

Kapitel 5

Die Einheitszelle der Überstruktur

Wir beginnen mit der Messung von Autokorrelationszeiten, um Anhaltspunkte dafür zu bekommen, wie lange unsere Simulationen sein müssen, um deren Resultaten vertrauen zu können. Nach dieser notwendigen Vorarbeit simulieren wir zum ersten Mal mit Kantenlängen, von denen wir uns Informationen über die Einheitszelle der Überstruktur erwarten. Nach einer Untersuchung der Einheitszelle versuchen wir ihre Stützstellendichte zu erhöhen, um weitere und genauere Informationen bezüglich ihrer Form zu bekommen. Am Schluss dieses Kapitels wollen wir uns noch kurz über die Parameterbereiche äussern, in denen erfolgreich Sattelstruktur gefunden werden kann.

5.1 Messung der Autokorrelationszeiten

Der erste Schritt unserer Arbeit muss darin bestehen, die Anzahl Sweeps zu bestimmen, die zu verlässlichen Resultaten in unseren Simulationen führen (Vgl. Kapitel 3). In Anhang D werden die grundlegenden theoretischen Ideen zu diesem Thema dargelegt und Wege zur Messung der Autokorrelationszeit aufgezeigt. Diese Wege wollen wir hier beschreiben.

Die Autokorrelationszeit gibt Auskunft darüber, wie schnell Fluktuationen verschwinden, genauer, wie lange - in Einheiten der Monte-Carlo-Einheitszeit τ_{MC} - es dauert, bis eine Fluktuation zu einem Zeitpunkt τ_0 mit einer anderen Fluktuation zu einem späteren Zeitpunkt t nicht mehr korreliert ist, die spätere Fluktuation also von der früheren nicht beeinflusst wird [42]. Bei Lipidmembranen drücken sich Fluktuationen in Undulationen aus, und diese wiederum werden durch die erste nichtverschwindende Entwicklungsordnung unseres Hamiltonians (2.20) kontrolliert. In Kapitel 4 sehen wir, dass in der Simulation diese Energiedichte um einen Korrekturterm erweitert werden muss. Der Hamiltonian, mit dem wir die Autokorrelationszeit bestimmen wollen, hat mit (4.13) die Form

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

Die Autokorrelationsfunktion $C_{OO}(t)$ der Variablen O wird in Anhang D eingeführt. Als Messgrösse O kommt in unseren Simulationen hauptsächlich die Energiedichte in Betracht. Weiter können wir uns überlegen, dass die Energie oder der Betrag der realen Fläche zusätzliche interessante Informationen liefert. Um eine Vorstellung von den Grössenordnungen möglicher Autokorrelationszeiten zu bekommen, führen wir mehrere Simulationsläufe mit einer Länge von 2'000'000 Sweeps bei verschiedenen Membranflächengrössen (8, 16, 24 und 32

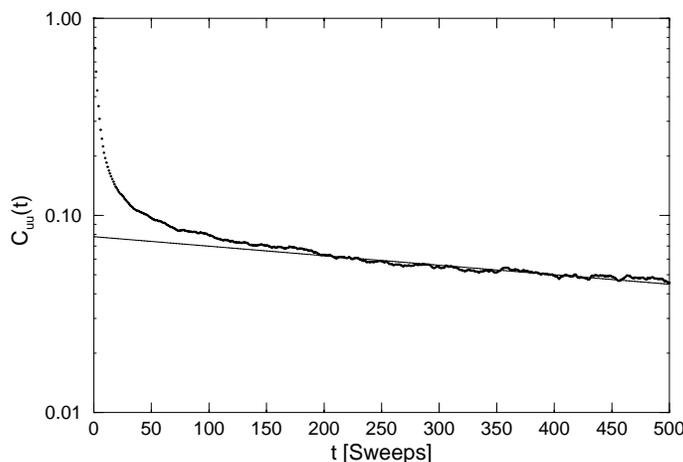


Abbildung 5.1: Verlauf der Autokorrelationsfunktion $C_{uu}(t)$, wobei als Observable die Energiedichte untersucht wird. Die Parameter der Simulation sind ein Modul von $\kappa_0 = 0.05 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, eine Membranfläche der Kantenlänge $L = 19.8 \text{ nm}$, dargestellt durch ein 24×24 -Gitter. Die Sweepzahl beträgt 2'000'000, und die Lauftemperatur liegt bei $T = 289 \text{ K}$. Die eingezeichnete Gerade ist der Verlauf der Funktion $C(t) = 0.078 \cdot \exp(-t/900)$.

Stützstellen, bei einem Stützstellenabstand von je $\Delta h = 0.825 \text{ nm}$) und je bei verschiedenen Temperaturen (im Intervall von 217 K bis 507 K) durch, wobei wir den Modul der Biegesteifigkeit immer $\kappa_0 = 0.05 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ setzen. Der typische Verlauf einer Autokorrelationsfunktion der Energiedichte eines Laufs zeigt nach einem kurzen starken Abfall zu Beginn den Übergang in den zu erwartenden exponentiell abfallenden Bereich für grosse Zeiten (Abb. 5.1).

Wie in Anhang D erwähnt, wird idealerweise von einem exponentiellen Abfall der Korrelationsfunktion auch für sehr kleine Zeiten ausgegangen. In diesem Fall liefert eine Summation über alle Korrelationswerte die Autokorrelationszeit τ_A . Für den von uns betrachteten Lauf erhalten wir durch Summation aller Werte der Autokorrelationsfunktion eine Autokorrelationszeit von $\tau'_A = 124$ Sweeps. Da aber für kleine Zeiten die Korrelationsfunktion nicht exponentiell abfällt, ist diese Autokorrelationszeit nur ein Näherungswert.¹

Alternativ kann die Berechnung der Autokorrelationszeit mittels der statistischen Ineffizienz durchgeführt werden. Die Auswertung mit Hilfe dieser Methode erfolgt am besten graphisch, wobei uns der Grenzwert im Limes grosser Blöcke interessiert (Abb. 5.2). Da für die Beziehung zwischen der Autokorrelationszeit und der statistischen Ineffizienz

$$\tau_A = \frac{s}{2}$$

gilt, folgt aus der graphischen Auswertung $\tau_A = 175$ Sweeps.

Erwartungsgemäss stimmen τ_A und τ'_A nicht gut miteinander überein, aber wir erhalten einen Eindruck von der Grössenordnung der Autokorrelationszeit. Die Auswertung weiterer Testmessungen, wie sie oben beschrieben werden, ist in Tabelle 5.1 aufgelistet. Dabei gilt es zu beachten, dass zum Teil breite Streuung der Zeiten innerhalb einer Gruppe (festgelegt durch die Grösse der Simulationsfläche) beobachtet werden kann.

¹Ähnlich wie hier findet der Autor in [55] aus dem Verlauf von $C_{OO}(t)$ (für die Observable O wird der protokollierte Energieverlauf verwendet) bei Molekulardynamik-Simulationen von Lipidmembranen in Wasser drei verschiedene Autokorrelationszeiten.

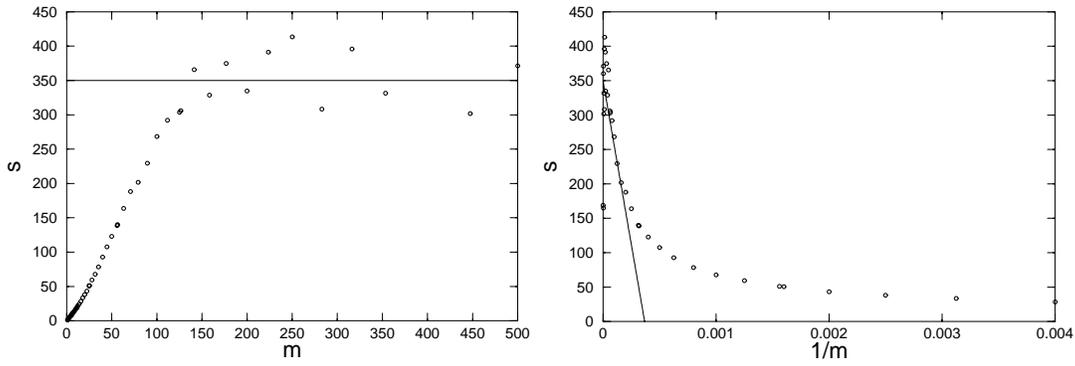


Abbildung 5.2: Die statistische Ineffizienz s in Abhängigkeit der Blockgröße m (links), bzw. in Abhängigkeit von $1/m$ (rechts) für die Daten des Laufs von Abb. 5.1. Die durchgezogenen Linien markieren den Grenzwert $s = 350$.

Mit zunehmender Biegesteifigkeit der Membran erwarten wir ein schnelleres Aussterben von Undulationen. Zur Überprüfung dieser Erwartung führen wir Simulationen (bei drei Temperaturen) eines 16×16 Stützstellengitters durch, wobei wir eine Biegesteifigkeit von $\kappa_0 = 0.1 \cdot 10^{-18} \text{J}$ ansetzen. Die Auswertung bestätigt unsere Überlegungen. Bei jedem Lauf sind die Autokorrelationszeiten kleiner (zum Teil bis um einen Faktor 1/2) im Vergleich zu den Läufen mit $\kappa_0 = 0.05 \cdot 10^{-18} \text{J}$.

Die bisherigen Messungen beschränken sich auf Autokorrelationszeiten der Energiedichte, obwohl wir eingangs dieses Abschnitts darauf hinweisen, dass auch die Energie und der Betrag der realen Fläche Kandidaten zur Bestimmung von τ_A sind. Bei der Fläche A_{real} stellen wir fest, dass die Korrelationszeiten bei jeder Messung um das 10- bis 20-fache grösser sind als die Zeiten der Energiedichte. Dies hat Einfluss auf die Korrelationszeiten der Energie, welche in der Folge leicht (um einen Faktor 1.5) grösser sind als die τ_A für die Energiedichte der jeweiligen Messläufe.

Auch von Simulationsläufen, die mit dem vollständigen Hamiltonian, bestehend aus der freien Energiedichte (2.20) und dem Korrekturterm (4.13)

$$g = g_{\text{curv}} - \Delta g(\gamma)$$

durchgeführt werden, können Korrelationszeiten bestimmt werden. Dabei gehen wir so vor, dass eine zuvor berechnete (und gegebenenfalls vervielfältigte) Sattelstruktur als Startkonfiguration eingelesen wird. Von dieser Konfiguration aus wird bei verschiedenen Temperaturen simuliert. Allerdings liefert dabei nur ein kleiner Bereich bei den tiefsten Temperaturen mit obigen Werten vergleichbare, sinnvolle Resultate. Der Grund dafür ist wohl darin

Anzahl Stützstellen	τ_A in Sweeps
8×8	10
16×16	60
24×24	200
32×32	$\gtrsim 500$

Tabelle 5.1: Die gemessenen Autokorrelationszeiten τ_A für Membranflächen verschiedener Stützstellenzahlen.

zu suchen, dass - wie wir noch sehen werden - die Terme höherer Entwicklungsordnung zu Phasenübergängen führen. Diese können die Autokorrelationszeiten stark vergrößern (Vgl. Bemerkungen in Anhang D).

Autokorrelationszeiten von Simulationsläufen mit dem vollständigen Hamiltonian liegen leicht höher (um einen Faktor 2 bis 3) im Vergleich zu den Zeiten der weiter oben besprochenen Läufe. Wir erwarten, dass der negative Modul vor dem Quadrat der Gauss'schen Krümmung verstärkend auf Fluktuationen der Membran wirkt. Die beobachtete Vergrößerung der τ_A bestätigt diese Erwartung.

Von den Grössenordnungen der Autokorrelationszeiten bekommen wir in diesem Abschnitt eine Vorstellung. Damit können wir jetzt endgültig zu den Simulationen der Überstruktur übergehen. Als Nächstes folgt die Bestimmung der Einheitszelle.

5.2 Die Einheitszelle

Dieser Abschnitt soll dazu dienen, das Aussehen der Überstruktur zu klären. Danach bestimmen wir die optimale Kantenlänge ihrer Einheitszelle für verschiedene Parametersätze, von denen wir einen im weiteren Verlauf wichtigen herausgreifen wollen, um mittels eines Fourierreihenansatzes das Aussehen der Sattelstruktur zu analysieren.

5.2.1 Erste Simulationen

Der Klarheit wegen wollen wir zu Beginn explizit den vollständigen Ausdruck für die Biegeenergiedichte in der Form hinschreiben, in der er für die Simulationen diesem Kapitel Verwendung findet - sofern nicht anders darauf hingewiesen wird. Mit Ausdruck (2.20) und der Rechnung von Kapitel 4 schreiben wir

$$g = \frac{1}{2}\kappa_0 J^2 + \kappa_1 (\vec{\nabla} J)^2 + \kappa_2 K^2 + \kappa_4 K^4 - \Delta g(\gamma) , \quad (5.1)$$

wobei für den letzten Summanden mit (4.13)

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

gilt. In Ausdruck (5.1) sind die Biegemodule $\kappa_i > 0$ (für $i = 0, 1, 4$) und $\kappa_2 < 0$ vor den Termen höherer Ordnung der mittleren Krümmung J und der Gauss'schen Krümmung K die Parameter der Simulation, deren sinnvolle Grössenordnungen in Kapitel 2 durch Tabelle 2.1 festgelegt werden. In den Korrekturterm $\Delta g(\gamma)$ gehen die Boltzmann-Konstante k , die Temperatur T , der Stützstellenabstand Δh und der differentialgeometrische Faktor γ ein. Bei Formel (5.1) gilt es zu beachten, dass für die Monte-Carlo-Simulation nicht die Dichte der freien Energie, sondern die freie Energie selbst von Wichtigkeit ist (Vgl. Kapitel 3). Diese rechnen wir für die Fläche \mathcal{A} zu

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

wobei dA_{proj} für ein differentielles Element der projizierten Fläche von \mathcal{A} steht.

Überlegen wir uns, welche Strukturen wir als Folge einer Simulation mit Hamiltonian (5.1) erwarten. Dabei ist das Wechselspiel der Module κ_0 vor dem Quadrat der mittleren

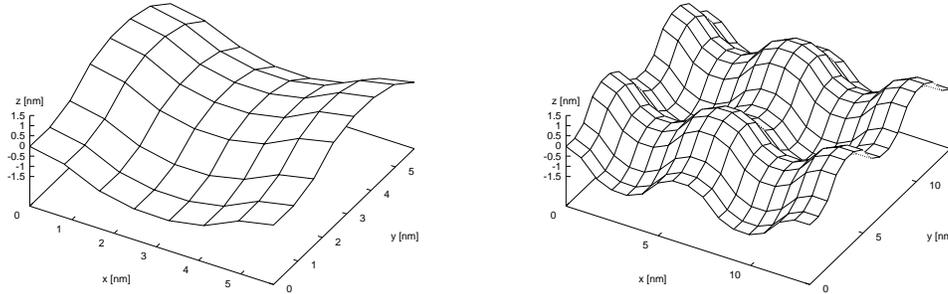


Abbildung 5.3: Die Einheitszelle der Überstruktur: Links ist die tatsächlich berechnete Einheitszelle dargestellt. Rechts ist das Vierfache der Einheitszelle abgebildet, wobei diese Figur periodisch aus der berechneten Einheitszelle (linkes Bild) fortgesetzt und zusätzlich die Ausgabe um eine Reihe Stützstellen (der weiter periodisch fortgesetzten Fläche) am Rand erweitert ist. (Die Einheit aller drei Achsen ist nm.)

Krümmung, J^2 , und κ_2 vor dem Quadrat der Gauss'schen Krümmung, K^2 , von Wichtigkeit, wobei

$$J = c_1 + c_2 \quad \text{und} \quad K = c_1 \cdot c_2$$

gilt, mit $c_1 \geq c_2$ als den beiden Hauptkrümmungen (Vgl. Anhang A).

Betrachten wir zwei Spezialfälle gekrümmter Flächen. Einerseits gilt für Punkte einer Fläche mit reiner Kugelkrümmung $c_1 = c_2 = c$, und damit folgt $J = 2c$ und $K = c^2$. Andererseits muss bei Punkten einer Fläche, die reine Sattelkrümmung $c_1 = -c_2 = c$ aufweist, $J = 0$ und $K = -c^2$ gelten. Aufgrund von Ausdruck (5.1) suchen wir Flächenformen, die den Term K^2 besonders gross werden lassen. Sowohl für kugelförmig als auch für sattelförmig gekrümmte Flächen trifft dies zu, allerdings nimmt die mittlere Krümmung bei kugelförmig gekrümmten Flächen einen maximalen Wert an im Gegensatz zu Flächen mit Sattelkrümmung, wo J verschwindet.

Somit ist klar, welche Strukturen wir erwarten. Der Term K^2 der Gauss'schen Krümmung wird besonders gross bei Sattelpunkten, wobei dort gleichzeitig die mittlere Krümmung verschwindet. Strukturen mit einer hohen Anzahl von Sattelpunkten erhalten wir bei Flächen, die aus kugelförmig gekrümmten Hoch- und Tiefpunkten bestehen, derart angeordnet, dass sich ein Sattel zwischen ihnen ausbilden kann. Aus unserem Alltag kennen wir eine solche Struktur sehr gut; das Aussehen der Membran sollte uns an einen Eierkarton erinnern.

Erste Simulationen bestätigen diese Erwartungen. Abbildung 5.3 zeigt die berechnete und das Vierfache der berechneten Einheitszelle nach einer Simulation mit einem Parametersatz, wie er in Tabelle 5.2 wiedergegeben ist. Die Simulation wird dabei gestartet bei einer flachen Membran ($z(u, v) = 0, \forall u, v$) und mittels Simulated Annealing (Vgl. Kapitel 3) erzeugt. Der Grund für das Vorgehen mittels Simulated Annealing besteht darin, dass einerseits der Term der ersten Entwicklungsordnung eine Energiebarriere zwischen der flachen Membran und der Membran mit Sattelstruktur entstehen lässt. Um diese Energiebarriere zu überwinden, müssen wir der Membran Energie zuführen, das System also aufheizen. Andererseits sind wir auf der Suche nach der Grundstruktur im Gleichgewicht. Daher müssen wir die Membran so langsam abkühlen, dass sich in jedem Temperaturschritt die gewünschte Gleich-

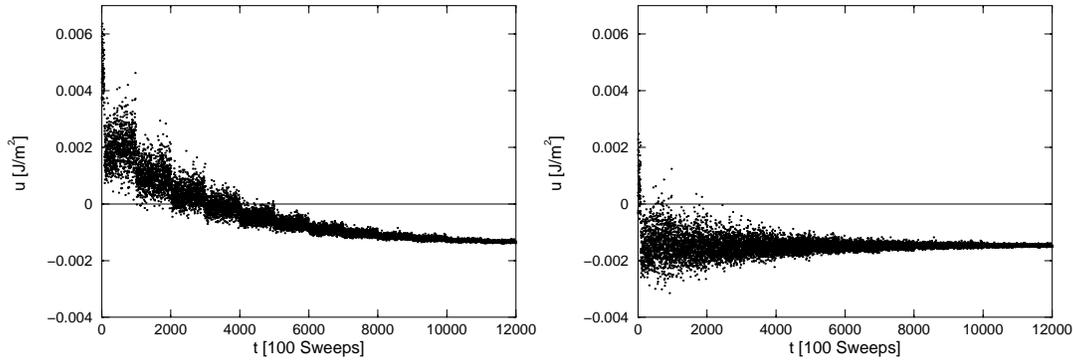


Abbildung 5.4: Verlauf der Energiedichte in Abhängigkeit der Zeit zum Lauf von Abbildung 5.3. Links ist der direkte Verlauf des Simulationsprotokolls dargestellt, während rechts bei jedem Punkt der linken Abbildung für jede Stützstelle pro Flächeneinheit ein Betrag von $kT/2$ für die Freiheitsgrade der Stützstellen abgezogen ist.

gewichtsstruktur ausbilden kann.

Die interessanten Messgrößen der Membran am Ende der Simulation sind

- Innere Energie: $E = -0.072 \cdot 10^{-18} \text{J}$,
- Innere Energie pro Fläche: $u = -0.0014 \text{J/m}^2$,
- Überschussfläche $A_{\text{real}}/A_{\text{proj}} = 1.22$.

Betrachten wir die während der Simulation in Abständen von 100 Sweeps interessanten, protokollierten Messgrößen (Energiedichte, Fläche und maximale Amplitude²). Aus dem Verlauf der Energiedichte erkennen wir einerseits die zwölf gleichgrossen Blöcke, die durch Stufen voneinander getrennt sind und die je einem Temperaturniveau zugeordnet werden können (Abb. 5.4, links). Andererseits erkennen wir durch den schnellen Abfall der Werte der Startkonfiguration in einen negativen Wertebereich, dass sich die Sattelbildung gleich zu Anfang und innerhalb weniger Schritte vollzieht (Abb. 5.4, rechts). Die Beobachtung der Sattelbildung

²Das ist die z -Komponente des Abstands zwischen der Stützstelle mit dem höchsten und der Stützstelle mit dem niedrigsten z -Wert.

Kantenlänge	6.6nm
Stützstellenzahl pro Kantenlänge	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	Starttemperatur: $T_s = 398.4 \text{K}$ Endtemperatur: $T_f = 14.5 \text{K}$ Erniedrigungsfaktor: $f_d = 0.75$
Sweepzahl pro Temperaturschritt	100'000 Stück

Tabelle 5.2: Parametersatz für die erste Simulation der Überstruktur (Abb. 5.3).

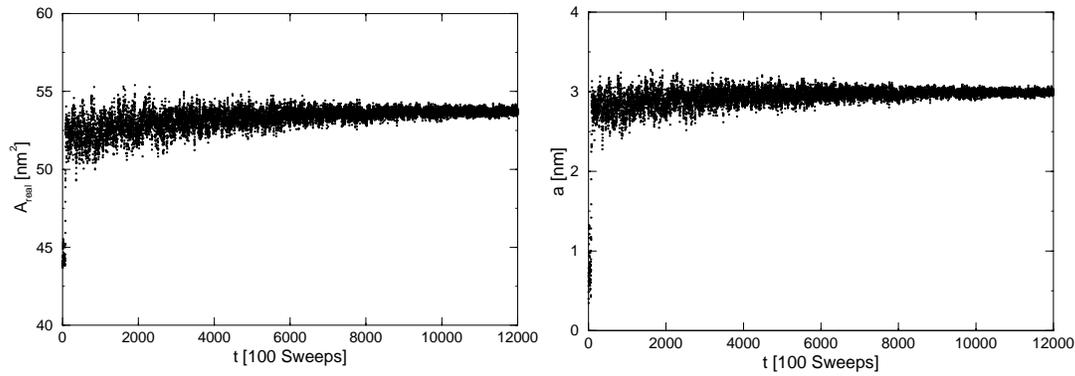


Abbildung 5.5: Kurven zum Lauf der Simulation, aus der Abbildung 5.3 folgt. Links ist der Verlauf der realen Fläche und rechts der Verlauf der maximalen Amplitude je in Abhängigkeit der Zeit dargestellt.

wird durch die Graphiken des Flächenverlaufs und des Verlaufs der maximalen Amplitude bestätigt (Abb. 5.5).

5.2.2 Bestimmung der Kantenlänge

Zur Bestimmung der Kantenlänge der Einheitszelle vergleichen wir die Energiedichten für verschiedene Größen von Einheitszellen, die bei gleichem Parametersatz simuliert werden. Dabei gehen wir so vor, dass wir einen Modul-Parametersatz festlegen, von dem wir wissen, dass er zur Ausbildung von Überstruktur führt. Zusätzlich legen wir die Stützstellenzahl, durch die die Fläche dargestellt werden soll und die Sweepzahl des Laufs fest und bestimmen das Temperaturintervall, in dem Simulated Annealing durchgeführt werden soll. Gestartet wird jeder Lauf von der flachen Membran ($z(u,v) = 0, \forall u,v$) wobei jeder Lauf eine unterschiedliche Kantenlänge als Ausgangssituation erhält. Am Ende dieser Messreihe werden diejenigen Läufe für gültig befunden, die die gewünschte Sattelstruktur ausbilden. Von diesen wird die protokollierte Energiedichte des letzten Temperaturblocks der Simulation durch Mittelwertbildung statistisch ausgewertet. Das derart bestimmte Energiedichtemittel kann danach graphisch in Abhängigkeit der Kantenlänge aufgetragen werden, wobei das Minimum dieser Kurve die intrinsische Kantenlänge der Einheitszelle angibt.

Stützstellenzahl pro Kantenlänge	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	Starttemperatur: $T_s = 398.4 \text{K}$ Endtemperatur: $T_f = 14.5 \text{K}$ Erniedrigungsfaktor: $f_d = 0.75$
Sweepzahl pro Temperaturschritt	100'000 Stück
Ausgangssituation	Flache Membran

Tabelle 5.3: Parametersatz 1 zur Bestimmung der Einheitszelle.

Als Beispiel wollen wir den Lauf mit den Parametern der Tabelle 5.3 heranziehen, wobei wir die Kantenlänge in einem Intervall von 5.2nm bis 7.7nm variieren (Abb. 5.6). Die Auswertung zeigt das Minimum der Energiedichte bei einer Kantenlänge von $L = 6.6\text{nm}$.

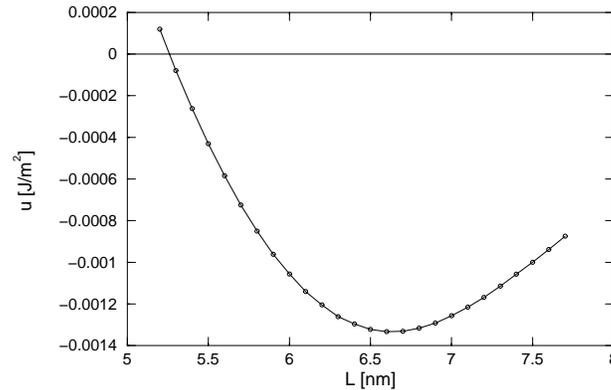


Abbildung 5.6: Energiedichte in Abhängigkeit der Kantenlänge bei einer Endtemperatur der Simulation von $T = 16.6\text{K}$ für die Läufe, wie sie durch Tabelle 5.3 festgelegt werden.

Zur Bestätigung der Konsistenz dieses Resultates führen wir je 6 Läufe bei Kantenlängen von $L = 6.5\text{nm}$, $L = 6.6\text{nm}$ und $L = 6.7\text{nm}$ durch, wobei sich diese Läufe jeweils in der Folge ihrer Zufallszahlen unterscheiden (Vgl. Anhang B), mit der sie errechnet werden. Mittelwertbildung, der aus jedem Lauf erhaltenen Mittelwerte, liefert für

- $L = 6.7\text{nm}$: $\langle u \rangle = -1.3302 \cdot 10^{-3} \text{J/m}^2$,
- $L = 6.6\text{nm}$: $\langle u \rangle = -1.3332 \cdot 10^{-3} \text{J/m}^2$,
- $L = 6.5\text{nm}$: $\langle u \rangle = -1.3213 \cdot 10^{-3} \text{J/m}^2$.

Wir finden eine deutliche Bestätigung der optimalen Kantenlängen.

Der Parametersatz der Tabelle 5.3 ist nicht der Einzige, für den wir im Rahmen dieser Arbeit die optimale Kantenlänge bestimmen. Betrachten wir als zweites (für Kapitel 6 wichtiges) Beispiel die Parameter der Tabelle 5.4. Die graphische Auswertung (Abb. 5.7) liefert eine Kantenlänge von $L = 6.9\text{nm}$, wobei die Läufe dieser Kantenlänge an ihrem Ende bei einer Temperatur $T = 17.1\text{K}$ eine Überschussfläche von $A_{\text{real}}/A_{\text{proj}} = 1.24$ und eine positive Energiedichte von $u = 4.9 \cdot 10^{-4} \text{J/m}^2$ aufweisen.

Von den im Laufe dieser Arbeit bestimmten optimale Kantenlängen verschiedener Parametersätze wollen wir hier nur noch auf den von Tabelle 5.5 hinweisen. Betrachten wir nämlich Ausdruck (5.1) so sehen wir, dass die Kantenlänge der Membran durch die Verhältnisse aller Module κ_i ($i = 0, 1, 2, 4$) zueinander bestimmt wird. Multiplikation der Module mit einem festen Faktor darf also die Kantenlänge der Einheitszelle nicht ändern. Der Parametersatz von Tabelle 5.5 bestätigt diese Überlegung. Die Module dieses Parametersatzes sind doppelt so gross, wie die Module der Läufe der Tabelle 5.3 und in beiden Fällen resultiert eine Kantenlänge von $L = 6.6\text{nm}$.

5.2.3 Fourierreihenansatz für die Einheitszelle

Betrachten wir die durch Simulation gefundene Überstruktur (Abb. 5.3) etwas genauer, und versuchen wir das Charakteristische an ihr herauszuarbeiten. In erster Näherung ist unser

Stützstellenzahl pro Kantenlänge	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	Starttemperatur: $T_s = 304.2\text{K}$ Endtemperatur: $T_f = 14.5\text{K}$ Erniedrigungsfaktor: $f_d = 0.75$
Sweepzahl pro Temperaturschritt	100'000 Stück
Ausgangssituation	Flache Membran

Tabelle 5.4: Parametersatz 2 zur Bestimmung der Einheitszelle.

Eierkarton nichts weiter als zwei senkrecht zueinander verlaufende Cosinus-Funktionen. Wie gut diese Näherung jedoch an die tatsächliche Struktur herankommt, muss eine Fourierzerlegung der errechneten Fläche ergeben.

Für die Fläche (Abb. 5.3) machen wir den Fourierreihenansatz

$$\mathcal{F}(x, y) = \frac{a_{\vec{0}}}{2} + \sum'_{\vec{q} \neq \vec{0}} a_{\vec{q}} \cos(\vec{q}\vec{r}) + b_{\vec{q}} \sin(\vec{q}\vec{r}), \quad \text{mit } \vec{r} = (x, y), \quad (5.2)$$

wobei sich die zweidimensionale, reelle Fourierreihe üblicherweise nur über eine Halbebene des \vec{q} -Raumes erstreckt, was durch den Strich am Summensymbol ausgedrückt wird. Wir interessieren uns für die Halbebene, bestehend aus dem I. und II. Quadranten (ohne die negative q_x -Halbachse) der Wellenektorebene. Mit der Kantenlänge L der Fläche $\mathcal{F}(x, y)$ erlauben wir

$$\vec{q} = (q_x, q_y) = \left(\frac{2\pi}{L}\mu, \frac{2\pi}{L}\nu \right), \quad \text{wobei } \begin{cases} \mu \geq 0, \nu \geq 0 & \text{oder} \\ \mu < 0, \nu > 0 & \text{gilt} \end{cases}$$

und μ, ν nur ganzzahlige Werte annehmen können. Für die Koeffizienten von Ansatz (5.2)

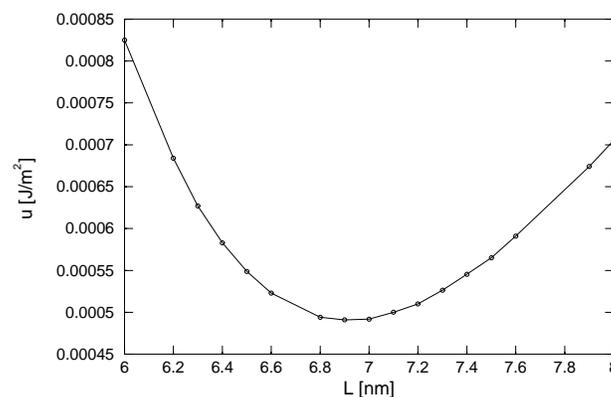


Abbildung 5.7: Energiedichte in Abhängigkeit der Kantenlänge bei einer Endtemperatur der Simulation von $T = 17.1\text{K}$ für die Läufe, wie sie durch Tabelle 5.4 festgelegt werden.

Stützstellenzahl pro Kantenlänge	8 Stück	
Module	$\kappa_0 = 0.1 \cdot 10^{-18} \text{J}$ $\kappa_1 = 0.02 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $\kappa_2 = -1.8 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $\kappa_4 = 18 \cdot 10^{-72} \text{Jm}^6$	$0.05 \cdot 10^{-18} \text{J}$ $0.01 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $-0.9 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $9 \cdot 10^{-72} \text{Jm}^6$
Temperaturintervall	Starttemperatur: $T_s = 688.1 \text{K}$ Endtemperatur: $T_f = 14.5 \text{K}$ Erniedrigungsfaktor: $f_d = 0.75$	
Sweepzahl pro Temperaturschritt	100'000 Stück	
Ausgangssituation	Flache Membran	
Gefundene Kantenlänge	6.6nm	
Überschussfläche $A_{\text{real}}/A_{\text{proj}}$	1.23	
Energiedichte bei $T_f = 16.3 \text{K}$	-0.0033J/m^2	

Tabelle 5.5: Parametersatz 3 mit bestimmter Kantenlänge der Einheitszelle.

können wir damit schreiben [56]

$$a_{\mu\nu} = \frac{2}{L^2} \int_0^L \int_0^L \mathcal{F}(x, y) \cos\left(\frac{2\pi}{L}(\mu x + \nu y)\right) \cdot dx dy ,$$

$$b_{\mu\nu} = \frac{2}{L^2} \int_0^L \int_0^L \mathcal{F}(x, y) \sin\left(\frac{2\pi}{L}(\mu x + \nu y)\right) \cdot dx dy .$$

Die numerische Umsetzung dieser Ausdrücke zur Koeffizientenberechnung ist in unserem Fall denkbar einfach. Mit Hilfe unserer durch Monge-Darstellung beschriebenen Membranfläche $z(u, v)$ berechnen wir für eine Fläche, die durch N Stützstellen dargestellt wird [57]

$$a_{\mu\nu} = \frac{2}{N} \sum_{u=1}^{\sqrt{N}} \sum_{v=1}^{\sqrt{N}} z(u, v) \cos\left(\frac{2\pi}{\sqrt{N}}(\mu u + \nu v)\right) ,$$

$$b_{\mu\nu} = \frac{2}{N} \sum_{u=1}^{\sqrt{N}} \sum_{v=1}^{\sqrt{N}} z(u, v) \sin\left(\frac{2\pi}{\sqrt{N}}(\mu u + \nu v)\right) .$$

Zählen wir die Anzahl Wellenvektoren ab, die mit ihrer Länge im Intervall von $|q_{\min}| = 2\pi/L$ bis $|q_{\max}| = \sqrt{N}\pi/L$ liegen, so kommen wir bei der 8×8 -Stützstellenfläche von Abbildung 5.3 auf zweimal 40 zu berechnende Fourier-Koeffizienten, die nach der Grösse ihres Betrages geordnet werden können.

Die grössten Koeffizienten sind

$$a_{10} = -0.781 , \quad a_{01} = 0.772 \quad \text{und} \quad b_{10} = -0.334 , \quad b_{01} = -0.311 .$$

Gehen wir mit diesen Koeffizienten in die Fourierreihe (5.2), wobei wir die restlichen $a_{\mu\nu} = b_{\mu\nu} = 0$ setzen, so ist dies eine erste Näherung der Überstruktur (Abb. 5.8, links). Stellen wir eine solche Fläche mit Hilfe von $N = 8 \times 8$ Stützstellen dar, so erhalten wir $A_{\text{real}}/A_{\text{proj}} = 1.23$. Interpretieren wir diese Fläche weiter als eine Membran der Kantenlänge $L = 6.6 \text{nm}$, wobei wie die Moduln der Tabelle 5.3 verwenden, so erhalten wir eine positive Energiedichte von

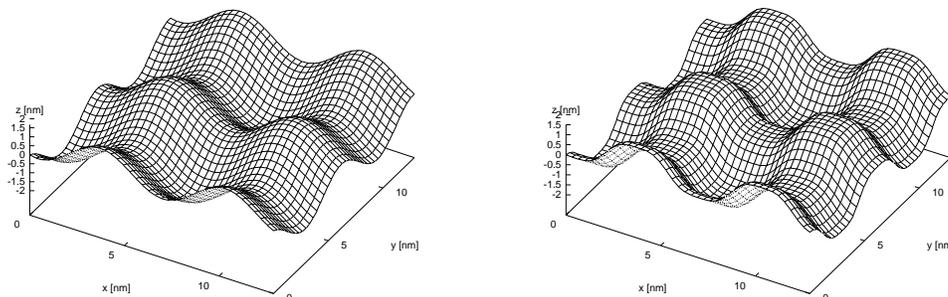


Abbildung 5.8: Darstellung der Fourierreihenentwicklung der Überstruktur (Abb. 5.3). Links, unter Berücksichtigung nur der grössten Entwicklungsordnungskoeffizienten und rechts unter Mitberücksichtigung der nächstkleineren Entwicklungsordnungskoeffizienten.

$u = 0.011\text{J/m}^2$, wobei wir zu dieser Berechnung den Hamiltonian (2.20) ohne Korrekturterm verwenden.

Untersuchen wir, welche Veränderung der Fläche weitere Beiträge zur Reihe (5.2) bringen. Die nächstgrössten Koeffizientenbeträge sind

$$a_{30} = 0.034, \quad a_{03} = -0.035 \quad \text{und} \quad b_{30} = 0.085, \quad b_{03} = 0.08.$$

Unter Hinzunahme dieser Reihenglieder und unter Vernachlässigung aller übrigen Werte, die von kleineren Grössenordnungen sind, lässt sich eine Fläche approximieren, die schon recht interessante Informationen zum Aussehen der Überstruktur liefert (Abb. 5.8, rechts). Berechnen wir für diese Näherung die Überschussfläche und die Energiedichte einer Membran, die mit Hilfe eines 8×8 -Gitters dargestellt wird, wobei wir analog zur obigen Rechnung eine Kantenlänge von $L = 6.6\text{nm}$ annehmen und die Moduln der Tabelle 5.3 verwenden. Es gilt $A_{\text{real}}/A_{\text{proj}} = 1.23$ und ohne den Korrekturterm (4.13) $u = -0.0032\text{J/m}^2$, was mit einem Wert von $u = -0.0033\text{J/m}^2$ für die Energiedichte ohne Korrekturterm der Ausgangsstruktur (Abb. 5.3) verglichen werden muss.

Was können wir aus dieser Untersuchung lernen? Wie erwartet ist in erster Näherung die Überstruktur eine Fläche, gebildet aus zwei senkrecht zueinander verlaufenden Cosinus-Funktionen, über die zwei senkrecht zueinander verlaufende Sinus-Funktionen gelegt werden (Abb. 5.8, links). Diese Form ist jedoch nur eine grobe Beschreibung. Ihr charakteristisches Aussehen bekommt die Überstruktur durch die Wellenvektoren der $(3,0)$ - und $(0,3)$ -Moden sowohl des Cosinus, wie auch des Sinus. Dabei verformen diese Moden die Fläche derart, dass Hoch- und Tiefpunkte entstehen, die leicht abgeflacht sind. Dies ist wichtig, da Kugelkrümmung J^2 stark anwachsen lässt. Die Hoch- und Tiefpunkte sind dabei derart angeordnet, dass grosse Sattelflächen entstehen. Steil abfallende Flanken, in denen viel Überschussfläche gespeichert wird, runden das idealisierte Bild der Überstruktur ab.

Vergleichen wir kurz unsere aus der Simulation folgenden Überschussflächen mit den Erwartungen aus dem Experiment. Basierend auf den Experimenten [11, 12, 13, 14] adhären-der Lipidmembranen (Vgl. Kapitel 1) folgert [15] zusammenfassend, dass die lichtmikroskopisch unsichtbare Überschussmembranfläche einen Betrag von einigen 10% bis hin zu $A_{\text{real}}/A_{\text{proj}} \approx 1.5$ haben kann. Sehr interessant im Vergleich mit dem Experiment ist auch eine Bemerkung in [58]. In diesem Artikel beschreiben die Autoren die Bestimmung der Biege-

steifigkeit von Lipidmembranen mit Hilfe einer eleganten Methode. Sie deformieren gequollene grosse Vesikel (Giant vesicles) mittels eines elektrischen Feldes. Dabei berichten sie von drei beobachteten Vesikeln aus POPC (Palmitoyloleoylphosphatidylcholin) und einer Vesikel aus EYPC, bei denen sie mit zunehmender Deformationsspannung einen plötzlich auftretenden Flächenüberschuss von bis zu 17% messen. Dieser Flächenüberschuss wird als reversibel (bei einer Relaxationszeit von 5s) beschrieben, d.h. er besitzt die Eigenschaft, dass er nach Ausschalten des elektrischen Feldes und somit nach Ausschalten der Deformationsspannungen der Vesikel wieder verschwindet.

Erklären wir den in [58] gemessenen, plötzlich auftretenden Flächenüberschuss durch das Glattziehen einer Vesikel, die im undeformierten und somit spannungslosen Zustand Überstruktur trägt, so erhalten wir einen interessanten Richtwert für die Überschussfläche. Mit unserem Flächenüberschuss von $A_{\text{real}}/A_{\text{proj}} = 1.23$, wie er aus der Simulation folgt, liegen wir im Rahmen der Erwartungen des Experiments, wenngleich ein leicht grösserer Betrag wünschenswert wäre, folgen wir [15].

5.3 Variation der Stützstellendichte

Die meisten Simulationen dieser Arbeit werden mit einem Stützstellenabstand von $\Delta h = 0.83\text{nm}$ durchgeführt. Ein solcher Abstand hat zwei wichtige Vorteile. Einerseits entspricht ein Abstand solcher Grössenordnung dem ungefähren Abstand zweier Lipidmoleküle in der Membranebene, die Stützstellen können somit näherungsweise als die Zentren wirklicher Moleküle betrachtet werden.³ Andererseits ist bei einer Kantenlänge von $L = 6.6\text{nm}$ und obigem Stützstellenabstand ein sinnvolles Mittelmass zwischen der Grösse der Einheitszelle und der Beschreibung ihrer Form gewährleistet. Dies ermöglicht in einem - wie uns scheint - optimalen Masse die Simulation grosser Flächenstücke, wie sie in Kapitel 6 von Interesse sind.

In Kapitel 2 leiten wir unseren Hamiltonian der Simulation (5.1) auf der Basis einer Kontinuumstheorie her. Nicht zuletzt aus diesem Grund ist es wichtig, abzuklären, inwiefern eine Veränderung des Abstands der Stützstellen die Resultate der Simulation beeinflussen. Wenn wir von Veränderung des Stützstellenabstands sprechen, interessiert uns in erster Linie eine Erhöhung der Stützstellenzahl pro Kantenlänge und weniger deren Erniedrigung. Dennoch testen wir Stützstellenzahlveränderungen in beide Richtungen.

Das erste und auffälligste Problem bei einer Erhöhung der Stützstellendichte besteht darin, dass sie zu einer Erhöhung der Energiebarriere zwischen ebener Membran und der Membran mit Sattelstruktur führt. Starten wir die Simulation bei einer flachen Membran, so muss die Starttemperatur mit zunehmender Stützstellenzahl pro Einheitszelle immer weiter erhöht werden. Diesem Effekt wird im Laufe dieses Abschnitts versucht auf zwei Arten beizukommen. Einerseits - und dies ist die wichtigere Vorgehensweise - können wir der Simulationsfläche, anstatt bei einer flachen Membran zu starten, eine analytische Struktur vorgeben, die es der Membran ermöglicht, leichter in die Sattelstruktur zu gelangen. Andererseits wird mit einem Absenken des Parameters κ_1 das ausgeprägte Ansteigen der Energiebarriere bei Stützstellenzahlerhöhung verhindert.

³Zu beachten ist allerdings, dass wir es bei der Lipidmembran mit einer zweidimensionalen Flüssigkeit zu tun haben und die Moleküle daher frei beweglich sind, im Gegensatz zu den Stützstellen in der Simulation.

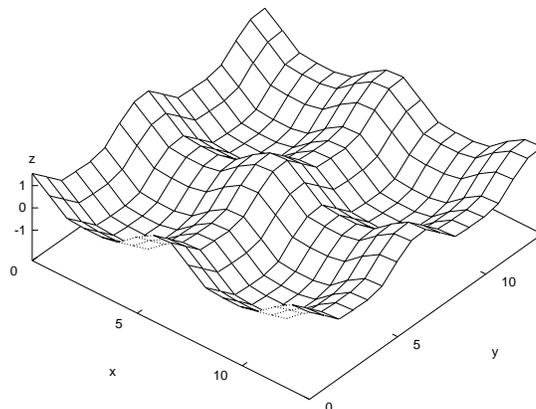


Abbildung 5.9: Der verschachtelte Cosinus (5.3). Abgebildet ist das Vierfache der einzuleisenden Einheitszelle.

5.3.1 Eingelesene Vorstruktur

Die Idee der Simulationen dieses Unterabschnitts ist es, der Membran das Überschreiten der Energiebarriere zwischen ebenem Zustand und sattelförmiger Krümmung zu erleichtern, indem wir ihr eine sattelförmige Flächenstruktur vorgeben. Bei echten Membranen ist es leicht vorstellbar, dass einzelne Defektstellen in der Lipidzusammensetzung lokal zu hohen spontanen Krümmungen führen können, die der Membran Hilfestellung zum Überwinden der Energiebarriere bieten. Daher ist eine solche Vorgehensweise in der Simulation durchaus nicht weit hergeholt.

Die Funktion, die wir verwenden, lautet

$$z(u, v) = \frac{A}{2} \left\{ \cos \left[\omega u \left(1 + \cos\left(\frac{\omega}{2}u\right) \right) \right] + \cos \left[\omega v \left(1 + \cos\left(\frac{\omega}{2}v\right) \right) \right] \right\}, \quad (5.3)$$

mit $\omega = 2\pi/\sqrt{N}$ und \sqrt{N} als Stützstellenzahl pro Kantenlänge. Die aus dieser Formel entstehende Fläche (Abb. 5.9) hat bei einer Amplitude von $A = 1.3\text{nm}$ und einer angenommenen Kantenlänge von $L = 6.6\text{nm}$ eine Überschussfläche $A_{\text{real}}/A_{\text{proj}} = 1.18$. Bei Modulen der Tabelle 5.6 hat die Fläche bei $T = 0\text{K}$ eine deutlich positive Energiedichte von $u = 0.042\text{J/m}^2$.

Beim festem Parametersatz der Tabelle 5.6 bestimmen wir die Kantenlänge der Einheitszelle für jede Stützstellenzahl neu. Dabei gelingt es uns, mit eingelesener Vorstruktur von einer minimalen Stützstellenzahl von 4 pro Kantenlänge bis zu einer maximalen Stützstellenzahl von 12 pro Kantenlänge Sattelstrukturen zu erzeugen. Oberhalb dieser Stützstellenzahl wird die flache Struktur vor der Sattelstruktur energetisch günstiger, sodass diese nicht mehr stabil ist.

Tragen wir die optimale Kantenlänge in Abhängigkeit der Stützstellenzahl für die erwähnten Simulationen auf (Abb. 5.10, links), so bemerken wir bei kleinen Stützstellenzahlen eine starke Streuung der Werte, die mit zunehmender Stützstellenzahl pro Kantenlänge abnimmt. (Von dieser breiten Streuung wird in Kapitel 7 noch zu sprechen sein.) Leider ist die maximale Stützstellenzahl pro Kantenlänge, mit der wir simulieren können mit 12 nicht gross genug, um ein erwartetes Streben der Kurve auf einen konstanten Wert im Limes hoher Stützstellenzahlen erkennen zu können. Leicht verändert stellt sich die Situation dar, wenn wir

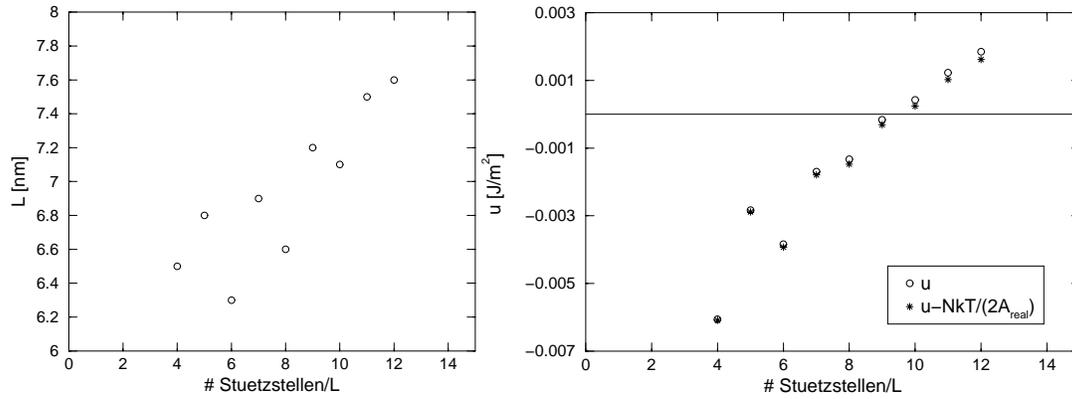


Abbildung 5.10: Dargestellt ist links die optimale Kantenlänge L und rechts die Energiedichte u der optimalen Kantenlängen in Abhängigkeit der Stützstellendichte. Bei der Darstellung der Energiedichte (rechts) sind die u -Werte, die direkt aus der Statistik des letzten Temperaturschritts folgen mit ‚o‘ gekennzeichnet, während ‚*‘ Werte kennzeichnet, von denen die Fluktuationsfreiheitsgrade pro Stützstelle abgezogen sind: $u - NkT/(2A_{\text{real}})$.

die Energiedichte der jeweils optimalen Kantenlängen in Abhängigkeit der Stützstellendichte auftragen (Abb. 5.10, rechts). Hier ist zwar bei kleinen Stützstellendichten eine Streuung sichtbar, aber diese verschwindet früher als die Streuung im Fall der Kantenlängen. Mit etwas gutem Willen erkennen wir dass sich beim Verhalten der Energiedichte mit zunehmender Stützstellendichte ein Streben nach einem konstanten Wert abzeichnet. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, dass mit zunehmender Anzahl Stützstellen pro Kantenlänge ein Limeswert für alle messbaren Grössen erreicht wird.

In [22] wird für den Limes hoher Stützstellendichten gezeigt, dass ohne unseren Korrekturterm tatsächlich ein Grenzwert sowohl für die Kantenlänge, als auch für die Energie der Membran erreicht wird. Dabei ist die Ausgangssituation der dortigen Simulationen immer eine Vorstruktur, ähnlich zu der unsrigen.

Der Grund, warum wir nicht mit höheren Stützstellendichten simulieren können, wird klar, wenn wir die Energiedichte am Ende der Läufe mit den höchst möglichen Stützstellendichten betrachten. Die Energiedichte des letzten Temperaturblocks bei $T = 16.8\text{K}$ ist bei der Simula-

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: $T_s = 398.4\text{K}$ Endtemperatur: $T_f = 14.5\text{K}$ Erniedrigungsfaktor: $f_d = 0.75$
Sweepzahl pro Temperaturschritt	100'000 Stück
Ausgangssituation Amplitude A	Formel (5.3) 1.3nm

Tabelle 5.6: Fester Parametersatz, mit dem die optimale Kantenlänge in Abhängigkeit der Stützstellendichte ermittelt wird.

Kantenlänge der Einheitszelle	6.6nm
Stützstellenzahl pro Kantenlänge	13 Stück
Stützstellenabstand Δh	0.508nm
Module	$\kappa_0 = 0.05 \cdot 10^{-18} \text{J}$ $\kappa_1 = 0.005 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $\kappa_2 = -0.9 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $\kappa_4 = 9 \cdot 10^{-72} \text{Jm}^6$
Temperaturintervall	Starttemperatur: $T_s = 398.4\text{K}$ Endtemperatur: $T_f = 14.5\text{K}$ Erniedrigungsfaktor: $f_d = 0.75$
Sweepzahl pro Temperaturschritt	100'000 Stück
Ausgangssituation	Flache Membran
Überschussfläche $A_{\text{real}}/A_{\text{proj}}$	1.19
Energiedichte bei $T_f = 16.8\text{K}$	+0.001J/m ²

Tabelle 5.7: Parametersatz mit höchster Stützstellenzahl für die Kantenlänge $L = 6.6\text{nm}$.

tion mit den Parametern der Tabelle 5.6 und der Kantenlänge $L = 7.6\text{nm}$ positiv und beträgt $\langle u \rangle = 0.0019\text{J/m}^2$. Diese Energie wird innerhalb der Simulation errechnet und beinhaltet den Korrekturterm (4.13). Bestimmen wir die Energie der errechneten Endstruktur ohne diesen Korrekturterm, so erhalten wir einen negativen Wert von $u = -0.0013\text{J/m}^2$. Dieser Vergleich zeigt, dass der Korrekturterm Simulationen mit hoher Stützstellendichte verhindert.

Das ist verständlich, wenn wir bedenken, unter welchen Bedingungen unser Korrekturterm hergeleitet wird. Er soll das Kippen der Membranfläche verhindern. Die abfallenden Flanken der Hoch- und Tiefpunkte bei der Überstruktur sind gekippte Flächen. Bei Stützstellenverdichtung wird die abkippende Fläche stärker aufgelöst dargestellt. Das bedeutet, dass bei einer hohen Anzahl Stützstellen pro Einheitszelle sich eine grössere Anzahl davon in einem Bereich gekippter Membranfläche befindet als bei einer geringen Anzahl Stützstellen. Eine zunehmende Anzahl Stützstellen liefert somit einen zunehmend positiven Energiebeitrag zu (5.1). Ein Problem, das uns gleich noch einmal begegnet.

Mit dem Verhalten der Einheitszelle bei verschiedenen Stützstellendichten, wie wir es in diesem Unterabschnitt kennenlernen, beschäftigen wir uns noch einmal in Kapitel 7. Dort beleuchten wir die hiesigen Tatsachen von einem anderen Standpunkt.

5.3.2 Flache Membran als Ausgangssituation

Eine Erhöhung der Stützstellendichte führt zu einer Erhöhung der Energiebarriere zwischen flacher und sattelförmig gekrümmter Membran. Eine erhöhte Energiebarriere wiederum hat zur Folge, dass die Starttemperatur der Simulationen mit zunehmender Stützstellendichte zunimmt. Im vorhergehenden Unterabschnitt umgehen wir diese Barriere, indem wir die Simulation mit der Vorstruktur (5.3) starten. Hier wollen wir eine Möglichkeit zeigen, wie wir bei festgehaltener Starttemperatur von der flachen Membran aus startend in die Überstruktur gelangen.

Dazu verändern wir den Parameter κ_1 bei jeder veränderten Stützstellendichte, während die restlichen Parameter konstant $\kappa_0 = 0.05 \cdot 10^{-18}\text{J}$, $\kappa_2 = -0.9 \cdot 10^{-36}\text{Jm}^2$ und $\kappa_4 = 9 \cdot 10^{-72}\text{Jm}^2$ gehalten werden. Gestartet wird in diesen Fällen jeweils bei der ebenen Membran

($z(u, v) = 0, \forall u, v$). Weiter wird darauf geachtet, dass sowohl das Temperaturintervall, in dem simuliert wird, als auch die Kantenlänge der Einheitszelle mit zunehmender Stützstellenzahl konstant bleiben. Der tiefste Stützstellenabstand (Parametersatz der Tabelle 5.7), der mit dieser Methode erreicht werden kann, beträgt $\Delta h = 0.5\text{nm}$.

Oberhalb von 13 Stützstellen pro Einheitszelle werden mit dieser Methode kaum noch Flächen mit Sattelstruktur erzeugt. Der Grund hierfür ist derselbe wie in Unterabschnitt 5.3.1, denn bei hohen Stützstellendichten und endlichen Temperaturen messen wir positive Energiedichten, wie in Tabelle 5.7 gezeigt. Im Gegensatz dazu ergeben die gleichen errechneten Strukturen dieses Laufs mit Hilfe von Hamiltonian (2.20), also ohne den in Kapitel 4 hergeleiteten Korrekturterm (4.13), den deutlich negativen Wert $u = -0.0034\text{J/m}^2$.

Versuchen wir ein zusätzliches Gefühl dafür zu bekommen, wie ausgeprägt dieser Effekt ist. Dazu führen wir eine Simulationsreihe ohne den Korrekturterm (4.13) durch, die sich nur in diesem einen Punkt von der soeben besprochenen Simulationsgruppe unterscheidet, dass anstelle von Hamiltonian (5.1) der reine Krümmungshamiltonian (2.20) zum Einsatz kommt. Das Problem bei dieser Vorgehensweise besteht in einem Reißen der Membran. Nicht immer, aber doch sehr oft können Simulationen ohne die Hilfe unseres Korrekturtermes nicht verwendet werden, weil während des Laufs der z -Abstand zweier Stützstellenreihen zu divergieren beginnt. Am Ende eines solchen Laufs ist der optische Eindruck einer solchen Membran so, als ob sie entlang einer Kante gerissen sei (Abb. 5.11). Die Überschussfläche kann nach einem solchen Reißen beliebig wachsen.⁴

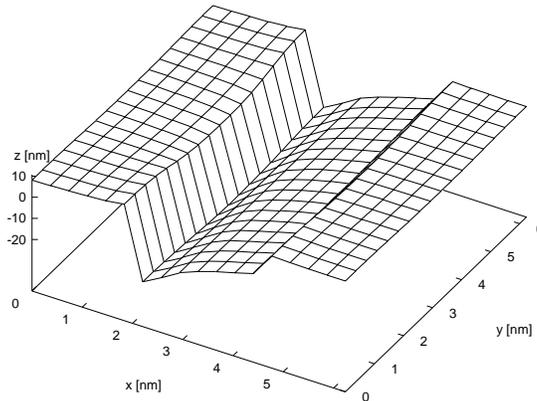


Abbildung 5.11: Darstellung einer gerissenen Membran, wobei die berechnete Einheitszelle gezeigt wird. Die Laufparameter sind bis auf die Kantenlänge von $L = 6.6\text{nm}$ die gleichen, wie für den Lauf der Tabelle 5.8. Bei Laufende ist die Überschussfläche $\Delta A_{real}/A_{proj} = 9.57$.

Wie gesagt, reißt die Membran nicht bei jedem Lauf ohne den Korrekturterm. Betrachten wir deshalb nur diejenigen Läufe, bei denen wir Glück haben und die gesuchte Sattelstruktur aus der Simulation resultiert. Der höchste Stützstellenabstand, der bei dieser Gruppe von Simulationen erreicht wird, liegt bei einem Wert von $\Delta h = 0.36\text{nm}$. Bei höheren Stützstellendichten sind am jeweiligen Laufende nur noch gerissene Membranen zu sehen. Tabelle 5.8 zeigt die Laufparameter der Membraneinheitszelle mit der höchsten Stützstellendichte dieser Arbeit (Abb. 5.12).

⁴Dieser Effekt wird durch Korrekturterm (4.13) unterdrückt!

Kantenlänge der Einheitszelle	6.5nm
Stützstellenzahl pro Kantenlänge	18 Stück
Stützstellenabstand Δh	0.361nm
Module	$\kappa_0 = 0.05 \cdot 10^{-18} \text{J}$ $\kappa_1 = 0.003 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $\kappa_2 = -0.9 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ $\kappa_4 = 9 \cdot 10^{-72} \text{Jm}^6$
Temperaturintervall	Starttemperatur: $T_s = 398.4\text{K}$ Endtemperatur: $T_f = 14.5\text{K}$ Erniedrigungsfaktor: $f_d = 0.75$
Sweepzahl pro Temperaturschritt	100'000 Stück
Ausgangssituation	Flache Membran
Überschussfläche $A_{\text{real}}/A_{\text{proj}}$	1.26
Energiedichte bei $T_f = 16.8\text{K}$	-0.0049J/m^2

Tabelle 5.8: Parametersatz mit höchster Stützstellendichte pro Kantenlänge. Als Energiedichte für diese Simulation wird (2.20) verwendet.

Beim Endwert der Überschussfläche der Simulation fällt ihre Grösse im Vergleich zum Lauf der Tabelle 5.7 auf. Offensichtlich hat das Wirken unseres Korrekturterms auch einen leicht vermindernenden Effekt auf die Flächenbildung, was sicher verständlich ist. Weiter sehen wir, dass die Energiedichte am Ende des Laufs einen stark negativen Wert aufweist.

Die Relevanz der soeben besprochenen Simulationsreihen ist vielleicht auf den ersten Blick nicht offensichtlich, denn das natürliche Auftreten einer Lipidmembran mit veränderlichem κ_1 ist unwahrscheinlich.⁵ Dennoch können wir einige Fakten aus ihnen lernen - und das ist der Grund für die hiesige Behandlung dieser Simulationen. Wir erfahren nämlich aus dem Konstantbleiben der Starttemperatur bei zunehmender Stützstellendichte und gleichzeitig abnehmendem κ_1 , dass nicht nur der Term κ_0 , sondern auch der Term κ_1 als Energiebarriere zwischen der flachen und der sattelförmig gekrümmten Membran wirkt. Unsere Schlussfolgerung ist daher die, dass lokal starke Krümmungen und damit verbunden auch starke Krümmungsänderungen auftreten müssen, damit die Membran vom flachen Zustand in den Zustand der Überstruktur übergeht. Solche lokal starken Krümmungen und die damit verbundenen starken Krümmungsänderungen bilden eine Art von Kristallisationspunkt zur Entstehung einer Sattleinheitszelle.

5.4 Parameterbereich für Sattelstrukturen

Zum Abschluss dieses Kapitels wollen wir uns kurz mit dem Parameterbereich befassen, für den wir Überstruktur aus unseren Simulationen erhalten. Weiter kann die Frage interessieren, Flächenstrukturen welcher Art wir in unseren Simulationen noch sehen neben Sattelstruktur, ausgehend von der flachen Membran ($z(u, v) = 0 \forall u, v$) als Startsituation.

Beim Start der Simulation wählen wir die Module des Laufs innerhalb von Werten, wie

⁵Die Aufgabe des Gradiententermes besteht in einer Glättung der Membran. Eine Erhöhung der Stützstellendichte - so lässt sich beobachten - führt automatisch zu einem Glättungseffekt der Fläche, was wahrscheinlich auf den Term J^2 der ersten Entwicklungsordnung zurückzuführen ist. Dies führt uns zu der Aussage, dass eine Abnahme der Grösse κ_1 durch eine Zunahme der Stützstellendichte kompensiert werden kann.

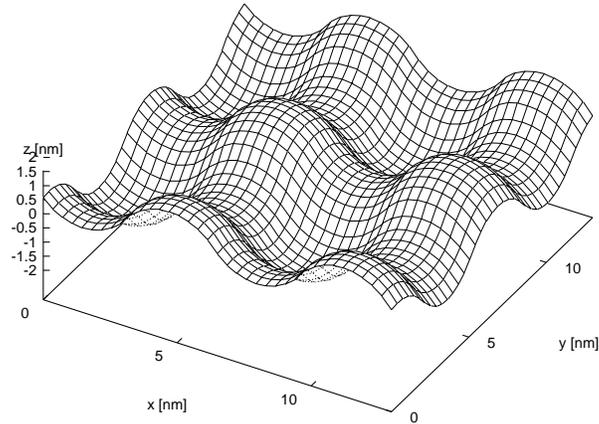


Abbildung 5.12: *Resultat der Simulation, wie sie durch Tabelle 5.8 definiert ist. Dargestellt ist das Vierfache der berechneten Einheitszelle.*

sie durch Tabelle 2.1 in Kapitel 2 eingegrenzt werden, wobei wir auf möglichst kleine κ_2 -Betragswerte achten. Bei beliebigen Modulen können mehrere Situationen auftreten.

Die Trivialsituation ist ein Flachbleiben der Membran, d.h. es bildet sich keine Sattelstruktur aus und einerseits ist die Überschussfläche $A_{\text{real}}/A_{\text{proj}} \approx 1.00$, während andererseits die Energiedichte positiv bleibt. Zusammen sind dies die eindeutigen Anzeichen der flachbleibenden Membran und wir haben mehrere Möglichkeiten, um von dieser Situation in die Sattelstruktur zu kommen. Einerseits können wir natürlich $|\kappa_2|$ verstärken, andererseits können wir die positiven Moduln κ_1 und κ_4 abschwächen.

Wählen wir den Parameter κ_1 zu schwach, so entstehen Membranflächen, die wenig Glätte besitzen, Membranen mit einer starken Oberflächenrauigkeit, bis hin zu gestuften Formen. (Ein Extremfall wird in Anhang A gezeigt (Abb. A.6).) Als Beispiel betrachten wir einen Lauf dessen Parameter mit denen von Tabelle 5.9 übereinstimmen, wobei bei diesem Beispiel $\kappa_1 = 0.006 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ und $\kappa_4 = 9 \cdot 10^{-72} \text{Jm}^6$ sind und die Lauftemperatur $T = 217\text{K}$ beträgt (Abb. 5.13, links). Die Überschussfläche wird am Schluss dieses Laufs mit $A_{\text{real}}/A_{\text{proj}} = 1.14$ und die Energiedichte mit $u = -0.0026 \text{J/m}^2$ angegeben.

Zu schwache κ_4 -Werte führen vermehrt zur Bildung von gefurchten Höhenzügen, die auf ihrem Kamm sehr viele Sättel aufweisen. Als Beispiel eines Laufs mit zu schwachem κ_4 führen

Kantenlänge	13.0nm
Stützstellenzahl pro Kantenlänge	16 Stück
Module	$\kappa_0 = 0.05 \cdot 10^{-18} \text{J}$ $\kappa_2 = -0.9 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$
Temperaturintervall	Feste Lauftemperatur
Sweepzahl	100'000 Stück
Ausgangssituation	Flache Membran

Tabelle 5.9: *Fester Parametersatz bei der Suche nach der Überstruktur von der flachen Membran aus startend.*

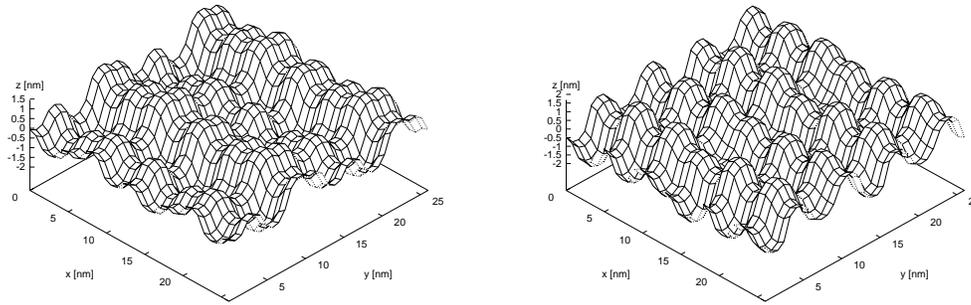


Abbildung 5.13: *Resultat der Simulation, wie sie durch Tabelle 5.9 definiert ist. Links ist die Fläche am Ende eines Laufs mit zu schwachem κ_1 , während rechts die berechnete Endstruktur eines Laufs mit zu schwachem κ_4 abgebildet ist. Dargestellt ist jeweils das Vierfache der berechneten Einheitszelle.*

wir hier eine Simulation auf, wie sie mit den Parametern der Tabelle 5.9, $\kappa_1 = 0.01 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ und $\kappa_4 = 5 \cdot 10^{-72} \text{Jm}^6$ bei einer Lauftemperatur $T = 507 \text{K}$ resultiert (Abb. 5.13, rechts). Bei diesem Beispiel beträgt die am Laufende protokollierte Überschussfläche $A_{\text{real}}/A_{\text{proj}} = 1.25$ und die Energiedichte $u = -0.004 \text{J/m}^2$.

Noch eine kurze Bemerkung bezüglich κ_2 . Vergleichen wir die κ_2 -Werte unserer Simulationen mit dem analytisch hergeleiteten Intervall von $-0.7 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2 \leq \kappa_2 \leq -0.5 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$ (Vgl. Kapitel 2), so stellen wir fest, dass wir mit leicht grösseren Beträgen simulieren. Es kann interessant sein zu sehen, ob wir mit den von der analytischen Abschätzung vorgegebenen Werten ebenfalls Sattelstruktur erhalten können und unter welchen Bedingungen dies möglich ist.

Der kleinste Wert für $|\kappa_2|$, bei dem wir erfolgreich Sattelstruktur erhalten, liegt bei $\kappa_2 = -0.4 \cdot 10^{-36} \text{Jm}^2$. Allerdings ist bei dieser Simulation nicht die flache Membran Ausgangssituation, sondern die modifizierte Cosinus-Funktion (5.3) als eingelesene Struktur, wie wir sie in Unterabschnitt 5.3.1 vorstellen. Weiter stellt ein solches κ_2 extreme Anforderungen an die Parameter κ_4 , der sehr kleine Werte annehmen muss und κ_1 , der vorsichtig angepasst sein will, da sonst die eingelesene Struktur leicht in gestufte Formen zerfällt.

