebnisse (Kap.4.2).

Zunächst wird die Bewegungsgleichung einer einzelnen Membran aufgestellt, die sich aufgrund eines Druckunterschiedes im Medium bewegt. Die Fluktuation der Membran um ihre Gleichgewichtslage bleibt dabei unberücksichtigt. Herrscht auf beiden Seiten einer Membran in einem Lösungsmittel ein Druckunterschied von ΔP vor, tritt ein ausgleichender Fluß j auf. Er ist als molare Menge pro Durchtrittsfläche und Zeit definiert und durch

$$j = \Pi \Delta P / RT \quad (3.46)$$

gegeben. Dabei ist Π die Permeabilität der Membran in Einheiten einer Geschwindigkeit, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Der Fluß läßt sich mit der Geschwindigkeit v_P des Mediums durch die Membran gemäß

$$j = v_P \Delta c = v_P \rho / \alpha \quad (3.47)$$

in Beziehung setzen. Die Molkonzentration Δc wurde durch die Dichte ρ und die Molmasse α ersetzt. Für die Geschwindigkeit ergibt sich nun

$$v_P = \frac{\Delta P \Pi \alpha}{RT \rho} = k \Delta P, \quad \text{mit} \quad k = \frac{\Pi \alpha}{RT \rho}. \quad (3.48)$$

Aus (3.48) läßt sich die Flußgeschwindigkeit des Mediums durch die Membran berechnen, wenn ein Druckunterschied ΔP vorgegeben ist. Wie weiter unten diskutiert wird, ist der Druck zwischen zwei Membranen eine Funktion ihres Abstandes. Ist die Membran in der Richtung ihrer Normale (z) frei beweglich (vgl. Abb.3.10), läßt sich (3.48) auch als

$$\dot{z} = k \Delta P \quad (3.49)$$

schreiben. Ihre Geschwindigkeit entspricht dem Betrag nach der Permeationsgeschwindigkeit des Mediums durch die Membran (Abb.3.10).

In der Gleichung (3.48) tritt mit der Permeabilität Π von Wasser durch eine Lipidmembran eine empirische Größe auf. Es sind im wesentlichen zwei Modelle bekannt, nach denen die Permeation eines Wassermoleküls durch eine Membran beschrieben werden kann. Dem einen („solubility-diffusion“) liegt die Annahme zugrunde, daß die Wassermoleküle entsprechend ihrer Löslichkeit in der Membran vorkommen und diese per Diffusion überwinden. Die Membran wird dabei als eine Schicht betrachtet, die aus Kohlenwasserstoffen besteht. Dieses von mehreren Autoren favorisierte Modell (u.a. [134] [135]) sagt voraus, daß die Permeabilität unabhängig vom osmotischen Druck über die Membran ist. Ein alternatives Modell („single file“) weicht gerade in diesem Punkt davon ab, indem es eine Zunahme der Permeabilität mit ansteigendem Druck vorhersagt. Während für den diffusiven Prozeß dynamische Defekte wie z.B. Poren angenommen werden, die so klein sind, daß das eingeschlossene Wasser seine kollektiven Eigenschaften verliert, geht man bei angelegtem Druck davon aus, daß diese Defekte eine größere Molekülzahl transportieren (siehe z.B. [136][137]). Ein weiterer Unterschied beider Modelle besteht

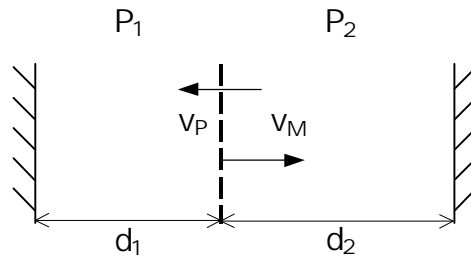


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung einer permeablen Membran in einem inkompressiblen Medium zwischen zwei parallelen Wänden. Bei einem mit steigendem Abstand d zur Wand abnehmendem Druck P ist zu erwarten, daß sich die Membran in Richtung der Position des Druckgleichgewichtes $P_1 = P_2$, $d_1 = d_2$ bewegt. Ihre momentane Geschwindigkeit v_M entspricht der der Permeation des Mediums v_P , welche im wesentlichen von der Permeabilität Π und der Druckdifferenz $\Delta P = P_1 - P_2$ abhängt (3.49).

darin, daß mit der Lösung einzelner Wassermoleküle in der Membran eine größere Aktivierungsenergie für den Permeationsprozeß erwartet wird als mit dem Transport durch Defekte. Während neuere Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung der diffusiven und osmotischen Wasserpermeation durch Membranen bestehend aus Phospholipiden das „single file“ Modell [138] direkt stützen, wurde aus der großen Aktivierungsenergie der Wasserpermeation für ungesättigte PC-Membranen kürzlich dieses Modell als Erklärung in Frage gestellt [139]. Wir werden bei den weiteren Betrachtungen die Permeabilität über den gesamten Druckbereich als konstant annehmen.

Die Permeationskonstante von Wasser durch eine fluide Membran (DPPC-Vesikeln bei 46°C) wurde ohne Anlegen eines osmotischen Druckes experimentell zu $\Pi=24\mu\text{m}/\text{s}$ bestimmt [135]. Durch die Beobachtung der osmotisch induzierten Abnahme des Radius von sphärischen EYPC-Riesenvesikeln wurde ein Wert von $\Pi=41\mu\text{m}/\text{s}$ bei Raumtemperatur in einem Druckbereich von $15 - 200\text{Pa}$ gefunden [140]. An dünnen Membranfilmen wurde für EYPC bei 25°C $\Pi=37\mu\text{m}/\text{s}$ gemessen [141]. Neuere NMR-Messungen ergeben für die diffusionskontrollierte Permeation durch PC-Membranen, die ungesättigte Lipide enthalten, wesentlich größere Werte für Π bei 25°C [139]. Für DOPC liegt Π bei $122\mu\text{m}/\text{s}$, für SOPC bei $155\mu\text{m}/\text{s}$.

Eine Druckdifferenz über eine Membran in einem Vielschichtsystem kommt zustande, wenn ihre beiden nächsten Nachbarn im Mittel einen unterschiedlichen Abstand von ihr besitzen. Der mittlere Abstand zwischen Membranen im Vielschichtsystem wurde in Abhängigkeit vom Druck von Petrache et al. für fluide PC-Membranen mit hochauflösender Röntgenbeugung gemessen [130]. Die Membranabstände wurden zwischen 2.5\AA und 16.5\AA unterhalb des vollen Hydratationsabstandes einstellt. In diesen Bereich fällt der Startwert der von uns zur Untersuchung des Anfangsquellens verwendeten Systeme vor der Zugabe von Wasser.

Der Permeationsprozeß wird im folgenden für ein planares Vielschichtsystem beschrieben, das mit der einen Seite an ein Substrat, z.B. eine Glaswand, grenzt (Abb.3.11a). Zu Beginn herrsche ein einheitlicher Abstand d_0 zwischen den Membranen vor, der deutlich unter dem Wert der vollen Hydratisierung liegt ($d_0 < d_H$). Experimentell läßt sich dies z.B. dadurch realisieren, daß man das System bei kon-

stanter Temperatur einem definierten Wasserdampfdruck aussetzt [142]. Bietet man nun ab einem gewissen Zeitpunkt $t_1=t_W$ Wasser im Überschuß an, wird dessen Konzentration im Stapel in der Regel solange ansteigen, bis benachbarte Membranen sich nicht mehr abstoßen. Ein davon abweichendes Verhalten ist denkbar, wenn das System in einem metastabilen, energetisch ungünstigeren Zustand durch Aufbau von Membranspannung stecken bleibt. Dieser Fall soll jedoch hier unberücksichtigt bleiben.

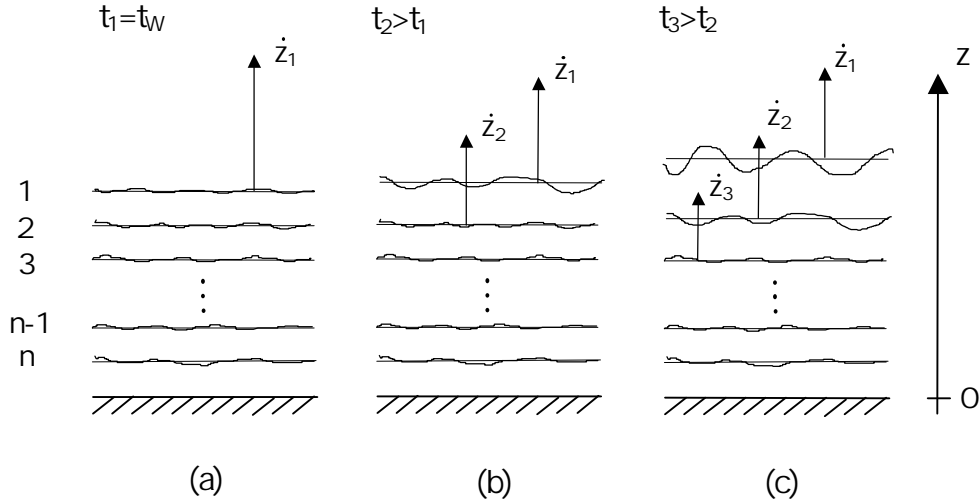


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung eines planaren, auf einer Seite durch ein Substrat begrenztes Vielschichtsystems, ausgehend von n äquidistanten Membranen. Zum Zeitpunkt $t_1=t_W$ wird dem System Wasser von einer Seite angeboten (a). Die Membranabstände nehmen von diesem Rand her zu. Die Orts-, Geschwindigkeitsverteilung zu darauffolgenden Zeitpunkten t_2, t_3 wird in (b) und (c) gezeigt.

Die Geschwindigkeit \dot{z}_i der i -ten Membran am Ort $z=z_i$ ist nach (3.49) für $n \geq i > 0$ durch

$$\dot{z}_i = k(P(z_{i-1} - z_i) - P(z_i - z_{i+1})), \quad \text{mit} \quad P(z_0 - z_1) = 0 \quad (3.50)$$

gegeben (vgl. Abb.3.11). Der Druck zwischen zwei Membranen i und $i+1$ hängt von ihrer Entfernung $\Delta z = z_i - z_{i+1}$ ab (vgl. Kap.3.2). Besitzt eine Membran zwei Nachbarn mit demselben Abstand, gleicht sich die Permeation in beiden Richtungen aus. Dies trifft zum Zeitpunkt $t_1=t_W$ auf alle Membranen außer der äußersten ($i=1$) zu (Abb.3.11a). Da sie nur einen inneren Nachbarn besitzt, dringt Wasser zwischen die erste und zweite Membran ein, wodurch sich ihr Abstand vergrößert (Abb.3.11b). Im nächsten Schritt dringt zusätzlich Wasser zwischen die zweite und dritte Membran ein, da sich die Drücke auf beiden Seiten von Membran 2 nicht mehr aufheben (Abb.3.11c).

Die Gleichung (3.50) bildet die Grundlage zur Beschreibung der Hydratisierung des Vielschichtsystems. Die zeitliche Entwicklung des Ortsfeldes wurde numerisch iteriert. Ausgehend von einem Ortsfeld der Membranen wird zunächst das Geschwindigkeitsfeld berechnet. Daraus läßt sich dann das neue Ortsfeld nach einem

definierten Zeitschritt bestimmen. Die Länge des jeweiligen Zeitintervalls wird so gewählt, daß die größte Verschiebung einer Membran innerhalb des Stapels einen Grenzwert Δd_0 unterschreitet. Dieser muß die Bedingung erfüllen, daß die zeitliche Entwicklung des Ortsfeldes unabhängig ist von einer weiteren Verkürzung der Zeitschritte. Typischerweise wurde der Grenzwert auf 1% des anfänglichen Schichtabstandes (für $t < t_W$), d.h. $\Delta d_0 \approx 0.1\text{\AA}$, festgelegt.

Zur Berechnung der Abstandsverteilung durch Permeation verwenden wir die Fitfunktion für den abstandsabhängigen Druck der Membranen von EYPC bei 30°C [130] zwischen dem druckfreien Abstand und einem bis zu ca. 12Å geringeren Wert. Im Bereich zwischen dem vollen Hydratationsabstand und 2.5Å darunter wird der Druckverlauf somit modellabhängig vorhergesagt, während er für noch geringere Abstände einem Fit an die Meßdaten entspricht (vgl. Abb.3.9).