

Kapitel 6

Simulationen grosser Flächen

Das Ziel dieses Kapitels ist es, das Phasenverhalten der Überstruktur einschliesslich möglicher Phasenübergänge zu erforschen. Die Simulation von Phasenübergängen stellt hohe Anforderungen an die Rechenleistung der zur Verfügung stehenden Maschinen: Beim Übergang des Systems von einer Phase in eine andere treten Effekte auf, die bei endlichen Simulationen zu einer unerwünschten Verfälschung der zu simulierenden Physik führen können. Aus diesen Gründen müssen wir an die Grenzen unserer Kapazitäten gehen und versuchen, möglichst grosse Flächen möglichst lange zu simulieren.

Die dabei entstehenden Resultate sind interessant genug, dass wir uns eine Weile mit ihnen beschäftigen. Ebenfalls grosses Interesse zieht die kurzzeitige Simulation maximal grosser Flächenstücke auf sich. Auf der Suche nach der experimentell gefundenen ungeordneten Überstruktur werden wir gleichzeitig auf eine Schwachstelle unserer Simulationen aufmerksam, was uns zwingt, noch ein Kapitel hinzuzufügen.

An dieser Stelle wollen wir noch eine allgemeine Bemerkung machen. Im vorhergehenden Kapitel über die Einheitszelle der Überstruktur (Kapitel 5) bilden wir, der Übersichtlichkeit wegen, oft das Vierfache der tatsächlich berechneten Einheitszelle ab. Von hier an rechnen wir derart grosse Membranflächen, dass dies nicht mehr nötig sein wird. Daher werden immer nur Bilder der tatsächlich berechneten Zelle zu sehen sein. Weiterhin ist, wenn von der Reihenfolge der Bilder gesprochen wird, der Ablauf von links oben nach rechts unten gemeint, ohne dass wir explizit darauf hinweisen.

6.1 Die Phasenübergänge

Nach einem einführenden Unterabschnitt, in dem wir unsere Vorgehensweise erläutern und eine Motivation für diese geben wollen, starten wir sogleich mit den Simulationen von Gittern einer Grösse bis zu 32×32 Stützstellen. Hierbei beschränken wir uns vorerst auf die Untersuchung eines einzigen Parametersatzes, mit dem wir ausführlich das Phasendiagramm der Überstruktur besprechen. Zur Bestätigung der gefundenen Resultate ziehen wir in einem letzten Unterabschnitt Simulationen eines zweiten Parametersatzes heran.

In diesem Kapitel beschränken wir uns auf Simulationen mit der Energiedichte, die sich aus Ausdruck (2.20) und Ausdruck (4.13) ergibt. Es gilt

$$g = \frac{1}{2}\kappa_0 J^2 + \kappa_1(\vec{\nabla} J)^2 + \kappa_2 K^2 + \kappa_4 K^4 - \Delta g(\gamma) , \quad (6.1)$$

wobei der letzte Summand für

$$\Delta g(\gamma) = \frac{kT}{2\Delta h^2} \cdot \pi \ln \left\{ \frac{1 + \frac{1}{\gamma}}{2\sqrt[4]{\gamma}} \right\}$$

steht (Vgl. Kapitel 2 und Kapitel 4).

6.1.1 Allgemeines Vorgehen

Wie bereits erwähnt, ist das Ziel dieses Kapitels, das Phasenverhalten der Überstruktur zu erfassen. Allgemein interessiert am Phasenverhalten eines physikalischen Systems in erster Linie der Übergang von einer Phase in eine andere. Versuchen wir aus diesem Grund, einen kurzen Abriss über die Beschreibung von Phasenübergängen und deren Klassifizierungsmöglichkeiten zu geben. Für eine ausführlichere Darstellung verweisen wir auf die Literatur [59, 60], auf der diese Zusammenfassung basiert.

Als thermodynamisches Potential zur Beschreibung von Phasenübergängen eines beliebigen physikalischen Systems dient die freie Enthalpie $G(T, h)$. Sie ermöglicht eine allgemeine und einheitliche Klassifikation, wobei T die Temperatur und h die intensive charakteristische Grösse zur Beschreibung des Systems darstellen. Die zu h komplementäre extensive Grösse $\Phi(T, h)$ folgt durch partielle Ableitung nach der intensiven Variablen zu

$$\Phi = - \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_T .$$

Die freie Enthalpie kann durch die Zustandssumme

$$Z = \sum_{l=1}^M \exp[-\beta E_l]$$

ausgedrückt werden zu

$$G = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{kT} ,$$

wobei M die Zahl aller möglichen Anregungszustände und E_l die Anregungsenergien des Systems sind (Vgl. Kapitel 3). Bei einem Phasenübergangspunkt findet in jedem Fall ein nichtanalytisches Verhalten von G statt.¹

Drückt sich das nichtanalytische Verhalten der freien Enthalpie bereits in ihrer ersten partiellen Ableitung nach der Temperatur

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_h$$

durch einen Sprung der Entropie S (und evtl. der extensiven Grösse Φ) aus, so haben wir es mit einem Phasenübergang erster Ordnung zu tun (Abb. 6.1). Nach Ehrenfest werden Phasenübergänge zweiter Ordnung dadurch charakterisiert, dass die ersten partiellen Ableitungen

¹Dies ist streng genommen nur im thermodynamischen Limes $M \rightarrow \infty$ möglich.

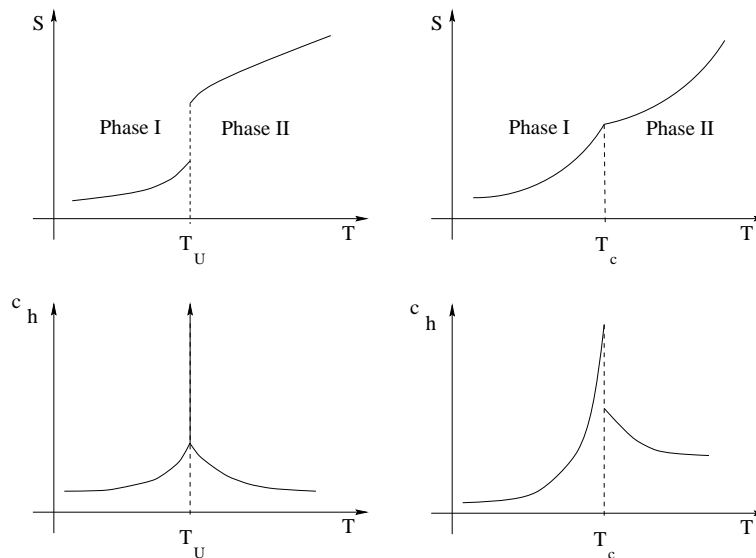


Abbildung 6.1: Gegenüberstellung von Phasenübergängen erster Ordnung (links) und zweiter Ordnung (rechts) [60]. Die obere Reihe zeigt qualitativ den Verlauf der Entropie, die untere Reihe den Verlauf der spezifischen Wärme in Abhängigkeit der Temperatur. Die Übergangstemperatur ist beim Übergang erster Ordnung mit T_U (Übergangstemperatur) und beim Übergang zweiter Ordnung mit T_c (kritische Temperatur) gekennzeichnet.

von G nach den intensiven Variablen noch stetig sind, aber mindestens eine der zweiten Ableitungen einen Sprung aufweist oder divergiert (Abb. 6.1).² Für unsere Zwecke ist lediglich der Verlauf der spezifischen Wärme

$$c_h = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_h$$

relevant.

Ein zentraler Aspekt bei der Beschreibung von Phasenübergängen ist durch den Begriff des Ordnungsparameters gegeben. Das Charakteristische eines Phasenübergangs an sich besteht nämlich darin, dass sich der Ordnungsgrad des Systems beim Wechsel von einer Phase in die andere ändert. Mathematisch wird der Ordnungsgrad mit Hilfe des Ordnungsparameters beschrieben. Dieser ist somit die charakteristische, extensive Grösse Φ des Systems, die die Änderung seines Ordnungsgrades beim Übergang ausdrückt.

Bei der Beobachtung von Phasenübergängen mittels Simulationen stoßen wir auf Schwierigkeiten, was die Bestimmung ihrer Ordnung angeht. Aus unseren Läufen können wir Informationen zur inneren Energie der Membran in Abhängigkeit der Temperatur erhalten. Bei einem Phasenübergang erster Ordnung erwarten wir dabei einen sprunghaften Anstieg der inneren Energie bei der Übergangstemperatur T_U (Abb. 6.2). Bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung erwarten wir in der Nähe der kritischen Temperatur einen Anstieg (bzw. Abfall) der inneren Energie. Bei T_c selbst müsste aufgrund des theoretischen Entropieverlaufs der Verlauf der inneren Energie einen Knick aufweisen. Durch die Endlichkeit

²Diese Charakterisierung von Phasenübergängen zweiter Ordnung ist zwar üblich, aber weder umfassend noch präzise.

der simulierten Systeme (Finite Size Effekte) müssen wir jedoch mit einem stetig differenzierbaren Verlauf rechnen (Abb. 6.2). Diese Situation kann die Bestimmung der Ordnung eines Phasenübergangs erschweren. Zur Klärung wird daher oft der Verlauf der spezifischen Wärme in Abhängigkeit der Temperatur mit herangezogen.

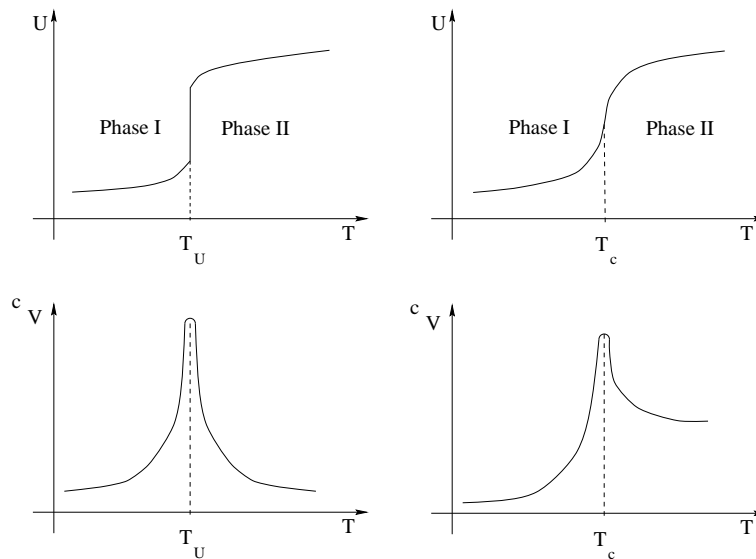


Abbildung 6.2: Gegenüberstellung von Phasenübergängen erster Ordnung (links) und zweiter Ordnung (rechts), wie wir sie aus den Simulationen erwarten. Die obere Reihe zeigt qualitativ den Verlauf der inneren Energie, die untere Reihe den Verlauf der spezifischen Wärme in Abhängigkeit der Temperatur.

Dabei müssen wir allerdings auch beim Verlauf der spezifischen Wärme mit Finite Size Effekten rechnen. Die Divergenz von c_V bei T_U des Übergangs erster Ordnung wird durch einen Spitzenverlauf endlicher Höhe ersetzt (Abb. 6.2), was ihn sehr ähnlich zum Verlauf von c_V beim Übergang zweiter Ordnung werden lässt. Bei diesem wiederum besteht die Kunst darin, aus dem Verlauf von c_V tatsächlich einen Sprung zu identifizieren (Abb. 6.2).

Bei der Beobachtung von Phasenübergängen müssen uns daher zusätzlich leicht erkennbare Unterscheidungsmerkmale helfen, zwischen den beiden Ordnungen zu unterscheiden. Beispiel hierfür ist Hysterese des Energieverlaufs oder das Auftreten metastabiler Zustände des Systems. Beide Effekte weisen auf Übergänge erster Ordnung hin.

Dieser knappe Abriss über das mögliche Phasenverhalten physikalischer Systeme soll uns genügen. Wenden wir uns jetzt der tatsächlichen Vorgehensweise bei unseren Simulationen zu.

Für unsere Untersuchungen benötigen wir die innere Energie der Membran. Während eines Simulationslaufs wird in regelmässigen Abständen sowohl ihre Energiedichte, als auch ihre reale Fläche protokolliert. Durch Multiplikation dieser beiden Werte miteinander lässt sich die innere Energie zurückrechnen. Diesen Sachverhalt machen wir uns zunutze.

Dabei gehen wir so vor, dass wir eine Reihe von Simulationsläufen starten, die sich nur in ihrer Lauftemperatur voneinander unterscheiden.³ Die Membrankantenlänge, die Stützstellenzahl, die Module und die Sweepzahl sollen bei allen Läufen einer so definierten Gruppe

³Es sei explizit darauf hingewiesen, dass wir hier kein Simulated Annealing durchführen, sondern jede Simulation für sich bei konstanter Temperatur halten.

gleich sein. Ausgangssituation ist zudem die flache Membran ($z(u, v) = 0, \forall u, v$).

Wenn wir am Ende eines Laufs mit konstanter Temperatur den Verlauf der Membranenergie betrachten, so können wir über einen weiten Temperaturbereich hinweg im Falle eines Auftretens von Sattelstruktur deutlich zwei Bereiche unterscheiden (Abb. 6.3). Der erste Bereich kann der noch flachen Membran der Startsituation zugeordnet werden und hat positive Energie. Nach einem Sprung zu einem tieferen Wert (dieser Wert kann negativ sein) bleibt die Energie auf jenem Niveau und sowohl aus dem Verlauf der Fläche, als auch aus den Bildern der errechneten Strukturen können wir erkennen, dass nach diesem Sprung die Überstruktur stabil ist.

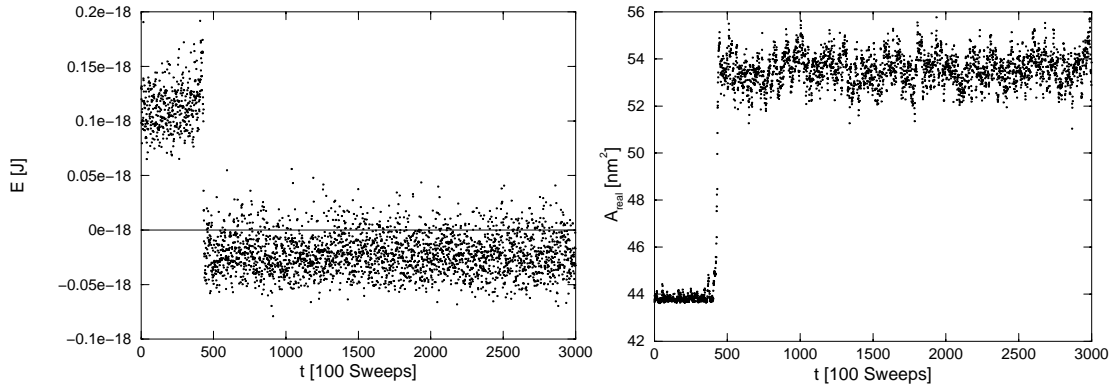


Abbildung 6.3: Dargestellt ist der Verlauf der protokollierten Energie E (links) und der Fläche A_{real} (rechts) je in Abhängigkeit der Anzahl Sweeps (insgesamt 300'000) für einen Lauf bei fester Temperatur $T = 231.8K$. Die verwendeten Parameter werden durch Tabelle 6.1 wiedergegeben, wobei die Fläche ein 8×8 -Stützstellengitter ist.

Das Verhalten der Überstruktur interessiert uns und somit die M Werte der Energie nach dem Sprung E'_l ($l = 1, \dots, M$). Tritt während des ganzen Laufs kein sichtbarer Sprung auf, so werden alle protokollierten Simulationsdaten zur Auswertung herangezogen.

Wir wissen, dass jede Stützstelle einen Fluktuationfreiheitsgrad von $kT/2$ besitzt, was wir durch

$$E_l = E'_l - N \frac{kT}{2}, \quad l = 1, \dots, M$$

berücksichtigen, wobei N die Anzahl Stützstellen, k die Boltzmann-Konstante und T die Lauftemperatur repräsentieren. Aus diesen Werten berechnen wir den Mittelwert

$$\bar{E} = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^M E_l$$

und die Varianz (Vgl. Anhang D)

$$\sigma^2(\bar{E}) = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^M (E_l^2 - \bar{E}^2).$$

In Anhang D zeigen wir, dass aus der Varianz die spezifische Wärme pro Stützstelle, die zweite interessante Messgröße zur Klärung des Phasenverhaltens, bestimmt werden kann durch

$$c_V = \frac{1}{NkT^2} \sigma^2(\bar{E}).$$

Für jeden Lauf erhalten wir somit einen Wert für die innere Energie, als auch einen für die spezifische Wärme. Fahren wir einen interessant erscheinenden Temperaturbereich durch mehrere Simulationsläufe ab, so können wir für jeden einzelnen Lauf beide Werte getrennt je in ein Diagramm eintragen und erhalten dadurch das temperaturabhängige Verhalten dieser beiden Größen.

Tabelle 6.1 zeigt einen Parametersatz, mit dem wir im Rahmen dieser Arbeit das Verhalten der Überstruktur untersuchen und der in der Folge zur Diskussion dienen soll. Wir kennen diesen Parametersatz aus Kapitel 5 sehr gut, denn dort besprechen wir die entsprechende Einheitszelle. Hier benutzen wir diese Informationen und rechnen Flächen, die ein ganzzahliges Vielfaches dieser Einheitszelle betragen.

Kantenlänge	$\nu \times 6.6\text{nm}$
Stützstellenzahl pro Kantenlänge	$\nu \times 8$ Stück
Module	$\kappa_0 = 0.05 \cdot 10^{-18}\text{J}$ $\kappa_1 = 0.01 \cdot 10^{-36}\text{Jm}^2$ $\kappa_2 = -0.9 \cdot 10^{-36}\text{Jm}^2$ $\kappa_4 = 9 \cdot 10^{-72}\text{Jm}^6$
Temperaturintervall	Feste Lauftemperatur
Ausgangssituation	Flache Membran

Tabelle 6.1: *Simulationsparameter zum Phasenverhalten einer Fläche, die das ν^2 -fache der Einheitszelle beträgt ($\nu = 1, 2, 4$).*

Betrachten wir die Auswertung von 75 Läufen je mit einem 8×8 - und einem 16×16 - (jeder Lauf dieser beiden Gruppen hat 300'000 Sweeps) und von 45 Läufen mit einem 32×32 -Stützstellengitter (jeder Lauf dieser Gruppe hat 1'000'000 Sweeps) für die Energiedichte⁴ (Abb. 6.4) und für die spezifische Wärme (Abb. 6.5). Der Verlauf der Energiedichte zeigt bei Temperaturen unterhalb von $T \approx 200\text{K}$ einen Bereich mit Punkten oberhalb des Energienullpunktes. Die Auswertung bringt, dass bei diesen tiefen Temperaturen die Membran es nicht schafft, ihren flachen Zustand durch das Überwinden der Energiebarriere zu verlassen und Überstruktur auszubilden. Die positiven Werte in diesem Bereich gehören also zu undulierenden Membranflächen ohne Überstruktur.

Interessant hierbei ist der nichtlineare Anstieg der Energiedichte in Abhängigkeit der Temperatur. Bei Simulationen mit Hilfe des Energiedichteausdruckes

$$g = \frac{1}{2}\kappa_0 J^2 - \Delta g(\gamma) ,$$

also ohne die Entwicklungsterme höherer Ordnung von Formel (6.1) gilt für jede Mode $|\vec{q}|$ der frei undulierenden Membran das Äquipartitionstheorem $\langle E_q \rangle = kT/2$, was zu der Erwartung eines linearen Anstiegs $\overline{E} \propto T$ führt. Die Simulationen mit dem Energiedichteausdruck ohne höhere Entwicklungsordnung bestätigen diese Erwartung. Diese Tatsache lässt den Schluss zu, dass der nichtlineare Anstieg (Abb. 6.4) aufgrund der Terme höherer Entwicklungsordnung zustande kommt. Dies wiederum zeigt deutlich, dass diese Terme zu einer Verstärkung der Undulationen der flachen Membran führen. (Da bei Simulationen mit den Moduln vom Parametersatz der Tabelle 5.5 die Energiebarriere zwischen flacher und sattelförmig gekrümmter

⁴Damit die Laufdaten verschieden grosser Simulationsflächen miteinander vergleichbar sind, wird die innere Energie pro Fläche und nicht die innere Energie betrachtet.

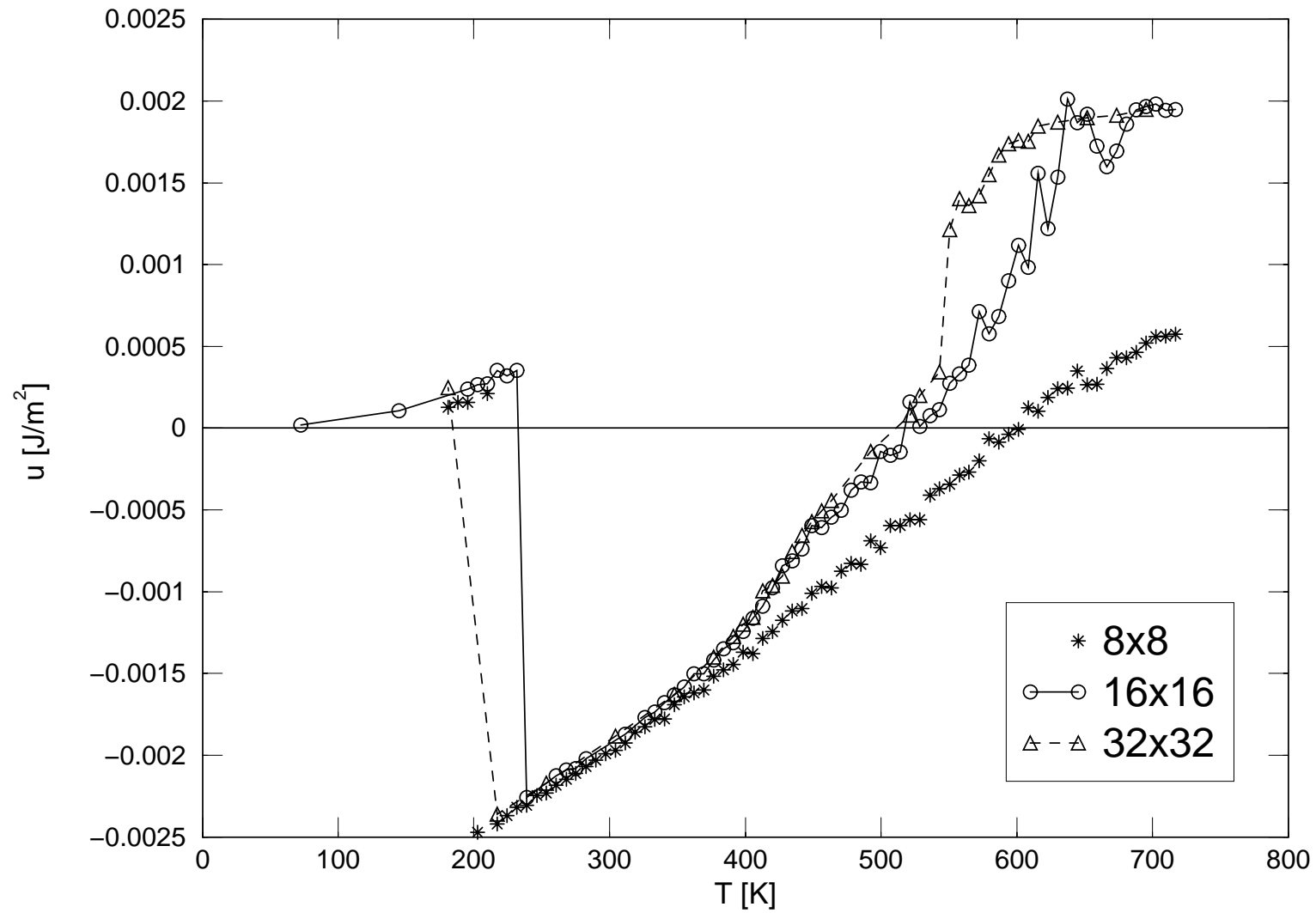


Abbildung 6.4: Der Verlauf der Energiedichte für die Simulationen mit dem Parametersatz der Tabelle 6.1 für Gitter, dargestellt durch 8×8 , 16×16 und 32×32 Stützstellen.

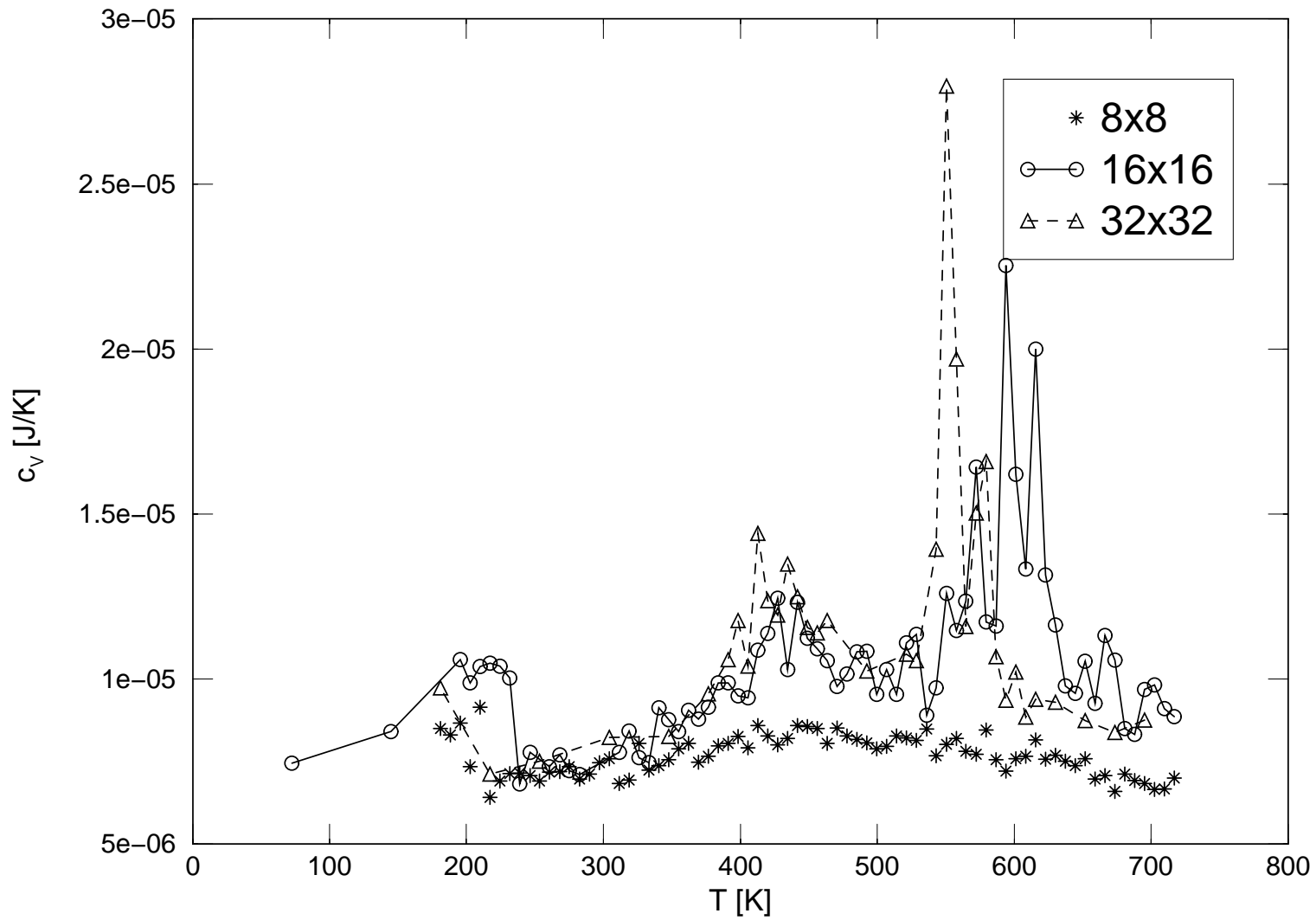


Abbildung 6.5: Der Verlauf der spezifischen Wärme für die Simulationen mit dem Parametersatz der Tabelle 6.1 für Gitter, dargestellt durch 8×8 , 16×16 und 32×32 Stützstellen.

Membran sehr hoch liegt, können wir dort einen nichtlinearen Anstieg sehr viel deutlicher erkennen als bei den Simulationen mit den Parametern der Tabelle 6.1.)

Bei einer Temperatur $T \approx 220\text{K}$ erkennen wir einen Sprung im Verlauf der Energiedichte. Dieser Sprung deutet an, dass es der Membran von dieser Temperatur an gelingt, vom flachen Zustand in die Überstruktur zu gelangen. Dabei sollten wir den Sprung nicht mit einem Phasenübergang verwechseln. Er kommt alleine dadurch zustande, dass die flache Membran bei tiefen Temperaturen nicht über die Energiebarriere hinweg in ihren Grundzustand gelangen kann. Oberhalb einer Temperatur von $T \approx 220\text{K}$ (für das 32×32 -Gitter schon bei leicht tieferer Temperatur) und unterhalb von $T \approx 400\text{K}$ bilden sämtliche Membranen Überstruktur aus, was durch die negativen Energiedichtewerte dort zum Ausdruck kommt. Der Verlauf der Energiedichte steigt in diesem Temperaturintervall linear an.

Bei $T \approx 430\text{K}$ nehmen wir eine leichte Änderung des Energiedichteanstiegs wahr. Ein Kontrollblick auf die spezifische Wärme zeigt für diesen Bereich eine Zunahme, weshalb wir auf einen Phasenübergang schliessen, wobei wir noch keine Aussagen über dessen Ordnung wagen können. Zwischen $T \approx 450\text{K}$ und $T \approx 530\text{K}$ beruhigen sich die Werte des c_V -Diagramms und auch der Energiedichteverlauf wird wieder linear.

Sehr deutlich ist für die Werte der 32×32 -Stützstellensimulation zwischen den Temperaturen $T = 543\text{K}$ und $T = 550\text{K}$ ein Sprung in der Energiedichte zu sehen. Das c_V -Diagramm bestätigt dieses Mal deutlich einen Phasenübergang. Der Sprung der Energiedichte und der Verlauf von c_V weisen auf einen Übergang erster Ordnung hin. Oberhalb von $T \approx 650\text{K}$ ist der Verlauf der spezifischen Wärme wieder abflacht und auch die Energiedichte setzt ihren Verlauf oberhalb dieser Temperatur auf einen konstanten Wert abflachend fort.

Dem soeben beschriebenen Szenario wollen wir uns jetzt ausführlicher zuwenden, wobei wir uns auf die Auswertung der Simulationen des 32×32 -Gitters beschränken. Für das Folgende beziehen wir uns auf die Abbildungen 6.4 und 6.5.

6.1.2 Bereich der ersten Phase

Wir beginnen bei tiefen Temperaturen. Beim 32×32 -Stützstellengitter liegt die Simulation mit der tiefsten Temperatur bei $T = 181\text{K}$. Die flache Membran, von der aus gestartet wird, bleibt dort flach. Die Membran schafft es nicht, über die Energiebarriere hinweg zu kommen und Sattelstruktur auszubilden. Die nächsthöhere Simulationstemperatur liegt bei $T = 217\text{K}$. Nach etwa einem Drittel der gesamten Laufzeit springt dort der Energieverlauf von positiven zu negativen Werten, die flache Membran in die Überstruktur (Abb. 6.6). Betrachten wir die Anordnung der Hoch- und Tiefpunkte der entstehenden Struktur, so fällt auf den ersten Blick eine grosse Ordnung auf. Die Hoch- und Tiefpunkte der Überstruktur sind in Gleichgewichtsabständen voneinander getrennt. Sie bilden die Kreuzungspunkte zueinander senkrecht verlaufender Linien, äquidistant voneinander getrennt. Überstruktur mit einer solchen Anordnung nennen wir im Folgenden „geordnete Überstruktur“.

Bei der geordneten Überstruktur (Abb. 6.6, rechts) gilt es zu beachten, dass sie spontan aus der flachen Membran heraus entsteht. Greifen wir die berechnete Zwischenstruktur je unmittelbar vor und unmittelbar nach dem Sprung des Energieverlaufs zu negativen Werten heraus und betrachten sie, so sehen wir im ersten Fall eine flache, undulierende Membran. Im zweiten Fall, also unmittelbar nach dem Energiesprung beim Zeitwert von $t = 3'000$ Sweeps des protokollierten Energieverlaufs (Abb. 6.6, links), besitzt die Membran bereits ihre hohe Regelmässigkeit in der Anordnung der Hoch- und Tiefpunkte. Jedoch hat die Überstruktur dort noch nicht ganz den Grad an Vollkommenheit inne, wie wenige Sweeps später, wenn der

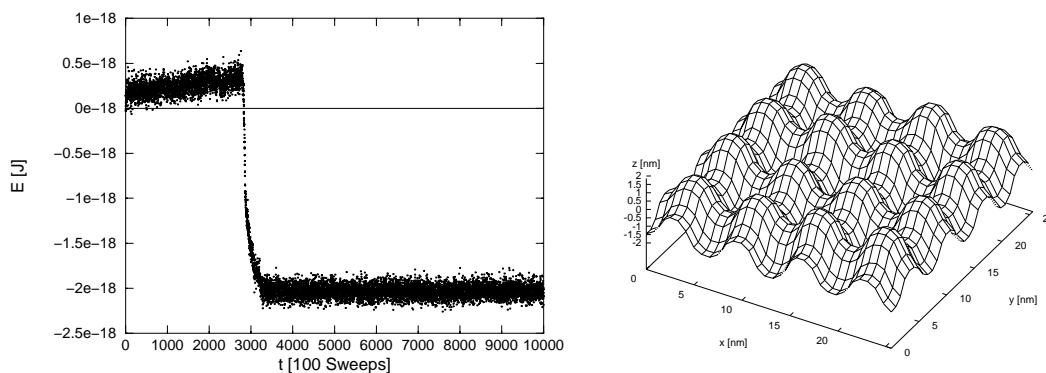


Abbildung 6.6: *Energieverlauf (abzüglich $kT/2$ pro Stützstelle) in Abhängigkeit der Sweepzahl (links) und das Aussehen der Überstruktur nach 1'000'000 Sweeps (rechts) bei einem Lauf der Temperatur $T = 217\text{K}$.*

Energieverlauf seinen stabilen Bereich erreicht.

Ist der Energieverlauf auf sein im Mittel konstantes Niveau eingeschwenkt, also ab $t \approx 3'300$ protokollierten Sweeps (Abb. 6.6, links), ist die Membran in ihrer endgültigen Form der Überstruktur, so wie sie bei der Endstruktur zu sehen ist (Abb. 6.6, rechts). Betrachten wir die Bilder von berechneten Zwischenstrukturen für den Zeitbereich $t \geq 3'300$ protokollierter Sweeps bis zum Laufende, so sehen wir undulierende Membranen mit Überstruktur. Die Undulationen machen sich auf der Sattelstruktur dadurch bemerkbar, dass sie die Hoch- und Tiefpunkte in leichte Bewegung um ihre Ursprungslage herum versetzen. Die unregelmässigen Bewegungen finden dabei sowohl in z -, als auch innerhalb der Membranebene, also in (u, v) -Richtung statt und können beim Beobachter - betrachtet er die ausgesuchten Bilder in schneller Folge hintereinander, wie in einem Film⁵ - die Assoziation eines „Atmens“ der Membran wecken.

Als letzte Temperatur vor dem Anstieg in den ersten Phasenübergang können wir eine Simulation bei $T = 347\text{K}$ in Betracht ziehen. Bei diesem Lauf springt die Energie gleich zu Anfang, nach $t \approx 200$ protokollierten Sweeps (der Sprung selber wird dabei ähnlich schnell wie bei der Simulation bei $T = 217\text{K}$ (Abb. 6.6, links) vollzogen) in ihren negativen Bereich, indem sich Überstruktur ausbildet. Die Zwischenbilder, die wir nach dem Energiesprung von der Sattelstruktur erhalten, zeigen keine grundsätzliche Gestaltänderung im Vergleich zur bisher beschriebenen (Vgl. zwischen Abb. 6.6, rechts und Abb. 6.7). Nur die Undulationen dieser Membran sind ausgeprägter im Vergleich zu den Simulationen bei tieferer Temperatur. Wir haben es mit einer deutlich fluktuierenden Membran zu tun (Abb. 6.7).

Somit ist klar, was in diesem ersten Phasenbereich passiert. Die geordnete Überstruktur bildet sich spontan und bleibt stabil. Undulationen stören sie nur wenig. Die Frage, inwieweit der Befund der Bildung einer geordneten Überstruktur auch noch für sehr viel grössere Flächenstücke gilt, müssen wir auf später verschieben (Vgl. Abschnitt 6.2). Hier fahren wir fort, indem wir uns mit unserer Simulationstemperatur in das Gebiet des ersten Phasenübergangs hineinbewegen.

⁵Bei dieser Betrachtungsweise ist Vorsicht geboten, da sie leicht den irreführenden Eindruck eines physikalischen Zeitverhaltens der Membran hinterlässt. Wir verwenden für unsere Simulationen eine Monte-Carlo-Methode, weshalb wir keine Aussagen über eine echte, physikalische Zeit machen können (Vgl. Kapitel 3).

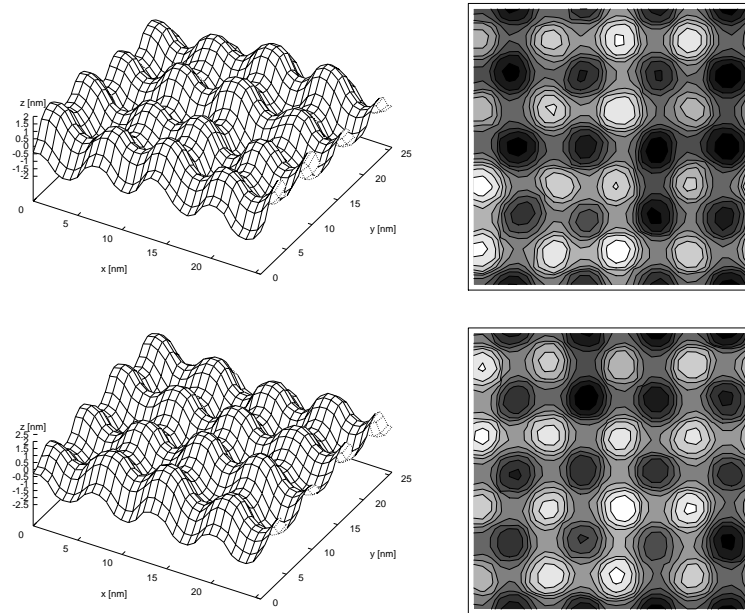


Abbildung 6.7: Bei den Sweepzahlen 600'000 und 900'000 aus dem Simulationslauf bei $T = 347\text{K}$ ausgewählte Bilder errechneter Strukturen. In der linken Spalte sehen wir seitliche Profilaufnahmen, während in der rechten Spalte die zugehörigen Höhenlinienbilder gezeigt werden.

6.1.3 Erster Phasenübergang

Bei unserem ersten Phasenübergang setzen wir uns gleich auf den höchsten Punkt des Diagramms der spezifischen Wärme (Abb. 6.5). Dieser liegt bei einer Simulation der Temperatur $T = 412\text{K}$. Betrachten wir von diesem Lauf die protokollierte Energie (Abb. 6.8), so können wir verstehen, warum sein c_V -Wert einen derart hohen Betrag hat.

Nach dem anfänglichen Sprung der Energie zu negativen Werten, von dem wir wissen, dass er mit dem Ausbildungsprozess der Überstruktur gleichzusetzen ist, fluktuieren der Verlauf um mindestens zwei Energieniveaus herum. Dabei scheint die Energie des Systems in unregelmässigen Abständen von ihrem tieferen Niveau auf ein höheres zu springen, dort für die Dauer einiger Sweeps zu verbleiben, um danach wieder auf ihr tieferes herunterzufallen.

Dieses Verhalten der Energie der Simulation gibt Aufschluss über die Ordnung des Phasenübergangs. Wir wissen, dass das Auftreten metastabiler Zustände auf Übergänge erster Art hinweisen [59]. Das System geht dabei vom stabileren Minimum aus in angeregte Zustände über, verbleibt dort eine Weile und zerfällt danach wieder in den Zustand des stabileren Minimums. Dies ist genau die Situation, die wir beim Verlauf der Energie (Abb. 6.8) beobachten können. Wir argumentieren daher, dass es sich beim ersten Phasenübergang um einen erster Ordnung handeln muss.

Wie unterscheiden sich die einzelnen Stabilitätsbereiche voneinander? Was passiert also bei diesem Phasenübergang? Um diese Fragen zu klären, betrachten wir errechnete Mem-

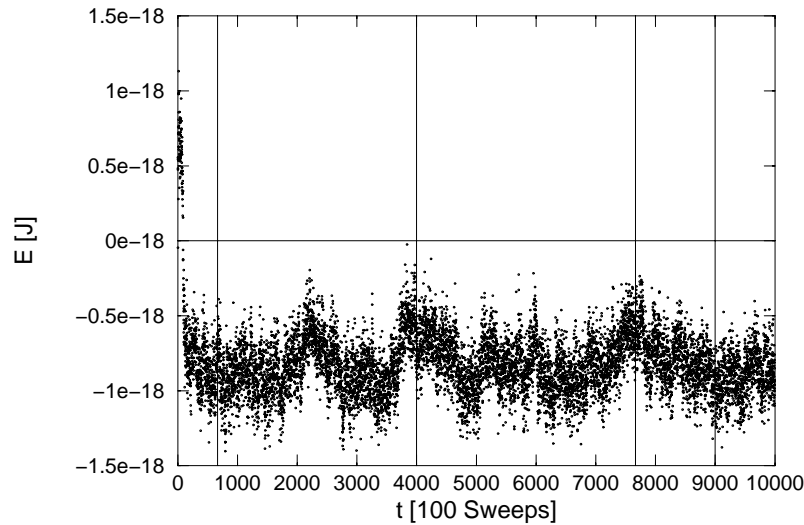


Abbildung 6.8: *Energieverlauf (abzüglich $kT/2$ pro Stützstelle) in Abhängigkeit der Sweepzahl bei $T = 412K$. Die senkrechten Linien markieren die Zeitpunkte, zu denen errechnete Bilder gezeigt werden (Abb. 6.9).*

branstrukturen zu verschiedenen Zeitpunkten der Simulation (Abb. 6.9). Wir sehen deutlich undulierende Membranflächen mit Überstruktur. Eine Zuordnung zwischen den verschiedenen Energieniveaus des Laufs und den von uns analysierten Bildern gelingt nicht. Auch Unterschiede zwischen den einzelnen Bildern untereinander sind nicht erkennbar. Vergleiche zwischen den Bildern des Laufs dieser Temperatur und den Bildern der Läufe bei tieferen Temperaturen, wie wir sie im vorhergehenden Unterabschnitt vorstellen, zeigen als erkennbaren Unterschied lediglich die Stärke der Bewegungen der Hoch- und Tiefpunkte. Die Membran unduliert mit zunehmender Lauftemperatur stärker. Diese Undulationen führen zu zunehmenden Bewegungen der Überstruktur.

Ein möglicher, physikalischer Erklärungsversuch dessen, was beim ersten Phasenübergang passiert, ergibt sich, wenn wir die Spalte der Simulationsbilder betrachten, in der diese mittels Höhenlinien dargestellt werden (Abb. 6.9). Dabei interpretieren wir die weiss gefärbten Hochpunkte der Überstruktur als Plätze einer Sorte von Atomen und ihre schwarz gefärbten Tiefpunkte als Plätze einer anderen Sorte von Atomen. Mit dieser Interpretation erkennen wir in den Höhenliniendarstellungen die regelmässig angeordnete Gitterstruktur eines zweidimensionalen Kristalls ohne Defekte. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Undulationen der Membran zu, was wiederum zu heftigeren Bewegungen der Hoch- und Tiefpunkte führt. In unserer Kristallgitterinterpretation sieht dieser Effekt so aus, als würden die Bewegungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage zunehmen. Die Atome beginnen sich, mit zunehmender Temperatur immer heftiger aus ihrer Gleichgewichtslage zu verschieben. In einem Festkörper haben wir es mit harten Atomen zu tun, die sich gegenseitig nur schwer durchdringen können. Bei Lipidmembranen ist die Situation jedoch eine andere. Hier untersuchen wir weiche Materie und können deshalb davon ausgehen, dass sich Hoch- und Tiefpunkte der Überstruktur durchdringen können. Bleiben wir also bei unserer Interpretation der Extrempunkte als Atome eines zweidimensionalen Kristalls, so können wir uns vorstellen, dass sich diese Atome - im Gegensatz zu realen Atomen - bei unserem ersten Phasenübergang gegenseitig zu durchdringen beginnen.

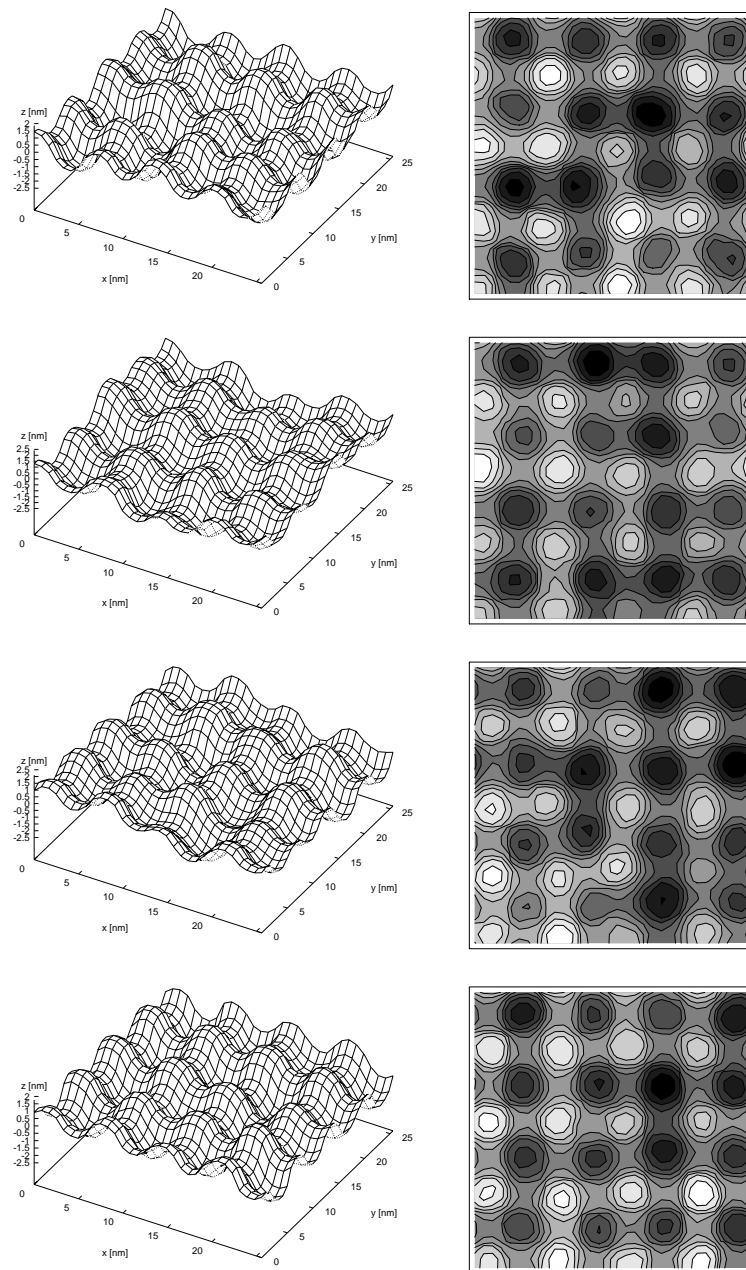


Abbildung 6.9: Zeitlich geordnete Folge ausgewählter Bilder errechneter Strukturen aus dem Simulationslauf bei $T = 412\text{K}$ (Vgl. senkrechte Markierungen im Energieverlauf der Abb. 6.8). Die Höhenlinienbilder der rechten Spalte können den seitlichen Profildarstellungen der linken Spalte zugeordnet werden.

Betrachten wir das einfachste Modell eines atomaren Kristalls. Wir nehmen an, die Atome unseres Festkörpers seien die eines Edelgases [61]. Zur Beschreibung von Festkörpern auf der Basis dieses Modells dient das Lennard–Jones–Potential

$$\phi(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}, \quad \text{mit } A, B > 0,$$

wobei r für den Abstand zwischen den Atomen steht und A die Stärke der attraktiven Dipolwechselwirkung zwischen den Atomen, während B die Stärke der Repulsion zwischen den Atomen bestimmt. Das Lennard–Jones–Potential beschreibt den Verlauf des Potentials und somit der Kraft, die das Teilchen im Abstand r vom Teilchen im Ursprung spürt. Da es die Potentialwechselwirkung zweier Teilchen untereinander beschreibt, ist es ein Paarpotential.

Um unsere Vorstellung des Verhaltens der Überstruktur mit der Formel für das Lennard–Jones–Potential in Einklang zu bringen, müssen wir zulassen, dass sich unsere Atome gegenseitig durchdringen können. Daher lassen wir den repulsiven Anteil des Lennard–Jones–Potentials nicht beliebig ansteigen, sondern verlangen vorher sein Abknicken (Abb. 6.10). Bei tiefen Temperaturen sitzen unsere weichen Atome tief in der Potentialmulde, die sie von ihren Nachbarn spüren. Ihr gegenseitiger Abstand ist dabei gerade gleich der Kantenlänge L der Einheitszelle. Mit zunehmender Temperatur beginnen sich die Atome heftiger um ihre Gleichgewichtslage zu bewegen. Sie schwingen dabei um die Gleichgewichtslage des Energieminimums herum. Ist die Temperatur des ersten Phasenübergangs erreicht, so ist die Amplitude ihrer Schwingungen so gross, dass sie gerade über den Abknickpunkt des repulsiven Anteils ihres Potentials hinweg können. Sie können sich jetzt durchdringen.

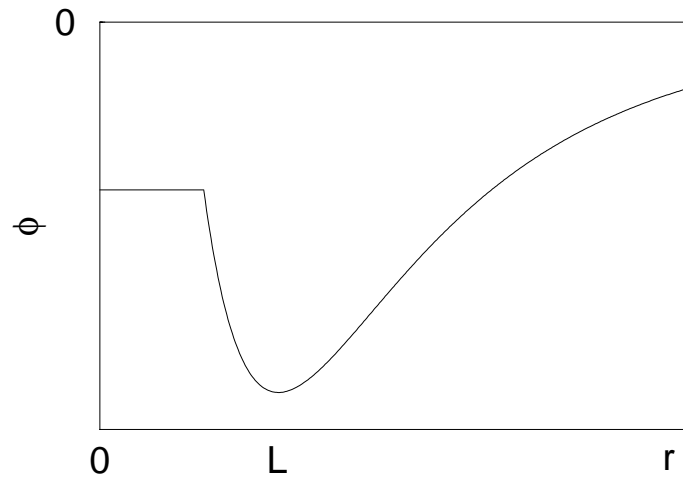


Abbildung 6.10: Das abgeknickte Lennard–Jones–Potential $\phi(r)$ in beliebigen Einheiten, wobei L für die Kantenlänge der Einheitszelle steht.

Ein mit dieser Interpretation konsistenter Ordnungsparameter zur Beschreibung dieses Phasenübergangs ist nicht einfach zu bestimmen. In der Literatur zu Phasenübergängen in weicher Materie finden wir jedoch Untersuchungen, die für uns hier interessant sein könnten. Beim Studium von Kristallen, deren Atome sich in engen Quadratschulterpotentialen bewegen, finden [62, 63] mittels Dichtefunktionaltheorie und [64] mittels Monte–Carlo–Simulationen einen Phasenübergang erster Ordnung, wobei der Kristall bei der Übergangstemperatur in einen Kristall gleicher Struktur übergeht. Der Phasenübergang kommt da-

durch zustande, dass mit zunehmender Temperatur ein Überlapp unterschiedlicher Bereiche benachbarter Potentiale stattfindet.

Als Ordnungsparameter geben [62] das Lindemann-Verhältnis an. Dieses Verhältnis ist ein Mass für die Lokalisierung der Teilchen, definiert als das Verhältnis zwischen Standardabweichung der Teilchenverrückung und der Distanz zwischen zwei nächsten Nachbarn des Festkörpers im Gleichgewicht. In unserem Fall müsste der Ordnungsparameter ähnlich sein.

An dieser Stelle verweisen wir auf Kapitel 7. Dort untersuchen wir den hier beschriebenen Phasenübergang von einem anderen Blickwinkel aus.

6.1.4 Bereich der zweiten Phase

Wenden wir uns dem Bereich zwischen den beiden Phasenübergängen zu. Dieser Bereich ist sehr klein. Die erste Simulationstemperatur, die wir in diesen Bereich einordnen wollen ist $T = 456\text{K}$. Die errechneten Bilder dieses Laufs zeigen Bekanntes und schon Beschriebenes nur dies mit deutlicherer Ausprägung. Wir sehen Membranen mit geordneter Überstruktur, auf denen heftige Undulationen die Hoch- und Tiefpunkte kräftig in alle Richtungen bewegen. Dabei schiessen einzelne Extrempunkte, teilweise auch Gruppen von Extrempunkten, zeitweise deutlich in z -Richtung aus ihrer Umgebung hervor, kehren aber gleich darauf wieder in ihren Verband zurück.

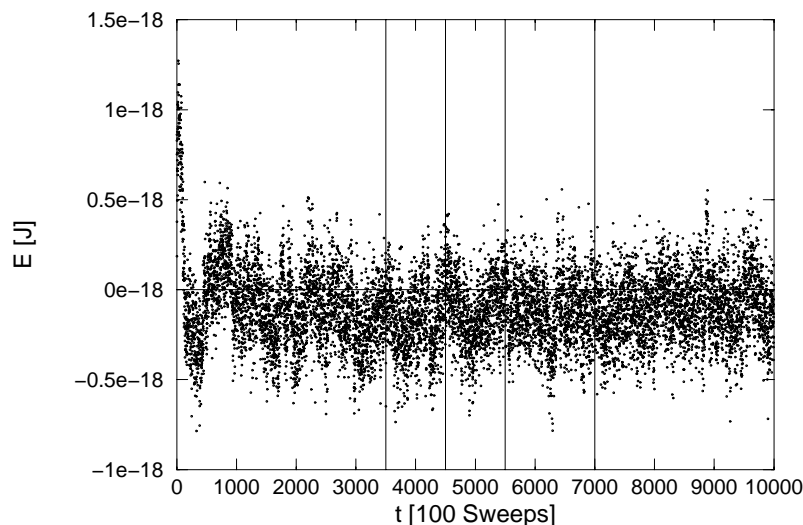


Abbildung 6.11: *Energieverlauf (abzüglich $kT/2$ pro Stützstelle) in Abhängigkeit der Sweepzahl bei $T = 492\text{K}$. Die senkrechten Linien markieren die Zeitpunkte, zu denen errechnete Bilder gezeigt werden (Abb. 6.12).*

Zur Illustration wählen wir den tiefsten Punkt dieses Phasenbereichs im c_V -Diagramm. Es ist der Lauf bei $T = 492\text{K}$. Der Energieverlauf dieser Simulation (Abb. 6.11) zeigt breite Fluktuationen um einen Mittelwert, der knapp unterhalb des Energienullpunktes liegt. Wählen wir errechnete Bilder zufällig aus, so können wir deutlich die durch Undulationen stark bewegte Membran erkennen (Abb. 6.12).

Bei einigen der analysierten Zwischenbilder gewinnen wir den Eindruck, dass Hoch- bzw. Tiefpunkte jeweils aufeinander zulaufen, um sich gegenseitig zu durchdringen. Wir fassen

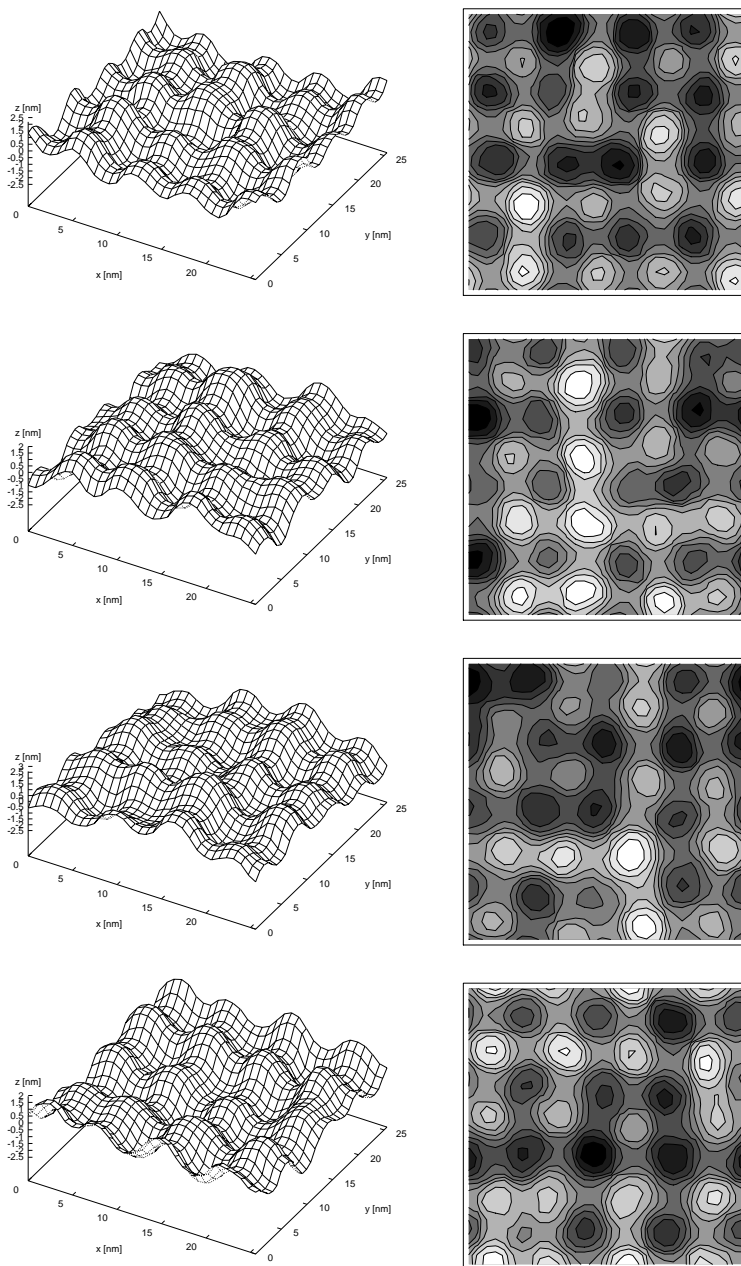


Abbildung 6.12: Zeitlich geordnete Folge ausgewählter Bilder errechneter Strukturen aus dem Simulationslauf bei $T = 492\text{K}$. (Vgl. senkrechte Markierungen im Energieverlauf der Abb. 6.11. Höhenlinienbilder (rechts) gehören zu seitlichen Profildarstellungen (links).)

dies als Bestätigung der Interpretation auf, die wir im letzten Unterabschnitt bezüglich des ersten Phasenübergangs geben.

Betrachten wir das Phasendiagramm der spezifischen Wärme (Abb. 6.5), so endet die Phase zwischen unseren beiden Phasenübergängen bei einem Lauf mit der Temperatur $T = 528\text{K}$. Ein Lauf bei $T = 536\text{K}$ liegt deutlich erhöht im Vergleich zu seinem Vorgänger auf der Temperaturskala, sodass wir diese Temperatur bereits in den Bereich des Phasenübergangs einordnen.

6.1.5 Zweiter Phasenübergang

Erinnern wir uns, dass wir aufgrund des Sprungs in der Energiedichtekurve (Abb. 6.4) den zweiten Phasenübergang als einen erster Ordnung identifizieren. Es gibt weitere Gründe, warum dieser Übergang von dieser Ordnung sein muss. Dazu betrachten wir zwei verschiedene Läufe.

Bei der Temperatur $T = 536\text{K}$ können wir einen Simulationslauf auswerten, der den überhaupt höchsten Beitrag aller Werte des c_V -Diagramms liefert. Betrachten wir den Energieverlauf dieses Laufs, so können wir deutlich erkennen, warum der Wert der spezifischen Wärme maximal sein muss (Abb. 6.13). Er besteht nämlich aus zwei deutlich voneinander getrennten Niveaus, die je von der Membran eingenommen werden. Diese Tatsache weist auf die Existenz metastabiler Zustände hin.

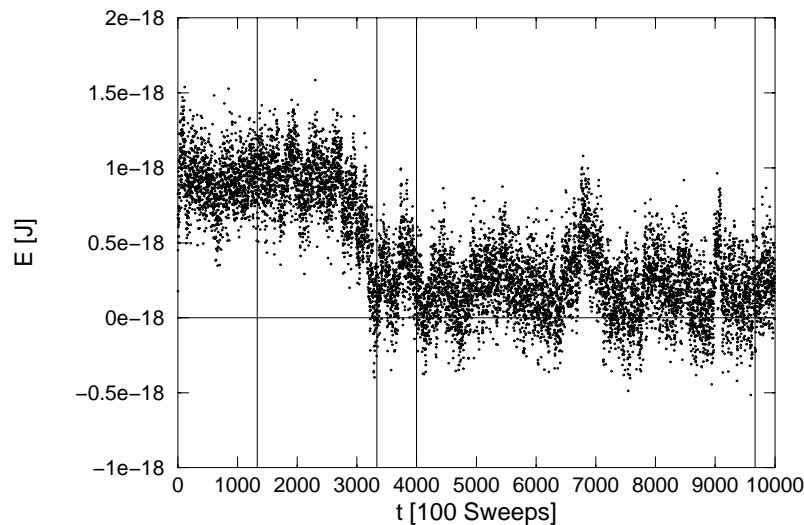


Abbildung 6.13: Energieverlauf (abzüglich $kT/2$ pro Stützstelle) in Abhängigkeit der Sweepzahl bei $T = 536\text{K}$. Die senkrechten Linien markieren die Zeitpunkte, zu denen errechnete Bilder gezeigt werden (Abb. 6.14).

Betrachten wir einige im Laufe der Simulation errechnete Bilder, so können wir den Unterschied zwischen den Strukturen der beiden Energieniveaus sofort erkennen (Abb. 6.14). Das Niveau mit den tieferliegenden Energiewerten zeigt geordnete Überstruktur, die sehr starken Fluktuationen ausgesetzt ist. Beim Niveau mit den höheren Energiewerten erkennen wir eine unsymmetrische Sattelstruktur. In y -Richtung sehen wir eine dreifach periodische Anordnung, während senkrecht dazu, in x -Richtung, die erwartete vierer Periode gezählt werden kann.

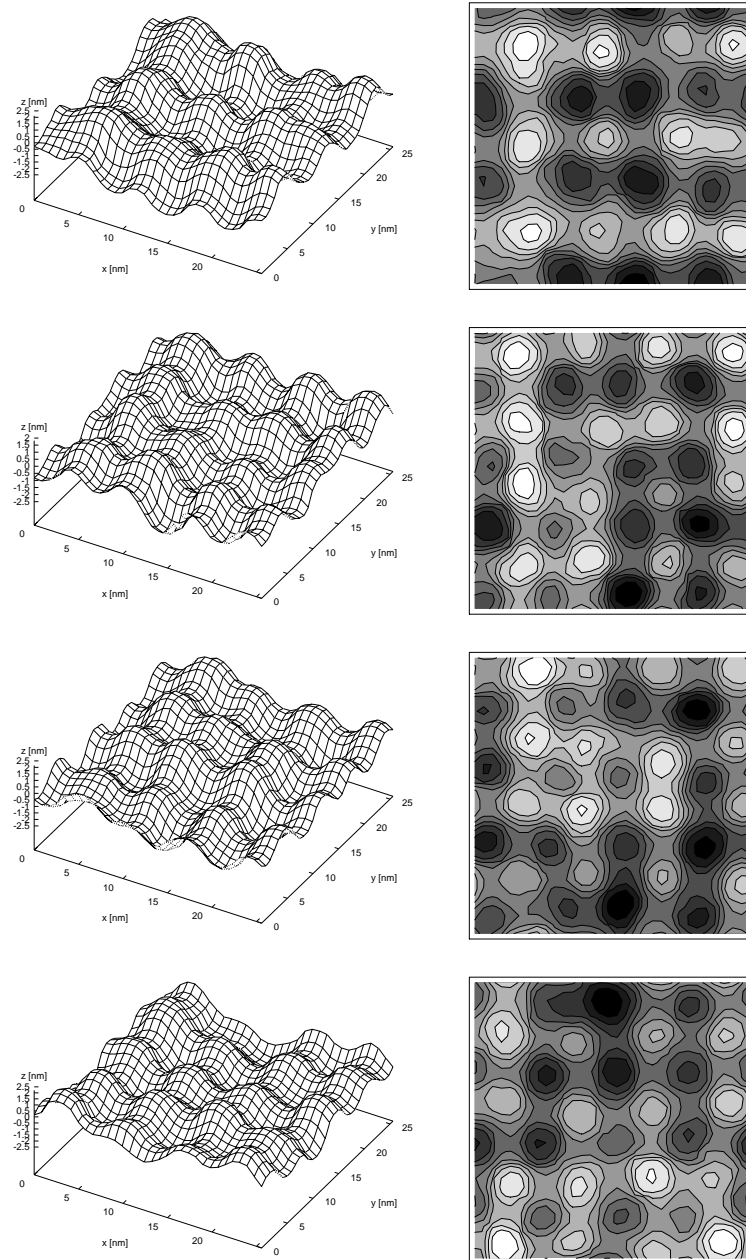


Abbildung 6.14: Zeitlich geordnete Folge ausgewählter Bilder errechneter Strukturen aus dem Simulationslauf bei $T = 536\text{K}$. (Vgl. senkrechte Markierungen im Energieverlauf der Abb. 6.13. Höhenlinienbilder (rechts) gehören zu seitlichen Profildarstellungen (links).)

Dass das höhere Energieniveau beim Verlauf der Energie der Membran, wie er für unsere soeben besprochene Simulation angenommen wird (Abb. 6.13), ein metastabiler Zustand ist, der auch von Membranen erreicht werden kann, die auf dem tieferliegenden Niveau fluktuieren, kann durch Läufe gezeigt werden, die einen zu unserem Energieverlauf umgekehrten Weg gehen. Es gibt nämlich Simulationen, die von der geordneten Überstruktur weg in die drei- zu vierzählige Symmetrie springen und damit für längere Zeit das Energieniveau wechseln.

Interessant ist ein Lauf bei der Temperatur $T = 543\text{K}$. Im Diagramm der spezifischen Wärme liegt dieser Lauf mit seiner Temperatur mitten im zweiten Phasenübergang, nur knapp oberhalb unseres höchsten c_V -Wertes des soeben besprochenen Laufs bei $T = 536\text{K}$. Er hat aber im Gegensatz zu diesem den tiefsten c_V -Wert des gesamten Bereichs, den wir dem Übergang zuordnen. Betrachten wir den Energieverlauf dieser Simulation, dann erkennen wir ein einziges Niveau, um das die Energiewerte fluktuieren (Abb. 6.15). Es ist das höhere, wie der mittlere Wert der Energiedichte (Abb. 6.4) und die Simulationsbilder beweisen (Abb. 6.16). Das Charakteristische an diesem Lauf ist, dass es ihm nie gelingt, aus seiner unsymmetrischen Periodenanordnung herauszuspringen.

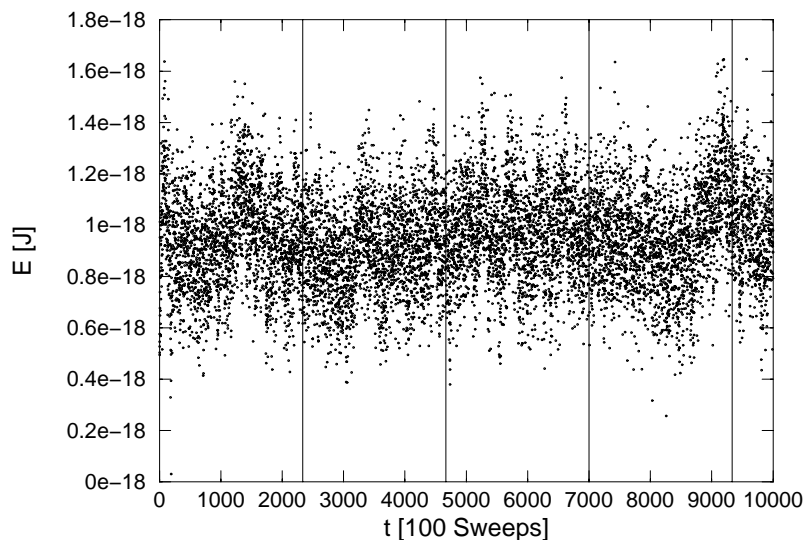


Abbildung 6.15: Energieverlauf (abzüglich $kT/2$ pro Stützstelle) in Abhängigkeit der Sweepzahl bei $T = 543\text{K}$. Die senkrechten Linien markieren die Zeitpunkte, zu denen errechnete Bilder gezeigt werden (Abb. 6.16).

Daraus können wir sehen, dass neben dem globalen Energieminimum Zustände der Überstruktur existieren, die metastabil sind. Analog wie in Unterabschnitt 6.1.3 schliessen wir daraus, dass wir es bei unserem zweiten Übergang tatsächlich mit einem Übergang erster Ordnung zu tun haben.

Wollen wir verallgemeinern, was an diesem Phasenübergangspunkt mit der Membran geschieht, so müssen wir im Blick behalten, dass wir uns nicht im thermodynamischen Limes befinden, sondern ein System endlicher Grösse simulieren. Durch die kleine Membranfläche der Simulation kann es zu starken Störungen des tatsächlichen, physikalischen Verhaltens der Membran mit Überstruktur kommen. Allerdings können wir aus der Zerstörung der Periodensymmetrie erahnen, dass sich die Sattelstruktur an diesem Phasenübergang aufzulösen beginnt. Oberhalb dieses zweiten Phasenübergangs sind die Fluktuationen der Membran der-

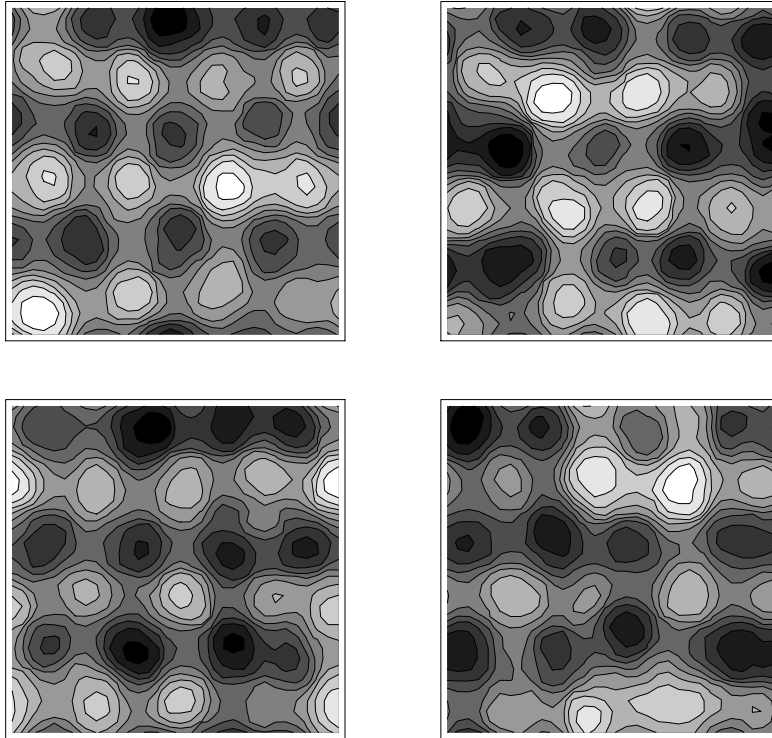


Abbildung 6.16: Zeitlich geordnete Folge ausgewählter Bilder errechneter Strukturen aus dem Simulationslauf bei $T = 536\text{K}$. (Vgl. senkrechte Markierungen im Energieverlauf der Abb. 6.15.)

art stark, dass die Sattelstruktur nicht mehr stabil ist. Unser Schluss wird durch die Beobachtungen des Bereichs der dritten Phase und durch die Simulationen übergrosser Flächenstücke bestätigt (Vgl. Abschnitt 6.2).

Bevor wir zum nächsten Phasenbereich übergehen, müssen wir uns Gedanken über den Ordnungsparameter machen. Wir wissen, dass der Wert eines Ordnungsparameters beim Übergang von einer Phase zur nächsten verschwindet. In unserem Fall ist es schwierig, eine solche Grösse anzugeben. Am auffälligsten ist das Verschwinden der Amplitude der Überstruktur im Phasenübergangsbereich. Aber auch der Flächenüberschuss der Membran mit Sattelstruktur nimmt stark ab und wird durch den Flächenüberschuss, hervorgerufen durch Undulationen, ersetzt. Als Ordnungsparameter kommen deshalb die Differenz zwischen der Amplitudenverteilung bei Überstruktur und der Amplitudenverteilung, die alleine durch Undulationen zustandekommt, in Frage. Ein zweiter möglicher Ordnungsparameter wäre die Differenz der Überschussfläche mit und ohne Sattelstruktur.

6.1.6 Bereich der dritten Phase

Bei einer Simulation der Temperatur $T = 593\text{K}$ können wir durch einen Blick auf das c_V -Diagramm (Abb. 6.5) das Ende unseres zweiten Phasenübergangs annehmen. Zur Illustration dieses dritten Phasenbereiches wollen wir uns einen Lauf bei der Temperatur $T = 630\text{K}$

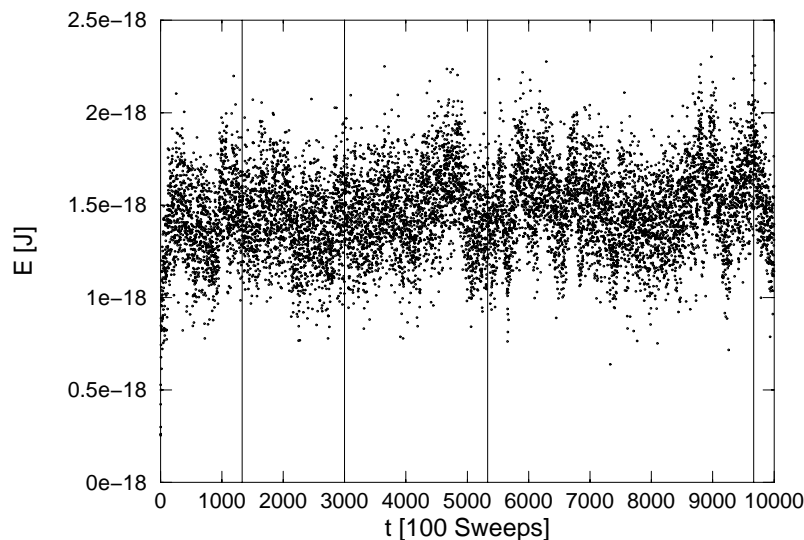


Abbildung 6.17: *Energieverlauf (abzüglich $kT/2$ pro Stützstelle) in Abhängigkeit der Sweepzahl bei $T = 630K$. Die senkrechten Linien markieren die Zeitpunkte, zu denen errechnete Bilder gezeigt werden (Abb. 6.18).*

betrachten.

Der Verlauf der Energie dieses Laufs zeigt nur noch vereinzelt ein Absinken zu tieferen Werten (Abb. 6.17). Die meiste Zeit fluktuiert die Membranenergie um einen sehr hohen Mittelwert. Überprüfen wir zufällig aus der Simulation herausgegriffene Bilder, so können wir sehr starke Fluktuationen der Membran erkennen (Abb. 6.18). Die Überstruktur ist zerstört.

Betrachten wir Bilder des Laufs genauer, so erkennen wir vereinzelt auftretende Hoch- und Tiefpunkte, die Sattelstrukturen ermöglichen, die aber hochgradig ungeordnet sind und die keinerlei Stabilität aufweisen. In dieser Form erinnern uns die Hoch- und Tiefpunkte an Fluktuationen, speziell an das von [21] vorgeschlagene Hütchenmodell. Die Idee dabei ist, eine Undulationsmode mit Hilfe eines Hütchens zu beschreiben, wobei dieses bestehen soll aus einer auf kleiner Fläche stark gekrümmten Kappe, auslaufend in einer weiten Krempe. Diese Krempe stellt eine Minimalfläche dar und hat somit an jedem ihrer Punkte Sattelkrümmung. Diese Tatsache zeigt, dass vom K^2 -Term der Formel (6.1) verstärkte Hütchenbildung erwartet werden können. Sind die entstehenden Hütchen besonders gross und haben besonders weite Krempen, so sprechen wir von „Superhütchen“. Die entstehenden Hütchen unserer Auswertung vom Lauf bei $T = 630K$ zeigen vereinzelt Superhütchencharakter. Interessant dabei ist, dass Superhütchen miteinander wechselwirken. Sie ziehen sich an und bilden für kurze Zeit Aggregate von Superhütchen, die danach wieder zerfallen.

Das Auftreten von Superhütchen hat interessante Implikationen bei der Interpretation experimenteller Daten. Wir interpretieren Superhütchen als verstärkte Fluktuationsmoden der frei, d.h. ohne Spannung undulierenden Membran, die durch die Terme höherer Entwicklungsordnung hervorgerufen werden. Dies hat zur Folge, dass die experimentell beobachtbaren Fluktuationen der Membran verstärkt werden. Bei der Bestimmung der Biegesteifigkeit κ_0 besteht eine von vielen möglichen Methoden darin, die Undulationsamplituden von Vesikeln zu beobachten und auszuwerten. Dabei lässt sich feststellen, dass neben der allgemein sehr

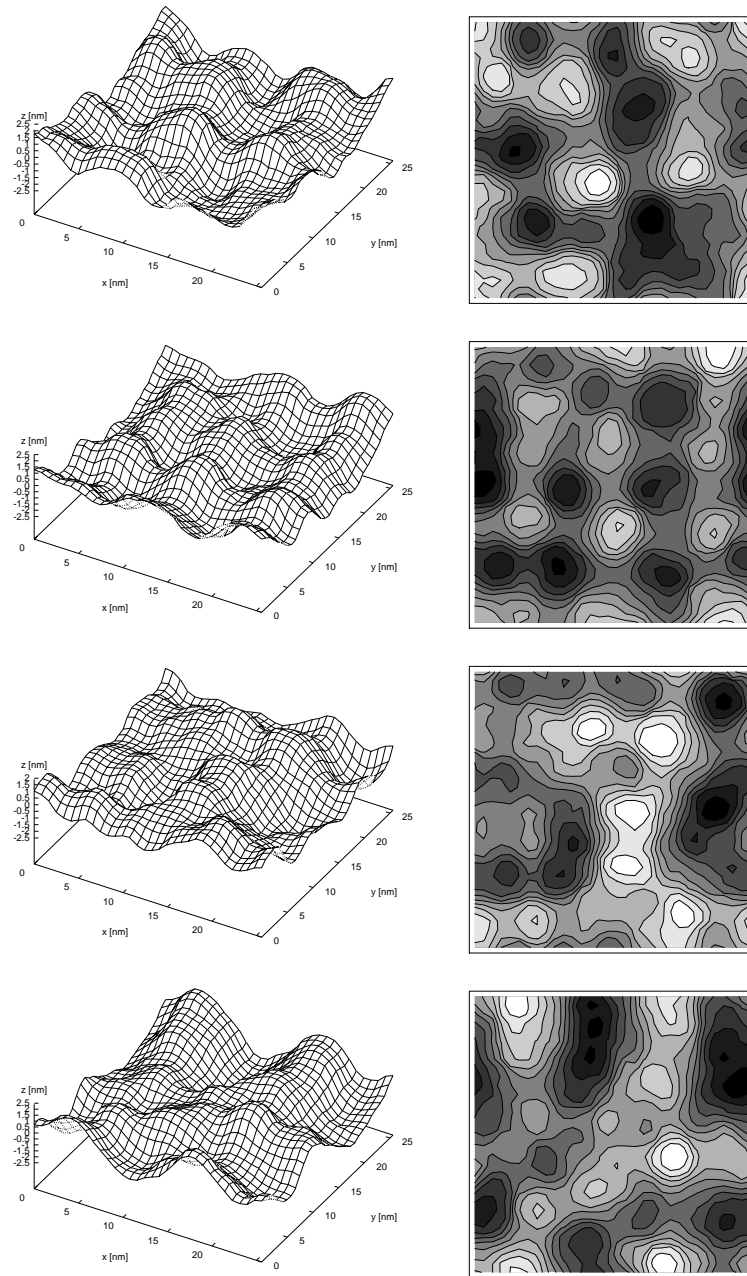


Abbildung 6.18: Zeitlich geordnete Folge ausgewählter Bilder errechneter Strukturen aus dem Simulationslauf bei $T = 630\text{K}$. (Vgl. senkrechte Markierungen im Energieverlauf der Abb. 6.17. Höhenlinienbilder (rechts) gehören zu seitlichen Profildarstellungen (links).)

breiten Streuung von κ_0 um eine Grössenordnung [15], mit Hilfe der Methode der Undulationsanalyse die kleinsten Werte für κ_0 gewonnen werden. In [65] beispielsweise messen die Autoren Werte im Intervall von $0.40 \cdot 10^{-19} \text{J} \leq \kappa_0 \leq 0.53 \cdot 10^{-19} \text{J}$ für EYPC. Dieses Resultat wird von [66] durch noch leicht geringere κ_0 -Werte für drei reine Lipidarten mittels der gleichen Methode bestätigt. Verstärkte Fluktuationen, die sich in Superhütchen äussern, wären eine mögliche Erklärung für diese experimentellen Resultate.

Wir schliessen diesen Unterabschnitt und somit auch unsere Diskussion über den dritten Phasenbereich mit der Bemerkung, dass mit zunehmender Temperatur die Fluktuationen der Membran weiter ansteigen. Die letzte von uns durchgeführte Simulation liegt bei einer Temperatur von $T = 695 \text{K}$. Dort sind keinerlei Anzeichen von Bildung einer Überstruktur mehr sichtbar. Vereinzelt treten noch Superhütchen aus der Membranfläche hervor.

6.1.7 Bestätigung durch weiteren Parametersatz

Im Rahmen dieser Arbeit bestätigen wir die soeben besprochenen Resultate dieses Abschnitts mit Hilfe eines zweiten Parametersatzes. Dabei konzentrieren wir uns insbesondere auf den ersten Phasenübergang, um seine tatsächliche Existenz zu prüfen.

Der Parametersatz, mit dem wir diese Kontrollsimulationen durchführen, ist in Tabelle 6.2 wiedergegeben. Dabei gehen wir in diesen Simulationen derart vor, dass wir ein Vielfaches der im Vorfeld berechneten Einheitszelle⁶ erzeugen und diese Überstruktur als Ausgangskonfiguration der Membran benutzen. Ausgangssituation der Simulationen ist also nicht die flache Membran, sondern eine Membran mit Sattelstruktur. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass sie die Auswertung der errechneten Resultate vereinfacht.

Kantenlänge	$\nu \times 6.9 \text{nm}$
Stützstellenzahl pro Kantenlänge	$\nu \times 8$ Stück
Module	$\kappa_0 = 0.05 \cdot 10^{-18} \text{J}$ $\kappa_1 = 0.009 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $\kappa_2 = -0.7 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $\kappa_4 = 6 \cdot 10^{-72} \text{Jm}^6$
Temperaturintervall	Feste Lauftemperatur
Ausgangssituation	Eingelesene ν^2 -fache Einheitszelle

Tabelle 6.2: *Simulationsparameter zum Phasenverhalten einer Fläche, die das ν^2 -fache der Einheitszelle beträgt ($\nu = 2, 4$).*

Nicht nur aufgrund der Bestätigung der Existenz der beiden Phasenübergänge ist dieser Parametersatz wichtig, sondern aufgrund einer weiteren Tatsache. Wie wir in Kapitel 5 zeigen, ist die Energiedichte der mit diesem Parametersatz errechneten Einheitszelle positiv. Dies hat zur Folge, dass die Stabilität der Überstruktur als nicht so gross angenommen werden darf, wie bei den Simulationen mit dem Parametersatz der Tabelle 6.1. Als Konsequenz davon werden beide Phasenübergänge zu tieferen Temperaturen gezogen. Für den ersten Übergang erhalten wir eine Temperatur von $T \approx 330 \text{K}$, während der zweite Phasenübergang bei $T \approx 410 \text{K}$ beginnt. In Anbetracht der Übergangstemperaturen der vorhergehenden Unterabschnitte (der erste Übergang ist bei $T \approx 430 \text{K}$, während der zweite bei $T \approx 550 \text{K}$ liegt), ist diese Tatsache zufriedenstellend, was einen möglichen Vergleich mit dem Experiment angeht.

⁶Wir führen die Einheitszelle dieses Parametersatzes in Kapitel 5 ein.

6.2 Übergrosse Flächen

In den Simulationsbildern des vorhergehenden Abschnitts sehen wir Überstruktur im Falle ihres Auftretens ausschliesslich in geordneter Form. Die geordnete Überstruktur besteht aus einer regelmässigen Hoch- und Tiefpunktanordnung. Dabei stehen die Hochpunkte in Reihen und Linien angeordnet. Dies gilt ebenso für die Tiefpunkte zwischen ihnen. Diese Packungsordnung ist eine tetragonale Ordnung.

Interpretieren wir die Hochpunkte - so wie im vorhergehenden Abschnitt eingeführt - als Atome der Sorte H und die Tiefpunkte als Atome der Sorte T , wobei wir die Form dieser beiden Sorten je als Kugeln gleicher Grösse annehmen, so können wir uns überlegen, welches die dichtest mögliche Packung einer Ansammlung von Kugeln in zwei Dimensionen ist, wobei wir für unseren Fall zu beachten haben, dass möglichst viele Sattelpunkte zwischen unseren Kugeln anzutreffen sind. Unter Beachtung der Symmetrie zweier gleicher Lipidmonoschichten gibt es als dichtest mögliche Packung nur die beobachtete Möglichkeit der geordneten Überstruktur (Abb. 6.19).⁷

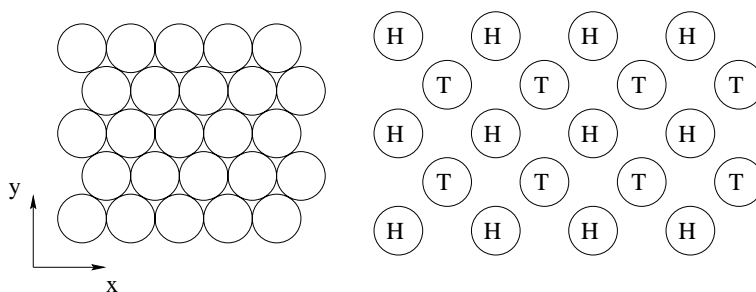


Abbildung 6.19: Dichteste zweidimensionale Packungsmöglichkeit von Kugeln gleicher Grösse (links). Hieraus entsteht die geordnete Überstruktur durch Auseinanderziehen der Atome des Kristalls, solange bis die eingebetteten Sättel symmetrisch in x - und y -Richtung sind (rechts). Aus der hexagonalen entsteht eine tetragonale Packungsordnung.

Vergleichen wir die Bilder der geordneten Überstruktur mit den Bildern des Experiments (Vgl. Kapitel 1), so stellen wir gravierende Unterschiede fest. In den experimentellen Bildern sehen wir eine unregelmässige Anordnung der Hoch- und Tiefpunkte, wie wir sie in unseren bisherigen Simulationen nicht beobachten können. Dabei fallen neben der grossen Unordnung in der Hoch- und Tiefpunkteverteilung ganze Höhenzüge, ausgedehnte Verbindungen von Extrempunkten auf. Wir müssen uns fragen, warum es nicht möglich ist, solche Bilder mit Hilfe unserer Simulationen zu erzeugen. Wir spekulieren, dass die grosse Ordnung der Überstruktur in unseren Bildern durch die von uns verwendeten periodischen Randbedingungen zustande kommen könnte. Periodische Randbedingungen sollten zwar ihre Wirkung bei zunehmender Flächengrösse verlieren, aber Flächengrössen von 32×32 -Stützstellengittern könnten immer noch zu klein sein, um ihrem störenden Einfluss, wenigstens im Innern der Membranfläche, nicht ausgesetzt zu sein. Unsere Ambition muss daher sein, besonders grosse Flächenstücke zu simulieren, was nicht unerhebliche Rechenzeitprobleme aufwirft.

⁷In [67] wird für eine Ansammlung von „langen Fingern“ eine hexagonale Packungsordnung als dichteste Packung gefunden. Dabei gilt in den dortigen Rechnungen zu beachten, dass sie für Monoschichten mit spontaner Krümmung $c_0 \neq 0$ durchgeführt werden. In unserem Fall gehen wir von symmetrischen Bilschichten aus ($c_0 = 0$). Diese zusätzliche Symmetrie ist für die geordnete Überstruktur in der Form, wie wir sie sehen, verantwortlich.

Gehen wir von der Existenz der geordneten Überstruktur aus und somit von der Richtigkeit unserer Simulationsbilder. Gehen wir weiter davon aus, dass es uns gelingt, auf grossen Flächenstücken ungeordnete Überstruktur zu finden, so ist interessant zu wissen, welche Rolle unsere bisher gefundenen Phasenübergänge beim Übergang von geordneter zu ungeordneter Überstruktur spielen. Die Simulation grosser Flächenstücke kann ein zu den bisherigen Untersuchungen ergänzendes Licht auf die Phasenübergänge werfen.

Bevor wir unsere Vorgehensweise und Resultate schildern, beschäftigen wir uns kurz mit der Frage, wie die experimentellen Bilder entstehen. Damit Überstruktur überhaupt untersucht werden kann, muss die Membran mit ihrer Wasserumgebung schnell zu sehr tiefen Temperatur abgekühlt werden (Vgl. Kapitel 1). Durch diesen Quench-Prozess werden vorhandene Strukturen eingefroren und für die Untersuchung unter dem Elektronenmikroskop festgehalten. Es ist vorstellbar, dass trotz der hohen Abkühlgeschwindigkeit der Probe während des Experiments die Unordnung der beobachteten Überstruktur noch nicht bei Zimmertemperatur vorhanden ist, sondern erst während der sehr kurzen Zeit des Abkühlvorgangs entsteht. Vielleicht bildet sich sogar Überstruktur selber erst während des Abkühlprozesses. Dies würde bedeuten, dass Überstruktur kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand darstellt.

Diese Überlegungen sind der Grund, weshalb wir die Simulationen dieses Abschnitts in drei Einheiten trennen. Dabei versuchen wir, grosse Simulationsflächen erst langsam, ähnlich einem Simulated Annealing Prozess abzukühlen und zu beobachten, was in diesem Fall passiert. Danach kühlen wir unsere simulierten Membranen sehr viel schneller ab, ähnlich einem Quench-Prozess. Zum Abschluss überprüfen wir, was mit Überstruktur passiert, die für grosse Membranflächen eingelesen wird.

6.2.1 Langsames Abkühlen

Die Idee beim Simulated Annealing ist es, eine Simulation bei hoher Temperatur zu starten, um die nur dort entstehenden Strukturen langsam und schrittweise zu tieferen Temperaturen zu führen und mit möglichst wenigen Fluktuationen einzufrieren (Vgl. Kapitel 3). Dabei ist es wichtig, bei jedem Temperaturschritt so lange zu warten, bis sich die entstandene Struktur in ihrem Gleichgewichtszustand befindet. Wie wir gleich an den Energieverläufen der Simulationen sehen werden, ist dies bei den Simulationen dieses Abschnitts nicht der Fall. Es ist bei der Grösse der hier berechneten Flächenstücke nicht möglich, so lange zu warten, bis sich die Gleichgewichtssituation einstellt.⁸

Die hier betrachteten Simulationen werden durch den Parametersatz der Tabelle 6.3 festgelegt. Dabei wählen wir die Biegemodule gleich wie in den ausführlich besprochenen Simulationen des vorhergehenden Abschnitts. Die Einheitszelle zu diesen Modulen stellen wir in Kapitel 5 ausführlich vor. Wir kennen ihre Kantenlänge, von der ausgehend wir die Kantenlänge der grösseren Membranfläche durch Vervielfachung erhalten. Konkret gehen wir von einer Kantenlänge aus, die das 12-fache der Kantenlänge der Einheitszelle beträgt und erwarten somit 144 Sättel in der simulierten Membranfläche.

Ausgangssituation der hiesigen Simulationen ist die flache Membran ($z(u, v) = 0, \forall u, v$). Eine Endtemperatur von $T_f = 14.5\text{K}$ und ein Erniedrigungsfaktor von $f_d = 0.75$ ist bei allen Simulationen dieser Gruppe gleich. Die einzelnen Läufe unterscheiden sich allein durch die Temperatur, bei denen sie gestartet werden, wobei darauf geachtet wird, dass die Starttemperaturen in verschiedenen Regionen des Phasendiagramms liegen.

⁸Dies ist der Grund für die Namengebung dieses Abschnitts.

Wir beginnen mit einem Lauf, der bei einer Temperatur $T_s = 362\text{K}$ startet. Sein Energiedichteverlauf (Abb. 6.20) zeigt deutlich das Verhalten bei einzelnen Temperaturniveaus. Dabei kennzeichnet das Startniveau einen Anstieg der Energiedichte der Membran, der für das Überwinden der Energiebarriere zwischen flacher Membran und Überstruktur typisch ist. Während der nachfolgenden sieben Temperaturniveaus fällt die Energiedichte ab. Betrachten wir die jeweils letzten Bilder jedes Temperaturblocks bis kurz vor der siebten Absenkung (Abb. 6.21), so erkennen wir leicht den Grund für dieses Verhalten der Energiedichte. Ausgehend von einem Keim in der linken unteren Ecke des ersten Höhenlinienbildes dehnt sich die Fläche mit Überstruktur zu Ungunsten der flachen Membran aus. Durch Vergrößerung des Flächenanteils mit Überstruktur kann die Membran ihre Energie absenken. Die Bildung zusätzlicher Sättel ist somit der Grund für den fallenden Verlauf der Energiedichtekurve innerhalb eines Temperaturblocks. Im achten Temperaturblock ist die Sattelbildung abgeschlossen. Das letzte Bild der Simulation zeigt eine vollständig mit Überstruktur überzogene Membran (Abb. 6.21, rechts unten).

Betrachten wir die Membran, wie sie sich am Ende des Laufs darstellt, so erkennen wir mehrere Domänen mit geordneter Überstruktur, reichlich durchsetzt mit Defekten. In der Festkörperphysik bezeichnen wir als Defekte die Regionen eines Kristalls, wo die mikroskopische Anordnung von Atomen sich drastisch von der eines perfekten Kristalls unterscheidet [61]. Dabei wird in dreidimensionalen Kristallen von drei verschiedenen Arten von Defekten ausgegangen. Wie bereits angesprochen, interpretieren wir die geordnete Überstruktur unserer Membran als zweidimensionale Anordnung von Atomen in einer Kristallstruktur. Aus diesem Grund kommen in unserem Fall nur zwei Arten von Defekten in Betracht. Einerseits können wir Punktdefekte und andererseits Liniendefekte oder Dislokationen erwarten. Punktdefekte sind entweder durch das Fehlen von Atomen an den regulären Gitterstellen oder durch das Vorhandensein überzähliger Atome an Zwischengitterplätzen gekennzeichnet. Dislokationen trennen deformierte Gebiete eines Kristalls von Gebieten, die nicht deformiert werden [68]. Dabei können drei verschiedene Arten von Dislokationen unterschieden werden: Gleit-, Bruch- und Kriechdislokationen (Abb. 6.22).

Allgemein entstehen Defekte eines Kristalls bei seinem Wachstum. Wie wir an unserem Beispiel sehr schön erkennen können (Abb. 6.21), ist dies im Fall der Überstruktur nicht anders. Betrachten wir die errechneten Endbilder zweier weiterer Simulationen, so erkennen wir eine grosse Anzahl von tatsächlich auftretenden Defekten (Abb. 6.23).

Kantenlänge	79.2nm
Stützstellenzahl pro Kantenlänge	96 Stück
Module	$\kappa_0 = 0.05 \cdot 10^{-18}\text{J}$ $\kappa_1 = 0.01 \cdot 10^{-36}\text{Jm}^2$ $\kappa_2 = -0.9 \cdot 10^{-36}\text{Jm}^2$ $\kappa_4 = 9 \cdot 10^{-72}\text{Jm}^6$
Temperaturintervall	Starttemperatur: variabel Endtemperatur: $T_f = 14.5\text{K}$ Erniedrigungsfaktor: $f_d = 0.75$
Sweepzahl pro Temperaturschritt	5'000 Stück
Ausgangssituation	Flache Membran

Tabelle 6.3: Erster Parametersatz zu den Simulationen übergrosser Flächen.

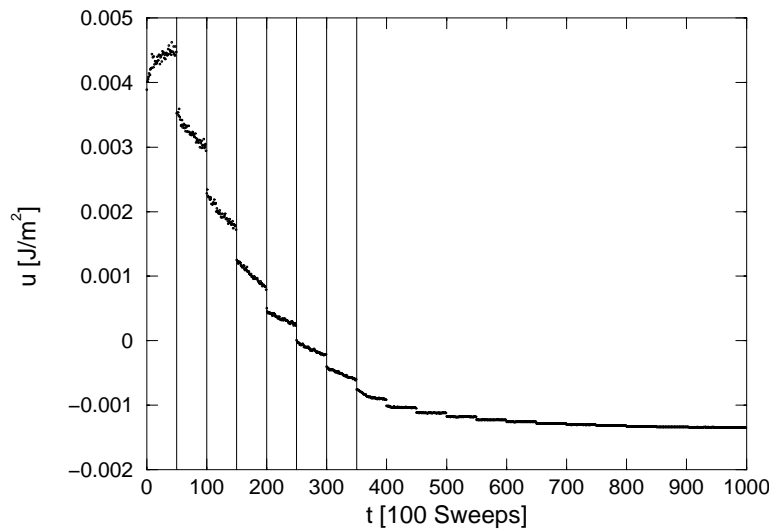


Abbildung 6.20: Verlauf der Energiedichte in Abhängigkeit der Sweepzahl bei einem Lauf mit der Starttemperatur $T_s = 362\text{K}$. Die senkrechten Linien markieren die Zeitpunkte, zu denen errechnete Bilder gezeigt werden (Abb. 6.21).

Am häufigsten treten Liniendefekte auf. Bei einigen Läufen sehen wir auch Punktdefekte. Bei den Liniendefekten sind Hoch- bzw. Tiefreihen leicht zu entdecken, die von einem Bildrand ins Innere der Membran laufen, um dort plötzlich zu enden. Bei diesen Versetzungen können wir uns durch Nachzählen vergewissern, dass sie immer paarweise auftreten. Läuft eine Versetzung von einem Bildrand ins Zentrum der Membran, so muss eine Versetzung vom anderen Bildrand herkommend im Zentrum der Membran enden. Dadurch erkennen wir, dass die periodischen Randbedingungen erfüllt sind. Auch Kriechdislokationen können wir reichlich erkennen.

Kristalle mit Defektstrukturen sind metastabile Konfigurationen, wobei jedoch in der Praxis ein Kristall oft das Gleichgewicht nur so langsam erreichen kann, dass die Defektstrukturen wie eingefroren wirken [61]. Aufheizen defekter Kristalle kann das Verschwinden von Defekten beschleunigen, denn mit zunehmender Temperatur werden die Atome an ihren Gitterplätzen immer stärker angeregt, und ihre Bewegungsfreiheit nimmt zu. Besitzen einzelne Atome oder Atomreihen genügend Energie, um auf leere Gitterstellen springen zu können oder ganze Reihen aus ihrer Isolation zu lösen und in den Kristallverbund einzufügen, so kann langsam ein perfekter Kristall entstehen. Da die defektlose Struktur das globale Energieminimum des Kristalls darstellt, der defekte Kristall also in tiefere Energiebereiche hineinfällt, macht sich ein solches Ausheilen durch Sprünge im Energieverlauf der Simulation bemerkbar. Aus dem Verlauf des Sprungs lassen sich eventuell Grössen wie die Höhe der Energiebarriere zwischen defekter und defektloser Kristallanordnung, oder die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen, abschätzen.

Analysieren wir die Energieverläufe der einzelnen, durchgeführten Simulationen, so können wir keine Sprünge während der Simulation innerhalb eines Temperaturblocks erkennen.⁹ Der Grund könnte darin zu suchen sein, dass die Sweepzahl der Läufe nicht gross genug gewählt ist. Die Resultate von Simulationen höherer Sweepzahl wollen wir in den folgenden beiden

⁹Die deutlichen Sprünge im Energieverlauf kennzeichnen die Änderungen der Lauftemperatur.

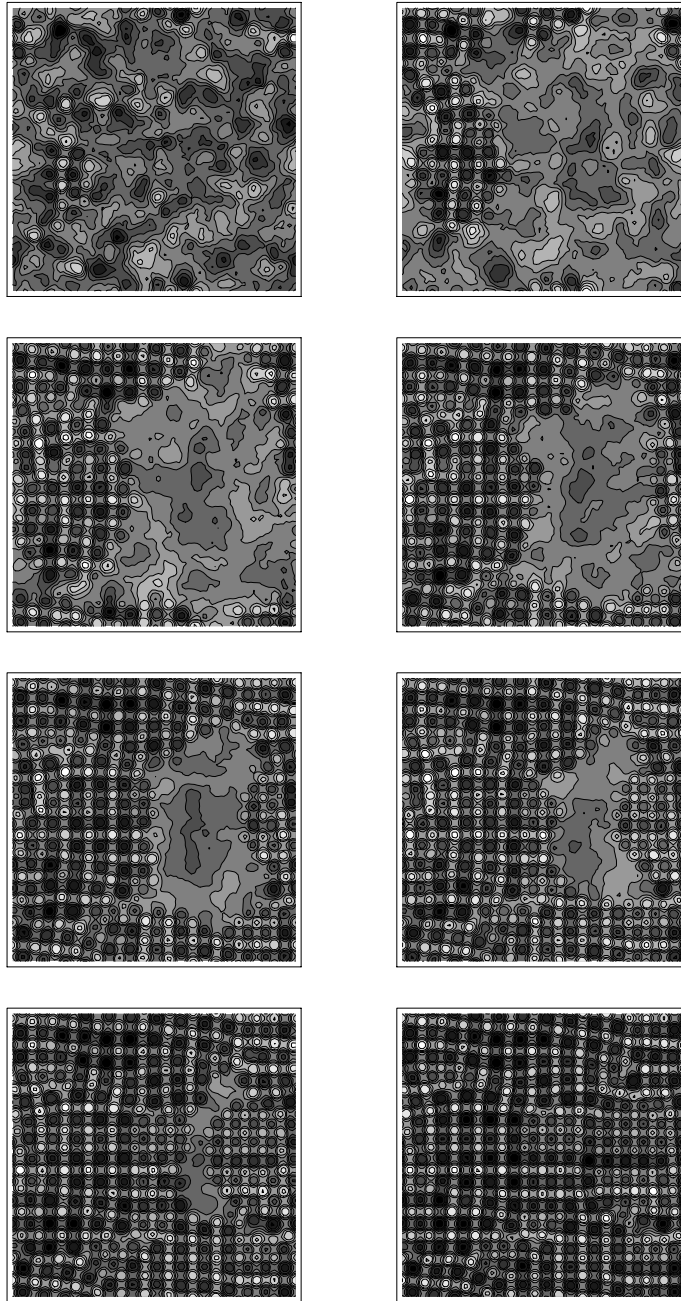


Abbildung 6.21: Zeitlich geordnete Folge ausgewählter Bilder errechneter Strukturen aus dem Simulationslauf mit $T_s = 362K$. (Die ersten sieben Bilder entsprechen den senkrechten Markierungen im Energieverlauf (Abb. 6.20), während das achte Bild das letzte errechnete Bild der ganzen Simulation ist.)

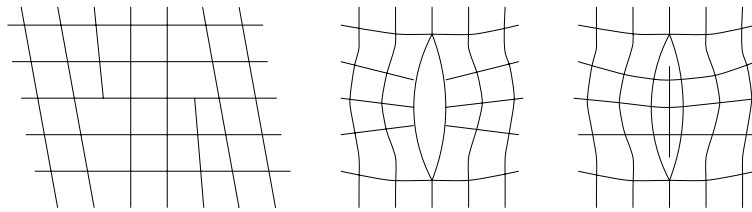


Abbildung 6.22: Drei verschiedene Linienverformungen [68]: Gleitdislokation (links), Bruchdislokation (mitte) und Kriechdislokationen (rechts).

Unterabschnitten diskutieren.

Zum Abschluss dieses Unterabschnitts wollen wir noch durch einen kurzen, prüfenden Blick auf das Phasendiagramm (Abb. 6.4 und 6.5) unsere Starttemperaturen mit den Phasenbereichen vergleichen. In den hier gezeigten Bildern (Abb. 6.21 und 6.23) sehen wir Simulationen, deren Starttemperaturen sowohl aus dem ersten, wie auch aus dem zweiten Phasenbereich stammen. Dabei ist es uns nicht gelungen, aufgrund der Anzahl oder der Art der Defekte der errechneten Endstrukturen zu erkennen, in welchem Phasenbereich die Simulationsstarttemperatur liegt. Dies kann den Grund haben, dass - wie bereits erwähnt - die Simulationszeiten während eines Temperaturblocks zu kurz sind, so dass Defekte keine Möglichkeit bekommen, auszuheilen. Wir sind daher gespannt auf die folgenden Simulationen.

6.2.2 Schnelles Abschrecken

Für die Simulationen dieses Unterabschnitts ist der Parametersatz der Tabelle 6.4 relevant. Dabei unterscheiden sich Tabelle 6.3 und Tabelle 6.4 im Wesentlichen durch die zwanzigfach erhöhte Sweepzahl von 100'000 Sweeps und dem sehr kleinen Temperaturerniedrigungsfaktor von $f_d = 0.1$. Alle Läufe dieser Gruppe zeichnen sich dadurch aus, dass das Gitter durch total 300'000 Sweeps berechnet wird.

Kantenlänge	79.2nm
Stützstellenzahl pro Kantenlänge	96 Stück
Module	$\kappa_0 = 0.05 \cdot 10^{-18} \text{J}$ $\kappa_1 = 0.01 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $\kappa_2 = -0.9 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $\kappa_4 = 9 \cdot 10^{-72} \text{Jm}^6$
Temperaturintervall	Starttemperatur: variabel Endtemperatur: $T_f = 3.6\text{K}$ Erniedrigungsfaktor: $f_d = 0.1$
Sweepzahl pro Temperaturschritt	100'000 Stück
Ausgangssituation	Flache Membran

Tabelle 6.4: Zweiter Parametersatz zu den Simulationen übergrosser Flächen.

Betrachten wir die Endbilder von Simulationen mit verschiedenen Starttemperaturen, so können wir im Vergleich zu den Simulationen des vorhergehenden Unterabschnitts einen Unterschied in der Häufigkeit des Auftretens von Defekten erkennen. Die Endbilder der Simulationsgruppe hier zeigen nicht mit der gleichen Häufigkeit Versetzungen und Fehlstellen, wie die Bilder der Simulationsgruppe dort. Die geordnete Überstruktur ist in den meisten

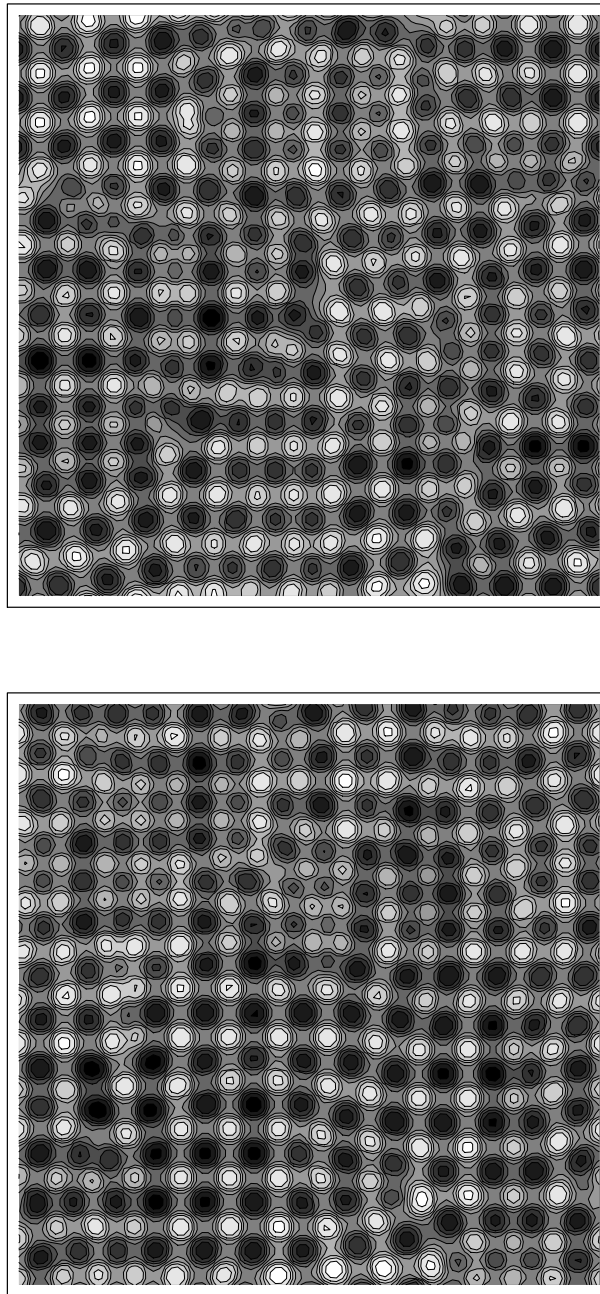


Abbildung 6.23: Endbilder zweier Läufe mit den Parametern der Tabelle 6.3. Das obere Bild hat eine Starttemperatur $T_s = 470K$, das untere Bild $T_s = 507K$.

Bildern über grosse Gebiete hinweg vollkommen. Allgemein können wir somit sagen, dass mit zunehmender Laufzeit die Endstruktur einer geordneten Überstruktur näherkommt.

Diese Beobachtung gilt für die Starttemperaturen aus dem gesamten Phasenraum unterhalb des zweiten Übergangs. Explizit ist auch bei den Endbildern der hiesigen Simulationen nicht zu erkennen, ob die Starttemperatur aus dem ersten oder dem zweiten Phasenbereich stammt. Die Entstehung oder das Ausheilen von Defekten erfolgt in beiden Phasenbereichen unterhalb des zweiten Übergangs auf die gleiche Weise.

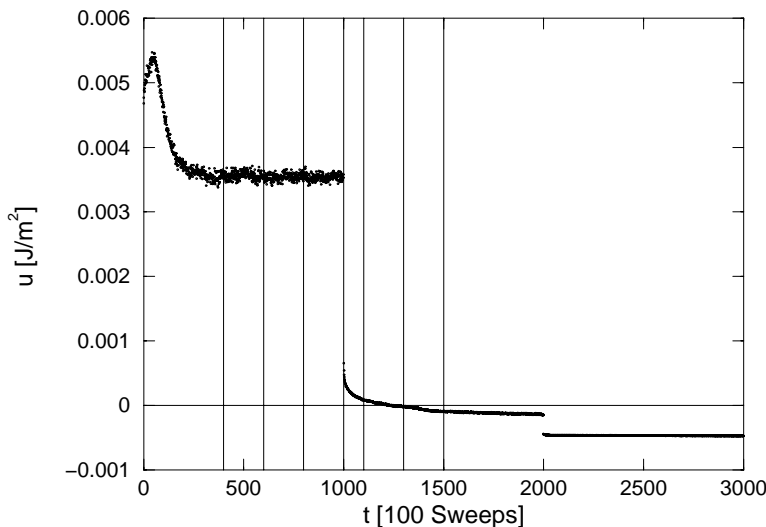


Abbildung 6.24: Verlauf der Energiedichte in Abhängigkeit der Sweepzahl bei einem Lauf mit der Starttemperatur $T_s = 427\text{K}$. Die senkrechten Linien markieren die Zeitpunkte, zu denen errechnete Bilder gezeigt werden (Abb. 6.25).

Betrachten wir als Beispiel den Lauf mit einer Starttemperatur von $T_s = 427\text{K}$ (Abb. 6.24). Der Energieverlauf zeigt nach dem Überschreiten der Energiebarriere der Membran im ersten Temperaturbereich breite Fluktuationen um einen konstanten Wert. Schauen wir uns vier Bilder aus diesem Temperaturblock an (Abb. 6.25, die ersten vier Bilder), so sehen wir, ausgehend von einer Struktur mit eingebauten Defekten und Fehlstellen, den Ausbildungsversuch einer geordneten Überstruktur. Einige der bereits klar ausgebildeten Liniendeformationen heilen nicht vollständig aus. Bewegung in den Defektstrukturen ist vorhanden, aber diese Bewegung ist nie sprunghaft, sondern fliegend. Ist an einer Stelle der Membran eine Liniendeformation vorhanden, so heilt diese Deformation nicht vollständig aus. Die Bewegung, die beobachtet werden kann, ist nicht schnell, sondern sehr langsam und zäh fliegend. Sie verläuft tendenziell, aber nicht immer, in Richtung geordneter Überstruktur. Wahrscheinlich müssten wir noch sehr viel länger warten, bis sich auch in diesem Lauf eine geordnete Sattelstruktur einstellen würde.

Nach dem ersten Temperatursprung erkennen wir in einem ersten Bereich des neuen Temperaturblocks ein schnelles Absinken des Energiedichteverlaufs zu negativen Werten. Defektbewegungen finden zwar in diesem Temperaturblock noch statt, aber sie sind nicht mehr wesentlich. Es ist sowohl ein Vor als auch ein Zurück der Defektbildung erkennbar. Nachdem der Energieverlauf im zweiten Temperaturblock einen konstanten, negativen Wert erreicht hat, finden kaum mehr Änderungen der Überstruktur statt (Abb. 6.25, die letzten zwei Bilder).

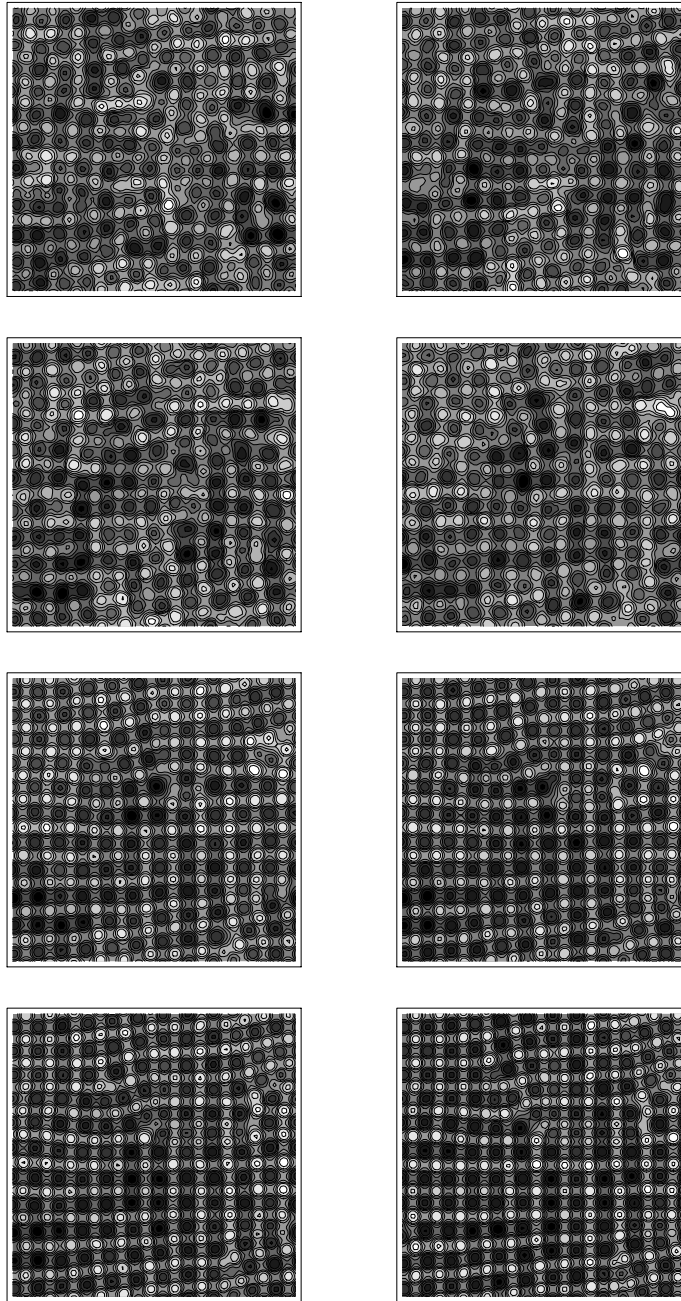


Abbildung 6.25: Zeitlich geordnete Folge ausgewählter Bilder errechneter Strukturen aus dem Simulationslauf mit $T_s = 427K$. (Die ersten sieben Bilder entsprechen den senkrechten Markierungen im Energieverlauf (Abb. 6.25), während das achte Bild das letzte errechnete Bild der ganzen Simulation ist.)

Betrachten wir die Simulationsbilder im mittleren und letzten Temperaturblock (Abb. 6.25, das fünfte und das sechste Bild), so sehen wir eine zusätzliche Auffälligkeit. Wir können eine Verdeutlichung der entstandenen Struktur beobachten, die Orte der Hoch- und Tiefpunkte werden schärfer und definierter. Diese Tatsache entspricht der Situation in einem Festkörperkristall. Dort nehmen die temperaturabhängigen Schwingungen der Atome auf ihren Gitterplätzen mit abnehmender Temperatur ab. Die Atome nehmen weniger Platz ein, sie werden mehr auf ihren Ort beschränkt. Das ist die Situation, die hier eintritt. Wir können daran erkennen, dass die Einheitszelle leicht temperaturabhängig ist. Dieser zu erwartende Effekt ist nicht sehr gross. Zählen wir die Anzahl auftretender Einheitszellen nach bei einigen Läufen noch höherer Starttemperatur, so erkennen wir, dass anstelle von 12 Einheitszellen meist nur 11 auf der Membranfläche liegen. Beim Abkühlen entstehen neue Defekte durch das Zusammenziehen der Einheitszelle.

Starten wir unsere Simulationen bei einer Temperatur oberhalb des zweiten Phasenübergangs und lassen sie dort 100'000 Sweeps verweilen, so können wir beobachten, wie sich die Membranfläche stark wellt. Es bilden sich grössere Blasen, und die Membran unduliert allgemein heftig. Senken wir nach 100'000 Sweeps die Temperatur in einem Schritt mit einem Erniedrigungsfaktor von $f_d = 0.1$ ab, so sehen wir deutlich das Verschwinden der Blasen, Hütchen und Superhütchen, was einem Verschwinden der Undulationen gleichkommt. Die Membran wird flach und unduliert regulär bei der neuen Temperatur. Diese Tatsache nehmen wir als Beweis dafür, dass tatsächlich oberhalb des zweiten Phasenübergangs die Überstruktur durch Undulationen zerstört wird.

Bisher beobachten wir die Entstehung von Versetzungen und Defekten lediglich während der Entstehung der Überstruktur. Nach dem Entstehungsprozess sehen wir teilweise ihr Ausheilen. Fragen wir explizit danach, ob aus der fertigen, geordneten Überstruktur tatsächlich keine Defekte entstehen können. Dieser Frage widmen wir uns im nächsten und letzten Unterabschnitt dieses Kapitels.

6.2.3 Von eingelesenen Strukturen ausgehend

Tabelle 6.5 zeigt den verwendeten Parametersatz, mit dem Läufe der Länge 115'000 bis 300'000 Sweeps durchgeführt werden. Ausgangssituation dieser Simulationen ist diesmal nicht die flache Membran, sondern in allen Fällen das $12 \times 12 = 144$ -fache der Einheitszelle, wie sie in Kapitel 5 besprochen wird. Ziel hier ist es, definitiv zu klären, ob die Überstruktur der Membran vom geordneten Zustand ausgehend Defekte bildet, und wenn ja, in welchem Temperaturbereich dies der Fall ist.

Die Resultate der Läufe dieses Unterabschnitts sind schnell zusammengefasst. Weder bei

Kantenlänge	79.2nm
Stützstellenzahl pro Kantenlänge	96 Stück
Module	$\kappa_0 = 0.05 \cdot 10^{-18} \text{J}$ $\kappa_1 = 0.01 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $\kappa_2 = -0.9 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $\kappa_4 = 9 \cdot 10^{-72} \text{Jm}^6$
Temperaturintervall	Feste Lauftemperatur
Ausgangssituation	Eingelesene Überstruktur

Tabelle 6.5: *Dritter Parametersatz zu den Simulationen übergrosser Flächen.*

dieser Simulationsgruppe, noch bei einer Simulationsgruppe von 192×192 -Stützstellengittern (mit allerdings je nur 20'000 Sweeps, aber sonst mit gleichen Parametern wie Tabelle 6.5), können wir spontane Defektbildung beobachten. Die geordnete Überstruktur bleibt unterhalb des zweiten Phasenübergangs in jedem beobachteten Fall geordnet, während sie bei Lauftemperaturen ab Beginn des zweiten Übergangs in die bereits beschriebene Membran mit heftigen Undulationen zerfällt.

Im Vergleich mit unseren bisherigen Simulationen macht dieses Resultat Sinn. Wie wir in Abschnitt 6.1 sehen können, resultiert bei Simulationen mit dem 32×32 -Stützstellengitter in allen Phasenbereichen unterhalb des zweiten Übergangs die geordnete Überstruktur ohne Defekte. Der erste Phasenübergang ist vorhanden, ohne dass Bildung von Defektstrukturen beobachtet werden kann. Somit können wir eigentlich nichts anderes erwarten, als dass dieser Phasenübergang nicht durch die Bildung von Defekten, sondern durch einen anderen Effekt hervorgerufen wird. Diese Tatsache bestätigen wir in diesem Abschnitt.

Warum befriedigt uns dieses Resultat nicht? Zu Beginn dieses Abschnitts fragen wir nach der experimentell gefundenen ungeordneten Überstruktur. In diesem Kapitel sehen wir jedoch geordnete Sattelstrukturen. Defekte bringen keine befriedigend grosse Unordnung. Betrachten wir die gezeigten Bilder genauer, so fällt die hohe Ordnung der Überstruktur auf. Es erscheint unwahrscheinlich, dass eine derart geordnete Sattelanordnung allein durch die periodischen Randbedingungen erzwungen sein kann. Es kann der Verdacht aufkommen, dass ein anderer Effekt im Spiel ist. Diesem gehen wir im folgenden Kapitel nach.