

Weiche und Biologische Materie

Jan Kierfeld

Version 9. April 2022

Vorwort

Das Skript orientiert sich an den Vorlesungen *Weiche und Biologische Materie* aus den Wintersemestern 2008/09 und 2014/15 an der TU Dortmund, sowie an gemeinsamen Vorlesungen mit Ulrich Schwarz, Thomas Weigl und Reinhard Lipowsky am MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam in den Jahren 2002/03, 2003/04 und 2005/06. Es kann und wird Fehler enthalten.

E-mail jan.kierfeld@tu-dortmund.de

Homepage <https://cmt.physik.tu-dortmund.de/kierfeld-group/>

Jan Kierfeld

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 7 |
| 1.1 | Weiche Materie (Soft Matter) | 7 |
| 1.1.1 | Definition | 7 |
| 1.2 | Geschichte | 10 |
| 1.3 | Inhalt | 11 |
| 1.4 | Literatur | 12 |
| 1.5 | Literaturverzeichnis Kapitel 1 | 13 |
| 2 | Verdünnte Systeme, Fluide | 14 |
| 2.1 | Ideales Gas | 14 |
| 2.2 | Virialgleichung | 15 |
| 2.3 | Virialentwicklung | 19 |
| 2.3.1 | Kumulantenentwicklung | 19 |
| 2.3.2 | Clusterentwicklung | 27 |
| 2.4 | Harte Kugeln | 31 |
| 2.4.1 | Harte Kugeln und Kolloide | 32 |
| 2.4.2 | Virialentwicklung für harte Kugeln | 33 |
| 2.4.3 | Phasenverhalten harter Kugeln | 35 |
| 2.4.4 | Depletion-Wechselwirkung | 40 |
| 2.5 | Van-der-Waals Gas, Zustandsgleichung | 43 |
| 2.5.1 | Virialentwicklung | 45 |
| 2.5.2 | Mean-Field Theorie, Gibbs-Bogoliubov-Ungleichung | 46 |
| 2.6 | Struktur und Korrelationen | 49 |
| 2.7 | Integralgleichungstheorie, Percus-Yevick-Theorie | 53 |
| 2.8 | Literaturverzeichnis Kapitel 2 | 56 |
| 2.9 | Übungen Kapitel 2 | 58 |
| 3 | Flüssigkristalle | 61 |
| 3.1 | Ordnungsparameter | 63 |
| 3.2 | Erinnerung: Landau-Theorie | 65 |
| 3.3 | Landau-Theorie für isotrop-nematischen Übergang | 67 |
| 3.4 | Onsager-Theorie | 70 |
| 3.5 | Literaturverzeichnis Kapitel 3 | 76 |
| 3.6 | Übungen Kapitel 3 | 77 |
| 4 | Intermolekulare Wechselwirkungen | 79 |
| 4.1 | Übersicht | 79 |
| 4.1.1 | Kovalente (elektronische) Bindung | 79 |
| 4.1.2 | Ionenbindung | 81 |
| 4.1.3 | Metallische Bindung | 82 |
| 4.1.4 | Dipol- (und Multipol-) Wechselwirkung | 83 |
| 4.1.5 | Abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung | 84 |
| 4.1.6 | Van-der-Waals oder London-Wechselwirkung (Dispersionskräfte) | 84 |
| 4.1.7 | Wasserstoffbrücken | 85 |
| 4.1.8 | Entropische Wechselwirkungen | 86 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.2 | Van-der-Waals Kräfte | 87 |
| 4.2.1 | Londonsche Dispersionskraft, $T = 0$ | 88 |
| 4.2.2 | Dielektrische Medien, $T > 0$, Hamaker-Theorie | 90 |
| 4.3 | Abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung | 92 |
| 4.3.1 | Poisson-Boltzmann- und Debye-Hückel-Theorie | 93 |
| 4.3.2 | Geladene Wand | 95 |
| 4.3.3 | Wechselwirkung zwischen zwei geladenen Wänden | 98 |
| 4.3.4 | Korrelationseffekte | 100 |
| 4.4 | Kolloidale Stabilität, DLVO-Theorie | 101 |
| 4.4.1 | Van-der-Waals Anziehung, Derjaguin-Approximation | 102 |
| 4.4.2 | Coulomb-Abstoßung | 103 |
| 4.4.3 | Kolloidale Stabilität | 104 |
| 4.5 | Wasser | 105 |
| 4.5.1 | Wasserstoffbrücken und Anomalien von Wasser | 105 |
| 4.5.2 | Hydrophober Effekt | 108 |
| 4.6 | Literaturverzeichnis Kapitel 4 | 111 |
| 4.7 | Übungen Kapitel 4 | 112 |
| 5 | Polymere | 114 |
| 5.1 | Klassifikationen | 115 |
| 5.2 | Ideale Kette, Freely Jointed Chain, Gaußsche Kette | 117 |
| 5.2.1 | Ideale Kette, Freely Jointed Chain | 118 |
| 5.2.2 | FJC als entropische Feder | 121 |
| 5.2.3 | Gaußsche Kette | 122 |
| 5.3 | Molekulare Kettenmodelle | 123 |
| 5.3.1 | Molekulare Kettenmodelle | 123 |
| 5.3.2 | Kuhn-Kette | 126 |
| 5.4 | Reale (nicht ideale) Ketten, Selbstvermeidung, Flory-Argument | 127 |
| 5.4.1 | Reale Ketten | 127 |
| 5.4.2 | Flory-Argument | 129 |
| 5.4.3 | Temperaturabhängigkeit von $\nu(T)$, Θ -Temperatur | 131 |
| 5.5 | Adsorption und eingeschränkte Geometrie | 131 |
| 5.5.1 | Eingeschränkte ideale Kette | 136 |
| 5.5.2 | Adsorption einer idealen Kette | 137 |
| 5.6 | Semiflexible Polymere, Filamente | 143 |
| 5.6.1 | Mechanik der Biegeenergie | 145 |
| 5.6.2 | Thermische Fluktuationen | 148 |
| 5.7 | Einzelketten unter Kraft | 153 |
| 5.7.1 | Kraft-Auslenkungsrelation der FJC | 153 |
| 5.7.2 | Kraft-Auslenkungsrelation der WLC | 155 |
| 5.8 | Literaturverzeichnis Kapitel 5 | 159 |
| 5.9 | Übungen Kapitel 5 | 160 |
| 6 | Differentialgeometrie von Flächen | 162 |
| 6.1 | Tangentenvektoren und Normalenvektor | 162 |
| 6.2 | Erste Fundamentalform, Metrik | 163 |
| 6.2.1 | Länge | 164 |
| 6.2.2 | Flächeninhalt | 164 |
| 6.3 | Zweite Fundamentalform, Krümmung | 164 |
| 6.3.1 | Gaußsche und mittlere Krümmung | 165 |
| 6.3.2 | Hauptkrümmungen | 166 |
| 6.3.3 | Beispiele | 168 |
| 6.3.4 | Theorema Egregium, Satz von Gauß-Bonnet | 171 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.4 | Geometrie und Energie “weicher Grenzflächen” | 172 |
| 6.4.1 | Elastizitätstheorie, elastische Schalen | 172 |
| 6.4.2 | Flüssige Grenzflächen und Membranen | 179 |
| 6.5 | Literaturverzeichnis Kapitel 6 | 179 |
| 6.6 | Übungen Kapitel 6 | 180 |
| 7 | Flüssige Grenzflächen | 182 |
| 7.1 | Gleichgewichtsformen | 183 |
| 7.2 | Minimalflächen | 185 |
| 7.3 | Schäume | 188 |
| 7.3.1 | Flüssige Filme, Plateau-Kanäle und Drücke im Schaum | 189 |
| 7.3.2 | Plateau-Regeln | 191 |
| 7.3.3 | Schaum-Dynamik, Marangoni-Effekt | 192 |
| 7.3.4 | Kelvin-Problem | 193 |
| 7.4 | Benetzung (Wetting) | 195 |
| 7.5 | Literaturverzeichnis Kapitel 7 | 198 |
| 7.6 | Übungen Kapitel 7 | 200 |
| 8 | Membranen | 202 |
| 8.1 | Phasenverhalten, Selbst-Assemblierung von Lipiden | 204 |
| 8.2 | Materialparameter von Lipiddoppelschichten | 206 |
| 8.2.1 | Oberflächenspannung, Fläche | 207 |
| 8.2.2 | Biegemoduln | 207 |
| 8.2.3 | Spontane Krümmung | 208 |
| 8.2.4 | Vesikelbildung | 209 |
| 8.2.5 | Volumen | 209 |
| 8.3 | Gleichgewichtsformen von Vesikeln | 210 |
| 8.3.1 | Lösungen mit konstanter mittlerer Krümmung H | 210 |
| 8.3.2 | Lösungen mit variabler mittlerer Krümmung H | 212 |
| 8.4 | Thermische Fluktuationen | 216 |
| 8.4.1 | Thermische Rauigkeit | 217 |
| 8.4.2 | Persistenzlänge | 220 |
| 8.4.3 | Fluktuationskräfte | 221 |
| 8.5 | Literaturverzeichnis Kapitel 8 | 221 |
| 8.6 | Übungen Kapitel 8 | 223 |
| 9 | Stochastische Dynamik | 224 |
| 9.1 | Brownsche Bewegung, Langevin-Gleichung | 224 |
| 9.2 | Fokker-Planck-Gleichung, Smoluchowski-Gleichung | 230 |
| 9.2.1 | Fokker-Planck-Gleichung (Rayleigh-Gleichung) | 231 |
| 9.2.2 | Klein-Kramers-Gleichung | 233 |
| 9.2.3 | Smoluchowski-Gleichung | 233 |
| 9.2.4 | Diffusion | 234 |
| 9.2.5 | Thermisch aktivierte Prozesse | 237 |
| 9.2.6 | Chemische Reaktionen unter Kraft | 240 |
| 9.3 | Diskrete stochastische Prozesse, Markov-Prozesse | 244 |
| 9.3.1 | Diffusion auf einem Gitter | 246 |
| 9.3.2 | Multiple Bonds unter Kraft | 246 |
| 9.4 | Literaturverzeichnis Kapitel 9 | 248 |
| 9.5 | Übungen Kapitel 9 | 250 |

| | |
|--|------------|
| 10 Filamente und molekulare Motoren | 251 |
| 10.1 Chemische Kinetik | 252 |
| 10.1.1 Chemisches Gleichgewicht | 253 |
| 10.1.2 Reaktionskinetik | 254 |
| 10.1.3 Michaelis-Menten Enzymkinetik | 256 |
| 10.1.4 ATP-Hydrolyse | 258 |
| 10.2 Polymerisationskinetik | 259 |
| 10.2.1 Exponentielle Längenverteilung im Gleichgewicht unterhalb der kritischen Konzentration | 259 |
| 10.2.2 Konzentrationsabhängige Wachstumsrate | 260 |
| 10.3 Krafterzeugung durch Polymerisation | 262 |
| 10.3.1 Stall force | 263 |
| 10.3.2 Polymerisationsgeschwindigkeit unter Kraft | 263 |
| 10.3.3 Polymerisationsratschen | 264 |
| 10.4 Treadmilling | 267 |
| 10.4.1 Gleichgewicht der Enden | 267 |
| 10.4.2 Hydrolyse und zwei Arten von Monomeren | 269 |
| 10.4.3 ATP-Kappe und Treadmilling | 269 |
| 10.5 Dynamische Instabilität von Mikrotubuli | 270 |
| 10.6 Molekulare Motoren | 273 |
| 10.6.1 Funktion und Eigenschaften von Motorproteinen | 274 |
| 10.6.2 Ratschenmodelle für gerichteten Transport | 275 |
| 10.6.3 Stochastische Modelle mit diskreten Zuständen | 282 |
| 10.7 Literaturverzeichnis Kapitel 10 | 286 |
| 10.8 Übungen Kapitel 10 | 288 |
| Literaturverzeichnis | 290 |

1 Einleitung

1.1 Weiche Materie (Soft Matter)

Die **Weiche Materie** oder **Soft Matter** ist ein relativ junges Teilgebiet der kondensierten Materie, das sich – wie der Name andeutet – mit “schwach” gebundenen und daher “weichen” kondensierten Systemen befasst. Die Bindungen sind weitaus schwächer als metallische oder kovalente Bindungen, so dass weiche Materie bei Temperaturen um $T \sim 300\text{K}$ keine festen Kristalle ausbildet. Typische schwache Wechselwirkungen sind van-der-Waals Wechselwirkungen, entropische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken oder Ähnliches von der Größenordnung $\sim 1 - 10k_B T$ (wobei wieder $T \sim 300\text{K}$), während metallische oder kovalente Bindungen im Bereich $\sim 100 - 200k_B T$ liegen. Die Bindungen sind aber dennoch so stark, dass die Systeme weitaus dichter und strukturierter als z.B. Gase sind. Flüssigkeiten stellen ein einfaches Beispiel solcher Materie dar, obwohl sich die Theorie der Flüssigkeiten bereits etwas eher zu einem eigenen Forschungsgebiet entwickelt hat.

Typische Beispiele weicher Materie sind komplexer als einfache Flüssigkeiten und werden deshalb auch gerne als **komplexe Fluide** (besonders in der angelsächsischen Literatur) bezeichnet. Ein einfaches Beispiel sind **Kolloide**, also in einer Flüssigkeit suspendierte Teilchen. Wird dieser Begriff allgemeiner gefasst, so dass die kolloidalen Teilchen auch komplexere Teilchen wie Polymere, Lipide oder ähnliches sein können, wird der Begriff Kolloid oder Dispersion (besonders in der Chemie) auch synonym für weiche Materie verwendet. Typische Beispiele weicher Materie sind also kolloidale (Mikrometer große) Teilchen, flüssige Grenzflächen, synthetische Polymere, Biopolymere wie DNA oder Proteine, Flüssigkristalle oder Lipidmembranen. Diese Systeme sind komplexer aufgebaut als einfache klassische Fluide und bestehen aus Nano- bis Mikrometer großen Bestandteilen, die Strukturen ausbilden, die durch schwache Bindungen zusammengehalten werden.

1.1.1 Definition

Wir wollen den Versuch einer Definition von “weicher” Materie unternehmen, indem wir Energie- und Längenskalen abschätzen, um typische Werte für Elastizitätsmoduln zu erhalten, die ja die “Weiche” eines Materials beschreiben.

- 1) Eine typische Energieskala in weicher Materie ist:

$$\boxed{\text{charakteristische Energie} \sim 1k_B T \simeq 4 \text{ pN nm}} \quad (1.1.1)$$

wobei wir wieder $T = \text{Raumtemperatur} = 300\text{K}$ benutzen. Mit $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ gilt dann $1k_B T \simeq 4.14 \cdot 10^{-21} \text{ J} \simeq 25 \text{ meV}$. Dies zeigt auch schon, dass schwache Bindungsenergien von der Größenordnung $1k_B T$ zu Kräften im pN-Bereich über Reichweiten im nm-Bereich führen.

Da die typische Wechselwirkungsenergie $\sim 1k_B T$ damit genau von einer thermischen Fluktuation zur Verfügung gestellt werden kann, legt dies auch nahe, dass **Form- oder Phasenänderungen** in Systemen weicher Materie häufig anzutreffen sind. Dies wird auch als **Polymorphismus** bezeichnet. Beispiele sind Vesikel, die leicht ihre Form verändern (z.B. zwischen prolat, oblat oder Stomatozyt) oder Formübergänger flüssiger Tropfen oder Schäume, deren Zellen durch Diffusionsvorgänge wachsen.

- 2a) Teilchengrößen und -abstände in weicher Materie sind groß gegenüber der mikroskopischen atomaren Skala von 1\AA , aber klein gegenüber makroskopischen Skalen von 1cm ; man spricht auch von *mesoskopischen* Längenskalen:

$$\boxed{\text{mesoskopische Längenskalen} \sim \text{nm} - \mu\text{m}} \quad (1.1.2)$$

- 2b) Ein weiteres Kennzeichen weicher Materie ist, dass es darüberhinaus oft eine **Hierarchie** von Längenskalen gibt. Ein gutes Beispiel sind hier Vesikel, die aus einer geschlossenen Lipidmembran bestehen (Abb. 1.1).

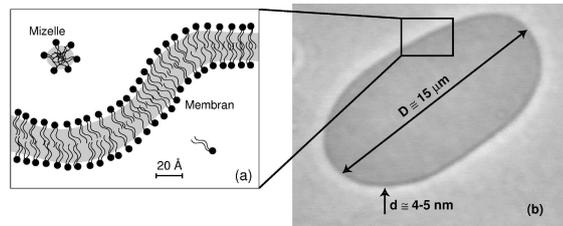


Abbildung 1.1: Schema eines Vesikels bestehend aus einer geschlossenen Lipiddoppelschicht (aus [1]).

Bei solch einem Vesikel gibt es mindestens drei relevante Längenskalen. Zunächst nimmt jedes Lipidmolekül auf der Mikroskala eine Fläche von ca. 64\AA^2 ein. Die Doppelschichtdicke ergibt sich aus der Länge der Lipidketten und ist mit ca. 4 nm bereits eine Größenordnung größer. Das Vesikel selbst kann Größen von 50 nm (synaptische Vesikel) bis $15\text{ }\mu\text{m}$ (im Labor hergestellte "giant unilamellar vesicles") aufweisen, also nochmals eine bis vier Größenordnungen mehr. Oft sind wir in der weichen Materie nicht an dem Verhalten auf der mikroskopischen Skala interessiert. Die Hierarchie von Längenskalen führt dann zur Formulierung **effektiver Modelle** auf den relevanten Mesoskalen, die nicht mehr alle mikroskopischen Details mitführen müssen.

Die Eigenschaften 1) und 2a) erlauben nun bereits eine Abschätzung des wichtigsten elastischen Moduls, des sogenannten Young-Moduls E , der die Dehnbarkeit eines Materials beschreibt.

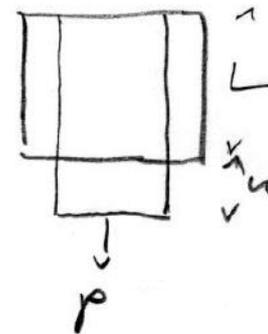
Der **Young-Modul** E ist über die Verzerrung, d.h. die Dehnung u pro Länge L des elastischen Körpers definiert, die sich in Antwort auf eine äußere Zugkraft p pro Fläche einstellt:

$$\boxed{\frac{u}{L} = \frac{1}{E} p} \quad (1.1.3)$$

Die Einheit des Young-Moduls ist damit Energie/Länge³. Er wird also in Druckeinheiten $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$ gemessen. Mit den obigen Eigenschaften a) und 2a) ergeben sich typische Werte

$$E \sim \frac{k_B T}{\text{nm}^3} \sim 4 \cdot 10^6 \frac{\text{N}}{\text{cm}^2} \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{GPa}$$

$$E \sim \frac{k_B T}{\mu\text{m}^3} \sim 4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \sim 4 \cdot 10^{-12} \text{GPa}$$



Wir ordnen diese Werte mit Hilfe von Tabelle 1.1 ein. Materialien im Bereich deutlich unter $E \sim 1\text{ GPa}$ sind Materialien, die wir intuitiv als weiche Materie bezeichnen würden, wie z.B. Gummi, das als Polymernetzwerk

| Material | Young-Modul E |
|--------------------------|------------------------------|
| “hart” | |
| Eisen, Stahl | ~ 200 GPa |
| Mg | ~ 45 GPa |
| Cu | ~ 120 GPa |
| Diamant | ~ 1200 GPa |
| Holz | ~ 10 GPa |
| “weich” | |
| Gummi (Polymere) | $\sim 10^{-2} - 10^{-1}$ GPa |
| Gelatine (Kollagen) | $\sim 10^{-2} - 10$ MPa |
| Zellen | $\sim 1 - 100$ kPa |
| Hirnmasse (Nervenzellen) | $\sim 1 - 10$ kPa |

Tabelle 1.1: Typische Young-Moduln verschiedener Materialien. Materialien im Bereich von 1 GPa an aufwärts sind hart. Typische weiche Materialien liegen im kPa-Bereich [2].

tatsächlich auch einen wichtigen Forschungsgegenstand weicher Materie darstellt. Wir halten fest:

Eigenschaften 1), 2a) führen zu “weichem” Material

Offensichtlich sind viele Systeme weicher Materie aus den Bereichen Biologie, Chemie und Materialwissenschaften. Hervorzuheben ist, dass praktisch alle Bestandteile einer Zelle, von DNA, RNA, Proteinen, der Lipidmembran bis zum Zytoskelett weiche Materie darstellen. Deshalb gibt es eine große Überschneidung mit biologischer Physik, und es macht durchaus Sinn, Aspekte weicher und biologischer Materie in einer Vorlesung zu behandeln.

Weiche Materie ist ein interdisziplinäres Forschungsgebiet, das sich einer Vielzahl von Methoden aus verschiedenen Bereichen der Physik bedient. Auf Grund der oben genannten definierenden Eigenschaft, dass wichtige Wechselwirkungen in weicher Materie nur wenige $k_B T$ stark sind, reichen moderate Temperaturveränderungen oft aus, um **Phasenübergänge** oder geometrische Formübergänge zu induzieren. Da thermische Fluktuationen eine große Rolle spielen, sind Methoden aus der **statistischen Physik**, insbesondere Konzepte wie Phasenübergänge oder stochastische Fluktuationen wichtig.

Wie bereits angedeutet, sind die **elastischen Eigenschaften** weicher Materie wichtig und interessant; daher spielen auch Mechanik und insbesondere Kontinuumsmechanik bzw. Elastizitätstheorie eine große Rolle. Wenn sich Strukturen bilden auf Grund der schwachen Wechselwirkungen, sind diese nicht immer kristallin, wie in der klassischen Festkörperphysik, sondern oft amorph oder glasartig mit interessanten viskoelastischen Eigenschaften. Polymere oder aggregierende Teilchen können auch fraktale Strukturen ausbilden. Da Systeme der weichen Materie und Biologie normalerweise in wässriger Lösung vorliegen, sind auch **hydrodynamische Effekte** oft wichtig.

Wenn **chemische Energie**, z.B. in Form von ATP von aktiven Prozessen in molekularen Motoren oder wachsenden Filamenten verbraucht wird, benötigen wir chemische Kinetik zur Beschreibung. Außerdem gelangen wir dann zu Problemen aus der statistischen **Physik des Nichtgleichgewichts**. Beispielsweise bilden sich als Folge chemischer Reaktionen gekoppelt an Transport oft komplexe räumliche Muster oder zeitliche Oszillationen aus, die wir mit Methoden wie Reaktions-Diffusionsgleichungen oder nichtlinearer Dynamik beschreiben. Diese Vielzahl von Methoden macht das Gebiet interessant, aber auch anspruchsvoll.

1.2 Geschichte

1991 hat Pierre Gilles de Gennes den Nobelpreis erhalten “for discovering that methods developed for studying order phenomena in simple systems can be generalized to more complex forms of matter, in particular to liquid crystals and polymers” [3]. Man könnte ihn auch als den “Vater” der modernen weichen Materie bezeichnen. Er hat konsequent gezeigt, dass viele komplexe Probleme im Grenzbereich von Physik, Chemie und Biologie mit Methoden aus der statistischen Physik und Thermodynamik behandelt werden können. De Gennes hat sich mit einer Vielzahl von Problemen aus der weichen Materie wie Polymeren, Flüssigkristallen, flüssigen Grenzflächen und Benetzung, Membranen, granularen Medien auseinandergesetzt.

Die Geschichte weicher Materie reicht aber natürlich (besonders im Bereich der Flüssigkeiten und Polymere) viel weiter zurück und hat sich in den letzten Jahren auch thematisch noch stärker verbreitert. Aktuelle Forschungsgebiete umfassen chemisch selbstangetriebene kolloidale Teilchen und ihr Phasenverhalten, künstliche Schwimmer, molekulare Motoren, oder allgemein “aktive Materialien”, wo chemische Energie in Bewegung oder mechanische Kräfte umgesetzt werden; aus vielen Komponenten bestehende Lipidmembranen; biologisch wachsendes Gewebe oder chemisch “wachsende” Materialien, elastische Instabilitäten wie Faltenbildung oder Origami, usw.

Im Folgenden sind einige Meilensteine aufgezählt:

Kolloide:

- **Brown:** Beobachtung der Brownschen Bewegung an Bärlappsporen (1827).
- **Graham:** Identifikation des kolloidalen Zustands (1862).
- **Einstein, Smoluchowski, Langevin:** Theorie der Brownschen Bewegung (1905).
- **Ostwald:** Einteilung kolloidaler Systeme nach Dispersitätsgrad (1907).
- **Perrin:** Bestimmung der Avogadrokonstanten anhand des Sedimentationsprofils einer kolloidalen Suspension, Nobelpreis 1926.
- **Debye, Hückel:** Elektrolyttheorie für geladene Teilchen (1923).
- **Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO):** Wechselwirkung zwischen geladenen kolloidalen Kügelchen, kolloidale Stabilität (1941, 1948).

Flüssigkristalle:

- **Reinitzer, Lehmann:** Entdeckung des ersten Flüssigkristalls, Cholesterylbenzoat (1888).
- **Onsager:** Theorie des isotrop-nematischen Übergangs für harte Stäbe (1949).
- **Kelker, Gray:** Synthetisierung von MBBA (1969) und Cyanobiphenyl (1973) mit Schmelzpunkten unterhalb Raumtemperatur.
- **Schadt, Helfrich:** LCD Display (1970).
- **de Gennes:** Nobelpreis de Gennes 1991.

Polymere, Proteine, DNA:

- **Goodyear:** Vulkanisation von Gummi (1839).
- **Lord Kelvin:** thermodynamische Studien von Gummi (1857).
- **Staudinger:** “Makromolekulare Hypothese” (1917), Nobelpreis 1953.
- **Kuhn, Flory, ...:** klassische Polymertheorie (1930-1940), Nobelpreis Flory 1974.
- **Watson, Crick:** Struktur der DNA (1953), Nobelpreis 1962.
- **Sanger, Pauling, Perutz, ...:** Proteinstruktur, Nobelpreis Pauling 1954 (für seine Arbeiten zur chemischen Bindung und die Aufklärung der α -Helix Struktur in Proteinen), Nobelpreis Sanger 1958 (Bestimmung der Aminosäuresequenz von Insulin), Nobelpreis Perutz 1962 (Be-

stimmung der Struktur von Hämoglobin durch Röntgenstreuung),

- **Edwards, de Gennes, ...**: moderne Polymertheorie (1970er), Anwendung von Methoden der statistischen Physik kritischer Phänomene auf Polymere, Nobelpreis de Gennes 1991.
- **Karplus, McGammon, ...**: erste Molekulardynamik-Simulation eines Proteins (1977), Nobelpreis Karplus 2013.

Lipidmembranen:

- **Quincke**: Zellmembran besteht aus einer Lipidschicht (1888).
- **Overton, Meyer**: Lipid-Theorie der Narkose (1899).
- **Danielli, Dawson**: Zellmembran besteht aus Lipid-Doppelschicht (1935).
- **Canham, Helfrich**: Krümmungs-Energiefunktional für Lipid-Membranen (1970, 1973).
- **Singer, Nicholson**: "Fluid Mosaic" Modell der Zellmembran (1972).
- **Luzzati, ...**: Geordnete kristalline Phasen der Lipid-Membran (1968-1978), Phasenübergänge von Lipid-Membranen.

Flüssige Grenzflächen:

- **Young, Laplace**: Young-Laplace Gleichung, Zusammenhang zwischen Krümmung und Oberflächenspannung (1805).
- **Plateau**: Plateaus Regeln für die Geometrie von Seifenblasen und Schäumen (1873).
- **Kelvin**: Kelvin's Vermutung: Schaum aus Oktaedern hat größtes Volumen bei kleinster Oberfläche (1887).
- **Young (1805), Dupré (1855)**: Young-Dupré Gleichung, Zusammenhang zwischen Oberflächenspannungen und Benetzungswinkel.
- **Wenzel, Cassie, Baxter**: Benetzung rauher Oberflächen.
- **Dettre, Johnson (1964), Barthlott (1977)**: Lotus-Effekt, superhydrophobe Oberflächen.
- Mikrofluidik: seit 1980-1990 Manipulation von Flüssigkeiten auf der Mikroskala, Lab-on-a-chip.

1.3 Inhalt

Wir schließen mit einem kurzen Überblick über den weiteren Inhalt der Vorlesung:

Kap. 2 Verdünnte Systeme, Fluide.

Inhalt: Ideales Gas, Virialentwicklung, Harte Kugeln und Depletion Interaction, Struktur und Korrelationen.

Kap. 3 Flüssigkristalle.

Inhalt: Landau- und Onsager-Theorie.

Kap. 4 Intermolekulare Wechselwirkungen.

Inhalt: Van-der-Waals Kräfte, Elektrostatik in Salzlösungen, Kolloidale Stabilität.

Kap. 5 Polymere.

Inhalt: Kettenmodelle, reale Ketten, Adsorption, semiflexible Polymere.

Kap. 6 Differentialgeometrie von Flächen.

Inhalt: Erste und zweite Fundamentalform, Energien "flüssiger Oberflächen".

Kap. 7 Flüssige Grenzflächen.

Inhalt: Oberflächenspannung, Flächen konstanter Krümmung, Schäume, Benetzung

Kap. 8 Membranen.

Inhalt: Lipidmembranen, Gleichgewichtsformen, Fluktuationen.

Kap. 9 Stochastische Dynamik.

Inhalt: Brownsche Dynamik, Langevin-Gleichung, Fokker-Planck-Gleichung, Diffusion, Reaktionskinetik, thermisch aktivierte Prozesse, molekulare Bindungen.

Kap. 10 Filamente, molekulare Motoren.

Inhalt: ATP-Hydrolyse, Zytoskelett, Polymerisationskinetik, Krafterzeugung, Treadmilling, Motorproteine.

Die Vorlesung entwickelt sich also zunächst in Richtung immer höherer Dimensionalität der betrachteten Objekte: punktförmige 0-dimensionale Kolloide, linienartige 1-dimensionale Stäbchen und Polymere, 2-dimensionale flüssige Grenzflächen und Membranen. In diesen Teilen liegt der Fokus noch auf dem thermischen Gleichgewicht. In den letzten beiden Teilen widmen wir uns dann der Dynamik biologischer Prozesse.

1.4 Literatur

Die Vorlesung richtet sich nach keinem bestimmten Buch. Einzelne Kapitel basieren teilweise auf folgenden Büchern:

1. M. Kardar, *Statistical Physics of Particles*, Cambridge University Press (1. Band):
Schönes Lehrbuch zur Statistischen Physik. Wird in Kap. 2 benutzt. [4]
2. P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press:
Deckt viele "weiche" Aspekte der kondensierten Materie sehr fundiert ab. [5]
3. J.-L. Barrat and J.-P. Hansen, *Basic concepts for simple and complex liquids*, Cambridge University Press:
Stellt wichtige theoretische Konzepte für Flüssigkeiten und weiche Materie gut dar. [6]
4. K.A. Dill, *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*, Garland Science:
Statistische Physik wird hier von Grund auf, aber vor allem auch im Hinblick auf Anwendungen in der Chemie und Biologie behandelt. [7]
5. P. Nelson, *Biological Physics*, W.H. Freeman:
Gutes Lehrbuch mit Fokus auf biologischer Physik [8]
6. R. Phillips, J. Kondev, J. Theriot, *Physical Biology of the Cell*, Taylor and Francis:
Sehr ausführliches und auch an Biologen gerichtetes Lehrbuch zur biologischen Physik. [9]
7. F. Schwabl, *Statistische Mechanik*, Springer:
Schönes Lehrbuch zur Statistischen Physik, das aber z.B. auch stochastische Dynamik behandelt. [10]
8. P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press:
Standardwerk zur Theorie der Flüssigkristalle. [11]
9. J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press:
Standardwerk zu intermolekularen Wechselwirkungen und Grenzflächen. [12]
10. S.A. Safran, *Statistical thermodynamics of surfaces, interfaces, and membranes*, Addison-Wesley:
Schönes Lehrbuch zu Grenzflächen und intermolekularen Wechselwirkungen. [13]

11. P.G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press: Standardwerk zur Polymertheorie. [14]
12. M. Doi and S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Clarendon Press: Standardwerk zur Polymertheorie, besonders Polymerdynamik. [15]
13. J.-H. Eschenburg, J. Jost, *Differentialgeometrie und Minimalflächen*, Springer: Gute Einführung in die Differentialgeometrie von Flächen. [16]
14. N.G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North Holland: Standardwerk zu stochastischen Prozessen. [17]
15. J. Howard, *Mechanics of Motor Proteins and Cytoskeleton*, Sinauer Associates: Wichtiges Lehrbuch zu molekularen Motoren und der Physik des Zytoskeletts. [18]

1.5 Literaturverzeichnis Kapitel 1

- [1] U. Seifert. *Fluid vesicles*. In: *Physics meets Biology. From Soft Matter to Cell Biology: Lecture Notes of the 35th Spring School of the Institut Für Festkörperforschung*. Hrsg. von G. Gompfer, U. B. Kaupp, J. K. Dhont, D. Richter und R. d. G. Winkler. Forschungszentrum Jülich, 2004, D3.
- [2] J. L. Alonso und W. H. Goldmann. *Feeling the forces: atomic force microscopy in cell biology*. *Life Sciences* **72** (2003), 2553–2560.
- [3] P.-G. De Gennes. *Soft matter*. *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992), 645–648.
- [4] M. Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [5] P. Chaikin und T. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [6] J. Barrat und J. Hansen. *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press, 2003.
- [7] K. Dill und S. Bromberg. *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*. Garland Science, 2003.
- [8] P. Nelson. *Biological Physics (Updated Edition)*. W. H. Freeman, 2003.
- [9] R. Phillips, J. Kondev, J. Theriot und H. Garcia. *Physical Biology of the Cell, Second Edition*. Taylor & Francis Group, 2012.
- [10] F. Schwabl. *Statistische Mechanik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2006.
- [11] P. G. de Gennes und J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. International Series of Monographs on Physics. Clarendon Press, 1995.
- [12] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*. Intermolecular and Surface Forces. Elsevier Science, 2011.
- [13] S. Safran. *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes*. Frontiers in physics. Westview Press, 2003.
- [14] P. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [15] M. Doi und S. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1988.
- [16] J. Eschenburg und J. Jost. *Differentialgeometrie und Minimalflächen*. Springer-Lehrbuch Masterclass. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [17] N. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland Personal Library. Elsevier Science, 2011.
- [18] J. Howard. *Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton*. Sinauer Associates, Publishers, 2001.

2 Verdünnte Systeme, Fluide

Literatur zu diesem Teil: Der Teil zur Virialentwicklung (Kumulanten- und Clusterentwicklung) ist dem Buch von Kardar [1] entnommen. Hilfreich ist auch das Buch von Hansen und MacDonald [2]. Der Abschnitt zu harten Kugeln, Kolloiden und der Depletion-Wechselwirkung basiert auf [3, 4, 5]. Der Teil zu Struktur und Korrelationen ist an [6] angelehnt, Integralgleichungstheorien an [2].

Wir betrachten **Fluide**, also Flüssigkeiten oder Gase im **verdünnten Limes**, d.h. bei geringer Dichte, wenn der Teilchenabstand sehr viel größer als die typische Wechselwirkungsreichweite ist. Da Wechselwirkungen in weicher Materie oft schwach sind, gibt es einige wichtige Systeme weicher Materie, die als ein solches verdünntes Fluid angesehen werden können. Ein wichtiges Beispiel sind harte Kugeln, die nur sterisch und damit sehr kurzreichweitig wechselwirken. Dieses System ist ein gutes Modellsystem für Kolloide.

2.1 Ideales Gas

Eine kurze Wiederholung zum idealen Gas, dem Extremfall eines verdünnten Systems.

Das ideale Gas hat *keine* Wechselwirkungen. Für N Teilchen haben wir nur kinetische Energie und damit

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{n=1}^N \frac{\vec{p}_n^2}{2m} \\ Z_k &= \frac{1}{N! h^{3N}} V^N \prod_{n=1}^N \left(\int d^3 \vec{p}_n e^{-\vec{p}_n^2 / 2mk_B T} \right) \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} V^N (2\pi m k_B T)^{3N/2}.\end{aligned}$$

Mit

$$\Lambda = \text{thermische de Broglie-Wellenlänge} \equiv \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2}, \quad (2.1.1)$$

die der Wellenlänge entspricht, bei der die quantenmechanische kinetische Energie $\hbar^2 \Lambda^2 / 2m$ von der gleichen Größenordnung wie die thermische Energie $k_B T$ ist, kann man die kanonische Zustandssumme kompakter schreiben als

$$Z_k(T, N, V) = \frac{1}{N!} V^N \Lambda(T)^{-3N} = \frac{1}{N!} Z_k^N(T, 1, V).$$

Mit der Stirling-Formel $\ln N! \approx N \ln N - N + \mathcal{O}(1)$ erhalten wir dann für die freie Energie

$$F(T, N, V) = -k_B T \ln Z_k = -k_B T N \left[\ln \left(\frac{V}{N \Lambda^3} \right) + 1 \right]. \quad (2.1.2)$$

Durch Ableiten nach T und V ergeben sich die **zwei Zustandsgleichungen** des idealen Gases:

1) Mit $S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N,V}$ erhalten wir die *kalorische Zustandsgleichung*

$$E = F + TS = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.1.3)$$

2) Mit $p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N}$ erhalten wir die *thermische Zustandsgleichung*

$$pV = N k_B T \quad (2.1.4)$$

2.2 Virialgleichung

Wir leiten die Virial-Zustandsgleichung für wechselwirkende Systeme her.

Wir fragen uns nun, wie sich die thermische Zustandsgleichung (2.1.4) modifiziert in Anwesenheit von Wechselwirkungen. Wir beschränken uns auf den physikalisch wichtigsten Fall von Paar-Wechselwirkungen, also

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^N \frac{\vec{p}_n^2}{2m} + \underbrace{\sum_{n \neq m} \frac{1}{2} v(\vec{r}_n - \vec{r}_m)}_{=V_N(\{\vec{r}_n\})} \quad (2.2.1)$$

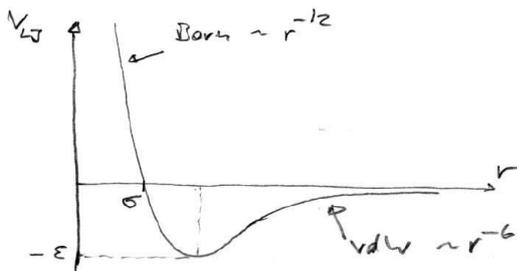
mit dem Paarpotential $v(\vec{r})$.

Wichtige Beispiele sind

- 1) **harte Kugeln** mit Durchmesser σ , wo $v(\vec{r}) = \infty$ für $|\vec{r}| < \sigma$ und $v(\vec{r}) = 0$ sonst.
- 2) Teilchen mit **Lennard-Jones-Ww.**

$$v(\vec{r}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.2.2)$$

Das Lennard-Jones Potential enthält zwei Parameter: Der Parameter $\epsilon (> 0)$ gibt die **Energieskala** an und ist proportional zur Stärke der Van-der-Waals Anziehung. Der Parameter σ ist eine **Längenskala**, die von der Größe der Teilchen bzw. ihres harten Kerns bestimmt wird.



Das Lennard-Jones Potential hat ein Energieminimum $V_{\min} = -\epsilon$ bei $r = 2^{1/6}\sigma$. Der Nulldurchgang ist bei $r = \sigma$. Die effektive anziehende Volumenenergie ist $\int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 v(r) = -\frac{8}{9}\epsilon\sigma^3$.

Zunächst definieren wir die Größe

$$G = \sum_{n=1}^N \vec{r}_n \cdot \vec{p}_n. \quad (2.2.3)$$

Nach der Ergodenhypothese sollte ein Ensemble-Mittel einem zeitlichen Mittel entsprechen. In einem beschränkten Volumen muss jedoch auch $G(t)$ beschränkt bleiben und es gilt

$$\left\langle \frac{d}{dt} G(t) \right\rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt \frac{d}{dt} G(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} (G(\tau) - G(0)) = 0$$

und damit

$$\begin{aligned}
0 &= \left\langle \sum_{n=1}^N \vec{r}_n \cdot \dot{\vec{p}}_n \right\rangle + \left\langle \sum_{n=1}^N \vec{r}_n \cdot \dot{\vec{p}}_n \right\rangle \\
\text{mit } \dot{\vec{p}}_n = \vec{F}_n &= - \underbrace{\vec{\nabla}_n V_N}_{\text{Ww.-Kräfte}} + \underbrace{\vec{F}_{ex,n}}_{\text{von Wand ausgeübte Gegenkraft zum Druck } p} \\
0 &= \underbrace{2E_{kin}}_{= 3k_B T N} - \left\langle \sum_{n=1}^N \vec{r}_n \cdot \vec{\nabla}_n V_N \right\rangle + \left\langle \sum_{n=1}^N \vec{r}_n \cdot \vec{F}_{ex,n} \right\rangle.
\end{aligned}$$

Die Größe $\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle$ heißt auch **Virial** (nach Clausius, von lat. *vis* = Kraft). Das Virial hat einen Anteil $-\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_{tot} \rangle$ von Wechselwirkungen zwischen Teilchen und einen Anteil $\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{ex,i} \rangle$ von externen Kräften. Um den externen Anteil durch den Druck p auszudrücken, machen wir uns klar, dass nur Teilchen n am Rand die Druckkraft $\vec{F}_{ex,n}$ "spüren". Außerdem führen wir eine Kontinuumsapproximation durch,

$$\left\langle \sum_{n=1}^N \vec{r}_n \cdot \vec{F}_{ex,n} \right\rangle = \sum_{i,j} \int_{\partial V} df_i \sigma_{ij}(\vec{r}) r_j$$

indem wir einen Spannungstensor σ_{ij} einführen; $\sum_i \sigma_{ij}(\vec{r}) df_i$ misst die j -te Komponente der gesamten externen Kraft auf das Flächenelement df bei \vec{r} . Die Gegenkraft zu einem isotropen homogenen Druck entspricht einem Spannungstensor $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}$ und daher folgt mit dem Satz von Gauß die Gleichheit:

$$\sum_{i,j} \int_{\partial V} df_i \sigma_{ij}(\vec{r}) r_j = \sum_{i,j} \int_V dV \partial_i (\sigma_{ij}(\vec{r}) r_j) = - \sum_i \int_V dV p \partial_i r_i = -3pV.$$

Damit folgt insgesamt die **Virialgleichung**

$$\boxed{pV = Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{n=1}^N \vec{r}_n \cdot \vec{\nabla}_n V_N \right\rangle} \quad (2.2.4)$$

Wegen

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}_n V_N &= \sum_{m (\neq n)} \vec{\nabla} v \Big|_{\vec{r}_n - \vec{r}_m} \\
\sum_n \vec{r}_n \cdot \vec{\nabla}_n V_N &= \sum_n \sum_{m (\neq n)} \vec{r}_n \cdot \vec{\nabla} v \Big|_{\vec{r}_n - \vec{r}_m} = \frac{1}{2} \sum_{m (\neq n)} (\vec{r}_n - \vec{r}_m) \cdot \vec{\nabla} v \Big|_{\vec{r}_n - \vec{r}_m}
\end{aligned} \quad (2.2.5)$$

ist die Statistik von Abständen $\vec{r}_n - \vec{r}_m$ zwischen Paaren wichtig bei der Druckberechnung. Daher führen wir im Folgenden die **Paarverteilungsfunktion** ein.

(i) Wir beginnen mit der **mittleren lokale Teilchendichte** $g^{(1)}(\vec{r})$ am Ort \vec{r} ,

$$\boxed{\left\langle \sum_{n=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \right\rangle \equiv \rho g^{(1)}(\vec{r})} \quad (2.2.6)$$

wobei $\rho = N/V$ die **Teilchendichte** ist. Die lokale Teilchendichte hat folgende Eigenschaften:

- Die **Normierung** ist durch $\rho \int_V d^3\vec{r} g^{(1)}(\vec{r}) = N$ gegeben.

- Bei Translationsinvarianz gilt $g^{(1)}(\vec{r}) = \text{const} = 1$.

(ii) Als nächstes definieren wir die **mittlere Teilchenpaardichte** $g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$ für ein Paar bei \vec{r} und \vec{r}' ,

$$\left\langle \sum_{n \neq m} \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_m) \right\rangle \equiv \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (2.2.7)$$

mit folgenden Eigenschaften:

- Die **Normierung** ist $\rho^2 \int_V d^3\vec{r} \int_V d^3\vec{r}' g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = N(N-1)$
- Bei Translationsinvarianz hängt $g^{(2)}$ nur von Relativvektoren ab, $g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = g^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}')$.
- Bei **Isotropie**, also insbesondere wenn die Paarwechselwirkung $v = v(|\vec{r}|)$ ein Zentralpotential ist gilt, und bei **Translationsinvarianz** gilt

$$g^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}') = g(|\vec{r} - \vec{r}'|), \quad (2.2.8)$$

(iii) Die Beziehung (2.2.8) definiert bei Isotropie und Translationsinvarianz die **radiale Paarverteilungsfunktion** $g(r)$ mit der Bedeutung

$$\rho g(r) 4\pi r^2 dr = \text{mittlere Teilchenzahl in } [r, r + dr], \quad \text{wenn ein Teilchen bei } r = 0 \quad (2.2.9)$$

Diese Bedeutung wird klarer, wenn wir in (2.2.7) über den Ort des ersten Teilchens bei $\vec{r} = \vec{r}_1$ integrieren und durch die Zahl N der möglichen "ersten" Teilchen teilen, wobei das zweite Teilchen jeweils einen festen Abstandsvektor \vec{r} haben soll, also bei $\vec{r}' = \vec{r}_1 + \vec{r}$. Die entstehende Größe sollte die Wahrscheinlichkeitsdichte (pro Volumen) sein, ein zweites Teilchen im Abstand r zu finden:

$$\frac{1}{N} \int_V d^3\vec{r}_1 \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_1 + \vec{r}) = \rho g^{(2)}(\vec{r}) = \rho g(r).$$

Die Paarverteilungsfunktion hat folgende Eigenschaften:

- Die **Normierung** ist

$$\int dr \rho g(r) 4\pi r^2 dr = \rho \int d^3\vec{r} g^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}') \\ \stackrel{\text{Translationsinv.}}{=} \frac{1}{V} \rho \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' g^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}') = N - 1$$

im Einklang damit, das wir noch $N - 1$ andere Teilchen im System haben außer dem Teilchen bei $r = 0$.

- Asymptotisch gilt

$$g(r) \approx 1 \text{ für } r \rightarrow \infty \quad (2.2.10)$$

da es keine Korrelationen zwischen unendlich weit entfernten Teilchen gibt:

$$\left\langle \sum_{n \neq m} \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_m) \right\rangle \Big|_{|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty} \approx \sum_{n \neq m} \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \rangle \langle \delta(\vec{r}' - \vec{r}_m) \rangle = \frac{N(N-1)}{N^2} \rho^2 \stackrel{N \gg 1}{\approx} \rho^2$$

daher gilt wegen der Definition (2.2.7) $g(r) \approx 1$.

Damit können wir (2.2.5) in der Virialgleichung (2.2.4) weiter umformen:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \left\langle \sum_{n \neq m} (\vec{r}_n - \vec{r}_m) \cdot \vec{\nabla} v \Big|_{\vec{r}_n - \vec{r}_m} \right\rangle &\stackrel{\text{Def. } g^{(2)}}{=} \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') (\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{\nabla} v(\vec{r} - \vec{r}') \\
&= \frac{1}{2} \rho^2 V \int d^3\vec{r} g(r) \vec{r} \cdot \frac{\vec{r}}{r} v'(r) \quad \text{für Zentralpot. mit } \vec{\nabla} v = \frac{\vec{r}}{r} v'(r) \\
&= 2\pi \rho^2 V \int_0^\infty dr r^3 g(r) v'(r).
\end{aligned}$$

Damit kann (2.2.4) umgeschrieben werden zur sogenannten **Virial-Zustandsgleichung**

$$\boxed{\frac{pV}{Nk_B T} = 1 - \frac{2\pi}{3} \frac{\rho}{k_B T} \int_0^\infty dr r^3 g(r) v'(r).} \quad (2.2.11)$$

Wir sehen, dass sich für eine attraktive (repulsive) Wechselwirkung mit $v'(r) > 0$ ($v'(r) < 0$) auch ein kleinerer (größerer) Druck p einstellt, wie erwartet. Physikalisch bedeutet die Virial-Zustandsgleichung, dass wir aus der vollständigen Kenntnis der Statistik von Paaren (also der exakten Kenntnis von $g(r)$) die Zustandsgleichung exakt bestimmen können. So wie es praktisch aber nicht möglich ist, die Zustandsgleichung für ein wechselwirkendes System einfach auszurechnen, ist es auch nicht möglich, die Paarverteilung $g(r)$ einfach auszurechnen. Wir werden uns im weiteren Verlauf dieses Kapitels sowohl mit systematischen Näherungsmethoden für $g(r)$ (Integralgleichungstheories, Kapitel 2.7) als auch mit systematischen Näherungsmethoden direkt für die Zustandsgleichung (Virialentwicklung über Kumulantenentwicklung und Clusterentwicklung der freien Energie, Kapitel 2.3) befassen.

Um die erste Korrektur zur idealen Gasgleichung zu berechnen (den Anfang der Virialentwicklung), können wir eine sehr einfache Näherung für $g(r)$ machen. Für ein **verdünntes System** in D Dimensionen ist

$$\text{Teilchenabstand } \rho^{-1/D} \gg \text{Ww.-Reichweite } \sigma.$$

In guter Näherung können wir dann mit nur 2 Teilchen rechnen, von denen das erste Teilchen bei $r = 0$ sitzt. Da wir alle anderen Teilchen ignorieren wollen, ist das zweite Teilchen dann Boltzmannverteilt mit dem Paarwechselwirkungspotential $v(r)$. Daher bekommt man

$$\boxed{g(r) \approx e^{-v(r)/k_B T} \quad (\rho^{-1/3} \gg \sigma).} \quad (2.2.12)$$

Der Vorfaktor ist hier richtig gewählt, da für große r wenn $v(r) \approx 0$ die Asymptotik $g(r) \approx 1$ (siehe (2.2.10)) korrekt ist. Einsetzen in die Virial-Zustandsgleichung (2.2.11) ergibt ($\beta = 1/k_B T$)

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty dr r^3 e^{-\beta v(r)} v'(r) &\approx \int_0^\infty dr r^3 \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{d}{dr} (e^{-\beta v(r)} - 1) \\
&\stackrel{\text{partiell}}{=} 3k_B T \int_0^\infty dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1),
\end{aligned}$$

wo wir die "-1" in der ersten Zeile eingeführt haben, um bei der partiellen Integration sicherzustellen, dass bei $r \rightarrow \infty$ mit $v(r) \rightarrow 0$ auch die Randterme verschwinden. Dies ergibt dann in (2.2.11)

$$\boxed{\frac{pV}{Nk_B T} = 1 - \underbrace{2\pi \int_0^\infty dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1)}_{\equiv B_2(T) = \mathbf{2. \text{Virialkoeffizient}}} \rho.} \quad (2.2.13)$$

Dies sind die ersten beiden Terme $\propto \rho^0$ und $\propto \rho^1$ der **Virialentwicklung**, die eine Entwicklung in Potenzen ρ^l der Dichte ist.

2.3 Virialentwicklung

Wir leiten die Virialentwicklung der Zustandsgleichung aus der Kumulantenentwicklung und der Ursell-Mayer-Clusterentwicklung und führen verschiedene diagrammatische Methoden ein.

Die Virialentwicklung ist eine Entwicklung der Zustandsgleichung eines verdünnten Systems in der Dichte $\rho = N/V$ oder in der Fugazität $z = e^{\beta\mu}$,

$$\frac{p}{k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} B_l(T) \rho^l$$

oder mit $B_1(T) = 1$ (ideales Gas Beitrag)

$$\boxed{\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + \sum_{l=2}^{\infty} B_l(T) \rho^{l-1}.} \quad (2.3.1)$$

- Die **Virialkoeffizienten** B_2, B_3, B_4, \dots beschreiben effektive Wechselwirkungen zwischen 2, 3, 4, ... Teilchen, da sie Termen $\propto \rho^2, \rho^3, \rho^4, \dots$ in der freien Energie entsprechen.
- Die Virialkoeffizienten sind systematisch zu berechnen mit
 - a) Kumulantenentwicklung (in ρ) oder
 - b) Ursell-Mayer Clusterentwicklung (in z)

2.3.1 Kumulantenentwicklung

In der Kumulantenentwicklung starten wir, indem wir die kanonische Zustandssumme mit Wechselwirkung als Erwartungswert des Boltzmann-Gewichtes der Wechselwirkungsenergie schreiben:

$$\begin{aligned} Z_k(T, V, N) &= \frac{1}{N!} \left(\prod_{n=1}^N \int \frac{d^3 \vec{p}_n d^3 \vec{r}_n}{h^3} \right) e^{-\beta \sum_n \vec{p}_n^2 / 2m} e^{-\beta V_N(\{\vec{r}_n\})} \\ &= \underbrace{Z_{k,0}(T, V, N)}_{\text{ideales Gas}} \underbrace{\langle e^{-\beta V_N(\{\vec{r}_n\})} \rangle_0}_{\text{idealer Gas Mittelwert}}, \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

wobei für eine beliebige ortsabhängige Observable der ideale Gas Mittelwert einfach das Raummittel

$$\langle O(\{\vec{r}_n\}) \rangle_0 = \left(\prod_{n=1}^N \int \frac{d^3 \vec{r}_n}{V} \right) O(\{\vec{r}_n\}) \quad (2.3.3)$$

ist.

Nun entwickeln wir in (2.3.2) das Boltzmanngewicht nach der Wechselwirkung in einer ‘‘Momentenentwicklung’’ der e-Funktion,

$$Z_k = Z_{k,0} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^l}{l!} \langle V_N^l(\{\vec{r}_n\}) \rangle_0 \quad (2.3.4)$$

in der die Momente $\langle V_N^l(\{\vec{r}_n\}) \rangle_0$ auftreten.

Kumulanten

Für den Übergang von Momenten zu Kumulanten müssen wir zunächst den Begriff der **Kumulant**e wiederholen (siehe z.B. TuS-Vorlesung, Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitstheorie). Dazu betrachten wir zuerst den Fall **einer Zufallsvariablen** x mit Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x)$.

Die **charakteristische (oder generierende) Funktion**

$$\tilde{p}(k) = \langle e^{-ikx} \rangle = \int dx p(x) e^{-ikx}$$

oder die ähnlich definierte Funktion

$$Z(\beta) = \langle e^{-\beta x} \rangle \quad (2.3.5)$$

generieren dann die *Momente* als Terme der Potenzreihe, die deshalb auch durch Auswertung der β -Ableitungen bei $\beta = 0$ gewonnen werden können:

$$Z(\beta) = \langle e^{-\beta x} \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^l}{l!} \langle x^l \rangle$$

$$\langle x^l \rangle = (-1)^l \left. \frac{\partial^l}{\partial \beta^l} \right|_{\beta=0} Z(\beta)$$

Die **Kumulanten** $\langle x^l \rangle_c$ sind nun dadurch definiert, dass ihre **Generierende der Logarithmus der charakteristischen Funktion** ist, $\ln \tilde{p}(k) = \ln \langle e^{-ikx} \rangle$ oder $\ln Z(\beta) = \ln \langle e^{-\beta x} \rangle$, also

$$\ln \langle e^{-\beta x} \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^l}{l!} \langle x^l \rangle_c \quad (2.3.6)$$

oder

$$\langle x^l \rangle_c \equiv (-1)^l \left. \frac{\partial^l}{\partial \beta^l} \right|_{\beta=0} \ln Z(\beta).$$

Man macht sich leicht klar (Übung 8), dass die ersten Kumulanten folgendermaßen mit den Momenten zusammenhängen:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_c &= \langle x \rangle \\ \langle x^2 \rangle_c &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \\ \langle x^3 \rangle_c &= \langle x^3 \rangle - 3\langle x \rangle^2 \langle x \rangle + 2\langle x \rangle^3. \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

Es stellt sich nun die Frage, wie die Vorfaktoren auf der rechten Seite für alle höheren Kumulanten systematisch berechnet werden können.

Dazu wollen wir zeigen, dass wir Momente und Kumulanten diagrammatisch darstellen können, wobei Kumulanten mit den **zusammenhängenden Diagrammen** identifiziert werden können. Jeder x -Faktor in einem Moment $\langle x^n \rangle$ soll einem Punkt \bullet entsprechen. Jede Kumulante $\langle x^n \rangle_c$ wird durch einen zusammenhängenden Cluster von n Punkten dargestellt, indem die n Punkte "eingekreist" werden:

$$\begin{array}{c} \triangle \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \end{array} \equiv \langle x^3 \rangle_c.$$

Für die erste Kumulante (Mittelwert) können wir uns das Einkreisen sparen:

$$\bigcirc \equiv \bullet \equiv \langle x \rangle_c = \langle x \rangle.$$

Ein Diagramm aus mehreren solcher Bestandteile wird als Produkt gedeutet:

$$\begin{array}{c} \bullet \\ \circ \circ \end{array} \equiv \langle x^2 \rangle_c \langle x \rangle_c.$$

In dieser diagrammatischen Darstellung gilt folgender Satz für die Entwicklung der Momente in Kumulanten:

| | |
|--|---------|
| Moment $\langle x^n \rangle =$ Summe aller möglichen Aufteilungen in Cluster Vorfaktor jeder Aufteilung = Zahl der äquivalenten Aufteilungen, wenn Punkte als unterscheidbar "markiert" werden | (2.3.8) |
|--|---------|

Die Umkehrung der obigen Relationen (2.3.7) lautet dann graphisch:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \bullet = \langle x \rangle_c \\ \langle x^2 \rangle &= \begin{array}{c} \bullet \\ \circ \circ \end{array} + \bullet \bullet = \langle x^2 \rangle_c + \langle x \rangle_c^2 \\ \langle x^3 \rangle &= \begin{array}{c} \bullet \\ \triangle \\ \bullet \bullet \end{array} + 3 \begin{array}{c} \bullet \\ \circ \circ \end{array} + \bullet \bullet \bullet = \langle x^3 \rangle_c + 3 \langle x^2 \rangle_c \langle x \rangle_c + \langle x \rangle_c^3. \end{aligned}$$

Der Faktor 3 in der letzten Zeile ergibt sich dabei aus den 3 Möglichkeiten, unter 3 markierten Punkten einen 2er Cluster zu wählen:

$$3 \begin{array}{c} \bullet \\ \circ \circ \end{array} = \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \circ \circ \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} 2 \\ \bullet \\ \circ \circ \\ 1 \quad 3 \end{array} + \begin{array}{c} 1 \\ \bullet \\ \circ \circ \\ 2 \quad 3 \end{array} \quad (2.3.9)$$

Der obige Satz (2.3.8) lässt sich formal dann auch so formulieren:

| | |
|--|----------|
| $\langle x^m \rangle = \sum_{\substack{\text{Aufteilungen markierter Pkte.} \\ \text{in Cluster } \{n_i\}, \sum_i n_i = m}} \prod_i \langle x^{n_i} \rangle_c = \sum_{\substack{\{p_n\}, \\ \sum_n n p_n = m}} \frac{m!}{\prod_n (p_n! (n!)^{p_n})} \left(\prod_n \langle x^n \rangle_c^{p_n} \right),$ | (2.3.10) |
|--|----------|

wobei n_i die Größe des i -ten Clusters von markierten Punkten angibt ($\sum_i n_i = m$), während p_n die Zahl der Cluster der Größe n ist ($\sum_n n p_n = m$). Gleichung (2.3.10) gilt wegen folgender kombinatorischen Identität:

$$\frac{m!}{\prod_n (p_n! (n!)^{p_n})} = \# \text{ Möglichkeiten, } m \text{ markierte Punkte auf } p_n \text{ Cluster der Größe } n \text{ zu verteilen.} \quad (2.3.11)$$

Diese können wir so zeigen: Insgesamt gibt es $m!$ mögliche Markierungen (z.B. durch Nummerierung) aller Punkte. Jeder Faktor $p_n!$ ist die Zahl der Möglichkeiten identisch große Cluster der Größe n zu vertauschen, jeder Faktor $n!$ ist die Zahl der Möglichkeiten innerhalb eines Clusters der Größe n zu vertauschen; diese beiden Vertauschungen führen jeweils auf äquivalente Cluster-Einteilungen. Für den $m=3$ -Term aus Beispiel (2.3.9) gilt $p_1 = 1$ und $p_2 = 1$; somit sind von $m! = 3! = 6$ möglichen Nummerierungen mit 1,2,3 nur $\frac{3!}{2!} = 3$ Nummerierungen äquivalent, weil innerhalb des 2er Clusters vertauscht werden kann.

Wir wollen den Entwicklungssatz (2.3.8) für die Momente in der Form (2.3.10) beweisen. Dazu starten wir mit der charakteristischen Funktion (2.3.5) für Momente und drücken diese mittels

Definition (2.3.6) durch Kumulanten aus:

$$\begin{aligned} \langle e^{-\beta x} \rangle &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^m}{m!} \langle x^m \rangle \\ &= \exp [\ln \langle e^{-\beta x} \rangle] \stackrel{(2.3.6)}{=} \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c \right] = \prod_{n=1}^{\infty} \exp \left[\frac{(-\beta)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c \right] \\ &= \prod_{n=1}^{\infty} \left[\sum_{p_n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^{np_n}}{p_n!} \left(\frac{\langle x^n \rangle_c}{n!} \right)^{p_n} \right]. \end{aligned}$$

Nun sortieren wir Zeilen 1 und 3 nach Potenzen von $(-\beta)^m$ und erhalten durch Koeffizientenvergleich

$$\langle x^m \rangle = \sum_{\{p_n\}, \sum_n np_n=m} \frac{m!}{\prod_n (p_n! (n!)^{p_n})} \left(\prod_n \langle x^n \rangle_c^{p_n} \right)$$

wie in (2.3.10).

Es macht also Sinn, die Kumulanten mit **zusammenhängenden** Diagrammen zu identifizieren, weil wir dann den einfachen Entwicklungssatz (2.3.8) erhalten. Wenn wir noch die zusätzlichen Faktoren $(-\beta)^m/m!$ aus (2.3.5) in die m-Punkt Diagramme hineindefinieren, können wir die generierenden Funktionen für Momente und Kumulanten auch diagrammatisch schreiben:

$$Z(\beta) = \sum \text{alle Diagramme} \tag{2.3.12}$$

$$= \bullet + \bullet + \bullet + \bullet + \bullet + \bullet + 3 \bullet + \bullet + \bullet + \bullet + \bullet + \dots$$

$$\ln Z(\beta) = \sum \text{zusammenhängende Diagramme} \tag{2.3.13}$$

$$= \bullet + \bullet + \bullet + \bullet + \dots \tag{2.3.14}$$

Dies ist eine Version des sogenannten **linked Cluster Theorems**, das auch bei anderen diagrammatischen Entwicklungstechniken in der statistischen Physik auftaucht und auch unten in der Clusterentwicklung eine wichtige Rolle spielen wird (siehe Gl. (2.3.31)).

Nun betrachten wir noch den Fall **mehrerer Zufallsvariablen** x_1, \dots, x_N mit einer Verteilung $p(x_1, \dots, x_N)$. Die Momente werden dann von

$$\tilde{p}(k_1, \dots, k_N) = \langle e^{-i \sum_{n=1}^N k_n x_n} \rangle = \left\langle \prod_{n=1}^N e^{-i k_n x_n} \right\rangle \tag{2.3.15}$$

generiert als Terme in der Potenzreihe. Analog generiert $\ln \tilde{p}(k_1, \dots, k_N)$ die Kumulanten als Terme in der Potenzreihe. Als Beispiel betrachten wir eine Verteilung $p(x, y)$ von $N = 2$ Variablen. Dann sind die Kumulanten folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} \ln \tilde{p}(k_x, k_y) &= \ln \langle e^{-i k_x x - i k_y y} \rangle \\ &= -i k_x \langle x \rangle_c - i k_y \langle y \rangle_c + \frac{(-i)^2}{2} [k_x^2 \langle x^2 \rangle_c + k_y^2 \langle y^2 \rangle_c + 2 k_x k_y \langle xy \rangle_c] + \dots \end{aligned}$$

Es gibt dann i. Allg. auch gemischte Kumulanten. Dies ist allerdings anders, wenn x und y **statisch unabhängig** sind, also wenn $p(x, y) = p_x(x)p_y(y)$. Dann ist

$$\ln \langle e^{-i k_x x - i k_y y} \rangle = \ln \langle e^{-i k_x x} \rangle \langle e^{-i k_y y} \rangle = \ln \tilde{p}_x(k_x) + \ln \tilde{p}_y(k_y)$$

und die Entwicklung hat *keine* gemischten Terme. Daher gilt

$$\boxed{\langle x^n y^m \rangle_c = 0} \tag{2.3.16}$$

für alle gemischten Kumulanten mit $n, m \neq 0$.

Kumulantenentwicklung

Nach dieser Erinnerung kommen wir zurück zur Virialentwicklung. Nach Definition der Kumulanten können wir nun von der Momentenentwicklung (2.3.4) von Z_k zu einer Kumulantenentwicklung von $\ln Z_k$ übergehen:

$$\begin{aligned}\ln Z_k &= \ln Z_{k,0} + \ln \langle e^{-\beta V_N} \rangle_0 \\ &= \ln Z_{k,0} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^l}{l!} \langle V_N^l \rangle_{c,0}.\end{aligned}\quad (2.3.17)$$

Die Kumulantenentwicklung von $\ln Z_k$ ist also wegen der Faktoren β^l auch eine *Hochtemperaturentwicklung* (wie auch die Momentenentwicklung (2.3.4)). Generell gilt: Kumulanten treten per Definition in Entwicklungen der freien Energie $F = -k_B T \ln Z$ auf, während Momente in der Entwicklung von Z auftreten. Ein Vorteil der Kumulantenentwicklung ist, dass die freie Energie eine extensive Größe ist und damit auch die Kumulanten extensive Beiträge liefern sollten, während die Momente in der Entwicklung der Zustandssumme überextensiv werden.

Ausgehend von (2.3.17) bleibt die Frage, wie man die Kumulanten $\langle V_N^l \rangle_{c,0}$ für eine Wechselwirkung $V_N(\{\vec{r}_n\}) = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} v(\vec{r}_n - \vec{r}_m)$ berechnet.

Wir beginnen mit $l = 1$:

$$\begin{aligned}\langle V_N \rangle_{c,0} &= \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \langle v(\vec{r}_n - \vec{r}_m) \rangle_0 \equiv \bullet \text{---} \bullet \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \int \frac{d^3 \vec{r}_n}{V} \int \frac{d^3 \vec{r}_m}{V} v(\vec{r}_n - \vec{r}_m) = \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{V} \int d^3 \vec{r} v(\vec{r}) \\ &\approx \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{N}{V} \right)^2}_{\rho^2} V \int d^3 \vec{r} v(\vec{r}) \sim V \quad (\text{extensiv}).\end{aligned}\quad (2.3.18)$$

Es bietet sich an, für alle Beiträge, aus denen sich die Kumulanten zusammensetzen, eine diagrammatische Darstellung einzuführen.

- Jeder Vertex (Punkt) steht dort für eine Ortskoordinate \vec{r}_n , über die integriert und summiert wird $\int \frac{d^3 \vec{r}_m}{V} \dots$ in der Ortsmittelung $\langle \dots \rangle_0$.
- Jede Kante (gestrichelte Linie) steht für ein Potential $v(\vec{r}_n - \vec{r}_m)$, das von den Relativkoordinaten der beiden Endpunkte abhängt.

Nun gehen wir weiter zur nächsten Ordnung, dem Beitrag für $l = 2$,

$$\begin{aligned}\langle V_N^2 \rangle_{c,0} &= \frac{1}{4} \sum_{n \neq m} \sum_{k \neq l} \langle v(\vec{r}_n - \vec{r}_m) v(\vec{r}_k - \vec{r}_l) \rangle_{c,0} \\ &= \frac{1}{4} \sum_{n \neq m} \sum_{k \neq l} [\langle v(\vec{r}_n - \vec{r}_m) v(\vec{r}_k - \vec{r}_l) \rangle_0 - \langle v(\vec{r}_n - \vec{r}_m) \rangle_0 \langle v(\vec{r}_k - \vec{r}_l) \rangle_0].\end{aligned}\quad (2.3.19)$$

Beginnend mit $l = 2$ müssen wir mehrere Fälle unterscheiden, je nachdem wieviele der Summationsindizes übereinstimmen. Wenn zwei Summationsindizes übereinstimmen, gibt es in dem entsprechenden Diagramm einen Vertex (\vec{r}_n -Koordinate, über die integriert und sumiert wird) weniger und von dem "doppelten" Vertex gehen zwei gestrichelte Linien ab:

- (i) n, m, k, l verschieden:

Dann schreiben wir diagrammatisch

$$\frac{1}{4} \sum_{n \neq m} \sum_{k \neq l} \langle v(\vec{r}_n - \vec{r}_m) v(\vec{r}_k - \vec{r}_l) \rangle_{c,0} = \bullet \text{---} \bullet \quad \bullet \text{---} \bullet,$$

und es gilt

$$\langle v(\vec{r}_n - \vec{r}_m)v(\vec{r}_k - \vec{r}_l) \rangle_0 - \langle v(\vec{r}_n - \vec{r}_m) \rangle_0 \langle v(\vec{r}_k - \vec{r}_l) \rangle_0 = 0,$$

weil die \vec{r} -Integrationen unabhängig sind, also

$$\bullet \text{---} \bullet \quad \bullet \text{---} \bullet = 0.$$

- (ii) *ein* Index ist gleich, z.B. $n = k$; insgesamt gibt es 4 Möglichkeiten $n = k$, $n = l$, $m = k$, $m = l$ einen gleichen Index zu bilden:

Dann schreiben wir diagrammatisch für den Gesamtbeitrag aller 4 Möglichkeiten

$$\frac{1}{4} \sum_{n \neq m} \sum_{n \neq l} \langle v(\vec{r}_n - \vec{r}_m)v(\vec{r}_n - \vec{r}_l) \rangle_{c,0} \equiv \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet.$$

Um diesen Beitrag zu berechnen bilden wir aus \vec{r}_n , \vec{r}_m und \vec{r}_l zwei Relativkoordinaten $\vec{r}_{nm} \equiv \vec{r}_n - \vec{r}_m$ und $\vec{r}_{nl} \equiv \vec{r}_n - \vec{r}_l$ und eine Schwerpunktskoordinate $\frac{1}{3}(\vec{r}_n + \vec{r}_m + \vec{r}_l)$. Die Relativkoordinatenintegrationen sind unabhängig, daher gilt

$$\langle v(\vec{r}_{nm})v(\vec{r}_{nl}) \rangle_0 - \langle v(\vec{r}_{nm}) \rangle_0 \langle v(\vec{r}_{nl}) \rangle_0 = 0. \quad (2.3.20)$$

Damit ist auch

$$\bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet = 0.$$

- (iii) *zwei* Indizes sind gleich, also die 2 Möglichkeiten $n = k$, $m = l$ oder $n = l$, $m = k$:

Dann schreiben wir diagrammatisch für den Gesamtbeitrag

$$2 \frac{1}{4} \sum_{n \neq m} \langle v(\vec{r}_n - \vec{r}_m)^2 \rangle_{c,0} \equiv \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet,$$

und es gilt

$$\begin{aligned} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet &= \frac{N(N-1)}{2} \left[\int \frac{d^3 \vec{r}}{V} v^2(\vec{r}) - \underbrace{\left(\int \frac{d^3 \vec{r}}{V} v^2(\vec{r}) \right)^2}_{\text{Faktor } \sigma^3/V \text{ kleiner}} \right] \\ &\approx \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{N}{V} \right)^2}_{\rho^2} V \int d^3 \vec{r} v^2(\vec{r}) \sim V. \end{aligned} \quad (2.3.21)$$

Das heißt, der einzige nicht-verschwindende Beitrag zur Kumulante stammt von einem **zusammenhängenden** Diagramm, das einen **extensiven** Beitrag ($\propto V$) liefert. Dies wird sich durch alle Ordnungen durchziehen.

Die verschiedenen Beiträge zu den Kumulanten $\langle V_N^l \rangle_{c,0}$ können diagrammatisch dargestellt werden, wie wir es in den Beispielen $l = 1$ und $l = 2$ bereits getan haben:

- Jeder Punkt (Vertex) steht für eine Ortskoordinate, über die integriert wird bei der Mittelwertbildung $\langle \dots \rangle_0$, siehe (2.3.3); jede Integration kommt dabei mit einem zusätzlichen Faktor $1/V$. Außerdem wird über den Teilchenindex jedes Punktes summiert, was (bis auf unwichtige Unterschiede zwischen N und $N - 1$) zu einem Faktor N pro Punkt führt.
- Jede gestrichelte Linie (Kante) im Diagramm steht für ein Potential $v(\vec{r}_n - \vec{r}_m)$, das nur von der Relativkoordinate abhängt. In der Ordnung l gibt es also l gestrichelte Linien. Jedes Diagramm der Ordnung l bekommt später in der Kumulantenentwicklung (2.3.17) außerdem einen Faktor $\frac{(-\beta)^l}{l!}$.

- In der Ordnung l gibt es Diagramme mit $s \leq 2l$ Punkten und l Kanten. Für die Beiträge, bei denen Teilchenindizes in den Paarsummen übereinstimmen, ist $s < 2l$ (Fälle (ii) und (iii) im Beispiel oben). Die Faktoren N und V liefern dann einen Faktor ρ^s .
- Es bleiben dann die s Integrationen $\int d^3\vec{r}_n$ über jeden der Punkte auszuführen. Diese werden zweckmäßig in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten umgeschrieben. Für jedes durch mindestens eine Kante verbundene Paar von Vertices n und m kann eine Relativkoordinate \vec{r}_{nm} eingeführt werden, über die integriert wird. Sind zwei Vertices durch ein oder mehrere Kanten verbunden, wird über $\int d^3\vec{r}_{nm} v^{\#\text{Kanten}}(\vec{r}_{nm})$ integriert. Für jeden zusammenhängenden Cluster, der von Kanten verbunden ist, gibt es eine zusätzliche Schwerpunktskoordinate. Jede Schwerpunktskoordinate liefert eine freie Integration (unabhängig von Paarpotentialen $v(\vec{r})$) und damit einen Faktor V .

Jedes Diagramm mit s Vertices enthält daher einen Gesamtfaktor $\rho^s V^{\#\text{Cluster}}$. Daher sollten in einer Kumulante, die ja extensiv sein sollte, nur **zusammenhängende Diagramme** mit *einem* Cluster Beiträge liefern.

- Dazu kommt ein Symmetriefaktor (der Faktor $\frac{1}{2}$ in obigen Beispielen), der sich aus den l Summationen $(\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \dots)^l$ und dem Gleichsetzen verschiedener Summationsindizes ergibt. Für ein Diagramm mit l Linien gibt es einen Symmetriefaktor $(\frac{1}{2})^l S$, wobei die Faktoren $(\frac{1}{2})^l$ aus den Vorfaktoren der l Doppelsummen stammen und S der eigentliche Symmetriefaktor ist. Dieser zählt ab, für wieviele verschiedene Summanden der Kumulantenentwicklung ein Diagramm stehen kann, wenn entsprechend der Topologie des Diagrammes Summationsindizes gleich gesetzt werden ($S = 4$ für den Fall (ii) und $S = 2$ für den Fall (iii) für $l = 2$ oben).

Bei der Kumulantenbildung tragen nur **zusammenhängende Diagramme** mit *einem* Cluster bei. Dies zeigen die obigen Beispiele und die Forderung nach Extensivität der Kumulanten. Dies ist auch wieder eine Version eines **linked Cluster Theorems**.

Diese Aussage kann noch verschärft werden. Es zeigt sich:

Nur **1-Teilchen irreduzible (1-PI = one particle irreducible)** Diagramme tragen bei der Kumulantenentwicklung bei.

(2.3.22)

Ein **1-Teilchen reduzibles** Diagramm zerfällt in zwei unzusammenhängende Cluster, wenn nur *ein* Vertex entfernt wird:

$$\begin{array}{l}
 \bullet \text{---} \bullet \quad \bullet \text{---} \bullet = 0 \quad \text{unzusammenhängend} \\
 \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet = 0 \quad \text{1-Teilchen reduzibel.}
 \end{array}$$

Der Beweis der verschärften Aussage für 1-Teilchen reduzible Diagramme kann ähnlich wie oben für den Fall (ii) für $l = 2$ (siehe (2.3.20)) geführt werden, indem Relativkoordinaten bezgl. des speziellen Vertex eingeführt werden, dessen Entfernung das Diagramm zerfallen lässt. Es bleiben dann für jeden zerfallenden Teil des Diagramms zwei Schwerpunktskoordinaten, über die frei integriert werden kann und die jeweils einen Faktor V liefern, der das Diagramm überextensiv macht.

Verbleibende Diagramme, die einen Beitrag ungleich Null liefern, sind beispielsweise:

$$\bullet \text{---} \bullet, \quad \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet, \quad \begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \bullet \end{array}, \quad \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \end{array}, \quad \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \neq 0.$$

Wir betrachten als weiteres Beispiel das Dreiecksdiagramm in der dritten Ordnung $l = 3$. Nach unseren obigen Regeln liefert es als Beitrag:

$$\begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \bullet \end{array} = \left(\frac{1}{2}\right)^3 2^3 \rho^3 V \int d^3\vec{r}_{12} \int d^3\vec{r}_{13} v(\vec{r}_{12}) v(\vec{r}_{13}) v(\vec{r}_{12} - \vec{r}_{13}),$$

wobei der Symmetriefaktor $S = 2^3$ die 2^3 Möglichkeiten angibt jeweils 3 Indizes gleichzusetzen, und zwar jeweils einen Index aus den Paaren nm, ij, kl .

Insgesamt können wir die Kumulantenentwicklung (2.3.17) dann mit Hilfe der Diagramme umschreiben als

$$\ln Z_k = \ln Z_{k,0} + V \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^l}{l!} \sum_{s=1}^{\infty} \rho^s \sum_{\substack{\text{1-PI Cluster mit} \\ l \text{ Kanten, } s \text{ Vertizes}}} \underbrace{\text{Diagr.}(l,s)}_{(\prod_{s=1}^s \int d^3 \vec{r}_{\text{rel}}) v^l} . \quad (2.3.23)$$

Dies stellt dann eine Entwicklung in der **Dichte** $\rho = N/V$ dar, in der *alle* Terme $\sim V$, also extensiv sind.

Die Entwicklung ist aber nach wie vor auch eine **Entwicklung im Potential** v , das sich als Entwicklungsparameter aber nicht eignet, da alle realistischen Potentiale (Lennard-Jones, harte Kugeln, ...) einen harten Kern Anteil haben werden mit $v(r) \rightarrow \infty$ für $r \rightarrow 0$, da sich wechselwirkende Teilchen nicht beliebig durchdringen können. Die Lösung dieses Problems gelingt durch eine **Re-Summation** der Reihe, wo wir für ein festes s (Zahl der Vertizes, Potenzen ρ^s der Dichte) zunächst über *alle* l (Zahl der Linien, Potenzen von v) summieren und für diese unendliche Subsumme ein neues *Diagrammsymbol* einführen. Für $s = 2$ Vertizes, also bis ρ^2 , ergibt sich:

$$\bullet \text{---} \bullet = \bullet \text{- - -} \bullet + \frac{1}{2!} \bullet \text{---} \bullet + \frac{1}{3!} \bullet \text{---} \bullet + \dots$$

Wir können die durchgezogene Linie als ein neues **effektives Potential** $f(\vec{r})$ auffassen, für das dann gilt (die Symmetriefaktoren rechts sind $S = 1/2$ für jeden Summanden)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \rho^2 V \int d^3 \vec{r} f(\vec{r}) &= \frac{1}{2} \rho^2 V \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^l}{l!} \int d^3 \vec{r} v^l(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{2} \rho^2 V \int d^3 \vec{r} (\exp(-\beta v(\vec{r})) - 1) \end{aligned}$$

Wir identifizieren das neue effektive Potential als

$$f(\vec{r}) \equiv \exp(-\beta v(\vec{r})) - 1 \quad (2.3.24)$$

mit endlichem $f(\vec{r}) \rightarrow -1$ für $r \rightarrow 0$ ist ein besserer Entwicklungsparameter als $v(\vec{r})$. Dies ist die Motivation für die sogenannte Clusterentwicklung im nächsten Abschnitt.

Damit erhalten wir für die Zustandssumme

$$\begin{aligned} \ln Z_k &= \ln Z_{k,0} + V \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^l}{l!} \rho^2 \frac{1}{2} \int d^3 \vec{r} v^l(\vec{r}) + \mathcal{O}(V \rho^3) \\ &= \ln Z_{k,0} + \frac{1}{2} \rho^2 V \int d^3 \vec{r} (\exp(-\beta v(\vec{r})) - 1) + \mathcal{O}(V \rho^3) \\ &= \ln Z_{k,0} - V \rho^2 B_2(T) + \mathcal{O}(V \rho^3) \end{aligned}$$

mit

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int d^3 \vec{r} f(\vec{r}).$$

Dies ist der Beginn der **Virialentwicklung der kanonischen freien Energie** $F = -k_B T \ln Z_k$ in Potenzen der Dichte mit dem 2. Virialkoeffizienten $B_2(T)$ genau wie in (2.2.13) für den Druck. Mit dem idealen Anteil

$$F_{\text{id}} = -k_B T \ln Z_{k,0} = N k_B T \left[-\ln \left(\frac{V}{N \Lambda^3} \right) - 1 \right]$$

gilt für die freie Energie

$$F = F_{\text{id}} + k_B T V \rho^2 B_2(T) + \mathcal{O}(\rho^3) \quad (2.3.25)$$

Aus der Virialentwicklung der kanonischen freien Energie (2.3.25) lässt sich auch eine weitere wichtige physikalische Interpretation des 2. Virialkoeffizienten B_2 ableiten. Der Term $\propto \rho^2$ in der freien Energie (2.3.25) gibt die effektive Wechselwirkung zwischen zwei homogen verteilten Teilchen an, und der zweite Virialkoeffizient B_2 misst das **Volumenintegral der effektiven Wechselwirkungsenergie** in thermischen Einheiten von $k_B T$. Ein positives $B_2 > 0$ bedeutet eine effektive Repulsionsenergie $k_B T$ über ein Volumen $2B_2$, ein negative B_2 eine entsprechende Anziehung mit Energie $k_B T$ über ein Volumen $2|B_2|$.

2.3.2 Clusterentwicklung

Hier starten wir großkanonisch

$$Z_{gk}(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_k(T, N, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{e^{\beta \mu}}{\Lambda(T)^3} \right)^N S_N \quad (2.3.26)$$

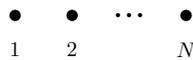
$$\begin{aligned} S_N &= \left(\prod_{n=1}^N \int d^3 \vec{r}_n \right) e^{-\beta \sum_{n<m} v(\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \\ &= \left(\prod_{n=1}^N \int d^3 \vec{r}_n \right) \prod_{n<m} (1 + f_{nm}) \\ f_{nm} &\equiv f(\vec{r}_n - \vec{r}_m) = e^{-\beta v(\vec{r}_n - \vec{r}_m)} - 1. \end{aligned} \quad (2.3.27)$$

Der Konfigurationsanteil S_N ist (bis auf Vorfaktoren) wieder die kanonische Zustandssumme $S_N \sim Z_k(T, N, V)$. Durch Ausmultiplizieren ergibt sich

$$S_N = \left(\prod_{n=1}^N \int d^3 \vec{r}_n \right) \left(1 + \sum_{n<m} f_{nm} + \sum_{n<m} \sum_{k<l} f_{nm} f_{kl} + \dots \right) \quad (2.3.28)$$

Die Summanden aus (2.3.28) lassen sich durch Diagramme darstellen:

- (i) Jedes Diagramm enthält N Vertizes für die Ortsvariablen $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$, über die integriert wird:



- (ii) Jeder Faktor f_{ij} wird als eine Kante ij eingezeichnet:

$$\begin{aligned} \bullet \quad \bullet \text{---} \bullet \quad \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \quad \dots \quad \bullet &= \left(\int d^3 \vec{r}_1 \right) \left(\int d^3 \vec{r}_2 \int d^3 \vec{r}_3 f_{23} \right) \times \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad N &\times \left(\int d^3 \vec{r}_4 \int d^3 \vec{r}_5 \int d^3 \vec{r}_6 f_{45} f_{56} \right) \dots \left(\int d^3 \vec{r}_N \right). \end{aligned}$$

- (iii) Die Kanten (Faktoren f_{ij}) entstehen durch Ausmultiplizieren von $\prod_{n<m} (1 + f_{nm})$. Daher steht zwischen zwei Vertizes *entweder* eine 1 (keine Kante) *oder* ein Faktor f_{ij} (Kante). Also sind zwei Vertizes immer durch *höchstens* eine Kante verbunden (keine Mehrfachkanten wie in Kumulantenentwicklung).

Jedes Diagramm ist dann ein Produkt *zusammenhängender Cluster*. Daher ist es zweckmäßig von der Menge aller Diagramme S_N auf diese zusammenhängenden Diagramme überzugehen. Wir definieren

$$b_l \equiv \text{Summe aller zusammenhängender Cluster aus } l \text{ Teilchen} \quad (2.3.29)$$

also

$$\begin{aligned} b_1 &= \bullet = \int d^3 \vec{r} = V \\ b_2 &= \bullet\text{---}\bullet = \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 f(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \\ b_3 &= \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet\text{---}\bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet\text{---}\bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagup \\ \bullet\text{---}\bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \quad \diagdown \\ \bullet\text{---}\bullet \end{array} \\ &= \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 \int d^3 \vec{r}_3 [f_{12}f_{23} + f_{23}f_{13} + f_{13}f_{12} + f_{12}f_{23}f_{31}], \end{aligned}$$

wobei hier die ersten drei Diagramme für b_3 den gleichen Beitrag liefern nach entsprechender Vertauschung der Integrationsvariablen bzw. die ersten drei Diagramme in b_3 sind topologisch völlig äquivalent. Jedes N-Teilchen Diagramm besteht aus n_1 1-Clustern, n_2 2-Clustern usw., also

$$S_N = \sum_{\substack{\{n_l\} \\ \sum_l n_l l = N}} \prod_l b_l^{n_l} W(\{n_l\}), \quad (2.3.30)$$

wobei

$$\begin{aligned} W(\{n_l\}) &= \# \text{ Möglichkeiten, } N \text{ Labels } 1, \dots, N \\ &\quad \text{in } n_l \text{ } l\text{-Cluster einzuteilen} \\ &\stackrel{(2.3.11)}{=} \frac{N!}{\prod_l n_l! (l!)^{n_l}} \end{aligned}$$

Zum Beispiel ist

$$\begin{aligned} S_3 &= \bullet\bullet\bullet + 3 \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet\text{---}\bullet \end{array} + \left(\begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet\text{---}\bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet\text{---}\bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagup \\ \bullet\text{---}\bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \quad \diagdown \\ \bullet\text{---}\bullet \end{array} \right) \\ &= b_1^3 + 3b_1 b_2 + b_3 \end{aligned}$$

(wobei die 3 Diagramme mit zwei Kanten in b_3 "baugleich" sind und auch noch zu einem Diagramm mit Symmetriefaktor 3 zusammengefasst werden könnten). Die S_N sind nach (2.3.30) berechenbar; die eingeschränkte Summe über die $\{n_l\}$ ist jedoch unangenehm. Die Summation wird uneingeschränkt in der großkanonischen Zustandssumme (2.3.26)

$$\begin{aligned} Z_{gk} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \right)^N \sum_{\substack{\{n_l\} \\ \sum_l n_l l = N}} \frac{N!}{\prod_l n_l! (l!)^{n_l}} \prod_l b_l^{n_l} \\ &= \sum_{\{n_l\}} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \right)^{\sum_l n_l l} \prod_l \frac{b_l^{n_l}}{n_l! (l!)^{n_l}} \end{aligned}$$

wegen

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_l\} \\ \sum_l n_l l = N}} \dots = \sum_{\{n_l\}} \dots$$

Weiteres Umformen durch wiederholtes Ausklammern ergibt

$$Z_{gk} = \prod_l \sum_{n_l=0}^{\infty} \frac{1}{n_l!} \left[\left(\frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \right)^{l} \frac{b_l}{l!} \right]^{n_l} = \prod_l \exp \left[\left(\frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \right)^l \frac{b_l}{l!} \right]$$

und damit

$$\boxed{Z_{gk} = \exp \left[\sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \right)^l \frac{b_l}{l!} \right]} \quad (2.3.31)$$

Dies ist eine Aussage der Form, dass

$$\boxed{\text{Summe über alle Diagramme} = \exp [\text{Summe über zusammenhängende Diagramme}]}$$

und damit auch wieder ein **linked Cluster Theorem**, wie wir es bereits in der diagrammatischen Darstellung der Kumulanten in (2.3.14) kennengelernt hatten.

Wir können nun sofort das großkanonische Potential

$$\Phi = E - TS - \mu N \stackrel{\text{Gibbs-Duhem}}{=} -pV = -k_B T \ln Z_{gk}$$

angeben:

$$\boxed{-\beta\Phi = \frac{pV}{k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \right)^l \frac{b_l}{l!}} \quad (2.3.32)$$

Dies stellt im Prinzip schon eine erste Version der Virialentwicklung der Zustandsgleichung dar, die wir in mehreren Schritten zur endgültigen Virialentwicklung umformen:

- Da die linke Seite extensiv ist, sollte auch die rechte Seite termweise extensiv sein und damit sollten die zusammenhängenden Diagramme b_l extensiv sein. Beispielsweise ist

$$b_2 = \bullet\text{---}\bullet = \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 f(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = V \int d^3\vec{r} f(\vec{r}).$$

Wir bezeichnen den intensiven Anteil der b_l im Folgenden als

$$\bar{b}_l \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} b_l \quad (2.3.33)$$

und erhalten

$$\frac{p}{k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \right)^l \frac{\bar{b}_l}{l!}.$$

- Die Gl. (2.3.32) ist eine Entwicklung in der Fugazität $z = e^{\beta\mu}$; wir wollen die Virialentwicklung aber als Entwicklung in der Dichte $\rho = N/V$ schreiben. Der Zusammenhang zwischen Fugazität und Dichte ist durch

$$\boxed{\rho = \frac{N}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = \frac{1}{V} \frac{\partial (-\beta\Phi)}{\partial (\beta\mu)} \stackrel{(2.3.32)}{=} \sum_{l=1}^{\infty} l \left(\frac{z}{\Lambda^3} \right)^l \frac{\bar{b}_l}{l!}} \quad (2.3.34)$$

gegeben. Wir müssen diese Potenzreihe für $\rho = \rho(z)$ invertieren, um $z = z(\rho)$ zu bekommen. Einsetzen in (2.3.32) liefert dann die Virialentwicklung in ρ .

- Wir führen die Invertierung bis zur dritten Ordnung explizit aus, indem wir nach $x \equiv z/\Lambda^3$ als x_1, x_2, \dots in der 1., 2., ... Ordnung auflösen:

$$\begin{aligned}\rho &= \sum_{l=1}^{\infty} l x^l \frac{b_l}{l!} = x + b_2 x^2 + \frac{1}{2} b_3 x^3 + \dots \\ x_1 &= \rho + \mathcal{O}(\rho^2) \\ x_2 &= \rho - b_2 x_1^2 + \mathcal{O}(\rho^3) = \rho - b_2 \rho^2 + \mathcal{O}(\rho^3) \\ x_3 &= \rho - b_2 x_2^2 - \frac{1}{2} b_3 x_1^3 + \mathcal{O}(\rho^4) \\ &= \rho - b_2 (\rho - b_2 \rho^2)^2 - \frac{1}{2} b_3 \rho^3 + \mathcal{O}(\rho^4) \\ &= \rho - b_2 \rho^2 + \left(2b_2^2 - \frac{1}{2} b_3 \right) \rho^3 + \mathcal{O}(\rho^4).\end{aligned}$$

- Einsetzen in (2.3.32) ergibt dann bis zur dritten Ordnung:

$$\begin{aligned}\beta p &= x + \frac{1}{2} b_2 x^2 + \frac{1}{6} b_3 x^3 + \dots \\ &= x_3 + \frac{1}{2} b_2 x_2^2 + \frac{1}{6} b_3 x_1^3 + \mathcal{O}(\rho^4) \\ &= \rho - \frac{1}{2} b_2 \rho^2 + \left(b_2^2 - \frac{1}{3} b_3 \right) \rho^3 + \mathcal{O}(\rho^4).\end{aligned}$$

Dies ergibt die **Virialentwicklung** in Potenzen von ρ ,

$$\boxed{\beta p = \rho + \sum_{l=2}^{\infty} B_l(T) \rho^l} \quad (2.3.35)$$

mit dem 2. Virialkoeffizienten

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} b_2 = -\frac{1}{2} \int d^3 \vec{r} \underbrace{\left(e^{-\beta v(\vec{r})} - 1 \right)}_{f(\vec{r})}$$

in Übereinstimmung mit Gl. (2.2.13) und den höheren Virialkoeffizienten, die nun auch systematisch berechnet werden können:

$$\begin{aligned}B_3(T) &= b_2^2 - \frac{1}{3} b_3 \\ &= \left[\int d^3 \vec{r} f(\vec{r}) \right]^2 - \\ &\quad \frac{1}{3} \left[3 \int d^3 \vec{r}_{12} \int d^3 \vec{r}_{13} f(\vec{r}_{12}) f(\vec{r}_{13}) + \int d^3 \vec{r}_{12} \int d^3 \vec{r}_{13} f(\vec{r}_{12}) f(\vec{r}_{13}) f(\vec{r}_{12} - \vec{r}_{13}) \right] \\ &= -\frac{1}{3} \int d^3 \vec{r}_{12} \int d^3 \vec{r}_{13} f(\vec{r}_{12}) f(\vec{r}_{13}) f(\vec{r}_{12} - \vec{r}_{13}).\end{aligned} \quad (2.3.36)$$

- Das Beispiel $B_3(T)$ zeigt, dass sich alle 1-Teilchen *reduziblen* Diagramme herausheben aus dem Virialkoeffizienten. Genauso wie für die Kumulanten (siehe (2.3.22)) findet man also wieder:

$$\boxed{\text{Nur 1-Teilchen irreduzible (1-PI) Diagramme tragen zu Virialkoeffizienten } B_l(T) \text{ bei.}} \quad (2.3.37)$$

Der Beweis dieser Aussage kann wie oben für Kumulanten geführt werden, indem Relativkoordinaten bezgl. des speziellen Vertex eingeführt werden, dessen Entfernung ein 1-Teilchen Diagramm reduzierbares Diagramm zerfallen lässt genau wie in (2.3.36) für $B_3(T)$ gezeigt. Wir finden dann insgesamt

$$\boxed{B_l(T) = -\frac{l-1}{l!} \bar{d}_l \text{ mit}} \\ \bar{d}_l = \sum \text{1-PI Cluster der Ordnung } l \quad (2.3.38)$$

So berechnen sich beispielsweise

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} b_2 = -\frac{1}{2} \bar{d}_2 = -\frac{1}{2} \text{---} \\ B_3(T) = b_2^2 - \frac{1}{3} b_3 = -\frac{1}{3} \bar{d}_3 = -\frac{1}{3} \triangle \\ B_4(T) = -\frac{1}{6} \bar{d}_4 = -\frac{1}{6} \left(\square + \begin{array}{|c|} \hline \diagup \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \diagdown \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \diagup \diagdown \\ \hline \end{array} \right). \quad (2.3.39)$$

Die Beziehung zwischen Kumulantenentwicklung (2.3.23) und der Virialkoeffizienten (2.3.38) bzw. der Virialentwicklung (2.3.35) ist

$$\beta p = \frac{\partial \ln Z_k}{\partial V} \\ \stackrel{(2.3.38)}{\Rightarrow} \ln Z_k = \ln Z_{k,0} + V \sum_{l=2}^{\infty} \rho^l \frac{1}{l!} \bar{d}_l \\ \frac{1}{l!} \bar{d}_l = \sum_p \frac{(-\beta)^p}{p!} \sum_{\substack{\text{1-PI Cluster mit} \\ p \text{ Kanten, } l \text{ Vertices}}} \text{Diagr. (p,l)}.$$

Wir können dies auch nutzen, um eine **Virialentwicklung der kanonischen freien Energie** $F = -k_B T \ln Z_k$ anzugeben. Der ideale Anteil ist

$$F_{\text{id}} = -k_B T \ln Z_{k,0} = N k_B T \left[-\ln \left(\frac{V}{N \Lambda^3} \right) - 1 \right],$$

und wir erhalten

$$F = F_{\text{id}} - k_B T V \sum_{l=2}^{\infty} \frac{1}{l!} \bar{d}_l \rho^l \\ = F_{\text{id}} + k_B T V \sum_{l=2}^{\infty} \frac{1}{l-1} B_l(T) \rho^l \quad (2.3.40)$$

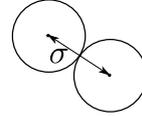
2.4 Harte Kugeln

Wir wenden die Virialentwicklung auf harte Kugeln an. Harte Kugeln sind ein Modell für Kolloide und zeigen ein interessantes Phasenverhalten. Wir leiten eine einfache Theorie für die Kristallisation harter Kugeln her. Weiter diskutieren wir die "Depletion-Wechselwirkung" für bidisperse harte Kugeln.

2.4.1 Harte Kugeln und Kolloide

Ein wichtiges und sehr einfaches Modellsystem in der weichen Materie sind **harte Kugeln** [3, 4]. Vom theoretischen Standpunkt sind harte Kugeln das einfachste wechselwirkende Vielteilchensystem, das vorstellbar ist. Die Wechselwirkung ist hier rein **sterisch**, d.h. ein harter Kern schränkt hier die Annäherung ein, und das Paarpotential $v(\vec{r})$ ist entweder $= 0$ oder $= \infty$:

$$v(\vec{r}) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (2.4.1)$$



wobei σ der Kugeldurchmesser ist.

Harte Kugeln sind experimentell in sehr guter Näherung realisierbar als sogenanntes **Kolloid**. Kolloide (von $\kappa\omicron\lambda\lambda\alpha$ =Kolla=Leim) sind “leim-ähnliche” Substanzen, die trüb wie Leim sind; sie bestehen aus festen supramolekularen Teilchen mit Größen von 1nm bis $1\mu\text{m}$, die in einer molekularen Flüssigkeit oder einem Lösungsmittel dispergiert sind. Der **kolloidale Zustand** zeichnet sich dadurch aus, dass die supramolekularen Teilchen klein sind gegenüber einem makroskopischen Körper und die Eigenschaften des Kolloids im Wesentlichen von Teilchengröße und Konzentration bestimmt werden. Wichtige Beispiele für Kolloide sind Dispersionsfarbe, Tinte, Blut, Senf, usw. Der kolloidale Zustand wurde von Graham 1862 als eigener Zustand oder Phase identifiziert. Ostwald hat kolloidale Systeme systematisch nach ihrem Dispersitätsgrad eingeteilt. Perrin gelang die Bestimmung der Avogadrokonstanten anhand des Sedimentationsprofils einer kolloidalen Suspension, was ihm 1926 den Nobelpreis für Physik “für seine Arbeiten über die diskontinuierliche Struktur der Materie, besonders für seine Entdeckung des Sedimentationsgleichgewichts” einbrachte.

Zwischen Kolloidteilchen gibt es immer eine **anziehende Van-der-Waals Wechselwirkung** (die wir in Kapitel 4.2 noch detaillierter betrachten werden). Die Van-der-Waals-Energie wird minimal, wenn Teilchen sich berühren und wird daher in Abwesenheit anderer Wechselwirkungen eine **Koagulation oder Flokkulation** des Kolloids bewirken, was normalerweise unerwünscht ist. Wir werden in Kapitel 4.2 sehen, dass die Van-der-Waals-Kräfte von der Differenz der Brechungsindizes von Teilchen und Lösungsmittel abhängen. Die Van-der-Waals-Wechselwirkung kann daher durch Anpassen der frequenzabhängigen Brechungsindizes der Partikel und des Lösungsmittels (“**Indexmatching**”) minimiert werden, es bleibt jedoch immer eine Kontaktanziehung.

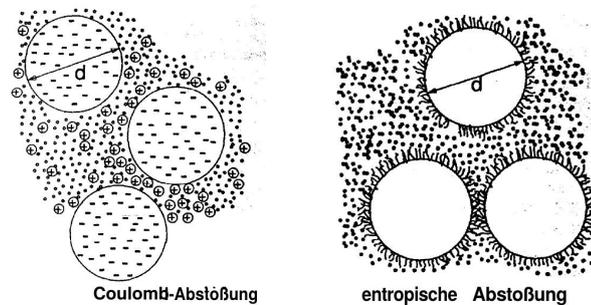


Abbildung 2.1: Stabilisierung von Kolloiden durch elektrostatische Abstoßung (links) oder entropische oder sterische Abstoßung (rechts) (aus [3]).

Daher müssen Kolloide weiter stabilisiert werden durch zusätzliche abstoßende Wechselwirkungen, die auch gezielt erzeugt werden können. Eine Möglichkeit ist die Aufladung von Teilchen und die damit verbundene **abstoßende elektrostatische Wechselwirkung**. Das Wechselspiel von repulsiver (abgeschirmter) elektrostatischer Wechselwirkung und attraktiver Van-der-Waals-Wechselwirkung wird in Kapitel 4.4 nochmal im Rahmen der **DLVO-Theorie** (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) quantitativ betrachtet werden. Eine andere Möglichkeit der Stabilisierung besteht darin, flexible Polymere auf der Teilchenoberfläche zu verankern, so dass jedes Teilchen von einer Schicht aus

Polymerhärrchen umgeben ist. Überlappen sich die Polymerhaar-Schichten zweier Teilchen, führt dies zu einer **entropischen Abstoßung** der Polymere (die wir auch später noch genau betrachten werden), die dadurch zustande kommt, dass sich Polymere dann gegenseitig mögliche Konfigurationen "wegnehmen", was zu einem Entropieverlust, also einer Erhöhung der freien Energie führt. Dies ist eine **sterische Stabilisierung**, da auch sie auf der ausgeschlossenen Volumen Wechselwirkung zwischen den Polymeren beruht. Stabilisierte Kolloide, wo die Van-der-Waals Wechselwirkung balanciert und soweit wie möglich reduziert ist, können dann auch sehr gute experimentelle Realisationen harter Kugeln darstellen bzw. ihr Verhalten kann umgekehrt durch die statistische Physik harter Kugeln verstanden werden.

2.4.2 Virialentwicklung für harte Kugeln

Für eine sterische Wechselwirkung (2.4.1), die entweder = 0 oder = ∞ ist, ist der zugehörige Boltzmann-Faktor entweder = 0 oder = 1:

$$e^{-\beta v(\vec{r})} = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases} \quad (2.4.2)$$

und die Temperatur T fällt komplett aus dem Konfigurationsanteil der Zustandssumme heraus (im kinetischen Anteil taucht sie natürlich noch auf genau wie beim idealen Gas). Ein solches System heißt auch **athermisch**. Da das Phasenverhalten aber vom Konfigurationsanteil der Zustandssumme bestimmt wird (der ideale Gas Anteil ist irrelevant), kann das Phasendiagramm harter Kugeln *nicht* von der Temperatur abhängen, sondern nur von der Dichte.

Zunächst wollen wir uns der fluiden Phase harter Kugeln über die Virialentwicklung nähern. Der zweite Virialkoeffizient lässt sich direkt nach (2.2.13) berechnen (siehe auch Gl. (2.3.39)). Auch die Virialkoeffizienten sind in einem athermischen System nicht mehr temperaturabhängig:

$$B_2 = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1) = 2\pi \int_0^\sigma dr r^2 = \frac{2\pi}{3} \sigma^3.$$

Wir finden dann insgesamt

$$B_2 = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 = 4v_s, \quad (2.4.3)$$

wobei

$$v_s = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \text{Volumen einer Kugel.} \quad (2.4.4)$$

Daneben ist das Volumen pro Teilchen

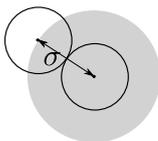
$$v = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho} = \text{Volumen pro Teilchen} \quad (2.4.5)$$

wichtig. Mit B_2 lässt sich dann der Anfang der Virialentwicklung (2.3.1) als

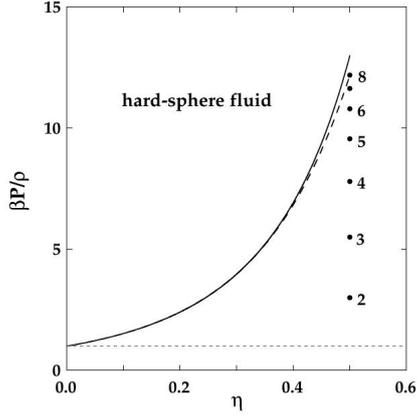
$$\frac{pv}{k_B T} = 1 + 4 \frac{v_s}{v} \quad (2.4.6)$$

schreiben bzw. im verdünnten Limes $v_s \ll v$ als

$$k_B T = p \frac{v}{1 + 4 \frac{v_s}{v}} \stackrel{v_s \ll v}{\approx} p(v - 4v_s). \quad (2.4.7)$$



Dies lässt sich anschaulich so deuten, dass $4v_s$ das effektiv **ausgeschlossene Volumen** ist. Das tatsächliche ausgeschlossene Volumen um eine Kugel herum, in das der Mittelpunkt einer zweiten Kugel nicht eindringen kann, ist etwas größer, nämlich $8v_s = \frac{4\pi}{3} \sigma^3$.



| \mathcal{B}_i | i | exakt/numerisch | CS (2.4.11) $i^2 + 3i$ |
|-----------------|---|-----------------|------------------------|
| | 1 | 4 | 4 |
| | 2 | 10 | 10 |
| | 3 | 18.36 | 18 |
| | 4 | 28.22 | 28 |
| | 5 | 39.82 | 40 |
| | 6 | 53.34 | 54 |
| | 7 | 68.53 | 70 |
| | 8 | 85.81 | 88 |
| | 9 | 105.8 | 108 |

Abbildung 2.2: Links: Zustandsgleichung harter Kugeln (in der fluiden Phase) nach der Virialentwicklung (2.4.9) bis zu $l = 2, 3, \dots, 8$ (gestrichelt) und Carnahan-Starling Zustandsgleichung (2.4.12) (durchgezogen) (aus [2]). Rechts: Virialkoeffizienten \mathcal{B}_i exakt oder numerisch und nach Carnahan-Starling (aus [5]).

Unser Ergebnis für harte Kugeln zeigt ganz allgemein folgende wichtige Interpretation des 2. Virialkoeffizienten: Ein positiver 2. Virialkoeffizient $B_2(T) > 0$ kommt durch eine repulsive Wechselwirkung $v(\vec{r}) > 0$ zustande und $B_2(T)$ misst das durch diese Wechselwirkung effektiv ausgeschlossene Volumen. Bei einer echten sterischen Wechselwirkung ist $B_2 > 0$ und *unabhängig* von T und gibt ein festes effektiv ausgeschlossenes Volumen an.

Das Verhältnis vom Volumen aller Kugeln Nv_s zum Gesamtvolumen V wird auch als (einheitenlose) **Packungsdichte** η bezeichnet,

$$\eta \equiv \frac{Nv_s}{V} = \frac{v_s}{v} = \rho v_s = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3. \quad (2.4.8)$$

Die Virialentwicklung (2.3.1) lässt sich damit auch als

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + \sum_{l=2}^{\infty} \underbrace{\frac{B_l}{v_s^{l-1}}}_{= \mathcal{B}_{l-1}} \eta^{l-1} \quad (2.4.9)$$

mit einheitenlosen Virialkoeffizienten \mathcal{B}_l .

Neben $\mathcal{B}_1 = B_2/v_s = 4$ findet man aus der Clusterentwicklung (2.3.38), (2.3.39) im Fall harter Kugeln entweder exakt oder numerisch (siehe [2], (3.9.14) oder [5]):

$$\mathcal{B}_1 = 4, \quad \mathcal{B}_2 = 10, \quad \mathcal{B}_3 = 18.36, \quad \mathcal{B}_4 = 28.22, \dots \quad (2.4.10)$$

was sich (phänomenologisch) in guter Näherung durch eine Rekursion

$$\mathcal{B}_i \approx a_1 i^2 + a_2 i + a_3 = i^2 + 3i \quad (2.4.11)$$

beschreiben lässt, siehe Tabelle in Abb. 2.2 (rechts). In dieser Approximation kann man dann tatsächlich alle Glieder der Virialentwicklung geschlossen aufsummieren (Ableitungen geometrischer Reihen):

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} (i^2 + 3i) \eta^i = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (2.4.12)$$

und erhält die **Carnahan-Starling Zustandsgleichung** für harte Kugeln, die sich als fast exakte Zustandsgleichung im fluiden Zustand harter Kugeln herausstellt (der Fehler ist $< 0.1\%$ [7, 2]), siehe Abb. 2.2 (links).

Bemerkung:

Aus der **Virial-Zustandsgleichung** (2.2.11) lässt sich für harte Kugeln durch Ausnutzen von

$$-\beta v'(r)\Theta(r-\sigma) \stackrel{(2.4.2)}{=} -\beta v'(r)\exp(-\beta v(r)) = \frac{d}{dr}\exp(-\beta v(r)) \stackrel{(2.4.2)}{=} \frac{d}{dr}\Theta(r-\sigma) = \delta(r-\sigma)$$

($\Theta(x)$ ist die Heaviside-Funktion) und $\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3$ auch eine exakte Beziehung zwischen Druck und dem “Kontaktwert” von $g(r)$ bei $r = \sigma+$ gewinnen

$$\boxed{\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + 4\eta g(\sigma+)} \quad (2.4.13)$$

2.4.3 Phasenverhalten harter Kugeln

Obwohl harte Kugeln nur sterisch repulsiv wechselwirken, können sie einen Schmelzübergang zwischen einer kristallinen und fluiden Phase zeigen. Weil es keine anziehenden Wechselwirkungen gibt, gibt es aber nur *eine* ungeordnete fluide Phase, also keinen Übergang zwischen Gas und Flüssigkeit (dies wird sich beim Van-der-Waals Gas unten ändern, wo wir eine zusätzliche anziehende Wechselwirkung haben). Die Existenz eines Kristallisationsübergangs bei harten Kugeln ohne “echte” Wechselwirkung war lange Zeit sehr umstritten, da man intuitiv die kristalline Phase immer mit der Phase, in der Wechselwirkungsenergien dominieren, identifiziert und die im Wettbewerb mit einer entropisch dominierten ungeordneten Phase steht. Außerdem liefert die Virialentwicklung keinerlei Hinweise auf Nicht-Analytizitäten für $\eta < 1$, siehe z.B. die Carnahan-Starling Gleichung (2.4.12).¹ Wir werden sehen, dass der Phasenübergang harter Kugeln durch den Wettbewerb zweier Entropien verursacht wird.

Wie bereits oben erwähnt sind harte Kugeln **athermisch**, d.h. sie haben nur Boltzmann-Faktoren $= 0$ oder $= 1$ und die Temperatur T fällt komplett aus dem Konfigurationsanteil der Zustandssumme heraus, wodurch dann auch die freie Energie (bis auf den idealen Anteil von der kinetischen Energie) nur noch trivial von der Temperatur abhängt:

$$\Delta F = F(\eta) - F(0) = F(\eta) - F_{\text{id}} = Nk_B T f(\eta).$$

Der nicht-triviale Teil $f(\eta)$ der freien Energie hängt nur von der Dichte bzw. Packungsdichte der harten Kugeln ab. Dies gilt in jeder möglichen Phase. Daher kann auch das Phasendiagramm harter Kugeln *nicht* von der Temperatur abhängen, sondern nur von der Dichte ρ bzw. der Packungsdichte η . Abb. 2.3 (rechts) zeigt das Phasenverhalten von harten Kugeln in $d = 3$ Raumdimensionen.

- $\eta_{cp} = \pi/3\sqrt{2} \simeq 0.740$ ist die **dichteste Packungsdichte** (close-packing fraction). Dies ist genau die **Keplersche Vermutung** von 1611, die von Gauß 1831 für periodische Anordnungen bewiesen wurde, aber erst 1998 von Thomas Hales mit Hilfe eines Computerbeweises für beliebige nicht-periodische Anordnungen gezeigt werden. Diese dichteste Packung wird erreicht für verschiedene Stapelungen von Dreiecksgitterlagen (*lokal* ist tatsächlich eine dichtere Packung

¹ Bei einer großen Konferenz 1957 in New Jersey mit namhaften Wissenschaftlern wie Kirkwood und Uhlenbeck wurde dies sehr deutlich. Dellago *et al.* beschreiben dies in [8] wie folgt:

So it was no surprise that at a symposium on “The many-Body Problem” held 1957 at the Stevens Institute of Technology in Hoboken, New Jersey, during a round table discussion lead by G.E. Uhlenbeck on general topics of statistical mechanics, a vote taken among prominent scientists (including several Nobel laureates) about this question ended evenly [48]. ... The question was finally settled in favor of the existence of the fluid-solid transition on the basis of now famous molecular dynamics simulations by Alder and Wainwright [49] and Monte Carlo simulations by Wood and Jacobson [50].

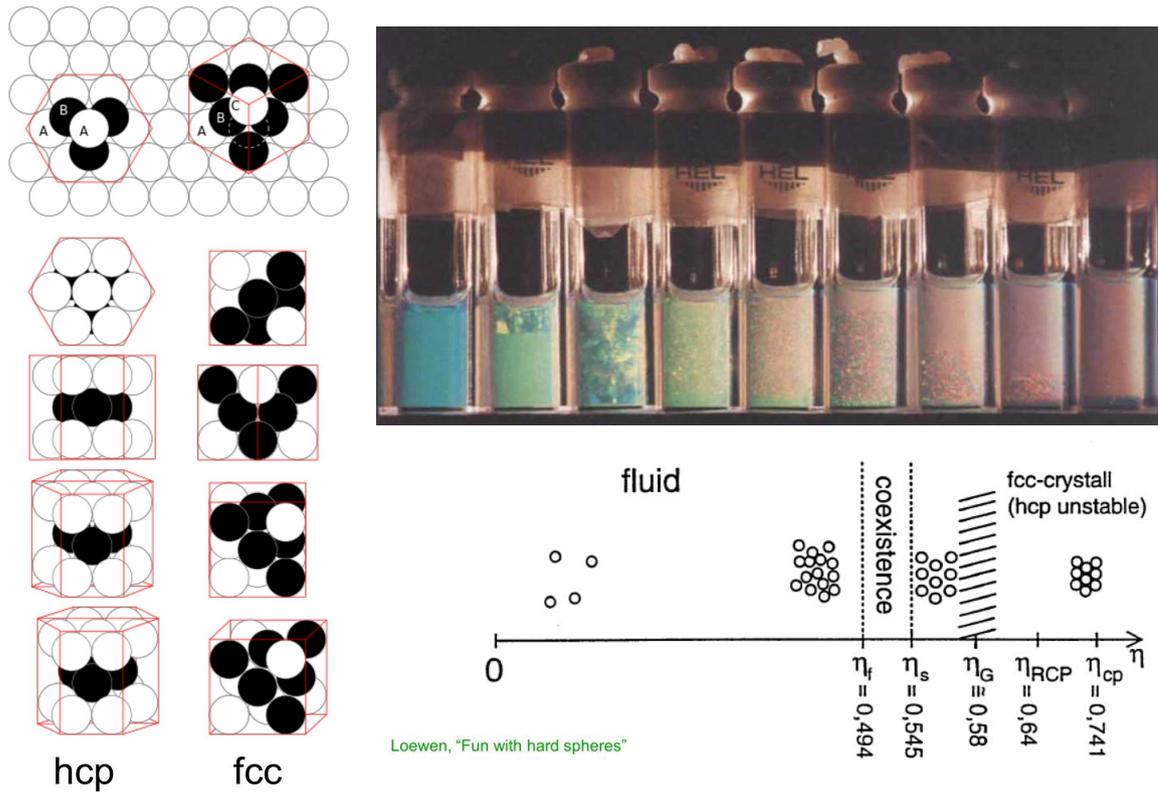


Abbildung 2.3: Links: Die dichteste Packung harter Kugeln als fcc oder hcp-Kristall. Rechts oben: Phasenverhalten kolloidaler PMMA-Teilchen [9], die sich annähernd wie harte Kugeln verhalten (sterisch stabilisiert und mit einem Lösungsmittel mit Indexmatching). Von links nach rechts nimmt die Dichte ab: 2 Systeme in der Glasphase $\eta > 0.62$, 3 Systeme in der kristallinen Phase $0.55 < \eta < 0.6$, 3 Systeme im fluid/Kristall Koexistenzbereich $0.50 < \eta < 0.54$ und 1 System in der fluiden Phase $\eta \approx 0.48$. Rechts unten: Phasendiagramm harter Kugeln als Funktion der Packungsdichte η (aus [4]). Die dichteste Packung ist bei $\eta_{cp} \approx 0.740$ erreicht, Der Koexistenzbereich von fluiden und kristalliner (fcc) Phase reicht von $\eta_f \approx 0.494$ bis $\eta_s \approx 0.545$.

mit Ikosaederstruktur möglich, die aber nicht raumfüllend gemacht werden kann):

fcc : $ABCABC\dots$

hcp : $ABAB\dots$

zufällige Abfolge

Alle diese Anordnungen haben $\eta = \eta_{cp}$. Ein Überbleibsel dieser Entartung ist die Tatsache, dass harte Kugeln zwar in ein **fcc-Gitter** kristallisieren, allerdings haben die anderen Gitter nur unwesentlich höhere freie Energien ($\Delta F/N \sim 10^{-3}k_B T$).

- Der Schmelzübergang fcc/fluid ist *rein entropisch*, weil harte Kugeln athermisch sind, so dass alle erlaubten Konfigurationen Energie $\mathcal{H} = 0$ haben, also $E = \langle \mathcal{H} \rangle = 0$ und $\Delta F = -T\Delta S$:
 - Das Fluid hat eine hohe Konfigurationsentropie.
 - Der Kristall hat eine hohe Translationsentropie, da im geordneten Zustand jede Kugel lokal “den meisten Platz” hat.

- Der Schmelzübergang fcc/fluid ist *diskontinuierlich* mit einem Koexistenzbereich von fluider und kristalliner (fcc) Phase von $\eta_f \simeq 0.494$ bis $\eta_s \simeq 0.545$, siehe Abb. 2.3.
- Wir werden im Folgenden eine Theorie für diesen Schmelzübergang entwickeln. Die Strategie ist folgende [5]: In der **fluiden Phase** werden wir die freie Energie F_{CS} , die aus der **Carnahan-Starling** Zustandsgleichung folgt, verwenden. In der **kristallinen fcc Phase** werden wir eine freie Energie F_{Zell} nach dem sogenannten **Zellmodell** (von Lennard-Jones und Devonshire) herleiten. Dann suchen wir an Hand von gemeinsamen Tangenten ($p_{CS} = p_{Zell}$ und $\mu_{CS} = \mu_{Zell}$) nach Phasenkoexistenz und einem diskontinuierlichem Schmelzübergang.

Fluide Phase, Carnahan-Starling freie Energie

Wir betrachten also zuerst die fluide Phase. Im Limes $\eta \rightarrow 0$ sollten wir wieder das ideale Gas erhalten, für das

$$F_{id} = Nk_B T \left[-\ln \left(\frac{V}{N\Lambda^3} \right) - 1 \right]$$

gilt. Mit $N/V = \rho = \frac{6}{\pi} \eta / \sigma^3$ ergibt sich

$$f_{id}(\eta) = \frac{F_{id}}{Nk_B T} = 3 \ln \left(\frac{\Lambda}{\sigma} \right) + \ln \left(\frac{6}{\pi} \right) - 1 + \ln \eta.$$

Es gilt die thermodynamische Relation

$$\frac{pV}{Nk_B T} = -\frac{V}{Nk_B T} \frac{\partial F}{\partial V} = -V f'(\eta) \frac{\partial \eta}{\partial V} \stackrel{\partial \eta / \partial V = -\eta/V}{=} \eta f'(\eta). \quad (2.4.14)$$

Also erhalten wir nach Aufintegrieren mit der Carnahan-Starling Zustandsgleichung (2.4.12),

$$\frac{p_{CS} V}{Nk_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3},$$

die freie Energie

$$f_{CS}(\eta) = \text{const}_1 + \int d\eta \frac{1}{\eta} \frac{p_{CS} V}{Nk_B T}(\eta) = \text{const}_2 + \ln \eta + \int_0^\eta \frac{1}{\tilde{\eta}} \left(\frac{p_{CS} V}{Nk_B T}(\tilde{\eta}) - 1 \right),$$

wobei const_2 nun so gewählt werden muss, dass $f_{CS}(\eta) \rightarrow f_{id}(\eta)$ für $\eta \rightarrow 0$. Dies ergibt

$$f_{CS}(\eta) = f_{id}(\eta) + \int_0^\eta \frac{1}{\tilde{\eta}} \left(\frac{p_{CS} V}{Nk_B T}(\tilde{\eta}) - 1 \right) \stackrel{(2.4.12)}{=} f_{id}(\eta) + \frac{3 - 2\tilde{\eta}}{(1 - \tilde{\eta})^2} \Big|_0^\eta$$

(in Übereinstimmung mit der bereits in Gl. (2.3.40) erhaltenen Virialentwicklung der freien Energie) und damit

$$\boxed{f_{CS}(\eta) = 3 \ln \left(\frac{\Lambda}{\sigma} \right) + \ln \left(\frac{6}{\pi} \right) - 1 + \ln \eta + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}} \quad (2.4.15)$$

für die freie Energie nach Carnahan-Starling.

Kristalline Phase, Zellmodell

In der kristallinen Phase verwenden wir das **Zellmodell**. Dabei nehmen wir an, dass Teilchen sich auf festen Plätzen im Kristallgitter befinden und sich dort nur jeweils soweit bewegen können, bis sie an ein Nachbarpartikel stoßen (die als auf ihren perfekten Gitterplätzen fixiert angenommen werden). Daher approximieren wir das Konfigurationsintegral in der Zustandssumme durch $N! v_f^N$,

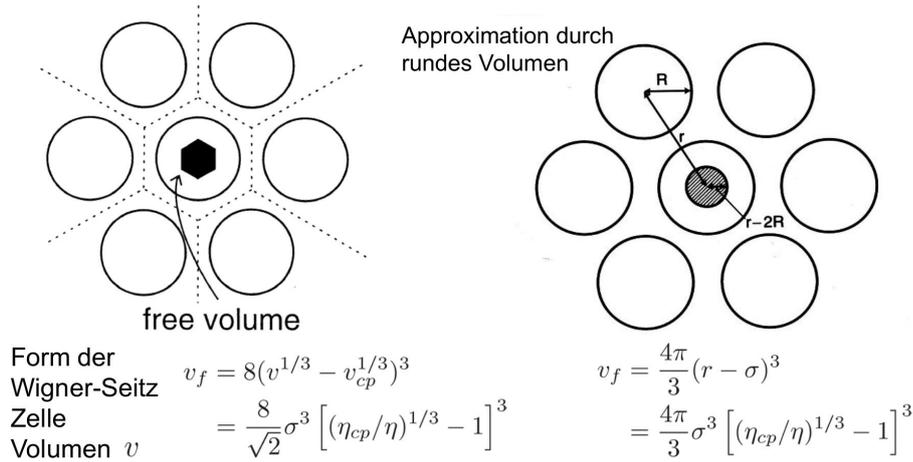


Abbildung 2.4: Freies Volumen v_f nach der Zelltheorie. Links: Eigentlich hat das freie Volumen jedes Teilchens die Form der Wigner-Seitz-Zelle (aus [4]). Rechts: Wir approximieren die Wigner-Seitz-Zelle durch eine Kugel mit Radius $r - \sigma$ ($r =$ Teilchenabstand im Gitter, $\sigma = 2R$, aus [5]).

wobei v_f das **freie Volumen** jedes Teilchens im “Kristallkäfig” ist. Der Faktor $N!$ tritt auf, da sich jedes der N Teilchen in jeder der N Zellen befinden kann. Er hebt sich mit dem Faktor $1/N!$ in der Zustandssumme weg, der auf der Ununterscheidbarkeit der Teilchen beruht.

$$Z_{\text{Zell}} = \frac{v_f^N}{\Lambda^{3N}} \quad (2.4.16)$$

Das freie Volumen v_f in einem Kristall hat eigentlich die Form der Wigner-Seitz-Zelle, die wir aber wie in Abb. 2.4 dargestellt durch eine Kugel mit Radius $r - \sigma$ approximieren, wobei r der Teilchenabstand im Gitter ist, also

$$v_f = \frac{4\pi}{3}(r - \sigma)^3.$$

Wegen $\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3$ und $\eta_{cp} = \pi/3\sqrt{2}$ folgt aus der Bedingung, dass die Kugeln dichtgepackt sind, wenn $\sigma = r$ ist $\eta_{cp} = \frac{\pi}{6}\rho r^3$ oder

$$\frac{r}{\sigma} = \left(\frac{\eta_{cp}}{\eta} \right)^{1/3}.$$

Damit erhalten wir

$$v_f = \frac{4\pi}{3}\sigma^3 \left(\frac{r}{\sigma} - 1 \right)^3 = \frac{4\pi}{3}\sigma^3 \left(\left(\frac{\eta_{cp}}{\eta} \right)^{1/3} - 1 \right)^3 \quad (2.4.17)$$

$$F_{\text{Zell}} = -k_B T \ln Z_{\text{Zell}} = Nk_B T (\ln \Lambda^3 - \ln v_f)$$

$$f_{\text{Zell}}(\eta) = 3 \ln \left(\frac{\Lambda}{\sigma} \right) - \ln \frac{4\pi}{3} - 3 \ln \left(\left(\frac{\eta_{cp}}{\eta} \right)^{1/3} - 1 \right) \quad (2.4.18)$$

für die freie Energie im Zellmodell, die eine sehr gute Näherung darstellt bei dichten Packungen $\eta \rightarrow \eta_{cp}$.

Phasenübergang

Der Phasenübergang findet statt, wenn sich die freien Energien schneiden. Dies ist bei

$$\eta_c = 0.544 \quad (2.4.19)$$

der Fall, siehe Abb. 2.5. Der Phasenübergang ist **1. Ordnung**: Da sich die freien Energien schneiden, hat das freie Energie Minimum dann einen “Knick”, und es gibt Unstetigkeiten in den ersten Ableitungen. Daher lässt sich auch die freie Energie durch eine **gemeinsame Tangente** (konvexe Hülle) absenken. Dies entspricht einer **Koexistenz** von fluider und kristalliner Phase und die Angabe $\eta_f < \eta < \eta_s$ des **Koexistenzbereiches** ist physikalisch relevanter als η_c . Die gemeinsame Tangente oder konvexe Hülle kann entweder an F/N als Funktion von v , d.h. an die Funktion $f_N(v) \equiv f(\pi\sigma^3/6v)$, oder an F/V als Funktion von η oder ρ , d.h. an die Funktion $f_V(\eta) \equiv \eta f(\eta)$ konstruiert werden, siehe Abb. 2.5 und Übung 1.

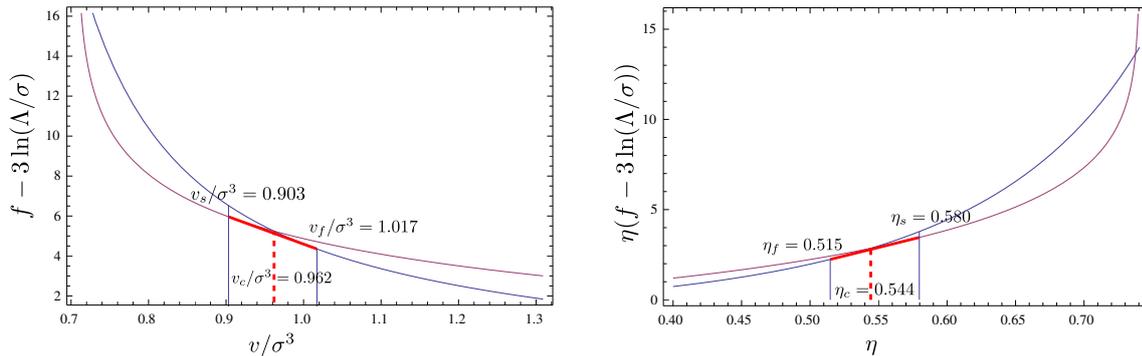


Abbildung 2.5: Freie Energien $f_{CS} - 3 \ln(\Lambda/\sigma)$ nach (2.4.15) für fluide Phase und $f_{Zell} - 3 \ln(\Lambda/\sigma)$ nach (2.4.18) für kristalline Phase. Links: Die gemeinsame Tangente (rote Linie) kann für die freie Energie pro Teilchen $f_{N,CS/Zell}(v/\sigma^3) \equiv f_{CS/Zell}(\pi\sigma^3/6v)$ als Funktion von v/σ^3 konstruiert werden und liefert dann den Koexistenzbereich (2.4.20) mit $v_f/\sigma^3 = 1.017$ und $v_s/\sigma^3 = 0.903$. Der Schnittpunkt der freien Energien liegt bei $v_c/\sigma^3 = 0.962$ (rot gestrichelt). Rechts: Die gemeinsame Tangente (rote Linie) kann auch für die freie Energie pro Volumen $f_{V,CS/Zell}(\eta) \equiv \eta f_{CS/Zell}(\eta)$ als Funktion von η konstruiert werden. Der Koexistenzbereich (2.4.20) ist durch $\eta_f = 0.515$ und $\eta_s = 0.580$ gegeben. Der Schnittpunkt der freien Energien liegt bei $\eta_c = 0.544$.

Um die Endpunkte η_f und η_s der gemeinsamen Tangente (an $\tilde{f}(v)$) zu bestimmen haben wir 2 Bedingungen:

- a) $p_{CS}(\eta_f) = p_{Zell}(\eta_s)$
- b) $\mu_{CS}(\eta_f) = \mu_{Zell}(\eta_s)$.

Es gelten die thermodynamischen Relationen

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{pV}{Nk_B T} \frac{Nv_s}{V} \frac{1}{v_s} = \frac{pV}{Nk_B T} \eta \frac{1}{v_s} \stackrel{(2.4.14)}{=} \eta^2 f'(\eta) \frac{1}{v_s}$$

und wegen $F = Nk_B T f(\eta)$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{F}{N} + Nk_B T \frac{v_s}{V} f'(\eta) \\ \frac{\mu}{k_B T} &= f(\eta) + \eta f'(\eta) \stackrel{(2.4.14)}{=} f(\eta) + \frac{pV}{Nk_B T}. \end{aligned}$$

Daher ist a) äquivalent zu

$$\eta_f \frac{p_{CS} V}{N k_B T}(\eta_f) = \eta_s \frac{p_{Zell} V}{N k_B T}(\eta_s) \quad \text{oder} \quad \eta_f^2 f'_{CS}(\eta_f) = \eta_s^2 f'_{Zell}(\eta_s)$$

und b) äquivalent zu

$$f_{CS}(\eta_f) + \frac{p_{CS} V}{N k_B T}(\eta_f) = f_{Zell}(\eta_s) + \frac{p_{Zell} V}{N k_B T}(\eta_s) \quad \text{oder} \\ f_{CS}(\eta_f) + \eta_f f'_{CS}(\eta_f) = f_{Zell}(\eta_s) + \eta_s f'_{Zell}(\eta_s).$$

Diese beiden Bedingungen haben die numerische Lösung

$$\eta_f \simeq 0.515, \quad \eta_s \simeq 0.580, \quad (2.4.20)$$

die mit den Resultaten $\eta_f \simeq 0.494$ und $\eta_s \simeq 0.545$ aus Computersimulationen zu vergleichen sind.

2.4.4 Depletion-Wechselwirkung

Wir machen uns das Resultat (2.4.3) und (2.4.7), dass das effektiv ausgeschlossene Volumen nur halb so groß ist wie das tatsächliche

$$B_2 = 4v_s = \frac{1}{2} \text{ ausgeschlossenes Vol. 2 Kugeln}$$

nochmal auf andere Weise klar: Im Konfigurationsintegral für alle N Teilchen wird das ausgeschlossene Volumen für jede neue Kugel in erster Näherung um $8v_s$ größer. Damit erhält man in der Zustandssumme

$$Z \approx \frac{1}{N!} \frac{1}{\Lambda^{3N}} V(V - 8v_s)(V - 16v_s) \dots (V - (N-1)8v_s) \\ V(V - 8v_s) \dots (V - (N-1)8v_s) = V^N \prod_{i=1}^{N-1} \left(1 - i \frac{8v_s}{V}\right) \approx V^N \left(1 - \sum_{i=1}^{N-1} i \frac{8v_s}{V}\right) \\ = V^N \left(1 - \frac{N(N-1)}{2} \frac{8v_s}{V}\right) \approx V^N \left(1 - N \frac{4v_s}{V}\right)^N = (V - 4v_s N)^N. \quad (2.4.21)$$

Dies führt in der freien Energie auf das effektiv ausgeschlossene Volumen von $4v_s$

$$F \approx -N k_B T \left[\ln \frac{V - 4v_s N}{\Lambda^3 N} + 1 \right] = F_{id} - N k_B T \ln \left(1 - \frac{N}{V} 4v_s\right) = F_{id} - N k_B T \ln(1 - 4\eta).$$

(2.4.22)

Vom Standpunkt der Virialentwicklung (2.4.9) bedeutet diese Näherung folgendes

$$\frac{pV}{N k_B T} = -\frac{V}{N k_B T} \frac{\partial F}{\partial V} = 1 + V \frac{1}{1 - \frac{N}{V} 4v_s} \frac{N}{V^2} 4v_s \\ = 1 + \frac{4\eta}{1 - 4\eta} = 1 + \sum_{l=2}^{\infty} \underbrace{4^{l-1}}_{=\mathcal{B}_{l-1}} \eta^{l-1},$$

also $\mathcal{B}_l = 4^l$, was nur bis $l = 2$ ein akzeptable Näherung ist, da wir $\mathcal{B}_l = 4, 16, 64, \dots$ statt $\mathcal{B}_l = 4, 10, 18.36, \dots$ finden. Der Grund für die Abweichungen ist, dass das ausgeschlossene Volumen zwischen 3 und mehr Teilchen (das in $\mathcal{B}_2, \mathcal{B}_3, \dots$ eingeht) nicht korrekt als $(N-1)8v_s$ wiedergegeben

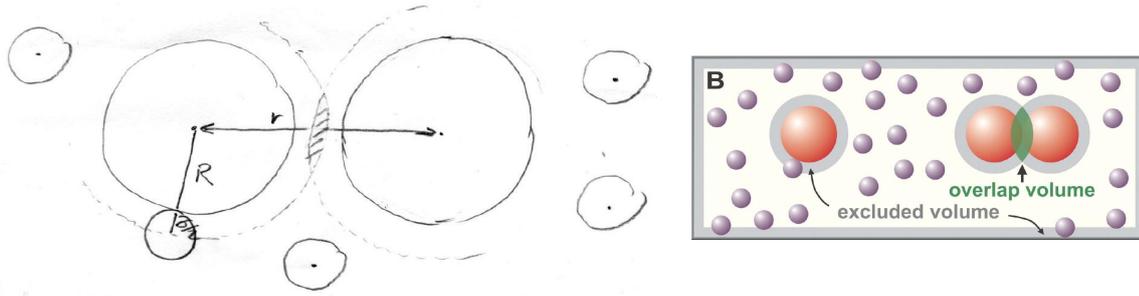


Abbildung 2.6: Die anziehende Depletion-Wechselwirkung zwischen den beiden großen Kugeln kommt durch die Einsparung des schraffierten ausgeschlossenen Volumens zustande, wenn sich die Oberflächen der großen Kugeln näher als der Teilchendurchmesser σ der kleinen Kugeln kommen, also für $r < R + \sigma/2$. Bild rechts aus [10].

wird wegen kooperativer Effekte: Wenn zwei Teilchen sich näher als σ sind, ist das ausgeschlossene Volumen für ein drittes Teilchen reduziert.

Solche kooperativen 3-Teilchen-Effekte durch überlappende ausgeschlossene Volumina sind auch verantwortlich für die **Depletion-Wechselwirkung** zwischen 2 zusätzlichen großen harten Kugeln (mit Radius R und im Abstand r) in dem System mit vielen kleinen harten Kugeln (mit Durchmesser σ), siehe Abb. 2.6:

- Für $r \geq 2R + \sigma$ ist das zusätzliche ausgeschlossene Volumen durch die 2 großen Kugeln $V_e = 2 \frac{4\pi}{3} (R + \sigma/2)^3$, also *unabhängig* von r .
- Für $2R \leq r \leq 2R + \sigma$ *überlappen* die ausgeschlossenen Volumina um die beiden großen Kugeln und $V_e = V_e(r) \leq V_e(2R + \sigma)$ wird eine *monoton steigende* Funktion von r .

Auch hier gilt analog zu (2.4.22) für die gesamte freie Energie des Systems aus den *kleinen* Kugeln

$$F \approx F_{\text{id}} - Nk_B T \ln \left(1 - 4\eta - \frac{V_e(r)}{V} \right) \approx \text{const (unabhängig von } r) + Nk_B T \frac{V_e(r)}{V},$$

was nun abhängig vom Abstand r der *großen* Kugeln ist. Dies bewirkt dann ein effektives **Depletion-Potential** zwischen den zwei großen Kugeln:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{dep}}(r) &= F(r) - F(2R + \sigma) \approx \rho k_B T \underbrace{(V_e(r) - V_e(2R + \sigma))}_{=-V_{ov}(r)=\text{Überlappvolumen}} \\
 &= \begin{cases} -\rho k_B T V_{ov}(r) & 2R \leq r \leq 2R + \sigma \\ 0 & r \geq 2R + \sigma \\ \infty & r < 2R \end{cases} \quad (2.4.23)
 \end{aligned}$$

mit dem Überlappvolumen ²

$$V_{ov}(r) = \frac{4\pi}{3} \left(R + \frac{\sigma}{2}\right)^3 \left[1 - \frac{3}{4} \frac{r}{R + \frac{\sigma}{2}} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R + \frac{\sigma}{2}}\right)^3\right]. \quad (2.4.24)$$

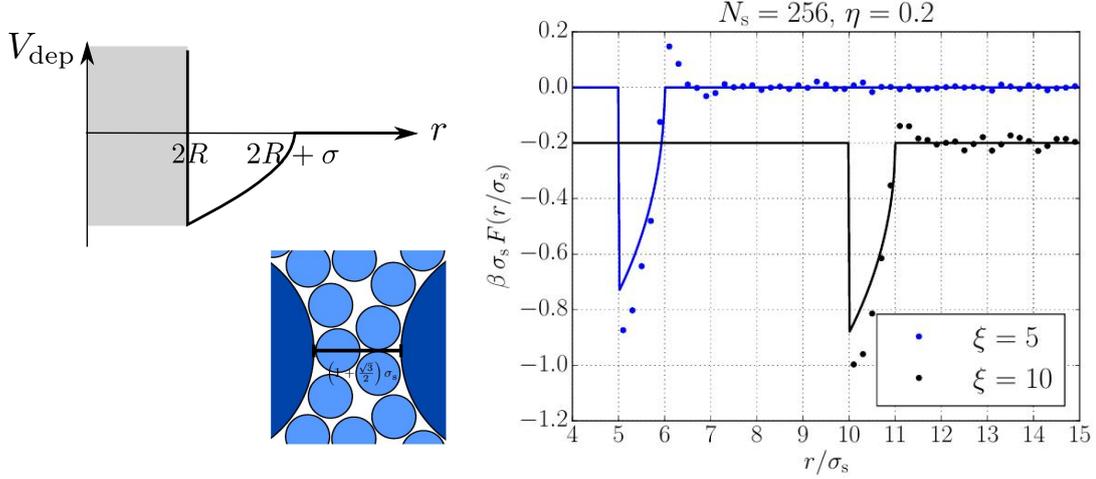


Abbildung 2.7: Links oben: Anziehendes Depletion-Potential $V_{\text{dep}}(r)$ zwischen den zwei großen Kugeln gemäß (2.4.23). Die Potentialreichweite ist der Durchmesser σ der kleinen Kugeln. Rechts: In einer Monte-Carlo Simulation von zwei-dimensionalen harten Kugeln gemessene Depletion-Kraft $F_{\text{dep}}(r) = -\partial_r V_{\text{dep}}(r)$ (Datenpunkte) [11]. Die Packungsdichte der $N = 256$ kleinen Kugeln ist $\eta = 0.2$, das Verhältnis der Durchmesser ist $\xi \equiv 2R/\sigma$. Die durchgezogenen Linien sind das Näherungsergebnis (2.4.25) (angepasst an den zweidimensionalen Fall). Abweichungen, insbesondere das Maximum bei $r = R + (1 + \sqrt{3}/2)\sigma$, kommen durch Schichtungseffekte der kleinen Kugeln im Zwischenraum zustande.

Wir erhalten also ein anziehendes Potential mit einer Reichweite σ , die durch den Durchmesser der *kleinen* Kugeln bestimmt ist, siehe Abb. 2.6 (rechts); die Stärke der Wechselwirkung ist proportional zur Dichte ρ der kleinen Kugeln. Die Wechselwirkung ist außerdem rein *entropisch*, es gilt

$$V_{\text{dep}}(r) = -\rho k_B T V_{ov}(r) \propto T$$

$$V_{\text{dep}}(r) = \Delta F(r) = \Delta E(r) - T \Delta S(r) \propto T.$$

Die großen Kugeln gewinnen dadurch freie Energie, wenn sich die ausgeschlossenen Volumina überlappen, dass die kleinen Kugeln mehr Konfigurationen, also eine größere Entropie haben. Erstaunlich

² Das linsenförmige Überlappvolumen (2.4.24) ergibt sich geometrisch als zweifache Differenz eines Kugelausschnitts mit Öffnungswinkel $2\Theta_0$ und eines Kegels mit demselben Öffnungswinkel und Höhe $r/2$, also $\frac{1}{2}V_{ov} = V_{\text{Kugel},\Theta_0} - V_{\text{Kegel},\Theta_0}$ mit

$$\cos \Theta_0 = \frac{r/2}{R - \sigma/2}$$

$$V_{\text{Kugel},\Theta_0} = (1 - \cos \Theta_0) \frac{2\pi}{3} (R + \sigma/2)^3$$

$$V_{\text{Kegel},\Theta_0} = \frac{\pi}{3} (r/2)^3 \tan^2 \Theta_0 = \frac{2\pi}{3} \frac{r}{4} ((R + \sigma/2)^2 - (r/2)^2)$$

(und vielleicht auch kontra-intuitiv) ist die Tatsache, dass wir ein effektiv *anziehendes Potential* in einem System bekommen, dass *nur* abstoßende Wechselwirkungen zwischen Kugeln enthält!

Zu dem Potential $V_{\text{dep}}(r)$ gehört auch eine Kraft

$$F_{\text{dep}}(r) = -\partial_r V_{\text{dep}}(r) \approx \begin{cases} \rho k_B T \pi \left(R + \frac{\sigma}{2}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{r}{R + \frac{\sigma}{2}}\right)^2\right] & 2R \leq r \leq 2R + \sigma \\ 0 & r \geq 2R + \sigma \end{cases}$$

(2.4.25)

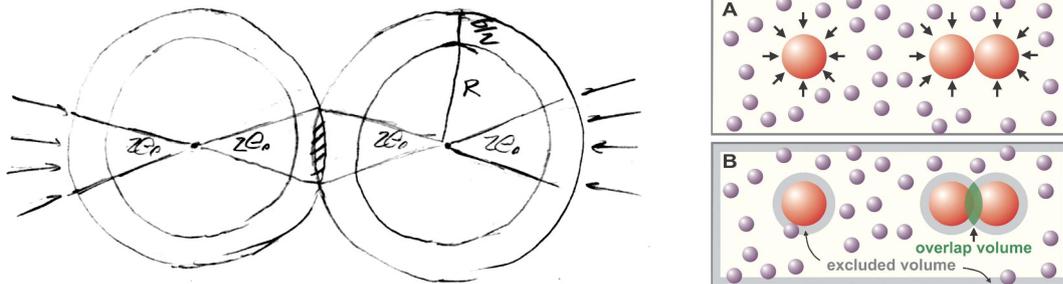


Abbildung 2.8: Links: Der osmotische Druck $p = Nk_B T/V$ von außen auf die großen Kugeln bleibt über den Winkelbereich der Größe $2\Theta_0$ unkompensiert. Rechts: Die zwei äquivalenten Sichtweisen der anziehenden Depletion-Kraft, wenn sich zwei große Kugeln nahe kommen (aus [10]). A) Der osmotische Druck bleibt teilweise unkompensiert. B) Das ausgeschlossene Volumen überlappt und wird deshalb kleiner.

Für diese Kraft gibt es auch eine äquivalente alternative Herleitung, die auf Asakura und Oosawa (1954) zurückgeht [12] und die auf dem osmotischen Druck der kleinen Kugeln beruht: Wenn sich die ausgeschlossenen Volumina überlappen, können die kleinen Kugeln nicht mehr in den Zwischenraum zwischen den großen Kugeln, so dass der osmotische Druck von außen teilweise unkompensiert bleibt, was zu einer Anziehung führt. Wenn wir den Winkelbereich, über den der Außendruck $p = Nk_B T/V = \rho k_B T$ unkompensiert bleibt, $2\Theta_0$ nennen (siehe Abb. 2.8), ergibt eine Rechnung in Kugelkoordinaten

$$F_{\text{dep}}(r) = -\rho k_B T 2\pi \left(R + \frac{\sigma}{2}\right)^2 \int_0^{\Theta_0} d\Theta \sin \Theta \cos \Theta,$$

was wieder genau auf (2.4.25) führt.

Die anziehende Depletion-Wechselwirkung lässt sich direkt experimentell beobachten, wie in Abb. 2.9 gezeigt in einem System aus Polystyren-Kugeln. So führt eine durch kleine Kugeln induzierte Depletion-Anziehung zwischen großen Kugeln zu einer Phasentrennung oder Kondensation der großen Kugeln [13].

2.5 Van-der-Waals Gas, Zustandsgleichung

Wir wenden die Virialentwicklung auf das Van-der-Waals-Gas an und erhalten die Van-der-Waals Zustandsgleichung. Wir deuten diese Zustandsgleichung aus der Virialentwicklung auch als Mean-Field Theorie.

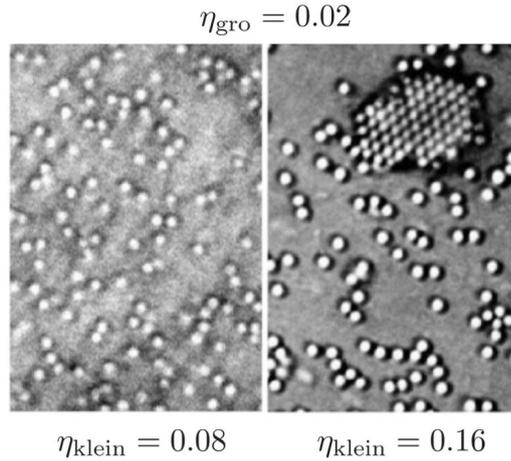


Abbildung 2.9: Eine von kleinen Kugeln vermittelte Depletion-Anziehung kann Phasentrennung der großen Kugeln hervorrufen [13]. Kleine (im Bild nicht sichtbare) Polystyren-Kugeln ($r = 35\text{nm}$) induzieren hier eine Anziehung zwischen großen Polystyren-Kugeln ($r = 413\text{nm}$). Die Phasentrennung auf Grund der anziehenden Wechselwirkung kann ähnlich wie die Kondensation eines Van-der-Waals Gases beschrieben werden (siehe nächstes Kapitel 2.5).

Beim Van-der-Waals Gas hat die Paarwechselwirkung $v(r)$ neben einem harten Kern noch eine kurzreichweitige anziehende Wechselwirkung. Ein wichtiges Modell ist das Lennard-Jones Potential

$$v(\vec{r}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]. \quad (2.5.1)$$

Der erste Term beschreibt die Born-Abstoßung, wenn sich Elektronenhüllen überlagern, der zweite Term die Van-der-Waals Anziehung $\propto r^{-6}$. Die Abstoßung wird normalerweise deshalb als r^{-12} -Potential modelliert, weil dies numerisch einfach zu berechnen ist als Quadrat von r^{-6} . Das Lennard-Jones Potential hat ein Energieminimum $V_{\text{min}} = -\varepsilon$ bei $r = 2^{1/6}\sigma$. Es enthält zwei Parameter: Der Parameter $\varepsilon (> 0)$ gibt die **Energieskala** in Form der Potentialtiefe an. Der Parameter σ ist eine **Längenskala**, die die Reichweite der anziehende Wechselwirkung angibt. Die effektive anziehende Volumenenergie ist $\int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 v(r) = -\frac{8}{9}\varepsilon\sigma^3$.

Um im Folgenden Berechnungen der Virialkoeffizienten zu vereinfachen, ersetzen den repulsiven r^{-12} -Term durch einen harten Kern der Größe σ , also

$$v(\vec{r}) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -u \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (2.5.2)$$

wobei wir u so wählen, dass die effektive anziehende Volumenenergie unverändert bleibt,

$$\int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 v(r) = -\frac{1}{3}u\sigma^3 \stackrel{!}{=} -\frac{8}{9}\varepsilon\sigma^3 \Rightarrow u = \frac{8}{3}\varepsilon.$$

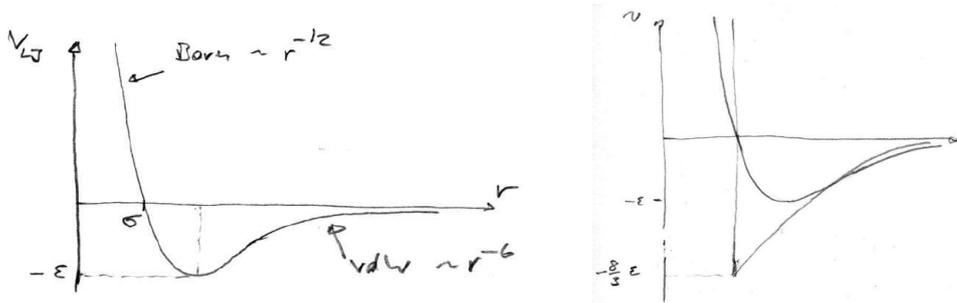


Abbildung 2.10: Links: Lennard-Jones Potential (2.5.1). Rechts: Modifiziertes Lennard-Jones Potential (2.5.2) mit hartem Kern statt Born-Abstoßung.

2.5.1 Virialentwicklung

Wir erhalten mit dem modifizierten Potential (2.5.2) nach (2.2.13) für den 2. Virialkoeffizienten

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &= -2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left(e^{-\beta v(r)} - 1 \right) = \underbrace{2\pi \int_0^\sigma r^2}_{>0, \text{ repulsiv}} \underbrace{-2\pi \int_\sigma^\infty dr r^2 \left(e^{\beta u(\sigma/r)^6} - 1 \right)}_{<0, \text{ attraktiv}} \\
 &= \underbrace{\frac{2\pi}{3} \sigma^3}_{=4v_s} - 2\pi \sigma^3 \int_1^\infty dx x^2 \left(e^{\beta u x^{-6}} - 1 \right) \\
 &\stackrel{u \ll k_B T}{\approx} 4v_s - 2\pi \sigma^3 \frac{u}{k_B T} \underbrace{\int_1^\infty dx x^{-4}}_{=1/3}, \tag{2.5.3}
 \end{aligned}$$

also

$$B_2 = 4v_s - \frac{a}{k_B T} \quad \text{mit} \quad a \equiv 4v_s u. \tag{2.5.4}$$

Der erste Term ist wieder das effektiv ausgeschlossene Volumen, der Parameter a ist anziehendes Volumen \times Potentialstärke.

Unser Ergebnis zeigt ganz allgemein folgende Interpretation des 2. Virialkoeffizienten: Ein positiver 2. Virialkoeffizient $B_2(T) > 0$ kommt durch eine repulsive Wechselwirkung $v(\vec{r}) > 0$ zustande und misst das effektiv durch diese Wechselwirkung ausgeschlossene Volumen. Bei einer echten sterischen Wechselwirkung ist $B_2 > 0$ und *unabhängig* von T und gibt ein festes effektiv ausgeschlossenes Volumen an. Ein negativer 2. Virialkoeffizient $B_2(T) < 0$ kommt durch eine attraktive Wechselwirkung $v(\vec{r}) < 0$ zustande und misst das effektive Volumen, über das die Wechselwirkung eine Anziehungsstärke von $k_B T$ hat.

Das Potenzgesetz r^{-6} der Van-der-Waals Wechselwirkung liefert im Integral $\int_\sigma^\infty dr r^2 r^{-6}$ in der letzten Zeile in (2.5.3) die Hauptbeiträge aber bei kleinen Skalen $r \sim \sigma$. Daher bleibt der Virialkoeffizient endlich und die Virialentwicklung konvergiert. In diesem Sinne ist das r^{-6} -Potential als **kurzreichweitig** anzusehen. Die Situation ändert sich für Potentiale $r^{-\alpha}$ mit $\alpha \leq 3$, wo $\int_\sigma^\infty dr r^2 r^{-\alpha} = \infty$ und die Hauptbeiträge vom oberen Rand kommen. Dann ist die Virialentwicklung nicht mehr konvergent. Solche Potentiale klassifizieren wir daher als **langreichweitig**.

Wenn wir den Virialkoeffizienten (2.5.4) in die Virialentwicklung einsetzen, erhalten wir

$$pv = k_B T \left(1 + \frac{4v_s}{v} - \frac{a}{k_B T} \frac{1}{v} \right) = k_B T \underbrace{\left(1 + \frac{4v_s}{v} \right)}_{\approx \frac{1}{1-4v_s/v}} - \frac{a}{v}$$

$$\boxed{p = \frac{k_B T}{v - 4v_s} - \frac{a}{v^2}} \quad (2.5.5)$$

$$\boxed{\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - 4v_s) = k_B T.} \quad (2.5.6)$$

Dies ist die **Van-der-Waals Zustandsgleichung**. Hier ist $a/v^2 = 4v_s u/v^2$ der **Binnendruck**, der so interpretiert werden kann, dass am Rand des Volumens eine anziehende Wechselwirkung in Richtung Volumeninneres entsteht, da Randteilchen weniger Nachbarn haben. Dadurch ist der Druck auf den Behälter reduziert. $4v_s$ ist wieder das effektiv **ausgeschlossene Volumen** auf Grund der Born-Abstoßung.

Die Zustandsgleichung (2.5.6) führt wegen des Binnendrucks zu einer Instabilität, die sich in den zweiten Ableitungen der freien Energie, also der Kompressibilität unterhalb der kritischen Temperatur T_c zeigt:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T < 0 \quad \text{bzw.} \quad \kappa_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T < 0.$$

Für $T < T_c$ findet man einen Phasenübergang 1. Ordnung zwischen flüssig und Gasphase, für $T = T_c$ einen kritischen Punkt, wie es ausführlich in der Vorlesung Thermodynamik und Statistik diskutiert wird.

2.5.2 Mean-Field Theorie, Gibbs-Bogoliubov-Ungleichung

Die Van-der-Waals Zustandsgleichung lässt sich auch als **Mean-Field Theorie** verstehen. Dazu nehmen wir in der Zustandssumme

$$Z(T, N, V) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \left(\prod_{n=1}^N \int d^3 \vec{r}_n \right) \exp \left(-\beta \sum_{n < m} v(\vec{r}_n - \vec{r}_m) \right)$$

$$v(\vec{r}) = \text{harter Kern} - v_{\text{attr}}(r) = v_{\text{hK}}(r) - u \left(\frac{r}{\sigma} \right)^{-6} \Theta(r - \sigma)$$

folgende Approximationen vor:

- Der harte Kern $v_{\text{hK}}(r)$ schränkt die \vec{r}_n -Integrationen ein und wir erhalten wie in (2.4.21) einen Beitrag

$$V(V - 8v_s) \dots (V - (N-1)8v_s) \approx (V - 4v_s N)^N.$$

- Wir ersetzen den attraktiven Teil $\frac{1}{2} \sum_{n \neq m} v_{\text{attr}}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)$ durch ein *mittleres* Potential, wobei wir die Teilchendichte

$$\rho(\vec{r}) = \rho g^{(1)}(\vec{r}) \stackrel{(2.2.6)}{=} \left\langle \sum_{n=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \right\rangle \approx \rho$$

als *räumlich konstant* und *unkorreliert*

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \stackrel{(2.2.7)}{=} \left\langle \sum_{n \neq m} \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_m) \right\rangle \approx \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') = \rho^2$$

nähern. Dies vernachlässigt 2-Teilchen Korrelationen und ist eine typische Mean-Field Näherung. Dann ergibt sich

$$\begin{aligned}\langle V_N \rangle &= \frac{1}{2} \langle \sum_{n \neq m} v_{\text{attr}}(\vec{r}_n - \vec{r}_m) \rangle = \frac{1}{2} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) v_{\text{attr}}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \\ &\approx \rho^2 V \frac{1}{2} \int d^3 \vec{r} v_{\text{attr}}(\vec{r}) = -\rho^2 V \underbrace{\frac{1}{2} \int_{r>\sigma} d^3 \vec{r} u \left(\frac{r}{\sigma}\right)^{-6}}_{=4v_s u=a} \\ &= -\rho^2 V a.\end{aligned}\tag{2.5.7}$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned}Z(T, N, V) &\approx \frac{(V - 4v_s N)^N}{N! \Lambda^{3N}} \exp\left(\beta \frac{aN^2}{V}\right) \\ F &= -k_B T \ln Z = -Nk_B T \left[\ln \frac{V - 4v_s N}{\Lambda^3 N} + 1 \right] - a \frac{N^2}{V} \\ p &= - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{Nk_B T}{V - 4v_s N} - \frac{aN^2}{V^2} = \frac{Nk_B T}{v - 4v_s} - \frac{a}{v^2}\end{aligned}$$

genau wie in der **Van-der-Waals Zustandsgleichung** (2.5.6).

Diese Mean-Field Näherung lässt sich auch aus der **Gibbs-Bogoliubov-Ungleichung** der statistischen Physik und einem **Variationsprinzip** herleiten. Sei dazu

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \text{voller Ausgangshamiltonian} \\ \mathcal{H}_0 &= \text{beliebiger (einfacherer, lösbarer) Hamiltonian} \\ \mathcal{H}(\lambda) &= \mathcal{H}_0 + \lambda(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) \\ &= \text{Interpolation zwischen } \mathcal{H}(0) = \mathcal{H}_0 \text{ und } \mathcal{H}(1) = \mathcal{H}.\end{aligned}$$

Wir betrachten die Zustandssumme zu $\mathcal{H}(\lambda)$

$$Z(\lambda) = \text{Sp} [\exp(-\beta \mathcal{H}_0 - \lambda \beta (\mathcal{H} - \mathcal{H}_0))].$$

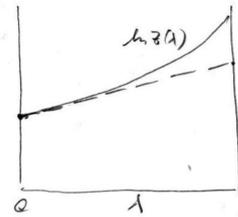
Für die zweite Ableitung gilt

$$\frac{d^2 \ln Z(\lambda)}{d\lambda^2} = \beta^2 \langle (\mathcal{H} - \mathcal{H}_0)^2 \rangle_{c, \lambda} \geq 0,\tag{2.5.8}$$

wobei $\langle \dots \rangle_\lambda$ das kanonische Mittel bezgl. des Hamiltonians $\mathcal{H}(\lambda)$ bezeichnet.

Aus (2.5.8) folgt, dass $\ln Z(\lambda)$ als Funktion von λ **konvex** ist. Das wiederum heißt

$$\ln Z(\lambda) \geq \ln Z(0) + \lambda \underbrace{\left. \frac{d \ln Z}{d\lambda} \right|_{\lambda=0}}_{= \beta \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0}.$$



Für $\lambda = 1$ ergibt sich

$$\ln Z \geq \ln Z_0 + \beta \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0$$

Wir erhalten die **Gibbs-Bogoliubov-Ungleichung**

$$F \leq F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 \equiv F_{\text{var}}\tag{2.5.9}$$

$$\Phi \leq \Phi_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 \equiv \Phi_{\text{var}}.\tag{2.5.10}$$

Um die großkanonische Ungleichung zu erhalten, müssen wir einen Term $-\mu N$ in den Hamiltonian einbeziehen.

Dies führt auf folgende Strategie für **Mean-Field Näherungen nach Variationsverfahren**:

- 1) Wir wählen einen "einfachen" Hamiltonian $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_0(\{n_\alpha\})$ mit Parametern $\{n_\alpha\}$ als Approximation an \mathcal{H} ; typisch sind hier Produktansätze, die Korrelationen vernachlässigen.
- 2) Wir berechnen die zu variationelle Freie Energie

$$F_{\text{var}} = F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 = F_{\text{var}}(\{n_\alpha\})$$

als Funktion der Parameter $\{n_\alpha\}$

- 3) Wir erhalten die beste Approximation von \mathcal{H}_0 an \mathcal{H} durch **Minimierung** von $F_{\text{var}} = F_{\text{var}}(\{n_\alpha\})$ nach den Parametern $\{n_\alpha\}$ gemäß der Gibbs-Bogoliubov-Ungleichung (2.5.10).

Für das Van-der-Waals Gas approximieren wir $v(\vec{r}) = v_{\text{hK}}(\vec{r}) + v_{\text{attr}}(\vec{r})$ großkanonisch durch ein harte Kugel Gas mit $v_0(\vec{r}) = v_{\text{hK}}(\vec{r})$ mit konstanter, unkorrelierter Dichte ρ als Variationsparameter. Für harte Kugeln mit Dichte ρ gilt im verdünnten Limes $v_s \ll v$ nach (2.4.7) oder (2.4.22)

$$\begin{aligned} \frac{F_0}{V} &= -Nk_B T \left[\ln \frac{V - 4v_s N}{\Lambda^3 N} + 1 \right] \\ &= -\rho k_B T \left[\ln \left(\frac{1}{\rho} - 4v_s \right) + 1 - \ln \Lambda^3 \right]. \end{aligned}$$

Nach Legendretransformation erhalten wir

$$\frac{\Phi_0}{V} = \min_{\rho} \left(\frac{F_0}{V} - \mu \rho \right).$$

Das variationelle großkanonische Potential ist dann

$$\frac{\Phi_{\text{var}}}{V} = \frac{\Phi_0}{V} + \underbrace{\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0}_{\frac{1}{2V} \langle \sum_{n \neq m} v_{\text{attr}}(\vec{r}_n - \vec{r}_m) \rangle_0 \stackrel{(2.5.7)}{=} -a\rho^2} \frac{1}{V}.$$

Nun minimieren wir bezgl. ρ

$$\begin{aligned} \min_{\rho} \left(\frac{\Phi_{\text{var}}}{V} \right) &= \min_{\rho} \left(\frac{F_0}{V} - \mu \rho - a\rho^2 \right) \\ \Rightarrow \quad \mu &= \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{F_0}{V} \right) - 2a\rho \\ &= -k_B T \left[\ln \left(\frac{1}{\rho} - 4v_s \right) + 1 - \ln \Lambda^3 \right] + k_B T \frac{1}{1 - 4v_s \rho} - 2a\rho. \end{aligned}$$

Hier sind mehrere Lösungen $\rho_\alpha(\mu)$ bei gleichem μ möglich, da beim Van-der-Waals Gas unterhalb der kritischen Temperatur Gas und Flüssigkeit koexistieren können. Einsetzen der Lösungen ergibt

$$\min_{\rho} \left(\frac{\Phi_{\text{var}}}{V} \right) = \min_{\alpha} \left[-k_B T \frac{\rho_\alpha(\mu)}{1 - 4v_s \rho_\alpha(\mu)} + a\rho_\alpha^2(\mu) \right].$$

Mit $p = -\Phi/V$ erhalten wir

$$\boxed{p = \max_{\alpha} \left[k_B T \frac{\rho_\alpha(\mu)}{1 - 4v_s \rho_\alpha(\mu)} - a\rho_\alpha^2(\mu) \right]} \quad (2.5.11)$$

genau wie in der Van-der-Waals Zustandsgleichung (2.5.6) (mit $\rho = 1/v$).

2.6 Struktur und Korrelationen

Wir führen Strukturfaktor, Dichtekorrelationen, Paarkorrelationsfunktion, direkte Paarverteilungsfunktion zur Beschreibung von Struktur und Korrelationen in Fluiden ein. Diese Funktionen hängen über die Ornstein-Zernicke-Relation zusammen.

Die Struktur eines klassischen Vielteilchensystems ist durch die **Paarverteilungsfunktion** $g(r)$ aus (2.2.9) charakterisierbar. Für harte Kugeln ergibt sich qualitativ das in Abb. 2.11 gezeigte Bild.

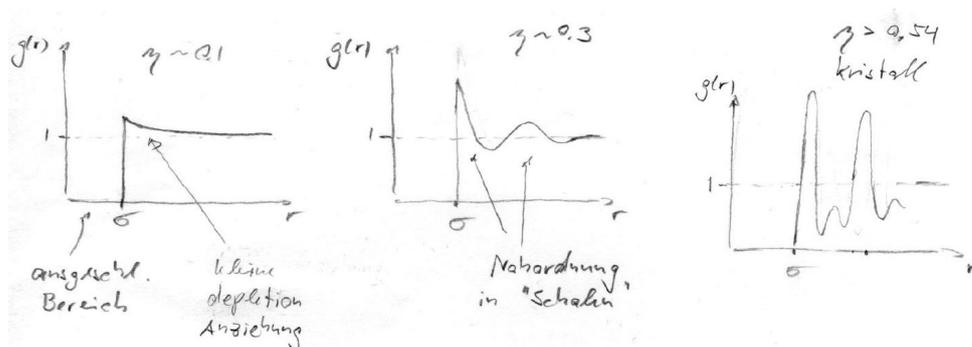


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Paarverteilungsfunktion $g(r)$ für harte Kugeln. Im Bereich $r < \sigma$ gilt immer strikt $g(r) = 0$ auf Grund des harten Kerns. Die Paarverteilung ist so definiert, dass $g(r) \approx 1$ für $r \rightarrow \infty$ (siehe (2.2.10)); $g(r) = 1$ entspricht einem idealen Gas. Links: Bei sehr geringen Dichten ($\eta \sim 0.1$) gilt das ideale Gas Resultat in guter Approximation für $r > \sigma$; es tritt ein kleines Maximum auf Grund der Depletion-Anziehung aus Abschnitt 2.4.4 auf, die auch zwischen gleich großen Kugeln wirkt. Mitte: Wird die Dichte erhöht ($\eta \sim 0.4$), treten *mehrere* Maxima auf, die einer Nahordnung der Flüssigkeit in "Schalen" entsprechen (siehe auch Abb. 2.12 (rechts) für $\eta = 0.49$). Rechts: Im kristallinen Bereich ($\eta > 0.54$) treten unendlich viele Peaks auf, die dann für den fcc-Kristall charakteristisch sind.

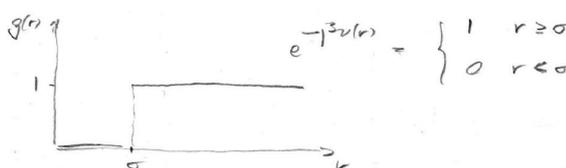
Bisher haben wir den fluiden Zustand mit Hilfe der Virialentwicklung behandelt, die für harte Kugeln auf die Carnahan-Starling Zustandsgleichung führte. Die Virialentwicklung ist jedoch keine geeignete Methode, um die die Paarverteilungsfunktion eines Fluids zu berechnen. Dies können wir uns an Hand unserer ersten Herleitung des Beginns der Virialentwicklung (2.2.13) klarmachen, wo in führender Ordnung (2.2.12) die einfache Approximation von Boltzmann-verteilten Paarverteilungen

$$g(r) \approx e^{-v(r)/k_B T}$$

im verdünnten Limes zugrunde lag.

Für harte Kugeln sehen wir sofort, dass diese Approximation sehr unbefriedigend ist, und keinerlei Struktur beschreiben kann, da

$$g_{hK}(r) \approx e^{-v(r)/k_B T} = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases}$$



Dieses Ergebnis kann zwar systematisch verbessert werden im Rahmen der Virialentwicklung in Form einer Entwicklung

$$g(r) = e^{-v(r)/k_B T} (1 + \rho g_1(r) + \rho^2 g_2(r) + \dots),$$

wo die $g_i(r)$ diagrammatisch berechnet werden können [2]. Oft benutzt man jedoch einen anderen Zugang über die sogenannte **Integralgleichungsmethode**, um $g(r)$ und andere Strukturfunktionen für Fluide zu berechnen. Diese Methode ist *nicht-perturbativ*, im Gegensatz zur Virialentwicklung sind automatisch Terme in allen Ordnungen in der Dichte eingeschlossen (Summation unendlich viele Diagramme). Dies liefert bessere Ergebnisse für die Paarkorrelationen. Dazu definieren wir zunächst weitere Funktionen, die Struktur und Korrelationen beschreiben.

Die Paarverteilung $g(r)$ ist in **Streuexperimenten** messbar. Die Streuung einer Licht- oder Materiewelle (z.B. Neutronen) an N Teilchen mit einem **Streupotential**

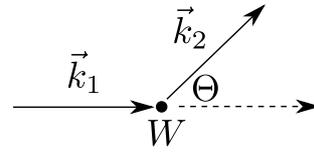
$$W(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N \phi(\vec{r} - \vec{r}_n) \quad (2.6.1)$$

wird durch den **differentiellen Streuquerschnitt**

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Theta)|^2 \quad (2.6.2) \quad |\vec{k}_1 - \vec{k}_2| = 2|\vec{k}_1| \sin \Theta/2$$

beschrieben mit der **Streuamplitude** $f(\Theta)$. Die Streuamplitude beschreibt in einem Streuexperiment den ausfallenden Kugelwellenanteil der Wellenfunktion

$$\psi(\vec{r}) \sim e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} + f(\Theta) \frac{e^{ik_2 r}}{r}.$$



In **Bornscher Näherung** (äquivalent zu Fermis Goldener Regel) gilt

$$|f(\Theta)|^2 \sim |\langle \vec{k}_1 | W | \vec{k}_2 \rangle|^2, \quad (2.6.3)$$

wobei $\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ eine ebene Welle ist. Mit dem Teilchendichteoperator $\rho(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_n)$ wird aus (2.6.3)

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_1 | W | \vec{k}_2 \rangle &= \int d^3 \vec{r} e^{i(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}} \sum_{n=1}^N \phi(\vec{r} - \vec{r}_n) \\ &= \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' e^{i(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}} \rho(\vec{r}') \phi(\vec{r} - \vec{r}') \\ &\stackrel{\vec{k} \equiv \vec{k}_2 - \vec{k}_1}{=} \tilde{\phi}(\vec{k}) \tilde{\rho}(\vec{k}), \end{aligned}$$

wo $\tilde{\phi}(\vec{k})$ die **Fouriertransformierte** von $\phi(\vec{r})$ ist:

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}(\vec{k}) &= \int d^3 \vec{r} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \phi(\vec{r}) \\ \phi(\vec{r}) &= \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \tilde{\phi}(\vec{k}). \end{aligned}$$

Das quantenmechanische $T = 0$ Ergebnis (2.6.3) modifiziert sich dann mit thermischen Fluktuationen der streuenden Teilchen zu

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim |\tilde{\phi}(\vec{k})|^2 \langle \tilde{\rho}(\vec{k}) \tilde{\rho}(-\vec{k}) \rangle. \quad (2.6.4)$$

Wir sehen, dass in Streuexperimenten der **Strukturfaktor**

$$S(\vec{k}) \equiv \frac{1}{N} \langle \tilde{\rho}(\vec{k}) \tilde{\rho}(-\vec{k}) \rangle \quad (2.6.5)$$

eine entscheidende Rolle spielt, der mit Dichtekorrelationen und damit der nach Definition (2.2.7) mit der Paarverteilung verknüpft ist:

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \langle \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \rangle e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}$$

mit

$$\begin{aligned} \langle \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \rangle &= \sum_n \sum_m \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_m) \rangle \\ &\stackrel{(2.2.7)}{=} \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') + \sum_n \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_n) \rangle \\ &= \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') + \rho \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \end{aligned} \quad (2.6.6)$$

Fouriertransformation liefert dann

$$S(\vec{k}) = \frac{V}{N} \rho \left[\rho \int d^3\vec{r} g(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + 1 \right]$$

oder

$$\boxed{S(\vec{k}) = \rho \tilde{g}(\vec{k}) + 1.} \quad (2.6.7)$$

Die Fouriertransformierte der Paarverteilung, $\tilde{g}(\vec{k})$, ist also direkt aus dem Strukturfaktor $S(\vec{k})$ (experimentell) bestimmbar. Zwei Bemerkungen dazu:

- Wenn $g(\vec{r}) = g(r)$ isotrop ist, dann sind auch $\tilde{g}(\vec{k}) = \tilde{g}(k)$ und $S(\vec{k}) = S(k)$ isotrop im Fourierraum.
- Das Wechselwirkungspotential $|\tilde{\phi}(\vec{k})|^2$ in (2.6.4) hängt von der Art der Streuung (Licht, Neutronen,...) ab; Neutronen haben z.B. kurzreichweitige Wechselwirkungen ($\phi(\vec{r}) \sim \delta(\vec{r})$) mit allen Kernen in einem Teilchen.

Nun betrachten wir **Dichtekorrelationen**

$$\boxed{G(\vec{r}, \vec{r}') = G(\vec{r} - \vec{r}') \equiv \langle (\rho(\vec{r}) - \langle \rho(\vec{r}) \rangle) (\rho(\vec{r}') - \langle \rho(\vec{r}') \rangle) \rangle,} \quad (2.6.8)$$

die über

$$\begin{aligned} G(\vec{r} - \vec{r}') &= \langle \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \rangle - \langle \rho(\vec{r}) \rangle \langle \rho(\vec{r}') \rangle \\ &\stackrel{(2.6.6)}{=} \rho^2 (g(\vec{r} - \vec{r}') - 1) + \rho \delta(\vec{r} - \vec{r}') \end{aligned}$$

mit der Paarverteilung $g(r)$ zusammenhängen. Hier ist es zweckmäßig zur Beschreibung der Dichtekorrelationen für $\vec{r} \neq \vec{r}'$ eine **Paarkorrelationsfunktion** $h(\vec{r})$ einzuführen:

$$\boxed{h(\vec{r}) \equiv g(\vec{r}) - 1} \quad (2.6.9)$$

$$\boxed{G(\vec{r}) = \rho^2 h(\vec{r}) + \rho \delta(\vec{r}) \stackrel{\vec{r} \neq 0}{=} \rho^2 h(\vec{r}).} \quad (2.6.10)$$

Für $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty$ gilt

$$\begin{aligned} \rho^2 g(\vec{r} - \vec{r}') &= \left\langle \sum_{n \neq m} \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_m) \right\rangle \\ &\approx \underbrace{\left\langle \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \right\rangle}_{\rho} \underbrace{\left\langle \sum_m \delta(\vec{r}' - \vec{r}_m) \right\rangle}_{\rho}, \end{aligned}$$

was auf die **Asymptotik**

$$\boxed{\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad , \quad \lim_{r \rightarrow \infty} h(r) = 0} \quad (2.6.11)$$

führt.

Die Beiträge zur Paarkorrelationsfunktion $h(\vec{r} - \vec{r}')$ kommen entweder von

- **direkter** Korrelation der Teilchen bei \vec{r} und \vec{r}' oder
- **indirekter** Korrelation über dritte Teilchen.

Diese Aufteilung legt die Idee nahe, indirekte Beiträge aus den Paarkorrelationen abzuseparieren. Dazu definieren wir die **direkte Paarverteilungsfunktion** $c(\vec{r})$ durch

$$\boxed{h(\vec{r}) = \underbrace{c(\vec{r})}_{\text{direkt}} + \underbrace{\rho \int d^3 \vec{r}' c(\vec{r}') h(\vec{r} - \vec{r}')}_{\text{indirekt über 3. Teilchen bei } \vec{r}'}} \quad (2.6.12)$$

Dies ist die **Ornstein-Zernicke Relation**, die $c(\vec{r})$ definiert. Die Ornstein-Zernicke Relation kann auch als *selbstkonsistente* Gleichung für $h(\vec{r})$ (bei gegebenem $c(\vec{r})$) oder für $c(\vec{r})$ (bei gegebenem $h(\vec{r})$) angesehen werden. Die selbstkonsistente Gleichung kann *iterativ* aufgelöst werden, z.B. nach $h(\vec{r})$:

$$h(\vec{r}) = \underbrace{c(\vec{r})}_{\text{direkte Korrelation}} + \rho \int d^3 \vec{r}' c(\vec{r}') \left[\underbrace{c(\vec{r} - \vec{r}')}_{\text{Korrelation über Teilchen bei } \vec{r}'} + \rho \int d^3 \vec{r}'' c(\vec{r}'') \left[\underbrace{c(\vec{r} - \vec{r}' - \vec{r}'')}_{\text{Korrelation über 2 Teilchen bei } \vec{r}', \vec{r}''} + \dots \right] \right]$$

Im Fourierraum wird aus der Faltung in der Ornstein-Zernicke Relation (2.6.12) ein Produkt

$$\boxed{\tilde{h}(\vec{k}) = \tilde{c}(\vec{k}) + \rho \tilde{c}(\vec{k}) \tilde{h}(\vec{k})} \quad (2.6.13)$$

Im Fourierraum führt (2.6.13) durch direktes Auflösen oder durch Iteration (und Aufsummation einer geometrischen Reihe) auf

$$\begin{aligned} \tilde{h}(\vec{k}) &= \tilde{c}(\vec{k}) + \rho \tilde{c}^2(\vec{k}) + \rho^2 \tilde{c}^3(\vec{k}) + \dots \\ &= \frac{\tilde{c}(\vec{k})}{1 - \rho \tilde{c}(\vec{k})} \end{aligned}$$

oder aufgelöst nach $\tilde{c}(\vec{k})$

$$\frac{1}{\tilde{c}(\vec{k})} - \rho = \frac{1}{\tilde{h}(\vec{k})},$$

also

$$\boxed{\tilde{h}(\vec{k}) = \frac{\tilde{c}(\vec{k})}{1 - \rho \tilde{c}(\vec{k})}, \quad \tilde{c}(\vec{k}) = \frac{\tilde{h}(\vec{k})}{1 + \rho \tilde{h}(\vec{k})}} \quad (2.6.14)$$

Bemerkungen:

- Mit $\tilde{g}(\vec{k})$ und $\tilde{h}(\vec{k})$ ist auch $\tilde{c}(\vec{k})$ aus dem Strukturfaktor $S(\vec{k})$ experimentell bestimmbar:

$$\begin{aligned} \tilde{g}(\vec{k}) &\stackrel{(2.6.7)}{=} \rho^{-1} (S(\vec{k}) - 1) \\ \tilde{h}(\vec{k}) &= \tilde{g}(\vec{k}) - (2\pi)^3 \delta(\vec{k}). \end{aligned}$$

Für $\vec{k} \neq 0$ gilt dann:

$$S(\vec{k}) = 1 + \rho \tilde{h}(\vec{k}) = \frac{1}{1 - \rho \tilde{c}(\vec{k})}. \quad (2.6.15)$$

- Bei der Virialentwicklung in kleiner Dichte ρ gilt in führender Ordnung

$$g(\vec{r}) \approx e^{-\beta v(\vec{r})}$$

$$c(\vec{r}) \approx h(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1 \approx e^{-\beta v(\vec{r})} - 1.$$

- Die Funktionen $c(\vec{r})$, $h(\vec{r})$ und $g(\vec{r})$ enthalten äquivalente Information über die Fluidstruktur; um eine der Funktionen aus dem Paarpotential $v(\vec{r})$ zu bestimmen, ist eine zusätzliche Beziehung zwischen $c(\vec{r})$ und $g(\vec{r})$ (oder $h(\vec{r})$) notwendig. Diese Beziehung heißt auch **“Abschlussrelation”** oder **closure**. Physikalisch plausible Abschlussrelationen sind die Grundlage von **Integralgleichungstheorien** für Fluide wie der Percus-Yevick-Theorie.

2.7 Integralgleichungstheorie, Percus-Yevick-Theorie

Im Rahmen der Percus-Yevick Integralgleichungstheorie kann die Paarverteilungsfunktion von Fluiden, z.B. auch von harten Kugeln, berechnet werden.

Integralgleichungstheorien arbeiten nach dem folgendem Schema [2]:

- 1) Die **Ornstein-Zernicke Beziehung** (2.6.12) liefert einen exakten Zusammenhang zwischen $c(\vec{r})$ und $h(\vec{r})$ unabhängig vom Paarpotential $v(\vec{r})$.
- 2) Eine **“Abschlussrelation” (closure)** liefert eine weitere, approximative Beziehung zwischen $c(\vec{r})$ und $g(\vec{r})$ (oder $h(\vec{r})$), in der auch Information über das Paarpotential $v(\vec{r})$ eingeht.
- 3) Aus 1) und mit 2) ergibt sich eine **Integralgleichung** für $g(\vec{r})$ (oder $c(\vec{r})$ oder $h(\vec{r})$).
- 4) Eine Zustandsgleichung kann aus $g(\vec{r})$ mit Hilfe der **Virial-Zustandsgleichung** (2.2.11) erhalten werden.

Es gibt eine relativ große Anzahl sogenannter “closures”. Zwei der gängigsten sind

- **Percus-Yevick (PY) Closure** [14]

$$c(\vec{r}) = (1 - e^{\beta v(\vec{r})})g(\vec{r}). \quad (2.7.1)$$

- **Hypernetted Chain (HNC) Closure** (der Name stammt aus der Diagrammtechnik und bezeichnet die Art der Diagramme, die hier mitgenommen werden)

$$c(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1 - \ln g(\vec{r}) - \beta v(\vec{r}) \quad (2.7.2)$$

oder

$$g(\vec{r}) = \exp \left(-\beta v(\vec{r}) + \underbrace{h(\vec{r})}_{g(\vec{r})-1} - c(\vec{r}) \right).$$

Wir wollen beide Closures motivieren. Zunächst können wir in der Ornstein-Zernicke Relation (2.6.12) direkte und indirekte Beiträge unterscheiden und teilen daher auf

$$c(\vec{r}) = h(\vec{r}) - h_{\text{indirekt}}(\vec{r}) = g(\vec{r}) - g_{\text{indirekt}}(\vec{r}). \quad (2.7.3)$$

Außerdem wollen wir zeigen, dass die Größe

$$\boxed{w(\vec{r}) = -k_B T \ln g(\vec{r})} \quad (2.7.4)$$

ein **effektives Potential** (“**potential of mean force**”) darstellt, das zwischen 2 Teilchen wirkt. Dazu machen wir uns zuerst klar, was die mittlere Kraft $F(\vec{r} - \vec{r}')$ zwischen zwei Teilchen bei \vec{r} und \vec{r}' (in Anwesenheit aller anderen Teilchen) ist:

$$\begin{aligned} F(\vec{r} - \vec{r}') &= -\langle \vec{\nabla}_{\vec{r}_1} V_N(\{\vec{r}_n\}) \rangle_{\vec{r}_1=\vec{r}, \vec{r}_2=\vec{r}'} \\ &= -\frac{\int d^3\vec{r}_3 \dots \int d^3\vec{r}_N \vec{\nabla}_{\vec{r}_1} V_N \exp(-V_N/k_B T)}{\int d^3\vec{r}_3 \dots \int d^3\vec{r}_N \exp(-V_N/k_B T)} \quad \text{mit } V_N = V_N(\{\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N\}) \\ &= k_B T \vec{\nabla}_{\vec{r}} \left[\ln \left(\int d^3\vec{r}_3 \dots \int d^3\vec{r}_N \exp(-V_N/k_B T) \right) \right] \\ &= k_B T \vec{\nabla}_{\vec{r}} \ln (\langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_2) \rangle) \\ &\stackrel{(2.2.7)}{=} k_B T \vec{\nabla}_{\vec{r}} \ln g(\vec{r} - \vec{r}'). \end{aligned}$$

Also ist das effektive Potential $w(\vec{r})$ zu $F(\vec{r})$, das $F = -\vec{\nabla}w$ erfüllt, genau durch (2.7.4) gegeben.

Das Potential of mean force enthält Beiträge von direkten Wechselwirkungen $v(\vec{r})$ zwischen den beiden Teilchen *und* indirekte Beiträge. Die Virialentwicklung, Percus-Yevick und Hypernetted Chain lassen sich nun wie folgt motivieren:

- 1) Die **Virialentwicklung** nimmt in führender Ordnung *nur* direkte Beiträge mit, d.h.

$$w(\vec{r}) \approx v(\vec{r}) \quad \Rightarrow \quad g(\vec{r}) \approx e^{-\beta v(\vec{r})},$$

siehe auch (2.2.12).

- 2) Die **Percus-Yevick Closure** macht die Annahme, dass der indirekte Teil $w(\vec{r}) - v(\vec{r})$ im Potential of mean force auch analog zu (2.7.4) mit dem indirekten Anteil der Paarkorrelation zusammenhängt:

$$\ln g_{\text{indirekt}}(\vec{r}) \approx -\beta(w(\vec{r}) - v(\vec{r}))$$

oder

$$\boxed{g_{\text{indirekt}}(\vec{r}) = e^{-\beta(w(\vec{r}) - v(\vec{r}))} \stackrel{(2.7.4)}{=} g(\vec{r}) e^{\beta v(\vec{r})}.} \quad (2.7.5)$$

Zusammen mit (2.7.3) ergibt sich dann

$$c(\vec{r}) \stackrel{(2.7.3)}{=} g(\vec{r}) - g_{\text{indirekt}}(\vec{r}) \stackrel{(2.7.5)}{=} g(\vec{r}) \left(1 - e^{\beta v(\vec{r})} \right),$$

also genau die Percus-Yevick Closure (2.7.1).

- 3) Die **Hypernetted Chain Closure** macht eine ähnliche Annahme wie (2.7.5), entwickelt dort aber die e-Funktion, also

$$\boxed{g_{\text{indirekt}}(\vec{r}) = 1 - \beta(w(\vec{r}) - v(\vec{r}))}. \quad (2.7.6)$$

Zusammen mit (2.7.3) ergibt sich dann

$$c(\vec{r}) \stackrel{(2.7.3)}{=} g(\vec{r}) - g_{\text{indirekt}}(\vec{r}) \stackrel{(2.7.6)}{=} g(\vec{r}) - 1 + \underbrace{\beta w(\vec{r})}_{-\ln g(\vec{r})} + \beta v(\vec{r}),$$

also die Hypernetted Chain Closure (2.7.2).

Wir werden jetzt mit der Percus-Yevick Closure (2.7.1) weiterarbeiten. Wird diese in die Ornstein-Zernicke Relation (2.6.12) eingesetzt, ergibt sich eine Integralgleichung für $g(\vec{r})$:

$$\underbrace{g(\vec{r}) - 1}_{h(\vec{r})} = \underbrace{\left(\lambda - e^{\beta v(\vec{r})} \right)}_{c(\vec{r})} g(\vec{r}) + \rho \int d^3 \vec{r}' \underbrace{\left(1 - e^{\beta v(\vec{r}')} \right)}_{c(\vec{r}')} g(\vec{r}') \left[\underbrace{g(\vec{r} - \vec{r}') - 1}_{h(\vec{r} - \vec{r}')} \right].$$

Umstellen ergibt die **Percus-Yevick Integralgleichung** [14]

$$e^{\beta v(\vec{r})} g(\vec{r}) = 1 + \rho \int d^3 \vec{r}' \left(1 - e^{\beta v(\vec{r}')} \right) g(\vec{r}') [g(\vec{r} - \vec{r}') - 1]. \quad (2.7.7)$$

I. Allg. ist diese Integralgleichung nur numerisch lösbar mit folgender Iteration:

- 1) Starte mit $c(\vec{r})$
- 2) Fouriertrafo ergibt $\tilde{c}(\vec{k})$.
Die Ornstein-Zernicke Relation (2.6.13) im Fourierraum ergibt $\tilde{h}(\vec{k})$.
Rücktransformation ergibt $h(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1$.
- 3) Einsetzen von $g(\vec{r})$ und $v(\vec{r})$ in die Percus-Yevick Closure (2.7.1) ergibt das neue $c(\vec{r})$.
- 4) Damit geht man wieder in Schritt 1) bis zur Konvergenz.

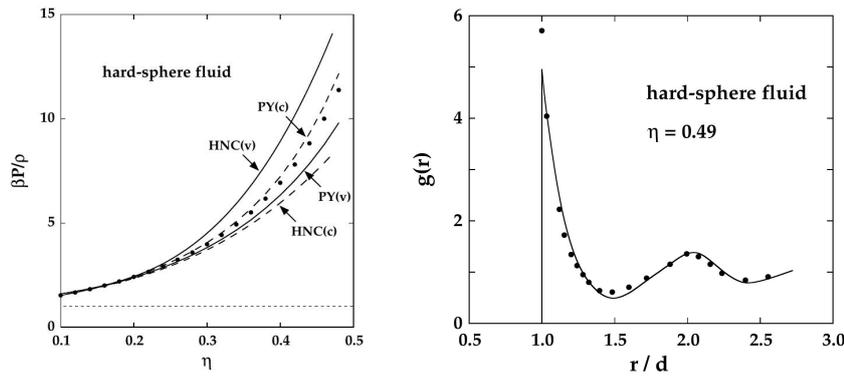


Abbildung 2.12: Links: Zustandsgleichung für harte Kugeln mit Percus-Yevick Closure oder Hypernetted Chain; $PY(v)$ bezeichnet die viriale Zustandsgleichung nach Percus-Yevick, Gl. (2.7.10). Punkte sind die fast exakte Carnahan-Starling Zustandsgleichung (2.4.12) (aus [2]). Rechts: Paarverteilung $g(r)$ für harte Kugeln (Durchmesser d) nach der Percus-Yevick-Theorie (Linie) im Vergleich zu Monte-Carlo Simulationen (Punkte) bei einer Packungsdichte $\eta = 0.49$ kurz vor der Kristallisation (aus [2]).

Für **harte Kugeln** ist auch eine analytische Lösung bekannt, die auf Thiele und Wertheim (1963) zurückgeht [15, 16]. Für harte Kugeln gilt $v(r) = 0$ für $r > \sigma$ und damit nach Percus-Yevick Closure (2.7.1)

$$c(r) = 0 \quad \text{für } r > \sigma. \quad (2.7.8)$$

Außerdem gilt für harte Kugeln

$$g(r) = 0 \quad \text{für } r < \sigma. \quad (2.7.9)$$

Wir schreiben die Percus-Yevick Closure (2.7.1) als

$$\begin{aligned} y(\vec{r}) &= e^{\beta v(\vec{r})} g(\vec{r}) \\ c(\vec{r}) &= g(\vec{r}) - y(\vec{r}) \\ c(r) &\stackrel{(2.7.8),(2.7.8)}{=} \begin{cases} -y(r) & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \\ g(r) &\stackrel{(2.7.8),(2.7.8)}{=} \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ y(r) & r > \sigma \end{cases} \end{aligned}$$

Die Funktion $y(r)$ bleibt dabei endlich und stetig für alle r . Aus der Percus-Yevick Integralgleichung (2.7.7) erhalten wir damit eine Integralgleichung für $y(r)$:

$$\begin{aligned} y(r) &= 1 + \rho \int d^3\vec{r}' c(\vec{r}') (g(|\vec{r} - \vec{r}'|) - 1) \\ &\stackrel{(2.7.8)}{=} 1 - \rho \int_{r' < \sigma} d^3\vec{r}' y(r') (g(|\vec{r} - \vec{r}'|) - 1) \\ &\stackrel{(2.7.9)}{=} 1 + \rho \int_{r' < \sigma} d^3\vec{r}' y(r') - \rho \int_{r' < \sigma, |\vec{r} - \vec{r}'| > \sigma} d^3\vec{r}' y(r') y(|\vec{r} - \vec{r}'|). \end{aligned}$$

Diese Gleichung kann durch Laplace-Transformation gelöst werden und man erhält nach längerer Rechnung ein Polynom 3. Grades für $c(r)$,

$$c(r) = \begin{cases} a + br + cr^3 & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

mit Koeffizienten a , b und c , die von der Dichte abhängen. Aus der Ornstein-Zernicke Relation (2.6.12) kann dann auch $g(r)$ berechnet werden. Das Ergebnis ist in Abb. 2.12 (rechts) gezeigt und stimmt gut mit Simulationsergebnissen überein.

Mit dem Kontakt-Theorem (2.4.13) ergibt sich dann mit $g(\sigma+) = -c(\sigma-)$ auch eine **viriale Zustandsgleichung nach Percus-Yevick**

$$\boxed{\frac{pV}{Nk_B T} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}} \quad (2.7.10)$$

Das Ergebnis ist in Abb. 2.12 (links) gezeigt.

2.8 Literaturverzeichnis Kapitel 2

- [1] M. Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [2] J. Hansen und I. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Elsevier Science, 2006.
- [3] H. Löwen. *Kolloide - auch für Physiker interessant?* Phys. Bl. **51** (1995), 165–168.
- [4] H. Löwen. *Statistical Physics and Spatial Statistics: The Art of Analyzing and Modeling Spatial Structures and Pattern Formation*. In: Hrsg. von K. R. Mecke und D. Stoyan. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000. Kap. Fun with Hard Spheres, 295–331.
- [5] H. N. Lekkerkerker und R. Tuinier. *Colloids and the Depletion Interaction*. Lecture Notes in Physics, Dordrecht: Springer Netherlands, 2011.
- [6] J. Barrat und J. Hansen. *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press, 2003.
- [7] G. W. Wu und R. J. Sadus. *Hard sphere compressibility factors for equation of state development*. AIChE J. **51** (2005), 309–313.

- [8] C. Dellago und H. A. Posch. *Realizing Boltzmann's dream: computer simulations in modern statistical mechanics*. In: *Boltzmann's Legacy*. Hrsg. von G. Gallavotti, W. Reiter und J. Yngvason. Zuerich, Switzerland: European Mathematical Society Publishing House, Okt. 2008, 171–202.
- [9] P. N. Pusey, W. van Meegen und W. van Meegen. *Phase behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres*. *Nature* **320** (1986), 340–342.
- [10] D. Marenduzzo, K. Finan und P. R. Cook. *The depletion attraction: An underappreciated force driving cellular organization*. *J. Cell Biol.* **175** (2006), 681–686.
- [11] A. Bräutigam. *Monte-Carlo-Simulation der Verarmungswechselwirkung harter Scheiben*. Bachelorarbeit. TU Dortmund, 2015.
- [12] F. Oosawa und S. Asakura. *Surface Tension of High-Polymer Solutions On Interaction between Two Bodies Immersed in a Solution of Macromolecules*. *J. Chem. Phys.* **22** (1954), 1255–1256.
- [13] A. Dinsmore und P. Warren. *Fluid-solid transitions on walls in binary hard-sphere mixtures*. *EPL* **40** (1997), 337–342.
- [14] J. K. Percus und G. J. Yevick. *Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates*. *Physical Review* **110** (Apr. 1958), 1–13.
- [15] M. S. Wertheim. *Exact solution of the percus-yevick integral equation for hard spheres*. *Phys. Rev. Lett.* **10** (1963), 321–323.
- [16] E. Thiele. *Equation of state for hard spheres*. *J. Chem. Phys.* **39** (1963), 474–479.

2.9 Übungen Kapitel 2

1. Gemeinsame Tangente

Zeigen Sie, dass die Koexistenzbedingungen $p_1 = p_2$ und $\mu_1 = \mu_2$ zweier Phasen 1 und 2 äquivalent sind zu

- (i) einer gemeinsamen Tangente an $f_N \equiv F/N$ als Funktion von $v = V/N$ oder
- (ii) einer gemeinsamen Tangente an $f_V \equiv F/V$ als Funktion von $\rho = N/V$.

2. Gitter-Gas

Wir betrachten ein Gas von N Teilchen, die über ein Paarpotential $V(\vec{r})$ wechselwirken mit Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j).$$

a) Zeigen Sie, dass die großkanonische Zustandssumme $Z_{gk}(T, \mu, V)$ durch

$$Z_{gk} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \right)^N \prod_{i=1}^N \int d^3\vec{r}_i \exp \left[-\frac{\beta}{2} \sum_{i,j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right]$$

gegeben ist.

b) Wir nehmen nun an, dass die Wechselwirkung einen sterischen Anteil der Reichweite σ enthält, der verhindert, dass 2 Teilchen sich näher als σ kommen. Wir teilen dann das Volumen V in $N_V = V/\sigma^3$ kleine (kubische) Subvolumina der Größe σ^3 auf. Wir führen die Besetzungszahl $n_\alpha = 0, 1$ der Zelle α ($\alpha = 1, \dots, N_V$) ein. Warum sollte $n_\alpha > 1$ nicht auftreten? Zeigen Sie, dass Sie in dieser Approximation die Zustandssumme als *Gitter-Gas*

$$Z_{gk} = \left(\prod_{\alpha=1}^{N_V} \sum_{n_\alpha=0,1} \right) \left(\frac{\sigma^3 e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \right)^{\sum_\alpha n_\alpha} \exp \left[-\frac{\beta}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N_V} n_\alpha n_\beta V(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta) \right]$$

schreiben können.

c) Setzen Sie $n_\alpha = (1 + s_\alpha)/2$ und $V(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta) = -J_{\alpha\beta}$ und zeigen Sie, dass die Zustandssumme äquivalent zur Zustandssumme des Ising-Modells für Spins s_α wird.

3. Zellmodell

Zeigen Sie (wie in Abb. 2.4 links gezeigt), dass das freie Volumen im Zellmodell durch

$$v_f = 8(v^{1/3} - v_{cp}^{1/3})^3 = \frac{8}{\sqrt{2}} \sigma^3 \left(\left(\frac{\eta_{cp}}{\eta} \right)^{1/3} - 1 \right)^3$$

gegeben ist, wenn es die Form der Wigner-Seitz-Zelle hat.

4. Tonks-Gas in $d = 1$

Betrachten Sie ein System aus N harten Kugeln mit dem Durchmesser σ auf einem Intervall $[0, L]$. Die Kugeln seien an den Positionen x_i mit $i = 1, \dots, N$ lokalisiert und belegen jeweils ein Intervall $[x_i - \sigma/2, x_i + \sigma/2]$. Der Hamiltonian des Systems ist

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \quad \text{mit} \quad V_{ij} = \begin{cases} \infty & r = |x_i - x_j| < \sigma \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Kugeln dürfen sich nicht überschneiden, ebenso dürfen am Rand befindliche Kugeln das Intervall nicht verlassen. Um überhaupt einen gültigen Zustand zu bekommen muss offensichtlich $\rho\sigma \leq 1$ gelten mit $\rho = N/L$.

- a) Bestimmen Sie die kanonische Zustandssumme Z_N des Systems und interpretieren Sie diese anschaulich. Dazu reicht es Z_N für kleine N zu bestimmen und dann sinnvoll zu verallgemeinern.
- b) Bestimmen Sie die Zustandsgleichung, indem Sie aus der Zustandssumme Z_N die Freie Energie F ableiten und daraus den Druck p .
- c) Entwickeln Sie Ihr Ergebnis aus **b)** für kleine ρ und vergleichen Sie in linearer Ordnung mit der Definition des zweiten Virialkoeffizienten

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dr \left(e^{-\beta V(r)} - 1 \right)$$

(hier in $d = 1$ im Gegensatz zu der Definition (2.2.13) in $d = 3$).

- d) Gibt es einen Phasenübergang?

5. Boyle-Temperatur

Wir betrachten ein Fluid mit einer Lennard-Jones Paarwechselwirkung

$$v(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.9.1)$$

siehe auch (2.2.2).

- a) Argumentieren Sie, dass der 2. Virialkoeffizient $B_2(T)$ eine Nullstelle als Funktion von T haben muss, indem Sie den Grenzfall kleiner und großer Temperaturen betrachten. Die Temperatur T_B , wo der 2. Virialkoeffizient verschwindet, heißt *Boyle-Temperatur*. Was bedeutet das für die "Idealität" des Fluides bei $T = T_B$?
- b) Versuchen Sie die Parameterabhängigkeit der Boyle-Temperatur zu berechnen (eventuell auftretende parameterfreie Integrale brauchen nicht unbedingt gelöst werden).

6. Gesetz der korrespondierenden Zustände

- a) Zeigen Sie, dass Sie für *alle* Paarpotentiale der Form

$$v(r) = \epsilon\phi(r/\sigma)$$

(also insbesondere auch das Lennard-Jones Potential (2.9.1)) Druck, Temperatur und Volumen geeignet umskalieren können,

$$\tilde{p} \equiv \frac{p}{p_0}, \quad \tilde{T} \equiv \frac{T}{T_0}, \quad \tilde{V} \equiv \frac{V}{V_0},$$

so dass die Zustandsgleichung bis zur zweiten Ordnung in der Virialentwicklung eine *universelle* Form annimmt:

$$\frac{\tilde{p}\tilde{V}}{Nk_B\tilde{T}} = 1 + \frac{N}{\tilde{V}} b_2(\tilde{T})$$

Bestimmen Sie die Funktion $b_2(x)$ (eventuell auftretende parameterfreie Integrale brauchen nicht gelöst werden).

- b) Was bedeutet das für das Phasendiagramm eines solchen Fluids?

7. Depletion Wechselwirkung

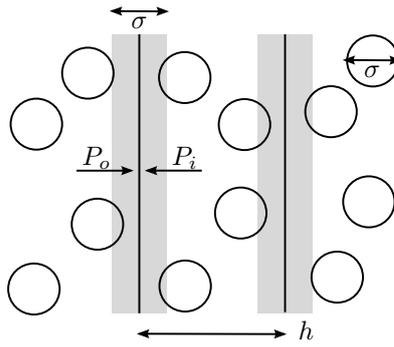


Abbildung 2.13: Zwei Ebenen in einem Bad harter Kugeln.

Betrachten Sie zwei parallele Ebenen im Abstand h in einem Bad aus harten Kugeln mit dem Durchmesser σ . Die Ebenen bewirken ein für die Kugeln ausgeschlossenes Volumen V_e (dabei soll $V_e/V \ll 1$ gelten), das in Abb. 2.13 als graue Fläche dargestellt ist. Wie lautet die freie Energie dieses Systems in Abhängigkeit von h ? Die freie Energie kann als ideal mit reduziertem Volumen angenommen werden. Was passiert bei $h < \sigma$? Berechnen Sie das Depletion-Potential $V_{\text{dep}}(h)$ und die zugehörige Kraft $F_{\text{dep}}(h)$. Zeigen Sie, dass dieses Ergebnis auch über das Druckgleichgewicht $\Delta P(h) = P_i - P_o$ hergeleitet werden kann.

8. Kumulanten

Zeigen Sie die Formeln (2.3.7),

$$\begin{aligned}\langle x \rangle_c &= \langle x \rangle \\ \langle x^2 \rangle_c &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \\ \langle x^3 \rangle_c &= \langle x^3 \rangle - 3\langle x \rangle^2 \langle x \rangle + 2\langle x \rangle^3\end{aligned}$$

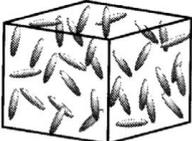
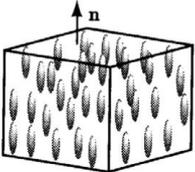
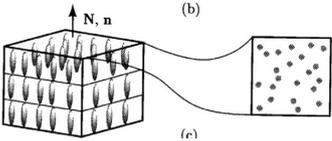
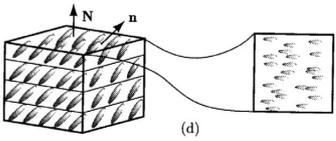
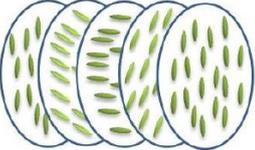
für die Kumulanten, indem Sie $\ln Z(\beta) = \ln \langle e^{-\beta x} \rangle$ nach β entwickeln bis zur 3. Ordnung.

3 Flüssigkristalle

Literatur zu diesem Teil: Ordnungsparameter aus [1], Landau-Theorie nach [1, 2], Onsager-Theorie aus [3, 4].

t

Flüssigkristalle bestehen aus **stäbchenförmigen Molekülen oder kolloidalen Teilchen** und können deshalb sowohl **Positionsordnung** als auch **Orientierungsordnung** ausbilden. Dies ermöglicht die Existenz zahlreicher neuer **Mesophasen** "zwischen" kristalliner und flüssiger Phase, insbesondere nematische und smektische Phasen.

| | | |
|---------------------------------|---|---|
| <p>isotrop (I)</p> |  | <ul style="list-style-type: none"> • keine Positionsordnung, flüssig • keine Orientierungsordnung |
| <p>nematisch (N)</p> |  | <ul style="list-style-type: none"> • keine Positionsordnung, flüssig • aber Orientierungsordnung, Richtung n |
| <p>smektisch A (SmA)</p> |  | <ul style="list-style-type: none"> • Positionsordnung nur in <i>einer</i> Richtung N, d.h. Schichten \perp N • innerhalb der Schichten keine Positionsordnung, 2D Flüssigkeit • Orientierungsordnung, Richtung n N auch in N-Richtung |
| <p>smektisch C (SmC)</p> |  | <ul style="list-style-type: none"> • wie smektisch A • aber Orientierungsrichtung n gekippt gegenüber N-Richtung |
| <p>cholesterisch</p> |  | <ul style="list-style-type: none"> • wie nematisch • aber Orientierungsrichtung n dreht kontinuierlich |

Daneben gibt es noch weitere **smektische Phasen** (smektisch B,F,I,L), wo z.B. bei smektisch B im Gegensatz zu smektisch A innerhalb der Schichten auch eine hexagonale (oder hexatische) **Bond-Orientierungsordnung** erhalten bleibt (in einer entkoppelten 2D-Schicht kann es keine echte langreichweitige Positionsordnung geben). Smechtisch F,I,L sind entsprechende Phasen mit hexatischer Ordnung aber mit einer Orientierung die gekippt gegenüber den Schichten ist (F,I,L unterscheiden sich dann durch die Kipprichtung relativ zu den Bondrichtungen). **Cholesterische** Phasen ergeben sich aus der nematischen Phase, wenn sich die Orientierungsrichtung kontinuierlich entlang einer Achse senkrecht zur Orientierung dreht. Dann entsteht eine helikale Überstruktur.

Wir werden uns hier ausschließlich mit dem I-N Übergang zwischen der isotropen und nematischen Phase, in dem die Orientierungsordnung etabliert wird, theoretisch auseinandersetzen.

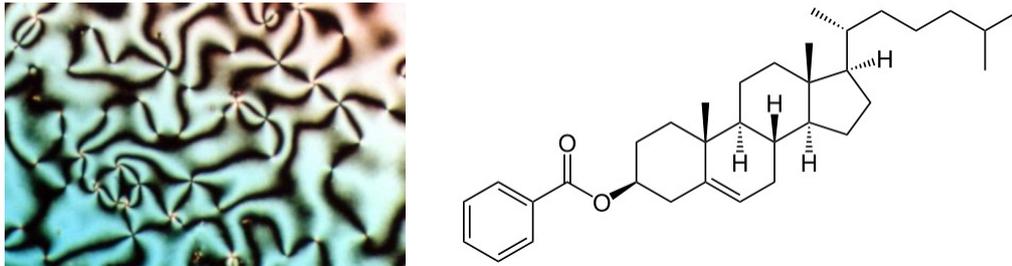


Abbildung 3.1: Links: Flüssigkristalle zeigen Schlierenstrukturen unter dem Polarisationsmikroskop. Rechts: Stäbchenförmige chemische Struktur von Cholesterylbenzoat, dem ersten 1888 entdeckten Flüssigkristall.

Flüssigkristalle wurden 1888 von Reinitzer und Lehmann entdeckt, die bei Cholesterylbenzoat (siehe Abb. 3.1 (rechts)) *zwei* Schmelzpunkte feststellten: Bei 145°C wird Cholesterylbenzoat flüssig; Doppelbrechung und ein milchig-trübes Aussehen bestehen dann bis 179°C fort; über 179°C wird Cholesterylbenzoat dann klar und zeigt keine Doppelbrechung mehr. Cholesterylbenzoat hat bei 179°C einen Übergang von der doppelbrechenden nematischen zur isotropen Phase. **Doppelbrechung (birefringence)** heißt, dass der Brechungsindex eines Materials abhängig von der Polarisation des Lichts ist (ein Lichtstrahl kann dadurch in zwei Strahlen gebrochen werden) und ist eine typische Eigenschaft eines optisch anisotropen Materials. In Flüssigkristallen in der nematischen Phase wird diese Anisotropie durch die polarisierbaren länglichen Moleküle mit einheitlicher Orientierung hervorgerufen. Die anisotropen optischen Eigenschaften zeigen sich bei Flüssigkristallen auch unter dem Polarisationsmikroskop, siehe Abb. 3.1 (links). 1969 synthetisierte Kelker mit MBBA den ersten Flüssigkristall, der bei Raumtemperatur flüssig und nematisch ist. 1973 synthetisiert Gray mit Cyanobiphenyl einen weiteren solchen Flüssigkristall, der chemisch stabiler ist und in Flüssigkristall(LCD)-Bildschirmen eingesetzt wurde. Das Prinzip des LCD-Displays ist 1970 von Schadt und Helfrich (Hoffmann-La Roche) als "nematische Drehzelle" (twisted nematic display) patentiert worden. 1991 erhält Pierre Gilles de Gennes den Nobelpreis "for discovering that methods developed for studying order phenomena in simple systems can be generalized to more complex forms of matter, in particular to liquid crystals and polymers", also für seine theoretischen Arbeiten zu Flüssigkristallen.

Typische längliche Moleküle, die Flüssigkristallphasen bilden (MBBA oder Cyanobiphenyl), sind $\sim 20\text{\AA}$ lang. Ein wichtiges Beispiel für kolloidale harte Stäbchen, die Flüssigkristallphasen bilden, ist der Tobacco Mosaic Virus (TMV), der als $\sim 300\text{nm}$ langes und nahezu hartes Stäbchen angesehen werden kann. Auch relative steife (semiflexible) Polymere wie DNA können Flüssigkristallphasen ausbilden.

Flüssigkristalle können weiter als thermotrop oder lyotrop klassifiziert werden:

- **Thermotrope** Flüssigkristalle durchlaufen flüssigkristalline Phasenübergänge als Funktion

der **Temperatur**, typischerweise in der Sequenz $I \rightarrow N \rightarrow \text{SmA} \rightarrow \text{SmC}$ mit *abnehmender* Temperatur. Wenn die Übergänge temperaturabhängig durchlaufen werden, impliziert das, dass sie nicht nur entropisch, sondern durch Wechselwirkungen getrieben werden. Typische Beispiele thermotrope Flüssigkristalle sind kleine längliche Moleküle wie MBBA oder Cyanobiphenyl

- **Lyotrope** Flüssigkristalle durchlaufen die Phasenübergänge mit zunehmender **Dichte** in der typischen Sequenz $I \rightarrow N \rightarrow \text{SmA} \rightarrow \text{SmC}$. In diesen Systemen sind die Phasenübergänge dann hauptsächlich entropisch getrieben durch sterische Wechselwirkungen. Ein wichtiges Beispiel ist der TMV.
- Wenn zusätzlich die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel eine Rolle spielt und die stäbchenförmigen Teilchen beispielsweise hydrophile und hydrophobe Teile aufweisen (Amphiphile in Wasser), können sich noch weiter lyotrope Mesophasen bilden wie Mizellen, Vesikel, kolumnare und lamellare Strukturen. Dies wird in späteren Kapiteln bei Lipiden noch thematisiert werden.

3.1 Ordnungsparameter

Um den isotrop-nematischen Übergang zu verstehen, definieren wir einen geeigneten tensoriellen und skalaren Ordnungsparameter für Orientierungsordnung.

Wir werden uns im Folgenden mit dem I-N Übergang beschäftigen und benötigen einen Ordnungsparameter für die nematische Orientierungsordnung. Dieser Ordnungsparameter ist über die Einheitsvektoren \vec{v}^α für die Orientierung von Teilchen $\alpha = 1, \dots, N$ ($(\vec{v}^\alpha)^2 = 1$) definiert.

Zunächst stellen wir fest, dass die einfachste Ansatz $\langle \vec{v}^\alpha \rangle$ für Ordnungsparameter ungeeignet sein wird, da Flüssigkristalle aus stäbchenförmigen, aber **unpolaren** Teilchen/Molekülen bestehen (ein Cartoon eines solchen Moleküls ist eine Linie, aber *kein* Pfeil im Unterschied z.B. zu einem magnetischen Spin). Daher unterscheiden sich Konfigurationen \vec{v}^α und $-\vec{v}^\alpha$ *nicht* und es gilt

$$\langle \vec{v}^\alpha \rangle = -\langle \vec{v}^\alpha \rangle = 0.$$

Damit sind Ordnungsparameteransätze, die linear in \vec{v}^α sind unbrauchbar, um Ordnung zu detektieren.

Ein Ordnungsparameter sollte also *quadratisch* in den \vec{v}^α sein und daher ein **Tensor zweiter Stufe** (also eine Matrix). Naheliegender ist der Ansatz

$$\tilde{Q}_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \langle \nu_i^\alpha \nu_j^\alpha \rangle \quad (3.1.1)$$

Wegen $\langle (\vec{v}^\alpha)^2 \rangle = 1$ ist $\text{Sp} \tilde{Q} = 1$ fest und enthält keine Information. Daher können wir \tilde{Q} auch spurfrei machen und erhalten

$$Q_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \langle \nu_i^\alpha \nu_j^\alpha \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ij} \quad (3.1.2)$$

als **symmetrischen, spurfreien Tensor-Ordnungsparameter** \underline{Q} .

Wir prüfen zuerst nach, ob dieser Ordnungsparameter nematische Ordnung detektiert. In der isotropen Phase gilt

$$\langle \nu_i^\alpha \nu_j^\alpha \rangle = \delta_{ij} \langle (\nu_i^\alpha)^2 \rangle = \frac{1}{3} \delta_{ij}$$

und daher auch $\underline{\underline{Q}} = 0$ bei Abwesenheit von Ordnung. Bei perfekter nematischer Ordnung gilt $\vec{v}^\alpha = \pm \vec{n}$, d.h. *alle* Stäbchen sind parallel zu einem Einheitsvektor \vec{n} . Dann gilt

$$Q_{ij} = n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}$$

d.h. $\underline{\underline{Q}} \neq 0$ zeigt Ordnung an und man kann Richtung \vec{n} als Eigenvektor von $\underline{\underline{Q}}$ zum größten Eigenwert $2/3$ extrahieren.

Dies motiviert das weitere Vorgehen. Wir diagonalisieren $\underline{\underline{Q}}$ und nennen

$$\text{Größter Eigenwert} \equiv \frac{2}{3} S$$

$$\text{Einheits-Eigenvektor zum größten Eigenwert} \equiv \vec{n} = \mathbf{Direktor}$$

S soll den Grad der nematischen Ordnung angeben und wird $= 1$ bei perfekter Ordnung und der Direktor \vec{n} gibt die Orientierung an. Im Hauptachsensystem ist dann wegen Spurfreiheit

$$\underline{\underline{Q}} = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} S & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} S + \eta & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3} S - \eta \end{pmatrix}$$

mit einem weiteren Parameter η , der beschreibt wie rotationssymmetrisch das System um die \vec{n} -Achse ist. Normalerweise sind die Flüssigkristallmoleküle voll axialsymmetrisch um ihre lange Achse und wir haben $\eta = 0$. Man spricht dann von einem **uniaxialen** Flüssigkristall. In diesem Fall gilt

$$\boxed{Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right)} \quad (3.1.3)$$

Der gesamte Ordnungsparameter-Tensor $\underline{\underline{Q}}$ ist dann also vollständig durch lediglich 3 Parameter (ein Parameter S und 2 Parameter für den Einheitsvektor \vec{n}) gegeben.¹

Der Parameter S ist $= 0$ in der isotropen Phase und $= 1$ in einer perfekten nematischen Phase und daher ein guter **skalärer Ordnungsparameter**, wenn wir nicht an der Orientierungsrichtung \vec{n} interessiert sind. Dieser Parameter kann auch direkt gemessen werden, wenn \vec{n} bekannt ist. Dazu bilden wir $\vec{v}^\alpha \cdot \vec{n} = \cos \Theta^\alpha$,

$$\Theta^\alpha \equiv \text{Winkel von Stäbchen } \alpha \text{ mit Direktor.}$$

Dann gilt

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} S &= \sum_{i,j=1}^3 n_i Q_{ij} n_j \\ &\stackrel{(3.1.2), |\vec{n}|=1}{=} \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \left(\underbrace{\left\langle \left(\sum_i \nu_i^\alpha n_i \right) \right\rangle}_{\cos \Theta^\alpha} \underbrace{\left(\sum_j \nu_j^\alpha n_j \right)}_{\cos \Theta^\alpha} - \frac{1}{3} \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \left(\langle \cos^2 \Theta^\alpha \rangle - \frac{1}{3} \right) \end{aligned}$$

also

$$\boxed{S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta^\alpha - 1 \rangle} \quad (3.1.4)$$

¹ Ein symmetrischer, spurfreier Tensor-Ordnungsparameter $\underline{\underline{Q}}$ hat noch 5 freie Parameter. Die zusätzlich angenommene Rotationssymmetrie um die \vec{n} -Achse reduziert die Anzahl freier Parameter dann auf 3.

Bei Gleichverteilung der Θ^α folgt $S = 0$ in der isotropen Phase,² wenn $\Theta^\alpha = 0, \pi$ in der perfekten nematischen Ordnung, folgt $S = 1$. S ist also in der Tat ein geeigneter skalarer Ordnungsparameter.

3.2 Erinnerung: Landau-Theorie

Die phänomenologische Landau-Theorie beruht auf einer Entwicklung der freien Energie nach Potenzen des Ordnungsparameter, die die Symmetrien des Systems respektiert.

Verschiedene Phasen eines Systems unterscheiden sich in ihrer **Symmetrie**, was durch einen **Ordnungsparameter** gemessen wird:

- In der ungeordneten Phase hat das System die volle Symmetrie des Hamiltonians und der Ordnungsparameter ist $= 0$.
- In der geordneten Phase ist eine Symmetrie des Hamiltonians gebrochen und der Ordnungsparameter ist $\neq 0$.

Wichtige **Beispiele** folgen:

- 1) Die Kondensation (z.B. eines Van-der-Waals Gases, siehe Kapitel 2.5). Hier ist die Dichtedifferenz $\Delta\rho = \rho - \rho_{\text{gas}}$ ein geeigneter Ordnungsparameter. Für $T > T_c$ ist $\Delta\rho = 0$ und Gas und Flüssigkeit unterscheiden sich nicht. Für $T < T_c$ koexistieren zwei Phasen am Übergang und wir haben $\Delta\rho = 0$ in der Gasphase und $\Delta\rho = \rho_{\text{flüssig}} - \rho_{\text{gas}}$ in der Flüssigkeit, siehe Abb. 3.2.
- 2) Der magnetische Übergang **Paramagnet-Ferromagnet**. Hier ist der Ordnungsparameter die Magnetisierung \vec{m} . Für $T > T_c$ in der paramagnetischen Phase ist $\vec{m} = 0$ bei $\vec{H} = 0$ (kein Magnetfeld). Für $T < T_c$ liegt ein Ferromagnet vor, wo zwei Phasen $\pm\vec{m} \neq 0$ mit entgegengesetzter spontaner Magnetisierung koexistieren, siehe Abb. 3.2. In der Tieftemperaturphase ist die **diskrete Z_2 -Symmetrie** $\vec{m} \leftrightarrow -\vec{m}$ gebrochen. Das einfachste Modell für diesen Übergang ist das **Ising-Modell**

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - H \sum_i s_i$$

das äquivalent zu einem **Gittergas-Modell** für den Kondensationsübergang ist.

- 3) Ein weiteres Beispiel ist der **isotrop-nematische Übergang** unseres Flüssigkristalls. Hier ist der Tensor \underline{Q} aus (3.1.2) der Ordnungsparameter oder der skalare Parameter S aus (3.1.4).

In der isotropen Phase ist dann $S = 0$, in der nematischen $S > 0$. Hier ist in der nematischen Phase die volle **Rotationssymmetrie bezgl Stäbchendrechung** gebrochen.

Die Idee der Landau-Theorie ist folgende: Da der Ordnungsparameter ψ klein ist am kritischen Punkt, entwickeln wir das entsprechende thermodynamische Potential im Ordnungsparameter und zwar so, dass die Entwicklung die Symmetrien des Problems respektiert. I. Allg. ist $\psi(\vec{r})$ ein Ordnungsparameter-**Feld**. In der **Landau-Theorie** betrachten wir nur den homogenen Fall $\psi(\vec{r}) = \psi = \text{const}$, in der vollen **Ginzburg-Landau-Theorie** auch räumliche Fluktuationen $\psi(\vec{r})$.

Als Beispiel betrachten wir die ψ^4 -**Theorie** als **Landau-Theorie** für das **Ising-Modell**.

- Hier ist $\psi = m$ ein homogener, skalarer Ordnungsparameter.
- Die Symmetrie des Ising-Modells ist die **diskrete Z_2 -Symmetrie** $m \leftrightarrow -m$.

² Bei Mittelung über die Kugelschale

$$\langle \cos^2 \Theta \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\pi d\Theta \sin \Theta \cos^2 \Theta = \frac{1}{3}$$

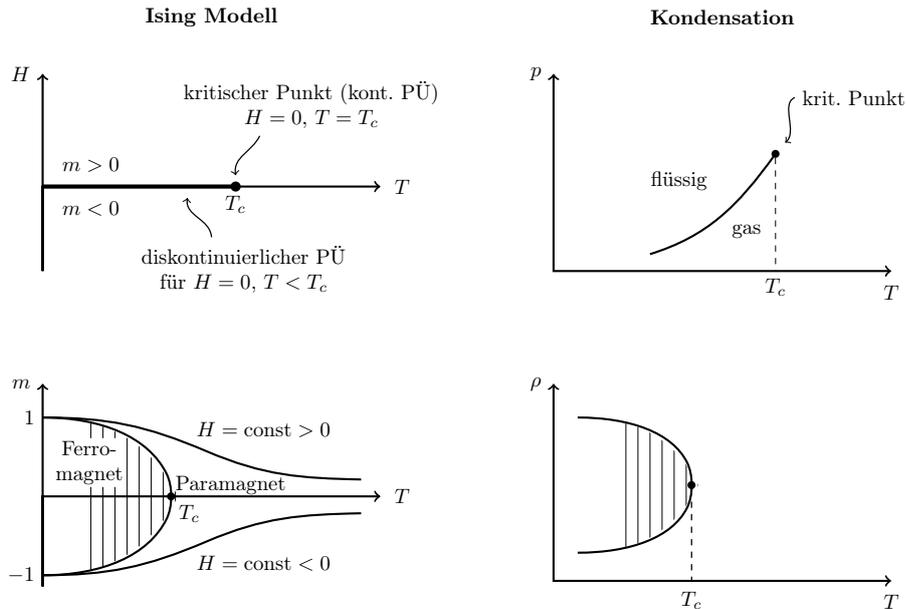


Abbildung 3.2: Links: Phasendiagramme des Ising-Modells. Oben in der H - T -Ebene der intensiven Kontrollparameter, unten in der m - T -Ebene des Ordnungsparameters $m = M/N$ und der Temperatur für $H = 0$, $H > 0$ und $H < 0$. Rechts: Analoge Phasendiagramme der Kondensation, z.B. des van-der-Waals Gases. Oben Phasendiagramm in der p - T -Ebene der intensiven Kontrollparameter, unten in der ρ - T -Ebene des Ordnungsparameters ρ (Dichte) und der Temperatur. Schraffierte Bereiche zeigen Koexistenz zweier Phasen an.

- Wir entwickeln $f = f(T, m)$, d.h. das thermodynamische Potential, das von m abhängt bis zur 4. Ordnung

$$f(T, m) = f_0(T) + a(T)m^2 + \frac{1}{2}bm^4 \quad (3.2.1)$$

- Wir nehmen dabei nur gerade Terme mit, die die $m \leftrightarrow -m$ -Symmetrie respektieren.
- Der höchste Koeffizient b muss > 0 sein, sonst wird $f(T, m)$ thermodynamisch instabil, d.h. die freie Energie wäre konkav.
- Der quadratische Koeffizient $a = a(T)$ muss dagegen einen Vorzeichenwechsel bei $T = T_c$ haben, sonst gibt es keinen Phasenübergang, da $f(T, m)$ sonst immer konvex.
- Die Landau-Theorie ist **phänomenologisch**: Es geht keinerlei mikroskopische Information zu $a(T)$ und $b(T)$ in die Theorie ein.
- Der nächste Schritt besteht darin ein magnetisches Feld H einzuführen und eine **Legendre-Transformation** zu einem Potential $g = g(T, H)$ vorzunehmen. Dazu bilden wir

$$\tilde{g}(T, H, m) = f(T, m) - Hm$$

und minimieren bezgl. m

$$g(T, H) = \min_m \tilde{g}(T, H, m) \quad \text{also} \quad H = \frac{\partial f}{\partial m} \quad (3.2.2)$$

was dann auch $H = H(m)$ bzw. nach Umkehrung $m = m(H)$ bestimmt. Wir erhalten

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial \tilde{g}}{\partial m} = 2a(T)m + 2bm^3 - H$$

- Für $\underline{H = 0}$ finden wir:

$$m(T) = \begin{cases} 0 & a(T) > 0 \\ \pm \left(\frac{|a(T)|}{b} \right)^{1/2} & a(T) < 0 \end{cases}$$

damit ein Phasenübergang bei $T = T_c$ stattfindet muss $a(T_c) = 0$ und

$$a(T) \approx a'(T_c)(T - T_c), \text{ also } a(T) \propto t \equiv \frac{T - T_c}{T_c}$$

mit $a'(T_c) > 0$ für $T \approx T_c$ gelten, siehe Abb. 3.3; t wird **reduzierte Temperatur** genannt.

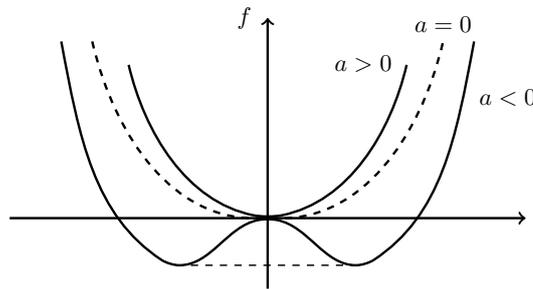


Abbildung 3.3: Freie Energie $\tilde{g}(T, 0, m) = f(T, m)$ der Landau ψ^4 -Theorie für $a > 0$ und $a < 0$. Für $a < 0$ ergibt sich eine thermodynamische Instabilität bezgl. Phasentrennung in zwei Phasen mit Magnetisierungen $m \neq 0$ und $-m \neq 0$. Daher findet ein Phasenübergang bei $a = 0$ statt.

Damit erhalten wir

$$m(T) \propto \pm |t|^\beta \quad \text{mit} \quad \beta_L = \beta_{\text{MF}} = \frac{1}{2} \quad (3.2.3)$$

also den Mean-Field Wert für den Exponenten β .

- Ähnlich können wir *alle* Mean-Field kritischen Exponenten mit Hilfe der Landau-Theorie reproduzieren. Wir haben einen kritischen Punkt bei T_c und einen Phasenübergang 1. Ordnung mit Phasenkoexistenz für $T < T_c$, Abb. 3.2 (links oben).

3.3 Landau-Theorie für isotrop-nematischen Übergang

Wir entwickeln die Landau-Theorie für den isotrop-nematischen Übergang eines thermotropen Flüssigkristalls. Wir finden einen Term dritter Ordnung in der Landau freien Energie, der zu einem Phasenübergang 1. Ordnung führt.

Hier ist ein geeigneter Ordnungsparameter der Tensor Q_{ij} aus (3.1.2). Wir müssen dann die Landau freie Energie $f = f(Q_{ij})$ formulieren, die die relevanten Symmetrien des Systems respektiert. Die relevante Symmetrie ist hier die **Rotationssymmetrie bezgl. Stäbchendrechung**. Die Spiegelsymmetrie der unpolaren Teilchen bleibt ungebrochen und ist "eingebaut" in die Definition von Q_{ij}

aus (3.1.2). Solche Rotationen führen zu Transformationen $\underline{Q} \rightarrow \underline{O}^t \underline{Q} \underline{O}$ mit einer dreidimensionalen orthogonalen Matrix \underline{O} . Die freie Energie kann also nur aus Invarianten bezgl. solcher Rotationen bestehen. Diese Invarianten sind³

$$\text{Sp } \underline{Q}^p, \quad p = 2, 3, \dots$$

(bei $p = 1$ ergibt sich ja $\text{Sp } \underline{Q} = 0$).

Wir entwickeln nun $f = f(Q_{ij})$ bis zur 4. Ordnung in diesen Invarianten,

$$f = a \left(\frac{3}{2} \text{Sp } \underline{Q}^2 \right) - \frac{2}{3} c \left(\frac{9}{2} \text{Sp } \underline{Q}^3 \right) + \frac{b}{2} \left(\frac{3}{2} \text{Sp } \underline{Q}^2 \right)^2 = aS^2 - \frac{2}{3} cS^3 + \frac{1}{2} bS^4 \quad (3.3.1)$$

wo wir

$$\begin{aligned} \text{Sp } \underline{Q}^2 &= \frac{2}{3} S^2, \quad \text{Sp } \underline{Q}^3 = \frac{2}{9} S^3 \\ \text{Sp } \underline{Q}^4 &= \frac{2}{9} S^4 = \frac{1}{2} \left(\text{Sp } \underline{Q}^2 \right)^2 \end{aligned}$$

benutzt haben. Die letzte Zeile zeigt auch, dass sich $\text{Sp } \underline{Q}^4$ durch $\left(\text{Sp } \underline{Q}^2 \right)^2$ ausdrücken lässt.

Das Ergebnis (3.3.1) zeigt, dass wir es hier mit einer ψ^3 -**Theorie** zu tun haben, da der Term 3. Ordnung *nicht* durch die Symmetrie verboten ist (im Gegensatz zur Landau-Theorie für das Ising-Modell, wo die $m \leftrightarrow -m$ Symmetrie solche Terme verbietet). Dies führt dazu, dass wir für $c \neq 0$ einen **Phasenübergang 1. Ordnung** finden werden, auch ohne ein zusätzliches "ordnendes Feld" (d.h. "H=0", es gibt keinen Term $-HS$ wie der Magnetfeldterm im Ising-Modell).

Der Übergang wird wieder durch einen Vorzeichenwechsel im Koeffizienten a ausgelöst. Wir betrachten nun einen **thermotropen** Flüssigkristall, wo dieser Vorzeichenwechsel als Funktion der Temperatur bei einer Temperatur $T = T^*$ stattfindet,

$$a = a(T) = \alpha(T - T^*).$$

Nun minimieren wir $f(S)$ aus (3.3.1):

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial f}{\partial S} = 2a(T)S - 2cS^2 + 2bS^3 \\ \Rightarrow \underbrace{S=0}_{\text{isotrop}} \quad \text{oder} \quad & \underbrace{S = S_{\pm} = \frac{1}{2} \frac{c}{b} \pm \left(\frac{1}{4} \frac{c^2}{b^2} - \frac{a(T)}{b} \right)^{1/2}}_{c > 0 \Rightarrow S_+ > 0 \text{ nematische Phase}} \end{aligned}$$

Wir erhalten also bis zu drei Extrema, wie in der Abb. gezeigt. Das isotrope Minimum bei $S = 0$ existiert für $T > T^*$.

Das Minimum $S_+ > 0$ der nematischen Phase (ebenso wie das Maximum S_-) existiert für

$$\frac{1}{4} \frac{c^2}{b^2} - \frac{a(T)}{b} > 0 \quad \Leftrightarrow \quad T < T^{**} = T^* + \frac{c^2}{4\alpha b}$$

also bereits oberhalb der Temperatur T^* . Im Temperaturbereich $T^* < T < T^{**}$ koexistieren also nematisches und isotropes Minimum.

³ Auch die Determinante $\det \underline{Q}$ ist eine bekannte Invariante. Sie lässt sich tatsächlich auch durch Invarianten $\text{Sp } \underline{Q}^p$ ausdrücken. In zwei Dimensionen gilt beispielsweise $\det \underline{Q} = \frac{1}{2} (\text{Sp } \underline{Q})^2 - \frac{1}{2} \text{Sp } \underline{Q}^2$.

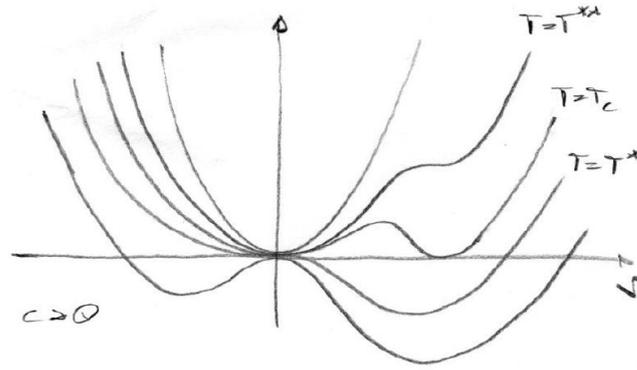


Abbildung 3.4: Freie Energie $f(S)$ nach (3.3.1). Der diskontinuierliche Übergang mit einem Sprung im globalen Minimum findet bei T_c statt. Die Temperaturen T^* und T^{**} ($T^* < T_c < T^{**}$) sind die Grenzen der Metastabilität (Spinodalen) der isotropen bzw. nematischen Phase.

Der Phasenübergang findet statt, wenn beide Minima die gleiche Energie haben, also

$$\begin{aligned}
 0 &= f(0) = f(S_+) \\
 \Rightarrow S_+ &= 3 \frac{a(T)}{c} \iff a(T_c) = \frac{2c^2}{9b} \\
 T_c &= T^* + \frac{2c^2}{9\alpha b} < T^{**}
 \end{aligned}$$

Insgesamt ergibt sich also folgendes Bild, siehe Abb. 3.4:

- Bei $T = T_c$ springt das stabile Minimum **diskontinuierlich** von $S = 0$ (isotrop) zu $S = S_+ > 0$ (nematisch), es liegt also ein **Phasenübergang 1. Ordnung** vor.
- Für $T_c < T < T^{**}$ oder $\frac{2c^2}{9b} < a(T) < \frac{1}{4} \frac{c^2}{b}$ ist die nematische Phase nur **metastabil** und die isotrope Phase das globale stabile Energieminimum.
- Für $T^* < T < T_c$ oder $0 < a(T) < \frac{2c^2}{9b}$ ist die isotrope Phase nur **metastabil** und die nematische Phase das globale stabile Energieminimum.
- Daher ergibt sich insgesamt **Hysterese** im Bereich $T^* < T < T^{**}$. Die Temperaturen T^* und T^{**} sind die Grenzen der Metastabilität (Spinodalen) der isotropen bzw. nematischen Phase.

In der Landau-Theorie können T_c (für thermotrope Flüssigkristalle) oder ρ_c (für lyotrope Flüssigkristalle) *nicht* vorhergesagt werden, aber:

- Die Ordnung des Phasenübergangs kann bestimmt werden.
- Das Verhalten nahe T_c (z.B. die Temperaturabhängigkeit von S_+) kann berechnet werden.

T_c kann nur aus einer mikroskopischen Theorie wie der Onsager-Theorie im nächsten Abschnitt (für lyotrope Flüssigkristalle) oder der Mayer-Saupe-Theorie aus mikroskopischen Parametern bestimmt werden.

3.4 Onsager-Theorie

Die Onsager-Theorie ist eine mikroskopische Dichtefunktionaltheorie für den isotrop-nematischen Übergang langer harter Stäbchen. Wir finden einen Phasenübergang 1. Ordnung und können die koexistierenden Dichten der beiden Phasen vorhersagen.

Die Onsager-Theorie [3] ist eine Theorie für den I-N Übergang für *lange harte* Stäbchen mit Länge L , Durchmesser D und $L \gg D$. Wir betrachten den dreidimensionalen Fall. Die Wechselwirkung zwischen den Stäbchen ist rein **sterisch**, d.h. Stäbchen dürfen nicht überlappen. Damit liegt ein **athermisches lyotropes** System vor, der I-N Übergang ist hier ein rein **entropischer** Übergang und das Phasenverhalten hängt nur von der Dichte ρ ab.

Die Theorie basiert auf der Virialentwicklung aus Kapitel 2.3. Nur im Limes großer L wird ρ dann am Phasenübergang ausreichend klein sein, damit dies gerechtfertigt ist.

Die **freie Energie** bis zur **2. Ordnung in der Virialentwicklung** können wir für Punktteilchen mit Paarwechselwirkung $v(\vec{r})$ aus der Virialentwicklung der Zustandsgleichung (2.2.13) herleiten:

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{v} + B_2(T) \frac{1}{v^2}$$

$$p = - \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T, \quad v = \frac{1}{\rho}$$

$$\boxed{\frac{f(\rho)}{k_B T} = \frac{f_0(T)}{k_B T} + \ln \rho + B_2(T) \rho,} \quad (3.4.1)$$

wobei $B_2(T)$ der 2. Virialkoeffizient aus (2.2.13) und $f_0(T) = \ln(\Lambda^3) - 1$ (neben $\ln \rho$) ein Beitrag vom wechselwirkungsfreien idealen Gas ist, siehe (2.1.2).

Für sterische Wechselwirkungen mit ausgeschlossenen Volumen V_a gilt

$$\boxed{B_2 = \frac{1}{2} V_a,} \quad (3.4.2)$$

d.h. das effektiv ausgeschlossene Volumen ist $V_a/2$. Dies hatten wir in Kapitel für harte Kugeln in (2.4.3) explizit berechnet ($B_2 = 4v_s$, $V_a = 8v_s$) und uns in (2.4.21) nochmal auf andere Art klargemacht. Die Herleitung in (2.4.21) überträgt sich auf anders geformte Objekte wie Stäbe.

Wir wollen nun die freie Energie (3.4.1) auf harte Stäbe mit **Schwerpunkten** \vec{r}_n ($n = 1, \dots, N$) und **Orientierungen** $\Omega_n = (\Theta_n, \varphi_n)$ des in Kugelkoordinaten parametrisierten Einheitsvektors \vec{v}^n verallgemeinern: Nach Onsager [3] fassen wir die verschiedenen Orientierungen Ω als **verschiedene Teilchensorten** s auf mit Teilchenzahlen N_s , die $\sum_s N_s = N$ erfüllen, und verallgemeinern (3.4.1) auf ein System mit verschiedenen Teilchensorten. Wenn wir nur eine Teilchensorte haben, gilt

$$\frac{F(N)}{k_B T} = N \frac{f_0}{k_B T} + N \ln \frac{N}{V} + \frac{1}{V} N^2 B_2(T).$$

Für viele Teilchensorten gilt

$$\frac{F(\{N_s\})}{k_B T} = \sum_s N_s \frac{f_0}{k_B T} + \sum_s N_s \ln \frac{N_s}{V} + \frac{1}{V} \sum_s \sum_{s'} N_s N_{s'} B_{2,s,s'}(T)$$

$$B_{2,s,s'}(T) = -2\pi \int dr r^2 \left(e^{-\beta v_{s,s'}(r)} - 1 \right),$$

wo wir angenommen haben, dass $f_{0,s} = f_0$ für alle s gleich ist und der Virialkoeffizient über Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Teilchensorten definiert ist (die allgemeinere freie Energie kann auch wieder über eine verallgemeinerte Virialgleichung (2.2.4), eine verallgemeinerte Paarkorrelation und Virial-Zustandsgleichung (2.2.11) gezeigt werden). Mit

$$f = \frac{F}{N} \quad \text{und} \quad \rho = \frac{N}{V} \quad \text{und} \quad N_s = Np_s \quad \text{mit Teilchenfraktionen } p_s \quad \text{mit} \quad \sum_s p_s = 1$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{f(\rho, \{p_s\})}{k_B T} &= \frac{f_0}{k_B T} + \sum_s p_s \ln(\rho p_s) + \rho \sum_s \sum_{s'} p_s p_{s'} B_{2,s,s'}(T) \\ &= \underbrace{\frac{f_0}{k_B T} + \ln \rho}_{\text{idealer Anteil}} + \underbrace{\sum_s p_s \ln p_s}_{\text{Mischungsentropie}} + \rho \underbrace{\sum_s \sum_{s'} p_s p_{s'} B_{2,s,s'}(T)}_{\text{„gemittelter“ 2. Virialkoeffizient}} \end{aligned}$$

Jetzt gehen wir von diskreten Teilchensorten/Orientierungen s zu einer kontinuierlichen Orientierung Ω über und von p_s zu dem Anteil $p(\Omega)d\Omega$ von Teilchen mit Orientierungen in $[\Omega, \Omega + d\Omega]$, der gemäß

$$\int d\Omega p(\Omega) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\Theta \sin \Theta p(\varphi, \Theta) = 1 \quad (3.4.3)$$

normiert ist, und erhalten für die freie Energie

$$\boxed{\frac{f(\rho, p(\Omega))}{k_B T} = \frac{f_0}{k_B T} + \ln \rho + \int d\Omega p(\Omega) \ln p(\Omega) + \rho \int d\Omega \int d\Omega' p(\Omega) p(\Omega') B_2(T, \Omega, \Omega')}. \quad (3.4.4)$$

Für *harte* Stäbchen gilt nun analog zu harten Kugeln nach (3.4.2)

$$B_2(T, \Omega, \Omega') = \frac{1}{2} V_a(\Omega, \Omega') \quad (3.4.5)$$

$V_a(\Omega, \Omega') =$ Ausgeschlossenes Volumen, wenn 2 Stäbchen Orientierungen Ω, Ω' haben.

Dies führt auf

$$\boxed{\frac{f(\rho, p(\Omega))}{k_B T} = \underbrace{\frac{f_0}{k_B T} + \ln \rho}_{\text{ideales Gas}} + \underbrace{\int d\Omega p(\Omega) \ln p(\Omega)}_{-s_{\text{rot}}/k_B} + \underbrace{\frac{\rho}{2} \int d\Omega \int d\Omega' p(\Omega) p(\Omega') V_a(\Omega, \Omega')}_{-s_{\text{trans}}/k_B}, \quad (3.4.6)$$

wo

$$s_{\text{rot}} = \text{Rotationsentropie pro Stäbchen} \quad (3.4.7)$$

= Entropie der Ω -Verteilung

$$s_{\text{trans}} = \text{Translationsentropie pro Stäbchen} \quad (3.4.8)$$

$$= \text{const} - \frac{V_a}{2} = \text{für Schwerpunkte effektiv zugängliches Volumen bei Parallelverschiebung.} \quad (3.4.9)$$

Hier gibt es charakteristische Spezialfälle (siehe Abb. 3.5):

- Parallele Stäbchenkonfigurationen ($\Theta = \Theta' = 0$) sind typisch für die nematische Phase und wir finden

$$V_a(\Omega, \Omega') = 2\pi D^2 L.$$

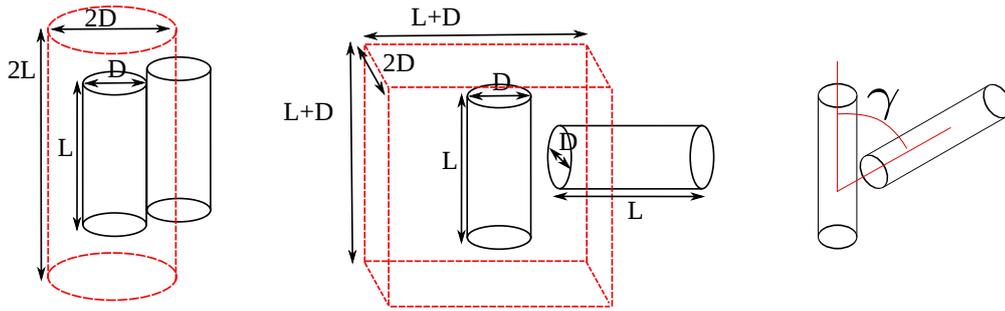


Abbildung 3.5: Ausgeschlossenes Volumen $V_a(\Omega, \Omega')$ für parallel ($\Theta = \Theta' = 0$, links, $V_a = \pi D^2 2L$) und senkrecht ($\Theta = 0, \Theta' = \pi/2, \gamma = \pi/2$, rechts, $V_a \approx 2D(L+D)^2 \approx 2DL^2$) stehende Stäbchen (jeweils in rot). Parallele Stäbchen sind typisch für die nematische Phase, senkrechte Stäbchen maximieren das ausgeschlossene Volumen und treten typischerweise in der isotropen Phase auf.

- Senkrechte Stäbchenkonfigurationen ($\Theta = 0, \Theta' = \pi/2$) treten typisch in der isotropen Phase auf und haben

$$V_a(\Omega, \Omega') = 2DL^2.$$

- Ganz allgemein gilt mit dem Winkel γ wie in Abb. 3.5 definiert:

$$V_a(\Omega, \Omega') = 2DL^2 |\sin \gamma| \quad \text{für } L \gg D. \quad (3.4.10)$$

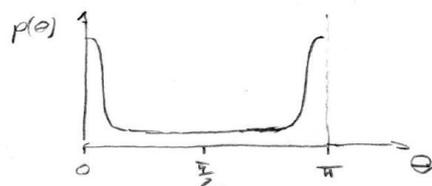
Die Stäbchen können sich drehen, damit können sich Teilchensorten/Orientierungen Θ in der freien Energie (3.4.6) ineinander umwandeln. Das System wird daher dem 2. Hauptsatz folgen und die "beste" Verteilung $p(\Omega)$ suchen bei gegebener Dichte ρ , die die freie Energie *minimiert*. wir müssen also im Folgenden noch $f(\rho, p(\Omega))$ bezgl. der Verteilungsfunktion $p(\Omega)$ (funktional) minimieren bei festem ρ , was dann die optimale freie Energie liefert:

$$f(\rho) = \min_{p(\Omega)} f(\rho, p(\Omega)). \quad (3.4.11)$$

Die Onsager-Theorie kann daher auch als Dichtefunktionaltheorie für die orientierungsabhängige Dichte $p(\Omega)$ verstanden werden. Generell macht die **Dichtefunktionaltheorie** für klassische Vielteilchensysteme die Aussage, dass die freie Energie als Funktional einer Dichte $\rho(\vec{r})$ geschrieben werden kann und dass die Gleichgewichtsdichte (unter einer Normierungsnebenbedingung, die auch großkanonisch mit einem chemischen Potential geschrieben werden kann) diese freie Energie minimiert. Man verfolgt dann die Strategie, gewisse Approximationen für die dichteabhängige freie Energie aufzustellen (hier eine Virialapproximation) und diese zu minimieren. In unserem Fall gehen wir mit dem Ansatz einer räumlich homogenen, aber orientierungsabhängigen Dichte ebenso vor.

Das Ergebnis dieser Minimierung ist folgendes:

- Wenn ρ klein ist, ist eine isotrope Phase optimal mit einer **Gleichverteilung** $p(\Omega) = \frac{1}{4\pi}$.
- Wenn ρ groß ist, ist eine nematische Phase optimal mit einer Verteilung $p(\Omega)$, die **Peaks** bei $\Theta = 0, \pi$ besitzt, wie rechts gezeigt (die Verteilung muss wegen Unpolarität in jedem Fall symmetrisch um $\pi/2$ sein).



Bevor wir die quantitative Analyse des I-N Phasenübergangs beginnen, wollen wir den Phasenübergang qualitativ anschaulich erklären. Harte Stäbchen sind ein athermisches System. Daher muss (wie bei harten Kugeln) der Phasenübergang das Resultat eines Wettbewerbs zwischen zwei *Entropien* sein. In diesem Fall sind das die **Rotationsentropie** s_{rot} und die **Translationsentropie** s_{trans} , siehe (3.4.9). Es gilt:

- Die I-Phase hat hohe Rotationsentropie (Stäbchen können frei drehen), die N-Phase wenig Rotationsentropie (Stäbchen sind ausgerichtet), also

$$s_{\text{rot,N}} \sim 0 \text{ (ausgerichtet)} , \quad s_{\text{rot,I}} \sim k_B \text{ (frei drehbar)}.$$

- Die Translationsentropie ist proportional zum freien Volumen, das einem Stäbchen bei Parallelverschiebung zugänglich ist. Die I-Phase hat wenig Translationsentropie (unorientierte Stäbchen schränken das beim Verschieben zugängliche Volumen ein), die N-Phase dagegen hohe Translationsentropie (für ausgerichtete Stäbchen schränken keine "falsch" orientierten Stäbchen das Verschieben ein). Es gilt

$$\begin{aligned} s_{\text{trans,N}} &\stackrel{L \gg D}{\sim} \text{const} - k_B \frac{\rho}{2} 2\pi D^2 L \\ s_{\text{trans,I}} &\stackrel{L \gg D}{\sim} \text{const} - k_B \frac{\rho}{2} 2DL^2 \langle |\sin \gamma| \rangle_{\Omega} = -k_B \rho DL^2 \frac{\pi}{4}. \end{aligned}$$

Es gilt also $|s_{\text{trans,N}}| \ll |s_{\text{trans,I}}|$ für $L \gg D$.

- Der I-N Übergang sollte stattfinden, wenn

$$\begin{aligned} s_{\text{rot,I}} + s_{\text{trans,I}} &= s_{\text{rot,N}} + s_{\text{trans,N}} \\ k_B - k_B \frac{\pi}{4} \rho DL^2 &\sim 0, \end{aligned}$$

also bei einer kritischen Dichte

$$\boxed{\rho_c \sim \frac{4}{\pi} \frac{1}{DL^2}} \quad (3.4.12)$$

Diese Parameterabhängigkeit von ρ_c wird sich als richtig herausstellen, auf den numerischen Vorfaktor ist hier natürlich noch kein Verlass.

Wir wollen nun auch die quantitative Analyse nach Onsager [3] vornehmen und minimieren $f(\rho, p(\Omega))$ aus (3.4.6) bezgl. $p(\Omega)$, siehe (3.4.11). Dabei müssen wir die Nebenbedingung $\int d\Omega p(\Omega) = 1$ (siehe (3.4.3)) einer normierten Orientierungsverteilung beachten. Mit einem entsprechenden Lagrange-Multiplikator $\tilde{\mu}$ erhalten wir für die erste Variation von $f(\rho, p(\Omega))$

$$\frac{\delta f(\rho, p(\Omega))}{\delta p(\Omega)} = \tilde{\mu},$$

was mit (3.4.6) und (3.4.10) auf die Euler-Lagrange Gleichung

$$\ln p(\Omega) + 2\rho DL^2 \int d\Omega' p(\Omega') |\sin \gamma(\Omega, \Omega')| = \tilde{\mu} - 1 \quad (3.4.13)$$

für $p(\Omega)$. Gl. (3.4.13) zeigt sofort, dass der I-N Übergang nur vom Parameter $\rho L^2 D$ abhängen kann im Einklang mit unserer vorläufigen Abschätzung (3.4.12).

Gl. (3.4.13) hat immer eine isotrope Lösung $p(\Omega) = 1/4\pi = \text{const}$ mit

$$\begin{aligned} \ln \frac{1}{4\pi} + 2\rho \bar{B}_2 &= \tilde{\mu} - 1 \\ \bar{B}_2 &= DL^2 \frac{1}{4\pi} \int d\Omega' |\sin \gamma| = \frac{\pi}{4} DL^2 \\ \frac{f_I(\rho)}{k_B T} &= \frac{f_0}{k_B T} + \ln \rho - \ln 4\pi + \rho \bar{B}_2. \end{aligned} \quad (3.4.14)$$

Diese Lösung bleibt metastabil für

$$\rho < \rho_2^* = \frac{16}{\pi DL^2}, \quad \eta < \eta_2^* = 4 \frac{D}{L} \quad (3.4.15)$$

(mit der Packungsdichte $\eta = \rho v_{\text{rod}} = \frac{\pi}{4} D^2 L \rho$). Für große Dichten ρ und $L \gg D$, so dass $\rho L^2 D > 4.44$ [5] oder

$$\rho > \rho_1^* = \frac{4.44}{DL^2}, \quad \eta > \eta_1^* = 3.48 \frac{D}{L} \quad (3.4.16)$$

ist eine weitere Lösung möglich, die der nematischen Phase entspricht.

Das heißt, im Dichtebereich $\rho_1^* < \rho < \rho_2^*$ gibt es **zwei metastabile Phasen** und damit ist **Koexistenz und Hysterese** möglich und es liegt ein **Phasenübergang 1. Ordnung** vor im Einklang mit den Ergebnissen der Landau-Theorie (die allerdings für einen thermotropen Flüssigkristall hergeleitet wurden).

Um die weiteren nematischen Lösungen zu finden und die Phasenkoexistenz quantitativ zu diskutieren, kann man verschiedene **Variationsansätze** für $p(\Omega)$ machen, diese in $f(\rho, p(\Omega))$ in (3.4.6) einsetzen und dann bezgl. der Variationsparameter minimieren. In [5] wurde ein sehr genauer Ansatz gemacht, wo $p(\Omega)$ in Legendre-Polynome bis $P_{14}(\cos \Theta)$ entwickelt wird und dann bezüglich der Entwicklungskoeffizienten als Variationsparameter numerisch minimiert wird. Dieser Ansatz führt auf das obige numerische Ergebnis (3.4.16) für ρ_1^* .

Onsager machte in [3] einen einfacheren Ansatz

$$p(\Omega) = p_\alpha(\Theta) = \frac{\alpha \cosh(\alpha \cos \Theta)}{4\pi \sinh \alpha} \quad (3.4.17)$$

mit nur *einem* Variationsparameter α . Die Rechnung mit diesem **Onsager-Ansatz** soll im Folgenden im Detail diskutiert werden. Einsetzen des Ansatzes in (3.4.6) liefert die variationelle freie Energie

$$\begin{aligned} \frac{f(\rho, \alpha)}{k_B T} &= \frac{f_0}{k_B T} + \ln \rho - \ln 4\pi + s(\alpha) + \rho \bar{B}_2 r(\alpha) \\ \text{mit } s(\alpha) &\equiv \ln(\alpha \coth \alpha) - 1 + \frac{\arctan(\sinh \alpha)}{\sinh \alpha} \\ r(\alpha) &\equiv \frac{2I_2(2\alpha)}{\sinh^2 \alpha} \end{aligned} \quad (3.4.18)$$

($I_\nu(x)$ ist die modifizierte Bessel-Funktion mit $I_\nu(x) \propto x^\nu$ für $x \ll 1$ und $I_\nu(x) \propto x^{-1/2} e^x$ für $x \gg 1$, Herleitung von $r(\alpha)$ und $s(\alpha)$ langwierig, siehe Ref. [3]). Der Ordnungsparameter S ist für ein $p = p_\alpha(\Theta)$

$$S(\alpha) = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \Theta \rangle - 1) = 1 + \frac{3}{\alpha^2} - 3 \frac{\coth \alpha}{\alpha}.$$

Im *isotropen Limes* $\alpha \rightarrow 0$ und $p_\alpha(\Theta) \rightarrow 1/4\pi$, gilt auch $S(\alpha) \rightarrow 0$. Wegen $s(0) = 0$ und $r(0) = 1$ gilt dann auch $f_I(\rho) = f(\rho, \alpha = 0)$ mit $f_I(\rho)$ aus Gl. (3.4.14). Im Limes $\alpha \rightarrow \infty$ gilt $2\pi p_\alpha(\Theta) \sin \Theta \rightarrow \frac{1}{2}(\delta(\Theta) + \delta(\Theta - \pi))$ und $S(\alpha) \rightarrow 1$, was *perfekter nematischer Ordnung* entspricht.

Wenn wir $f(\rho, \alpha) - f_I(\rho)$ als Funktion von α untersuchen, finden wir, dass

- $f(\rho, \alpha) - f_I(\rho)$ monoton steigend ist für $\rho \bar{B}_2 < 3.66$ oder $\rho < \rho_1^* = 4.66/DL^2$ (das Onsager-Ergebnis für ρ_1^* weicht etwas von dem genaueren Resultat (3.4.16) ab). Dann gibt es nur ein isotropes Minimum bei $\alpha = 0$.
- $f(\rho, \alpha) - f_I(\rho)$ ist monoton fallend bei $\rho = 0$ für $\rho \bar{B}_2 > 4$ oder $\rho > \rho_2^* = 16/\pi DL^2 = 5.09/DL^2$. Dann gibt es kein isotropes Minimum mehr.
- Für $\rho_1^* < \rho < \rho_2^*$ besitzt $f(\rho, \alpha) - f_I(\rho)$ sowohl ein isotropes Minimum bei $\alpha = 0$ als auch ein nematisches Minimum bei $\alpha = \alpha_{\text{min}}(\rho) > 3.43$ (und ein instabiles nematisches Maximum).

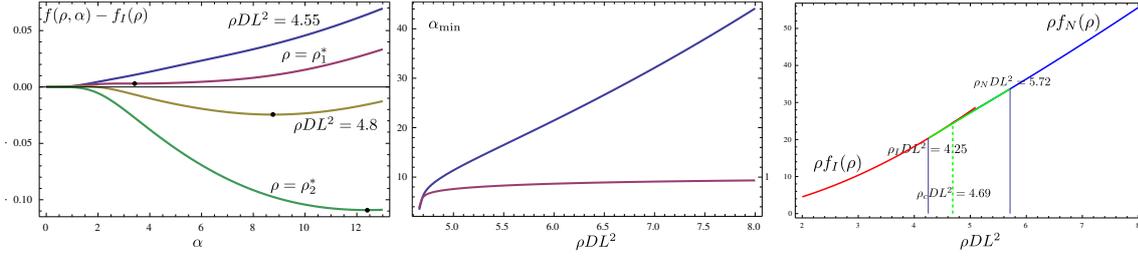


Abbildung 3.6: Links: $f(\rho, \alpha) - f_I(\rho)$ nach Onsager als Funktion von α für $\rho = 4.55/DL^2$, $\rho = \rho_1^* = 4.66/DL^2$, $\rho = 4.8/DL^2$, $\rho = \rho_2^* = 16/\pi DL^2$. Punkte bezeichnen das lokale Minimum bei $\alpha = \alpha_{\min}$. Mitte: α_{\min} als Funktion von ρDL^2 für $\rho > \rho_1^*$ (blau, Skala links) und zugehöriger Ordnungsparameter $S(\alpha_{\min})$ (rot, Skala rechts). Rechts: Gemeinsame Tangente (grün) an $\rho f_I(\rho) = \rho f(\rho, 0)$ (rot, für $\rho < \rho_2^*$) und $\rho f_N(\rho) = \rho f(\rho, \alpha_{\min}(\rho))$ (blau, für $\rho > \rho_1^*$). Koexistenz liegt im Bereich $\rho_I = 4.25/DL^2$ bis $\rho_N = 5.72/DL^2$ vor. Der Schnittpunkt der freien Energien liegt bei $\rho_c = 4.69/DL^2$.

Wir finden damit ein ähnliches Szenario wie für die freie Energie $f(S)$ der Landau-Theorie (siehe Abb. 3.4). Der Variationsparameter α spielt hier die Rolle von S , die Dichte ρ spielt in diesem lyotropen System die Rolle der Temperatur T bei unserer Diskussion der Landau-Theorie für den thermotropen Fall. Dabei ist ein Unterschied, dass der Kontrollparameter ρ am Übergang verschieden ist in den koexistierenden Phasen I und N.

Im Bereich $\rho < \rho_2^*$ ist die freie Energie $f_I(\rho) = f(\rho, 0)$ der isotropen Phase definiert, im Bereich $\rho > \rho_1^*$ die freie Energie $f_N(\rho) = f(\rho, \alpha_{\min}(\rho))$ der nematischen Phase. Der Phasenübergang findet statt, wenn sich die freien Energien $f_I(\rho)$ und $f_N(\rho)$ schneiden, was bei

$$\boxed{\rho_c = 4.69/DL^2} \quad (3.4.19)$$

passiert, siehe Abb. 3.6 (rechts). Die Existenz eines Schnittpunkts zeigt wieder, dass der Phasenübergang **1. Ordnung** ist: Das freie Energie Minimum hat dann einen “Knick”, und es gibt Unstetigkeiten in den ersten Ableitungen.

Wenn wir beide freien Energiezweige in ihren jeweiligen Existenzbereichen betrachten, können wir den thermodynamisch stabilen Zustand als eine **gemeinsame Tangente** an $\rho f_I(\rho)$ und $\rho f_N(\rho)$ finden (beachte Übung 1 zu Kapitel 2). Im Bereich der gemeinsamen Tangente liegt **Phasenkoexistenz** vor. Die koexistierenden Dichten findet man durch Gleichsetzen von Druck $p_I = p_N$ mit

$$p = \rho^2 \frac{\partial f}{\partial \rho}$$

und chemischem Potential $\mu_I = \mu_N$ mit

$$\mu = f + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho}.$$

Das Ergebnis⁴ ist eine Koexistenz von isotroper und nematischer Phase im Bereich $\rho_I < \rho < \rho_N$ (siehe Abb. 3.6 (rechts)) mit

$$\boxed{\begin{aligned} \rho_I &= \frac{4.25}{DL^2} \quad , \quad \eta_I = 3.34 \frac{D}{L} \\ \rho_N &= \frac{5.72}{DL^2} \quad , \quad \eta_N = 4.49 \frac{D}{L} \end{aligned}} \quad (3.4.20)$$

⁴ Die Rechnung kann analytisch nur im Limes $\alpha \gg 1$ für die nematische Phase ausgeführt werden mit Hilfe von asymptotischen Näherungsausdrücken für $s(\alpha)$ und $r(\alpha)$ in (3.4.18) [3], was aber eine gute Näherung darstellt, da z.B. $\alpha_{\min} \sim 11$ für $\rho = 5/DL^2$ im Bereich der Koexistenz (siehe Abb. 3.6 (Mitte)).

Mit der mikroskopischen Onsager-Theorie können wir also eine konkrete Vorhersage über die Phasenübergangsdichte ρ_c und auch den Koexistenzbereich machen. Solche Vorhersagen waren in der Landau-Theorie nicht möglich. Die Phasenübergangsdichte $\rho_c = 4.69/DL^2$ nach (3.4.19) sowie die Grenzen ρ_I und ρ_N des Koexistenzbereichs nach (3.4.20) sind alle $\propto 1/DL^2$ in Übereinstimmung mit unserer Abschätzung (3.4.12). Wir finden auch, dass der Phasenübergang 1. Ordnung ist (in Übereinstimmung mit der Landau-Theorie).

In der Onsager-Theorie springt der Ordnungsparameter am Übergang von $S = 0$ in der isotropen Phase auf $S \approx 0.85$ in der koexistierenden nematischen Phase mit $\rho = \rho_N$ and $\alpha_N = 18.6$. Vergleich mit Experimenten zeigt, dass der Ordnungsparameter nur auf $S \sim 0.5$ springt; auch die Dichteunterschiede der koexistierenden Phasen $\rho_N - \rho_I$ sind im Experiment kleiner als in (3.4.20) vorhergesagt. Mögliche Gründe für Abweichungen sind:

- Die Onsager-Theorie ist nur richtig für sehr lange Stäbe im Limes $L \gg D$, so dass $\eta_I, \eta_N \ll 1$, weil dann die verwendete Virialentwicklung korrekt bleibt.
- Die Stäbe sind ideal hart in der Onsager-Theorie und wechselwirken nur sterisch. Im realen System gibt es beispielsweise immer Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen Molekülen. Das führt zu zusätzlichen thermotropen Effekten. In Übung 1 wird die Maier-Saupe Theorie thematisiert, die solche Wechselwirkungen beschreiben kann.
- Die Stäbe sind völlig unverformbar angenommen. Lange Moleküle haben aber eine Flexibilität, die in der Theorie flüssigkristalliner Phasen sogenannter semiflexibler Polymere diskutiert wird.

3.5 Literaturverzeichnis Kapitel 3

- [1] P. Chaikin und T. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [2] P. G. de Gennes und J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. International Series of Monographs on Physics. Clarendon Press, 1995.
- [3] L. Onsager. *The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles*. Ann. N.Y. Acad. Sci. **51** (Mai 1949), 627–659.
- [4] M. Doi und S. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1988.
- [5] G. Lasher. *Nematic Ordering of Hard Rods Derived from a Scaled Particle Treatment*. J. Chem. Phys. **53** (1970), 4141.

3.6 Übungen Kapitel 3

1. Landau-Theorie des I-N Übergangs

Der tensorielle Ordnungsparameter für den isotrop-nematischen Übergang für N stäbchen-förmige Teilchen in drei Dimensionen ist durch die spurlose Matrix

$$Q_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \langle v_i^\alpha v_j^\alpha \rangle - \frac{\delta_{ij}}{3} \quad (3.6.1)$$

gegeben, wobei v_i^α die i -te Komponente der Orientierung des α -ten Stäbchen bezeichnet.

a) Der Direktor \vec{n} (Eigenvektor zum größten Eigenwert $\frac{2}{3}S$ von Q_{ij}) sei \vec{e}_z . Die Stäbchen bilden mit dem Direktor den Winkel $\theta^\alpha = \arccos(\vec{v}^\alpha \cdot \vec{n})$. Wir betrachten eine Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(\theta) = \begin{cases} c_1 & 0 \leq \theta \leq a, \\ c_2 & \pi - a \leq \theta \leq \pi, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

mit einem Winkel $a \leq \pi/2$. Welche Symmetriebedingung müssen c_1 und c_2 erfüllen? Wie müssen c_1 und c_2 dann gewählt werden, damit die Wahrscheinlichkeitsdichte normiert ist? Bestimmen Sie mit der normierten Dichte dann $S(a)$.

b) In welchen Grenzfällen erhalten wir mit der Wahrscheinlichkeitsdichte aus a) eine isotrope bzw. nematische Phase? Zeigen Sie, dass S ein skalarer Ordnungsparameter des I-N-Übergangs ist, der $S = 0$ in der isotropen und $S = 1$ in der nematischen Phase erfüllt.

c) Entwickeln Sie die freie Energie $f(S)$ im Ordnungsparameter S bis zur vierten Ordnung. Bestimmen Sie alle Extrema von $f(S)$. Was bedeuten die Temperatur-Abhängigkeiten der Extrema physikalisch? Was heißt dies für die Stabilität der beiden Phasen?

d) Der I-N-Übergang ist diskontinuierlich. Bestimmen Sie die latente Wärme des Übergangs, indem Sie die Entropie-Differenz zwischen nematischer und isotroper Phase am Übergang bestimmen.

2. Maier-Saupe Mean-Field Theorie für Flüssigkristalle

Wir betrachten N stäbchenförmige Moleküle (Index $\alpha = 1, \dots, N$) mit Orientierung v_i^α (mit den drei Komponenten $i = 1, 2, 3$ und $|\vec{v}^\alpha| = 1$). Die Stäbchen wechselwirken über die sogenannte *Maier-Saupe Wechselwirkung*

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{ij} q_{ij}^\alpha q_{ij}^{\alpha'} V(\vec{r}^\alpha - \vec{r}^{\alpha'}),$$

wobei

$$q_{ij}^\alpha = q_{ij}(\vec{v}^\alpha) = v_i^\alpha v_j^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij}$$

der spurlose symmetrische Tensor ist, dessen Mittelwert der Ordnungsparameter $Q_{ij} \equiv N^{-1} \sum_{\alpha} \langle q_{ij}^\alpha \rangle$ ist.

Ein Mikrozustand ist durch Angabe aller Positionen $\{\vec{r}_\alpha\}$ und aller Orientierungseinheitsvektoren $\{\vec{v}^\alpha\}$ bestimmt. Als Variationsansatz für eine Mean-Field Theorie machen wir einen *Produktansatz*

$$\rho(\{\vec{r}^\alpha, \vec{v}^\alpha\}) = \prod_{\alpha} \rho(\vec{r}^\alpha, \vec{v}^\alpha), \quad (3.6.2)$$

für die Wahrscheinlichkeitsverteilung, der alle Korrelationen zwischen Teilchenpositionen und Teilchenorientierungen vernachlässigt. $\rho(\vec{r}, \vec{v})$ ist gemäß $\int d^3\vec{r} \int_{|\vec{v}|=1} d^3\vec{v} \rho(\vec{r}, \vec{v}) = 1$ normiert.

a) Zeigen Sie, dass mit dem Produktansatz (3.6.2) für die lokale mittlere Teilchendichte $\langle n(\vec{r}, \vec{\nu}) \rangle$ von Teilchen am Ort \vec{r} mit Orientierung $\vec{\nu}$

$$\langle n(\vec{r}, \vec{\nu}) \rangle_\rho = \left\langle \sum_\alpha \delta(\vec{r} - \vec{r}^\alpha) \delta(\vec{\nu} - \vec{\nu}^\alpha) \right\rangle_\rho = N \rho(\vec{r}, \vec{\nu})$$

gilt.

b) Wenn statt einem “einfachen” Hamiltonian \mathcal{H}_0 eine einfachere beliebige Wahrscheinlichkeitsverteilung ρ der Mikrozustände angesetzt wird, lautet die *Gibbs-Bogoliubov-Ungleichung* allgemeiner

$$F \leq \langle \mathcal{H} \rangle_\rho + k_B T \langle \ln \rho \rangle_\rho \equiv F_{\text{var}} \quad (3.6.3)$$

Zeigen Sie, dass sie daraus wieder die Gibbs-Bogoliubov-Ungleichung in der Form (2.5.10) erhalten, wenn Sie

$$\rho = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta \mathcal{H}_0}$$

als Boltzmann-Verteilung zu einem Hamiltonian \mathcal{H}_0 ansetzen.

c) Zeigen Sie, dass sich mit obigem Ansatz (3.6.2)

$$\begin{aligned} F_{\text{var}} &= \frac{1}{2} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \sum_{ij} \frac{N^2}{V^2} \langle Q_{ij}(\vec{r}) \rangle \langle Q_{ij}(\vec{r}') \rangle V(\vec{r} - \vec{r}') \\ &\quad + N k_B T \int d^3 \vec{r} \int_{|\vec{\nu}|=1} d^3 \vec{\nu} \rho(\vec{r}, \vec{\nu}) \ln \rho(\vec{r}, \vec{\nu}), \end{aligned} \quad (3.6.4)$$

ergibt, wobei

$$\langle Q_{ij}(\vec{r}) \rangle = \frac{V}{N} \sum_\alpha \langle q_{ij}^\alpha \delta(\vec{r} - \vec{r}^\alpha) \rangle_\rho = V \int_{|\vec{\nu}|=1} d^3 \vec{\nu} \rho(\vec{r}, \vec{\nu}) q_{ij}(\nu).$$

der lokale Ordnungsparameter bei \vec{r} ist.

d) Wir benutzen die 1-Teilchen-Dichte $\rho(\vec{r}, \vec{\nu})$ als Variationsparameter. Zeigen Sie, dass eine verschwindende Variation des Funktionals (3.6.4) bezgl. $\rho(\vec{r}, \vec{\nu})$ auf die Mean-Field Gleichung

$$\rho(\vec{r}, \vec{\nu}) = \frac{1}{Z} \exp(-U_{\text{MF}}(\vec{r}, \vec{\nu})/k_B T) \quad (3.6.5)$$

mit

$$U_{\text{MF}}(\vec{r}, \vec{\nu}) = \frac{N}{V} \int d^3 \vec{r}' \sum_{ij} V(\vec{r} - \vec{r}') \langle Q_{ij}(\vec{r}') \rangle q_{ij}(\vec{\nu})$$

führt. $Z = \int d^3 \vec{r} \int_{|\vec{\nu}|=1} d^3 \vec{\nu} \exp(-U_{\text{MF}}(\vec{r}, \vec{\nu})/k_B T)$ ist die Normierung.

e) Wir betrachten den homogenen Fall $\langle Q_{ij}(\vec{r}) \rangle = \text{const} = Q_{ij}$ und leiten aus (3.6.5) eine Mean-Field Gleichung für den Ordnungsparameter $Q_{ij} = V \int_{|\vec{\nu}|=1} d^3 \vec{\nu} \rho(\vec{r}, \vec{\nu}) q_{ij}(\vec{\nu})$ her:

$$Q_{ij} = \frac{V}{Z} \int_{|\vec{\nu}|=1} d^3 \vec{\nu} q_{ij}(\vec{\nu}) \exp \left[-\frac{N}{k_B T} \bar{V} \sum_{ij} Q_{ij} q_{ij}(\vec{\nu}) \right],$$

wobei $\bar{V} \equiv V^{-1} \int d^3 \vec{r}' V(\vec{r} - \vec{r}')$ das mittlere Wechselwirkungspotential ist. Leiten Sie daraus für den skalaren Ordnungsparameter S mit $Q_{ij} = S(n_i n_j - \delta_{ij}/3)$ die Mean-Field Gleichung

$$S = \frac{1}{Z'} \int d \cos \vartheta \left(\cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right) \exp \left[-\frac{N \bar{V}}{k_B T} S \left(\cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right) \right] \quad (3.6.6)$$

her, wobei $\cos \vartheta \equiv \vec{\nu} \cdot \vec{n}$ der Winkel der Orientierung $\vec{\nu}$ mit dem Direktor \vec{n} ist.

f) Entwickeln Sie die rechte Seite von (3.6.6) in Potenzen von S (bis zur 3. Ordnung) und zeigen Sie, dass die Mean-Field Gleichung auf einen Phasenübergang 1. Ordnung führt.

4 Intermolekulare Wechselwirkungen

Literatur zu diesem Teil: Allgemein zu intermolekularen Wechselwirkungen ist [1] sehr ausführlich. Das Kapitel zu Van-der-Waals-Kräften basiert auch auf [2]. Abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkungen sind in [3] und [4] gut dargestellt, auch das Kapitel zu Wasser ist aus [3].

Die Atom- und Festkörperphysik beschäftigen sich mit den verschiedenen starken chemischen Bindungen zwischen Atomen, die zur Bildung von Molekülen oder Metallen führen (intramolekulare Bindungen). In der Soft Matter Physik (und auch in der Biologie) ist man oft an den schwächeren Wechselwirkungen zwischen relativ großen Molekülen wie Proteinen oder Polymeren oder sogar an Wechselwirkungen zwischen bis zu Mikrometer großen Teilchen, die aus makroskopisch vielen Molekülen bestehen, wie z.B. kolloidalen Teilchen interessiert (intermolekulare Bindungen). Typische schwache Wechselwirkungen sind van-der-Waals Wechselwirkungen, abgeschirmte elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und sterisch entropische Wechselwirkungen.

4.1 Übersicht

Wir geben eine Übersicht über starke intramolekulare chemische Bindungen in Molekülen und Festkörpern und die relevanten schwachen intermolekularen Wechselwirkungen in der weichen Materie (van-der-Waals Wechselwirkungen, abgeschirmte elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und entropische Wechselwirkungen).

Im Folgenden wird eine Übersicht über die wichtigsten chemischen (interatomaren) und vor allem intermolekularen Bindungsarten gegeben. *Alle* diese Wechselwirkungen beruhen letztlich auf der Coulomb-Wechselwirkung der negativ geladenen Elektronen und positiv geladenen Kerne.

4.1.1 Kovalente (elektronische) Bindung

Wir betrachten zunächst die starke **kovalente Bindung**, zwischen zwei Atomen, die auf dem Zusammenspiel von quantenmechanischem Symmetrisierungspostulat (Pauli-Prinzip) und Coulombwechselwirkung beruht. Bei einer kovalenten elektronischen Bindung zwischen zwei Atomen bildet sich ein bindendes und antibindendes Molekülorbital aus zwei Atomorbitalen. Zur (näherungsweise) quantenmechanischen Beschreibung dieses Problems gibt es die Valenzbindungstheorie (nach Heitler, London, Pauling) und die Molekülorbitaltheorie (nach Hund, Mulliken). Der einfachste Fall ist die σ -Bindung zwischen zwei kugelsymmetrischen s-Atomorbitalen A und B (Bindung im H_2 -Molekül).

In der **Molekülorbitaltheorie** betrachtet man zunächst das Problem Molekülorbitale für *ein* Elektron zu finden, das mit beiden Kernen A und B wechselwirkt (das H_2^+ -Molekül). Wir vernachlässigen also die Coulombwechselwirkung zwischen den beiden Elektronen. Ansätze für Molekülorbitale sind meist Linearkombinationen von Atomorbitalen ψ_A und ψ_B (LCAO-Methode: linear combination of atomic orbitals). In dem einfachsten Fall des H_2^+ -Moleküls stellen sich im Variationsansatz die Linearkombinationen $\psi_A + \psi_B$ und $\psi_A - \psi_B$ als stationäre Zustände heraus. Von diesen stellt der symmetrische Zustand $\psi_A + \psi_B$ einen *bindendes Molekülorbital* und $\psi_A - \psi_B$

ein *antibindendes Molekülorbital* dar, siehe Abb. 4.1. Das bindende Orbital wird dann von 2 Elektronen mit entgegengesetztem Spin nach Pauli-Prinzip besetzt. Die Wellenfunktion des Moleküls mit *zwei* Elektronen (1 und 2) ist dann $(\psi_A(1) + \psi_B(1))(\psi_A(2) + \psi_B(2))$ mit einem antisymmetrischen Singlett als Spinanteil. Insbesondere enthält diese Wellenfunktion noch “ionische” Anteile wie $\psi_A(1)\psi_A(2)$, wo beide Elektronen an einem Kern lokalisiert sind (gute Approximation, wenn Kerne A und B nah zusammen).

In der **Valenzbindungstheorie (Heitler-London-Theorie)** geht man für den quantenmechanischen Zustand des Moleküls mit *zwei* Elektronen (1 und 2) von einem Produktansatz mit den Wellenfunktionen der s-Atomorbitale, $\psi_A(1)\psi_B(2)$, aus, d.h. “ionische” Anteile wie $\psi_A(1)\psi_A(2)$ werden vollständig vernachlässigt; hier wird also implizit angenommen, dass die Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen groß ist, so dass ionische Anteile nicht auftreten (gute Approximation, wenn Kerne A und B weit entfernt). Beim *bindenden Zustand* liegen die Spinanteile als antisymmetrisches Singlett und die Ortsanteile der Wellenfunktionen dementsprechend in einem *symmetrisierten Produktzustand* $\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$ vor. Beim *antibindenden Zustand* liegen die Spinanteile dagegen als symmetrisches Triplet und die Ortsanteile dementsprechend in einem *antisymmetrisierten Produktzustand* $\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)$ vor. Für kleine Moleküle wie H_2 ist die Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen besonders wichtig und die Heitler-London Valenzbindungstheorie gibt etwas bessere Ergebnisse. Bei größeren Molekülen ist die Molekülorbitaltheorie besser.

Der bindende Zustand der Heitler-London-Theorie entspricht dem doppelt (mit entgegengesetztem Spin) besetzten bindendem Molekülorbital in der Molekülorbitaltheorie, der antibindende Zustand der Heitler-London-Theorie entspricht einer jeweils einfachen Besetzung des bindenden und antibindenden Molekülorbitals (mit jeweils gleichem Spin).

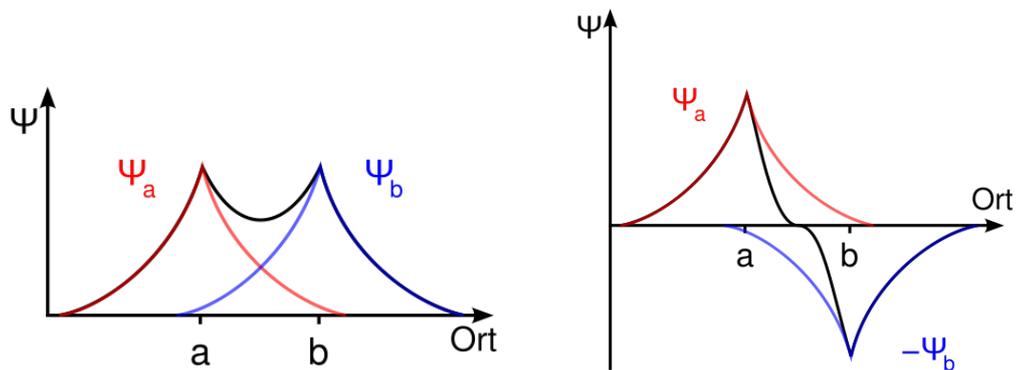


Abbildung 4.1: Bindendes (links) und antibindendes (rechts) Molekülorbital. Links kommt es zu einer erhöhten negativen Elektronenladungsdichte *zwischen* den positiv geladenen Kernen, was die Coulombenergie absenkt und zur Bindung führt. (Quelle: Wikipedia).

Dass in beiden Zugängen ein symmetrisches Produkt der Ortsanteile den Grundzustand darstellen muss, folgt entweder aus der Beobachtung, dass der Ortsanteil nur dann keine Knoten hat (wie das bei Grundzuständen der Fall sein sollte) oder aus der Tatsache, dass sich dann die negativ geladenen Elektronen bevorzugt *zwischen* den positiv geladenen Kernen aufhalten, was die Coulombwechselwirkung minimiert. Dies entspricht dann auch der Vorstellung, dass sich die beiden in der kovalenten Bindung beteiligten Atome ein Elektronenpaar “teilen”, das zwischen den Kernen eine bindende “Elektronenwolke” bildet. Die Bindungsenergie ΔE ist gleich der Energiedifferenz zwischen zwei getrennten H-Atomen und der zweifachen (doppelt besetzten) Energie des energetisch niedriger liegenden bindenden Molekülorbitals, siehe Abb. 4.2 (links). Der Abstand der Kerne, also die **Bindungslänge** stellt sich so ein, dass die Bindungsenergie maximiert wird.

Besonders wichtig sind für viele Polymere und Biomoleküle chemische Bindungen mit Kohlenstoff. Hier ist von Bedeutung, dass der 4-wertige Kohlenstoff bis zu 4 einfache kovalente Bindungen ausbildet, wobei dann die jeweils zweifach besetzten s- und p-Orbitale **hybridisieren**.

Typische Werte für **Bindungsenergien** sind

$$\text{C-C} : \quad \Delta E \simeq 140k_B T \simeq 3.5\text{eV} \simeq 80\text{kcal/mol} \quad (\text{bei Raumtemperatur } T = 300\text{K})$$

für eine einfache kovalente C-C Kohlenstoffbindung (das bindende Orbital ist dann eines von 4 sp³-hybridisierten, die eine σ -Bindung eingehen),

$$\text{C=C} : \quad \Delta E \simeq 240k_B T \simeq 6\text{eV} \simeq 145\text{kcal/mol}$$

für eine doppelte kovalente C=C Kohlenstoffbindung (die bindenden Orbitale sind dann eines von 3 sp²-hybridisierten und das verbleibende p-Orbital, die eine σ - und eine π -Bindung eingehen),

$$\text{C}\equiv\text{C} : \quad \Delta E \simeq 325k_B T \simeq 8.1\text{eV} \simeq 198\text{kcal/mol}$$

für eine dreifache kovalente C \equiv C Kohlenstoffbindung. (die bindenden Orbitale sind dann eines von 2 sp-hybridisierten und 2 verbleibende p-Orbitale, die eine σ - und zwei π -Bindungen eingehen).

Allgemein gelten für (Bindungs-)Energien die Umrechnungsformeln

| | |
|--|---------|
| $1k_B T \simeq 4 \text{ pN nm} \simeq \frac{1}{40} \text{ eV}$ $\simeq 4 \cdot 10^{-21} \text{ J} \simeq 2.4 \text{ kJ/mol} \simeq 1 \cdot 10^{-24} \text{ kcal} \simeq 0.6 \text{ kcal/mol},$ | (4.1.1) |
|--|---------|

wobei

$$1 \text{ mol} = N_A = 6.022 \cdot 10^{23}. \quad (4.1.2)$$

Partialladungen

Bei ungleichen Bindungspartnern hält sich ein gemeinsames Elektron mit größerer Wahrscheinlichkeit beim **elektronegativen** Bindungspartner auf und die Wellenfunktion ist nicht mehr ganz symmetrisch. Dadurch kommt es zu sogenannten **Partialladungen** in Molekülen.

Ein Beispiel ist die O-H Bindung, wo eine Partialladung beim elektronegativen Sauerstoff O verbleibt.

Der Übergang von der rein kovalenten Bindung zur Ionenbindung ist letztlich fließend: Liegt gar keine Partialladung vor, ist die Bindung rein kovalent. Ist die Partialladung eine ganze Elektronenladung ist das Elektron nicht mehr geteilt und die Bindung ist ionisch.

4.1.2 Ionenbindung

Bei der **Ionenbindung** haben wir eine reine Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ionen, also

$$U = \frac{q^2}{\epsilon r} \text{ Gauß-Einheiten,} \quad U = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \text{ SI-Einheiten} \quad (4.1.3)$$

mit der **Dielektrizitätskonstanten** ϵ , die im Wesentlichen durch die Abschirmung der Coulombwechselwirkung durch Dipole zustande kommt. Für einen typischen atomaren Abstand von $r = 5 \text{ \AA}$ und eine Elementarladung $q = e$ finden wir

$$\begin{aligned} \epsilon = 1 \text{ Vakuum} &\Rightarrow U = 115 k_B T \\ \epsilon = 3 \text{ Öl} &\Rightarrow U = 40 k_B T \\ \epsilon = 80 \text{ Wasser} &\Rightarrow U = 1.5 k_B T. \end{aligned}$$

Wasser mit seinem dipolaren Charakter und seiner großen Dielektrizitätskonstante schwächt also ionische Bindungen beträchtlich.

In einem typischen rein ionisch gebundenen Kristall wie NaCl beträgt die **Bindungsenergie** (pro Ionenpaar)

$$\Delta E \simeq 270 k_B T \simeq 6.65 \text{ eV} \simeq 160 \text{ kcal/mol.}$$

Diese Bindungsenergie setzt sich aus drei Energien zusammen:

- Die **Ionisierungsenergie** von Na, also die Energiekosten, um Na zu ionisieren, d.h. um ein Elektron abzulösen (ca. -5.14 eV),
- die **Elektronegativität** von Cl, d.h. der Energiegewinn, wenn Cl ein Elektron hinzugefügt wird (ca. 3.61 eV) und
- die **Madelung-Energie**, d.h. die Summe der eigentlichen elektrostatischen Wechselwirkungen im Ionengitter (für NaCl ca. $8.18 \text{ eV} \simeq 328 k_B T$). Die Madelung-Energie ist $U = \alpha e^2 / 4\pi\epsilon_0 d^2$ mit der **Madelungkonstanten** α (sie hängt nur vom Gittertyp ab, d ist der Nächste-Nachbar Abstand im Gitter, typische Werte liegen zwischen im Bereich $\alpha = 1.6 - 1.8$).

Der Vergleichszustand bei Angabe der obigen Bindungsenergie ist also der atomare Zustand von Na und Cl; sind die Na- und Cl-Ionen schon gebildet, gibt die Madelung-Energie den zusätzlichen Energiegewinn an. Der Abstand der Ionen im Gitter, also die **Gitterkonstante** (bzw. der obige Nächste-Nachbar Abstand d) und die **Gittergeometrie** stellen sich so ein, dass die Madelung-Energie maximiert wird.

Ohne die Madelung-Energie ist der Ionenkristall nicht stabil. Wird NaCl in Wasser gegeben, senkt sich diese Energie um den Faktor $\epsilon = 80$ nach unserer obigen Betrachtung und die thermische Energie (der Entropiegewinn in der Lösung) reicht aus, um den Ionenkristall zerfallen zu lassen.

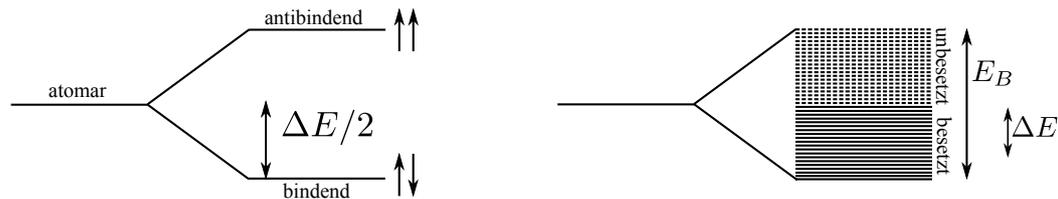


Abbildung 4.2: Links: Energieaufspaltung in 2 Zustände (bindend, antibindend) bei der kovalenten σ -Bindung. Der bindende Zustand wird von dem Elektronenpaar zweifach besetzt und die Gesamt-Bindungsenergie ΔE ist die zweifache Energiedifferenz zwischen bindendem Zustand und ursprünglichem atomarem Zustand. Für einen C-C Bond ist $\Delta E \simeq 140 k_B T$. Rechts: Energieaufspaltung in ein Energieband bei der metallischen Bindung. Typisch sind Bandbreiten $E_B \simeq 1 - 3 \text{ eV}$. Die Bindungsenergie ΔE pro Elektron ist die über die besetzten Zustände gemittelte Energiedifferenz zum atomaren Zustand.

4.1.3 Metallische Bindung

Bei der **metallischen Bindung** werden *viele* Elektronen (Elektronengas) im periodischen Potential vieler Kerne delokalisiert. Die entsprechenden Quantenzustände spalten dann in ein ganzes *Energieband* auf, das typischerweise eine Breite von $E_B \simeq 1 - 3 \text{ eV} \sim 40 - 120 k_B T$ hat. In einem Metall ist das Leitungsband nicht vollständig besetzt und die Bindungsenergie pro Elektron ergibt sich als über die besetzten Zustände gemittelte Energiedifferenz zum atomaren Zustand, siehe Abb. 4.2 (rechts).

Diese Bindungsenergie setzt ergibt sich aus a) der kinetischen Energie der Valenzelektronen, b) der anziehenden Coulombwechselwirkung zwischen Elektronengas und Ionenrümpfen und c) der abstoßenden Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und evtl. ihrer Austauschwechselwirkung (die die abstoßende Wechselwirkung reduziert). Im Vergleich zum atomaren Zustand ist die kinetische Energie durch Delokalisation reduziert (delokalisierte Elektronen haben größere Wellenlängen, also kleinere kinetische Energie $\sim \hbar^2 k^2 / 2m_e$), die anziehende Coulombwechselwirkung mit den Kernen ist ebenfalls reduziert, die Coulombabstoßung zwischen Elektronen ist im Elektronengas größer als für an den Kernen lokalisierte Elektronen.

Es ergeben sich typische **Bindungsenergien** pro Elektron im Bereich weniger eV, z.B. $\Delta E \sim 1.1 \text{ eV} \sim 45 k_B T$ für Na.

Die bisher besprochenen Bindungen (kovalent, ionisch, metallisch) sind im Bereich mehrerer eV und damit $\gg 1 k_B T$. Solche Bindungen wollen wir als **stark** ansehen. Sie können i. Allg. nicht durch die thermische Energie gebrochen werden und sind relevant in der Festkörper- und Molekülphysik. Daneben gibt es aber noch eine Reihe von **schwachen Wechselwirkungen** zwischen Atomen oder Molekülen, die eher im Bereich von mehreren $k_B T$ liegen. Dies sind Multipolwechselwirkungen, van-der-Waals Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken oder rein entropische Wechselwirkungen (wie die Depletion-Wechselwirkung aus Kapitel 2.4.4), die auf sterischen Effekten beruhen. Diese Bindungsarten sind relevant für weiche und biologische Systeme. Hier ist die thermische Energie ausreichend, um mit nicht zu vernachlässigender Wahrscheinlichkeit eine solche Bindung aufzubrechen, was zu den charakteristischen "weichen" Eigenschaften führt.

4.1.4 Dipol- (und Multipol-) Wechselwirkung

Auf Grund der oben besprochenen Partialladungen, kann ein insgesamt neutrales Molekül Dipol- und Multipolmomente besitzen. Die resultierenden Multipolwechselwirkungen fallen *schneller* ab als die Coulombwechselwirkung $\sim q^2/\epsilon r$ und führen daher zu schwächeren Bindungen. Jede Erhöhung der Multipolordnung für einen der Wechselwirkungspartner um eins führt in der Entwicklung der Coulombwechselwirkung zu Termen, die um einen Faktor a/r kleiner sind, wobei a die Ausdehnung der jeweiligen Ladungsverteilung ist und r der Abstand der Wechselwirkungspartner. So gilt:

- Die Dipol-Ion Wechselwirkung zwischen einem Ion der Ladung q und einem Dipol $p \sim aq$ ist $U \sim \frac{qp}{\epsilon r^2}$.
- Die Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen $p_i \sim aq$ ist $U \sim \frac{q^2}{\epsilon r} \left(\frac{a}{r}\right)^2 \sim \frac{p_1 p_2}{\epsilon r^3}$.
- Die Wechselwirkung zwischen permanentem Dipol p und einem induziertem Dipol geht dann wie $U \sim \frac{\alpha p^2}{r^6}$, da das elektrische Feld des permanenten Dipols $E \propto \frac{p}{r^3}$ ein Dipolmoment $p = \alpha E \propto \frac{\alpha p}{r^3}$ induziert (mit der *Polarisierbarkeit* α).
- Die Quadrupol-Quadrupol Wechselwirkung geht wie $U \sim \frac{1}{r^5}$.

Dabei ist ein reiner Dipol $p = qa$ beispielsweise eine Ladungsverteilung mit $+q$ und $-q$ im Abstand a , ein reiner Quadrupol besteht aus vier Ladungen in einer Anordnung, wie in Abb. 4.3 gezeigt.

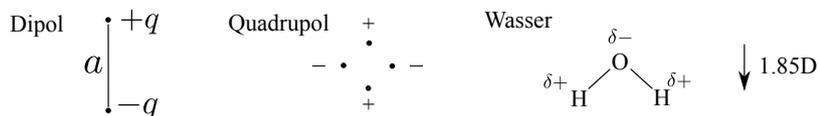


Abbildung 4.3: Dipol, Quadrupol und Wassermolekül mit seinen Partialladungen und Dipolmoment.

Ganz allgemein ist das **Dipolmoment** einer Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$ durch den Vektor

$$\vec{p} = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r})(\vec{r} - \vec{r}_0)$$

gegeben und wird in der Einheit *Debye* (D) gemessen mit $|e|\text{\AA} = 4.8 \text{ D}$. Ein wichtiges Molekül mit ausgeprägtem Dipolmoment ist Wasser H_2O mit $|\vec{p}| = 1.85 \text{ D}$, da die Elektronen vom Wasserstoff zum weitaus elektronegativeren Sauerstoff gezogen werden und *Partiellladungen* an Sauerstoff und Wasserstoff entstehen (siehe oben). Dagegen hat beispielsweise CO mit kleinerem Kontrast in der Elektronegativität nur ein sehr viel kleineres Dipolmoment von $|\vec{p}| = 0.1 \text{ D}$.

Eine wichtige Eigenschaft der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist ihre **Orientierungsabhängigkeit**:

$$U \sim \frac{p^2}{\epsilon r^3} \left[\hat{p}_1 \cdot \hat{p}_2 - 3(\hat{p}_1 \cdot \hat{r})(\hat{p}_2 \cdot \hat{r}) \right]. \quad (4.1.4)$$

Daher bevorzugen Dipole eine Anordnung in Ketten, siehe Tab. 4.1.

| | | | | |
|---------------|--------------------------|-----------------------|---------------------|----------------------------|
| Konfiguration | \uparrow \uparrow | $\uparrow \downarrow$ | $\uparrow \uparrow$ | \uparrow \downarrow |
| Energie | [...] = -2 | [...] = -1 | [...] = 1 | [...] = 2 |

Tabelle 4.1: Relative Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei verschiedenen Dipol-Anordnungen. Dipol-Ketten geben die niedrigste Energie

4.1.5 Abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung

Bei der Coulomb-Wechselwirkung können 2 Arten von Abschirmungseffekten in Materie auftreten. Der eine Abschirmungseffekt beruht auf permanenten Dipolen, die sich im elektrischen Feld so anordnen, dass sie die Coulomb-Wechselwirkung schwächen. Dieser Effekt führt zu einer **Dielektrizitätskonstanten** $\epsilon > 1$ und wird in der Elektrostatik ausführlich behandelt. Die Coulombwechselwirkung zwischen zwei Ladungen q ist dann $U \sim \frac{q}{\epsilon r}$. Sie ändert durch diesen Effekt also nicht ihre funktionale Form, sie wird lediglich schwächer.

Eine qualitativ andere funktionale Form der Coulombwechselwirkung ergibt sich allerdings in **Lösungen von Salzen**, die freie Gegenionen und Ko-Ionen enthalten, so dass die Lösung insgesamt elektrisch neutral ist. Dann ergibt sich eine **exponentielle Abschirmung**

$$U \sim \frac{q^2}{\epsilon r} e^{-\kappa r}$$

mit der charakteristischen **Debye-Abschirmlänge** $1/\kappa$, die von der Salzkonzentration und der Ionenstärke abhängt, wie wir uns in Kapitel 4.3 noch ausführlich klarmachen werden, siehe Gln. (4.3.6) und (4.3.9).

Unter physiologischen Bedingungen (0.1 mol/l Salz) gilt $\kappa^{-1} \sim 1 \text{ nm}$, d.h. Abschirmeffekte sind sehr ausgeprägt und die ursprünglich starke, weil langreichweitige Coulombwechselwirkung wird zu einer kurzreichweitigen schwachen Wechselwirkung mit Nanometer-Reichweite.

4.1.6 Van-der-Waals oder London-Wechselwirkung (Dispersionskräfte)

Die Van-der-Waals oder London-Wechselwirkung ist die Coulombwechselwirkung elektrisch völlig *neutraler*, aber **polarisierbarer** Teilchen durch **induzierte Dipole**. Wird ein Dipolmoment durch eine zufällige thermische (oder quantenmechanische) Fluktuation erzeugt, ergibt sich momentan ein E-Feld $E \propto r^{-3}$. In diesem E-Feld kann ein weiteres Dipolmoment \vec{p} induziert werden in einem

anderen Molekül. Bei einer **Polarisierbarkeit** α gilt $\vec{p} = \alpha \vec{E} \propto \alpha r^{-3}$. Damit ergibt sich für die Wechselwirkungsenergie zwischen spontan erzeugtem und induzierten Dipolmoment

$$U = -\vec{p} \cdot \vec{E} \propto -\frac{\alpha}{r^3} \frac{1}{r^3} \propto -\frac{\alpha}{r^6}.$$

Für einen Abstand $r \sim 3 \text{ \AA}$ ist eine schwache Wechselwirkungsenergie von $U \sim 1k_B T$ typisch.

Wichtig ist, dass die Van-der-Waals Wechselwirkung zwischen *allen* Molekülen wirkt, und immer *anziehend* ist (da induziertes Dipolmoment in die gleiche Richtung wie induzierendes E-Feld zeigt). Die Wechselwirkung ist zwar *schwach*, aber mit ihrem Potenzgesetz-Abfall r^{-6} relativ *langreichweitig*. Dadurch addiert sich die Van-der-Waals Wechselwirkung über eine große Anzahl von Atomen in einem Molekül, Teilchen, Polymer, Schicht, Halbraum, ... Dies führt dazu, dass die Van-der-Waals Wechselwirkung tatsächlich im Normalfall die dominante attraktive Wechselwirkung in weicher Materie ist. Die Van-der-Waals Wechselwirkung wird unten in Kapitel 4.2 nochmal ausführlicher diskutiert.

Lennard-Jones Wechselwirkung

Die r^{-6} **Van-der-Waals Anziehung** tritt zusammen mit einer starken kurzreichweitigen Abstoßung bei starker Annäherung zweier Atome oder Moleküle durch die Überlagerung ihrer Elektronenhüllen auf, die nach dem Pauli-Prinzip verboten ist. Diese harte-Kern-artige Abstoßung wird oft als r^{-12} -**Abstoßung** modelliert. Beide Wechselwirkungen werden oft in dem sogenannten **Lennard-Jones Potential**, siehe Gln. (2.2.2) und (2.5.1), zusammengefasst.

4.1.7 Wasserstoffbrücken

OH, NH, ..-Gruppen bilden Dipolmomente aus auf Grund der kleinen Elektronegativität des beteiligten Wasserstoffatoms. Nähert sich ein weiteres elektronegatives Atom (wie ein weiteres O-Atom), das ein Dipolmoment ausgebildet hat, kann sich eine sogenannte **Wasserstoffbrücke** (H-Brücke) ausbilden, z.B. $N - H \cdots O = C$. Diese Bindung hat daher zunächst einen starken Dipol-Dipol Charakter. Allerdings hat diese Bindung auch quantenmechanische kovalente Bindungsanteile, weil sich zwei elektronegative Atome ein H^+ -Proton gewissermaßen "teilen". Dieses "Teilen" kann man sich analog zu einem geteilten bindenden Elektron in einer kovalenten Bindung vorstellen, nur das statt einem e^- hier das sehr viel schwerere Proton p^+ geteilt wird ($m_p/m_e = 1836$). Daher ist die Bindungsstärke insgesamt sehr viel schwächer als bei einer kovalenten Bindung. Typische **Bindungsenergien** sind

$$\Delta E \sim 1 - 6 \text{ kcal/mol} \sim 2 - 12 k_B T \quad (4.1.5)$$

abhängig von der Geometrie und Umgebung der H-Brücke. Sowohl der Dipol-Dipol-Anteil (Orientierungsabhängigkeit, siehe oben) als auch der quantenmechanische Anteil führen zu einem *gerichteten* Charakter der H-Brücke.

In der Biologie gibt es zahlreiche wichtige Beispiele für H-Brücken:

- In Proteinen stabilisieren H-Brücken die zwei wichtigsten Sekundärstrukturen, die α -Helix und das β -Faltblatt.
- In der DNA wird die Bindung zwischen den komplementären Watson/Crick-Basenpaaren durch Wasserstoffbrücken vermittelt:
 - Cytosin-Guanin (C-G): 3 H-Brücken
 - Adenin-Thymin (A-T): 2 H-Brücken.

Auf Grund der unterschiedlichen Anzahl von H-Brücken sind CG-reiche Regionen eines DNA-Doppelstranges stärker gebunden als AT-reiche Regionen. Daher liegt die Schmelztemperatur, bei der sich der DNA-Doppelstrang durch thermische Fluktuationen in zwei Einzelstränge

aufföst (denaturiert), für CG-reiche Regionen ($T_{m,AT} \sim 100 - 105^\circ\text{C}$ für lange DNA-Stränge) höher als AT-reiche ($T_{m,AT} \sim 60 - 65^\circ\text{C}$)

- H-Brücken sind wichtig für die **Spezifität** vieler biologischer Bindungen von Proteinen (“Schlüssel-Schloss“-Prinzip), d.h. nur ganz bestimmte Proteine, die wie Schlüssel und Schloss zusammenpassen, bilden starke Bindungen aus. Dies ergibt sich dann oft aus dem Zusammenspiel mehrerer H-Brücken die sich an verschiedenen Stellen der Proteinen ausbilden können. Oft haben solche spezifischen Protein-Protein-Bindungen daher auch recht große Bindungsenergien, die sich aus der Summe mehrerer H-Brücken Bindungsenergien ergeben. Eine der stärksten Bindungen zwischen Proteinen ist die Streptavidin-Biotin-Bindung mit einer Bindungsenergie $\Delta E \sim 18\text{kcal/mol} \sim 30k_B T$.

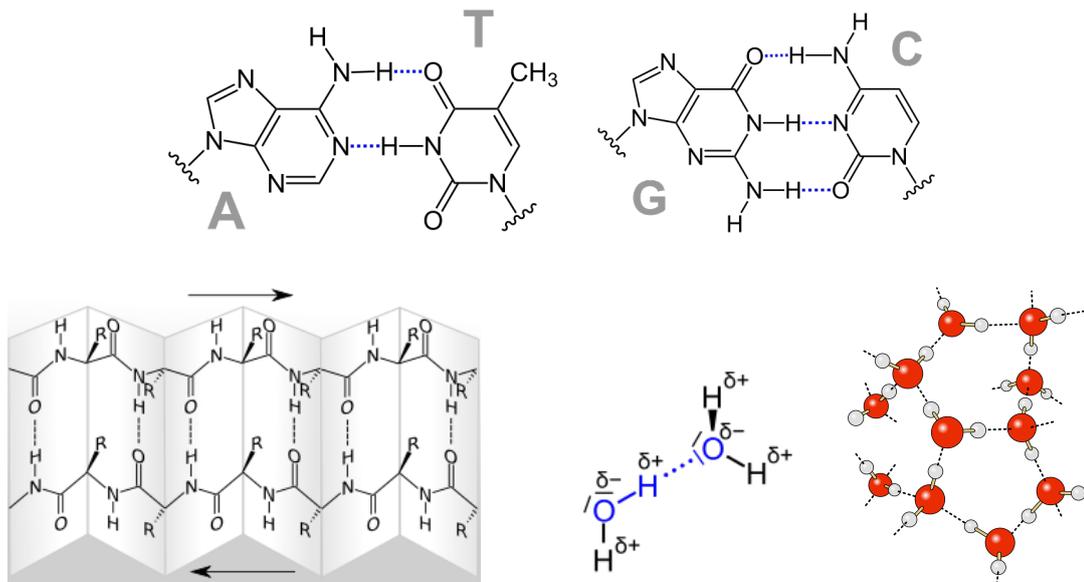


Abbildung 4.4: Wasserstoffbrücken (jeweils gestrichelt) in AT- und CG-Basenpaaren in DNA (oben), in einem β -Faltblatt in einem Protein (unten links) und in Wasser (unten Mitte). In Wasser bildet sich ein tetraedisches Netzwerk aus H-Brücken aus (unten rechts), in dem jedes Wasser-Molekül über 4 H-Brücken verbunden ist (Quelle: Wikipedia).

Hydrophober Effekt

Insbesondere sind H-Brücken aber verantwortlich für den sogenannten hydrophoben Effekt in Wasser, der darauf beruht, dass Wasser ein fluktuierendes **Netzwerk von H-Brücken** ausbildet. Ein unpolares Molekül wird von Wasser abgestoßen, da es die Entropie dieses H-Brücken-Netzwerkes einschränkt. Dieser Effekt wird weiter unten noch ausführlicher erläutert.

4.1.8 Entropische Wechselwirkungen

In weicher Materie treten oft effektive **entropische Wechselwirkungen** auf als Ergebnis von sterischen (räumlich einschränkenden) Wechselwirkungen zwischen “harten” Teilchen.

Depletion-Wechselwirkung

Ein Beispiel für eine entropische Wechselwirkung haben wir bereits ausführlich kennengelernt, nämlich die Depletion-Wechselwirkung aus Kapitel 2.4.4 zwischen großen harten Kugeln, die durch kleine harte Kugeln vermittelt wird: Kommen sich die großen Kugeln näher als der Durchmesser einer kleinen Kugel, erhöht sich das zugängliche Volumen und damit die Translationsentropie der kleinen Kugeln. Dies führt zu einer effektiven Anziehung der großen Kugeln.

Sterische Wechselwirkung

Die sterische Wechselwirkung beruht darauf, dass ausgedehntere, flexible Objekte wie Polymere oder Membranen Regionen vermeiden wollen, wo ihre Fluktuationen und damit ihr Entropiegewinn eingeschränkt werden. Dies führt dann zu einer **entropischen Abstoßung** zwischen diesen Objekten.

Ein wichtiges Beispiel war die sterische Stabilisierung von kolloidalen Teilchen mittels auf der Oberfläche verankerter flexibler Polymere, siehe Abb. 2.1 (rechts). Überlappen sich die Polymere zweier Teilchen, führt dies zu einer entropischen Abstoßung, da sich die Polymere dann gegenseitig in ihren möglichen Konfigurationen einschränken. Dies führt zu einem Entropieverlust, also einer Erhöhung der freien Energie.

Entropische Wechselwirkungen beruhen immer auf dem Verlust zugänglicher Konfiguration und einem damit einhergehenden Entropieverlust. Typisch ist eine Verkleinerung der Zustandssumme um einen konstanten Faktor z pro eingeschränktem Freiheitsgrad (also z.B. pro Kollision der Polymere). Dies bedeutet einen Entropieverlust der Ordnung $\mathcal{O}(k_B) \sim k_B \ln z$, was zu einer Erhöhung der freien Energie und damit einer entropischen Wechselwirkung $U \sim \mathcal{O}(k_B T) \sim k_B T \ln z$ pro eingeschränktem Freiheitsgrad führt.

Zusammenfassend können wir feststellen, dass die abgeschirmten Coulombwechselwirkungen, die Van-der-Waals Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken und entropische Wechselwirkungen allesamt i. Allg. schwache Wechselwirkungen von der Größenordnung einiger $k_B T$ darstellen.

Van-der-Waals Wechselwirkungen können sich für große Teilchen und auf Grund ihrer relativen Langreichweitigkeit (r^{-6} -Abfall) summieren. Daher können diese Wechselwirkungen trotzdem in der Summe eine wichtige Rolle spielen. Auch entropische Wechselwirkungen, wie beispielsweise zwischen den mit Polymeren beschichteten kolloidalen Kugeln, können sich über die gesamte Polymerlänge und über die Oberfläche der Kugeln addieren und damit insgesamt zu einer nicht zu vernachlässigenden Abstoßung führen.

Die Van-der-Waals Wechselwirkung, die abgeschirmte Coulombwechselwirkung sowie der hydrophobe Effekt sind außerdem alles Wechselwirkungen, die stark vom **Lösungsmittel** abhängen.

4.2 Van-der-Waals Kräfte

Wir leiten Van-der-Waals Kräfte zwischen zwei neutralen Atomen quantenmechanisch in zweiter Ordnung Störungstheorie bei $T = 0$ her und finden eine R^{-6} -Abhängigkeit. Wir verallgemeinern dann auf beliebig geformte Körper mit beliebigen Dielektrizitätskonstanten in einem dielektrischen Medium bei $T > 0$. Die Van-der-Waals Wechselwirkung ist dann proportional zur Hamaker-Konstanten und wird durch Integration über das Volumen der Körper berechnet.

4.2.1 Londonsche Dispersionskraft, $T = 0$

Wir beginnen mit einer quantenmechanischen ($T = 0$) Herleitung der Van-der-Waals Wechselwirkung. Dazu betrachten wir zwei neutrale einwertige Atome (wasserstoffartig) mit einem Abstandsvektor \vec{R} zwischen den Atomkernen. Beide Atome repräsentieren ein jeweils neutrales Ladungssystem, das mittlere Dipolmoment der kugelsymmetrischen Grundzustands-Ladungsverteilung verschwindet jeweils ebenfalls, es gibt aber angeregte Zustände, die jeweils Dipolmomente besitzen und die zu einer kleinen Wechselwirkung zwischen solchen angeregten Dipolen führen. Wir wollen diesen Effekt in zweiter Ordnung Störungstheorie berechnen.

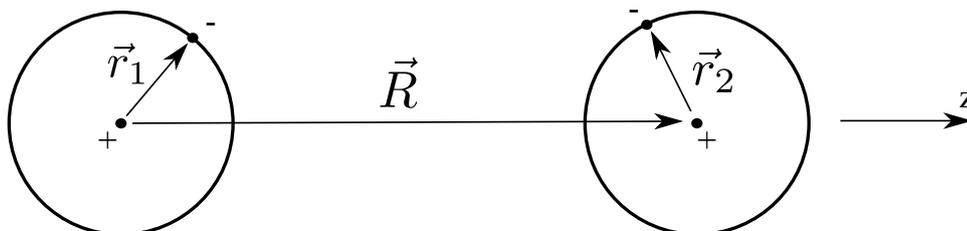


Abbildung 4.5: Zwei neutrale einwertige Atome.

Der Hamiltonian des Systems mit Koordinaten wie in Abb. 4.5 ist

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + V$$

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \vec{R}|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_1|} \right]$$

$$\stackrel{|\vec{r}_i| \ll R}{\approx} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left[3 \underbrace{(\vec{r}_1 \cdot \hat{R})(\vec{r}_2 \cdot \hat{R})}_{z_1 z_2} - \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 \right],$$

$2z_1 z_2 - x_1 x_2 - y_1 y_2$

wobei V die Störung durch alle Coulombwechselwirkungen zwischen Atom 1 und Atom 2 darstellt, bei der wir eine Fernfeld-Dipolnäherung durchgeführt haben.

Wir wenden nun die quantenmechanische **Störungstheorie** an mit den ungestörten Produkt-Wasserstoff-Eigenzuständen von Atom 1 und Atom 2:

$$(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2)|n_1 n_2\rangle = E_{n_1 n_2}|n_1 n_2\rangle$$

$$|n_1 n_2\rangle \equiv |n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle$$

$$E_{n_1 n_2} = E_{1, n_1} + E_{2, n_2}.$$

Es gilt dann für die Korrektur der Grundzustandsenergie E_{00} bis 2. Ordnung

$$\Delta E_{00}(R) = \langle 00|V|00\rangle - \sum'_{\substack{n_1 l_1 m_1 \\ n_2 l_2 m_2}} \frac{|\langle 00|V|n_1 n_2\rangle|^2}{E_{n_1 n_2} - E_{00}} \quad (4.2.1)$$

$$\langle 00|V|n_1 n_2\rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} [2\langle 000|z_1|n_1 l_1 m_1\rangle \langle 000|z_2|n_2 l_2 m_2\rangle - \langle 000|x_1|n_1 l_1 m_1\rangle \langle 000|x_2|n_2 l_2 m_2\rangle$$

$$- \langle 000|y_1|n_1 l_1 m_1\rangle \langle 000|y_2|n_2 l_2 m_2\rangle].$$

Bei der Berechnung von Mittelwerten $\langle nlm|x, y, z|n'l'm'\rangle$ gelten die *Auswahlregeln*

$$\begin{aligned}\Delta l &= \pm 1 \\ \Delta m &= 0 \quad (\text{für } z) \\ \Delta m &= \pm 1 \quad (\text{für } x, y).\end{aligned}$$

Es folgt

- 1) $\langle 00|V|00\rangle = 0$ (wegen $\Delta l = \pm 1$), damit verschwindet der 1. Ordnung Beitrag und in 2. Ordnung gilt immer $\Delta E_{00}(R) < 0$, d.h. die entstehende Wechselwirkung wird **immer attraktiv** sein.
- 2) Wegen $\Delta l = \pm 1$ gilt auch $\langle 00|V|01\rangle = \langle 00|V|10\rangle = 0$. Daher sind $n_1 = n_2 = 1$ die ersten relevanten Zustände in $\sum_{n_1 n_2}$ in 2. Ordnung Beitrag in (4.2.1). Dann gilt aber $l_1 = l_2 = 1$, wiederum wegen $\Delta l = \pm 1$. Daher tragen $m_i = -1, 0, +1$, also insgesamt 9 Paare $m_1 m_2$ potentiell bei. Hier schränken die m -Auswahlregeln aber weiter ein und es gilt:

$$\begin{aligned}\underbrace{\langle 0}_l \underbrace{0}_m |z|1m\rangle &\text{ nur } \neq 0 \text{ für } m = 0 \\ \langle 00|x, y|1m\rangle &\text{ nur } \neq 0 \text{ für } m \pm 1 \\ \langle 00|x|11\rangle &= \langle 00|x|1-1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}\langle 00|z|10\rangle \\ &= -i\langle 00|y|11\rangle = i\langle 00|y|1-1\rangle,\end{aligned}$$

so dass schließlich folgt:

$$|\langle 00|V|11\rangle|^2 = \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} 6 |\langle 0|z_1|1\rangle \langle 0|z_2|1\rangle|^2$$

- 3) Wir approximieren die gesamte Summe $\sum'_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2}$ in (4.2.1) durch diesen $n_1 = n_2 = 1$ Beitrag und erhalten schließlich für die Van-der-Waals Wechselwirkung

$$\boxed{\Delta E_{00}(R) \approx -\frac{6e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} \frac{|\langle 0|z_1|1\rangle \langle 0|z_2|1\rangle|^2}{\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2}} \quad (4.2.2)$$

wo wir $\hbar\omega_i \equiv E_{i,1} - E_{i,0}$ definiert haben.

- 4) Wir vergleichen das Ergebnis mit dem **Stark-Effekt** für ein einzelnes Atom im äußeren E-Feld mit $V = -eEz$ ($e < 0$, elektrostatisches Potential $\phi = -Ez$). Aus der Quantenmechanik wissen wir, dass der kugelsymmetrische Grundzustand eines wasserstoffartigen Atoms kein Dipolmoment hat und daher einen quadratischen Stark-Effekt zeigt mit

$$\Delta E_0 = \underbrace{\langle 0|V|0\rangle}_{=0} - \sum_n' \frac{|\langle 0|V|n\rangle|^2}{E_n - E_0}.$$

Wenn wir auch hier \sum_n' wieder durch den $n = 1$ Beitrag approximieren, erhalten wir

$$\Delta E_0 = -E^2 e^2 \frac{|\langle 0|z|1\rangle|^2}{\hbar\omega}.$$

Diese Energieabsenkung kommt zustande, indem ein Dipolmoment $\vec{p} = \alpha \vec{E}$ im Atom induziert wird, wobei α die **Polarisierbarkeit** des Atoms ist. Für ein solches im Feld \vec{E} induziertes Dipolmoment erwarten wir im selben Feld \vec{E} dann eine Dipolenergie

$$\Delta E_0 = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -\alpha E^2$$

und ein Vergleich liefert dann für die Polarisierbarkeit des Atoms

$$\alpha = e^2 \frac{|\langle 0|z|1\rangle|^2}{\hbar\omega}. \quad (4.2.3)$$

Damit lässt sich dann aber auch unser Ergebnis (4.2.2) für die **Van-der-Waals Wechselwirkung** durch Polarisierbarkeiten ausdrücken

$$\Delta E_{00}(R) = U(R) \approx -\frac{\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} 6 \underbrace{\frac{\hbar\omega_1\omega_2}{\omega_1 + \omega_2}}_{\equiv \beta_{12}}. \quad (4.2.4)$$

Diese Formel wurde von Fritz London 1930 hergeleitet (mit genauerem Vorfaktor). Die Van-der-Waals Kräfte heißen daher auch oft **Londonsche Dispersionskräfte**.¹

4.2.2 Dielektrische Medien, $T > 0$, Hamaker-Theorie

Das Ergebnis (4.2.4) unterliegt jetzt noch mehreren Einschränkungen:

- (i) Es ist ein quantenmechanische $T = 0$ Resultat.
- (ii) Es gilt für nur 2 Atome (und je 2 Energielevels $n = 0, 1$).
- (iii) Es gilt nur im Vakuum ($\epsilon = 1$).
- (iv) Es enthält keine Retardierungseffekte, die auftreten müssen, wenn $R > c/\omega_i$, also der Abstand R größer als die EM-Wellenlänge ist, die zur entsprechenden Anregungsenergie gehört

Wir werden die Punkte (i)–(iii) qualitativ angehen.

zu (iii):

Aus der E-Dynamik in Materie kennen wir den Zusammenhang zwischen \vec{D} - und \vec{E} -Feld und der Polarisierung \vec{P} auf Grund der atomaren Dipolmomente \vec{p} (mit Dichte ρ):

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \underbrace{\vec{P}}_{\vec{P} = \rho \vec{p}} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}$$

Daher gilt

$$\vec{p} = \frac{1}{\rho} \vec{P} = \frac{1}{\rho} \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E},$$

was auf

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \epsilon_0 (\epsilon - 1) \quad (4.2.5)$$

führt.

Die Verallgemeinerung des Vorfaktors $\alpha_1\alpha_2$ in (4.2.4) für 2 Teilchen mit Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_2 , die in ein Medium mit Dielektrizitätskonstante ϵ_m eingebettet sind, ist dann

$$\alpha_1\alpha_2 = \epsilon_0^2 \frac{(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_2 - 1)}{\rho_1\rho_2} \rightarrow \epsilon_0^2 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)(\epsilon_2 - \epsilon_m)}{\rho_1\rho_2\epsilon_m^2},$$

¹Der Name Dispersionskraft hat nichts mit dem Verteilen von Atomen zu tun, sondern stammt von einer formalen Analogie zwischen der quantenmechanischen Theorie und einer entsprechenden Theorie für die Dispersion von Lichtwellen und geht auf London selbst zurück. Der Name Van-der-Waals Kraft wird meistens allgemeiner nicht nur für die Kräfte zwischen zwei induzierten Dipolen, sondern auch zwischen thermisch unorientierten permanenten Dipolen (Keesom-Wechselwirkung) und zwischen einem permanenten und einem durch den permanenten Dipol induzierten Dipol verwendet (Debye-Wechselwirkung). Auch Keesom- und Debye-Wechselwirkung fallen wie R^{-6} ab.

wo die Faktoren $(\varepsilon_i - \varepsilon_m)$ im Zähler als “Überschuss”-Polarisierung gegenüber dem umgebenden Medium verstanden werden können und der zusätzliche Faktor ε_m^2 im Nenner als Schwächung des polarisierenden Feldes im Medium. Damit ergibt sich statt (4.2.4)

$$U(R) \approx - \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)}{\rho_1 \rho_2 \varepsilon_m^2} \frac{1}{R^6} \frac{6\beta_{12}}{(4\pi)^2}. \quad (4.2.6)$$

Diese Verallgemeinerung hat wichtige Konsequenzen für das Vorzeichen der Wechselwirkung: Wenn $(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_2 - \varepsilon_m) > 0$, also ε_1 und ε_2 beide größer oder beide kleiner ε_m sind, ist die Wechselwirkung attraktiv. Dies ist der Normalfall im Vakuum oder Luft, wo die Van-der-Waals Wechselwirkung attraktiv ist. Dies ist auch immer der Fall, wenn *gleiche* Teilchen wechselwirken ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2$). Wenn dagegen $(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_2 - \varepsilon_m) < 0$, also ε_m zwischen ε_1 und ε_2 liegt, dann wird die Van-der-Waals Wechselwirkung repulsiv.

zu (i):

Wenn $T > 0$ so, dass thermische Fluktuationen wichtiger werden als Quantenfluktuationen, wird $\beta_{12} \sim \hbar$ durch die **Hamaker-Konstante** $A_{12} \sim T$ ersetzt, also

$$U(R) \approx - \frac{A_{12}}{\pi^2} \frac{1}{\rho_1 \rho_2 R^6}. \quad (4.2.7)$$

Hier ist

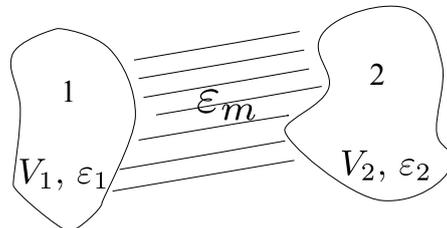
- $A_{12} \sim (\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)$ wegen (4.2.6), also $A_{12} > 0$ (attraktiv) und $A_{12} < 0$ (repulsiv) möglich, je nach Dielektrizitätskonstanten.
- Außerdem ist $A_{12} \sim k_B T$, die Einheit der Hamaker-Konstante ist Energie und typische Werte sind $A_{12} \sim 25 k_B T$.

zu (ii):

Für viele Teilchen bzw. makroskopische Körper nimmt man in der **Hamaker-Theorie** eine **paarweise Additivität** an:

$$U \approx - \frac{A_{12}}{\pi^2} \int_{V_1} d^3 \vec{r}_1 \int_{V_2} d^3 \vec{r}_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^6}. \quad (4.2.8)$$

Daher gilt die R^{-6} Abstandsabhängigkeit nur für zwei punktförmige Objekte. Ist eines der wechselwirkenden Objekte ausgedehnt, ändert sich diese Abstandsabhängigkeit durch die Integrationen. Paarweise Additivität ist hier wirklich nur eine Approximation. Die Van-der-Waals Wechselwirkung ist streng genommen keine Paar-Wechselwirkung: Erzeugt ein Molekül ein elektrisches Feld, wirkt dieses direkt polarisierend auf ein zweites Molekül, aber auch indirekt durch “Reflexion” an dritten Molekülen, die auch polarisiert werden.



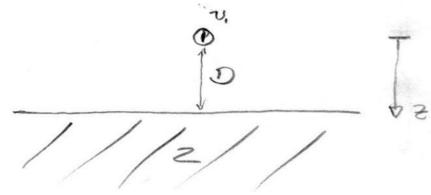
Wir betrachten 2 **Beispiele** zur Additivität:

- Die Wechselwirkung zwischen einem punktförmigen Teilchen mit Volumen v_1 und einem elektrischen Halbraum 2 im Abstand D . Wir führen die Rechnung in Zylinderkoordinaten aus mit $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2 = z^2 + \rho^2$.

Nach (4.2.8) erhalten wir

$$U = -\frac{A_{12}}{\pi^2} 2\pi \int_D^\infty dz \underbrace{\int_0^\infty d\rho \rho \frac{1}{(z^2 + \rho^2)^3}}_{\sim z^{-4}} \underbrace{\quad}_{\sim D^{-3}}$$

$$U(D) \sim A_{12} v_1 D^{-3}, \quad (4.2.9)$$



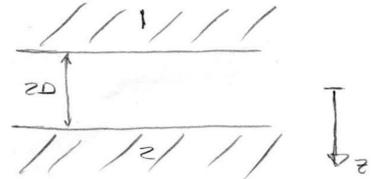
also eine D^{-3} -Abstandsabhängigkeit.

- b) Die Wechselwirkung zwischen zwei Halbräumen im Abstand D . Hier berechnen wir die Wechselwirkungsenergie pro Fläche A und führen die Rechnung wieder in Zylinderkoordinaten aus.

Nach (4.2.8) erhalten wir hier

$$\frac{U}{A} = -\frac{A_{12}}{\pi^2} 2\pi \int_D^\infty dz \int_{-\infty}^{-D} dz' \int_0^\infty d\rho \rho \frac{1}{((z-z')^2 + \rho^2)^3}$$

$$\frac{U(D)}{A} = -A_{12} \frac{1}{48\pi} D^{-2}, \quad (4.2.10)$$



also eine D^{-2} -Abstandsabhängigkeit.

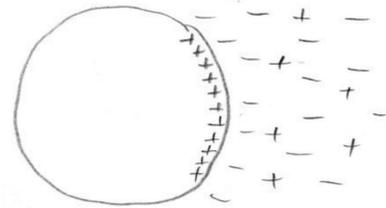
Wir konnten hier nur eine unvollständige Theorie der Van-der-Waals Wechselwirkung entwickeln. Eine vollständige Theorie der Van-der-Waals Wechselwirkung nach Lifshitz basiert auf der Quantenfeldtheorie und einer Zustandssumme über alle Moden (Photonen) des EM-Feldes bei gegebener Geometrie der Dielektrika. Dabei wird oft eine Platten- oder Schichtgeometrie ähnlich wie in Beispiel b) diskutiert. Die sogenannte **Lifshitz-Theorie** finden Sie z.B. im Landau/Lifshitz [5].

In der Quantenfeldtheorie gibt es eine verwandte Wechselwirkung zwischen zwei Leiterplatten, die von Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Feldes stammt, der sogenannte **Casimir-Effekt**. Dieser zeigt einer Abstandsabhängigkeit $U(D) \propto D^{-3}$ für die Wechselwirkung zweier ebener Platten; eine D^{-3} -Abhängigkeit ergibt sich auch für die van-der-Waals Wechselwirkung zwischen zwei dicken Platten, wenn Retardierungseffekte mitgenommen werden (die zu einer zusätzlichen Potenz D^{-1} im Vergleich zu (4.2.10) führen). Ein **kritischer Casimir-Effekt** wird durch kritische, d.h. langwellige Fluktuationen (mit Wellenlänge $\lambda \sim \xi$ Korrelationslänge) einer Substanz nahe ihrem kritischen Punkt (Korrelationslänge $\xi \gg D$) zwischen zwei Platten hervorgerufen.

4.3 Abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung

In einer Flüssigkeit mit gelöstem Salz sind Coulomb-Wechselwirkungen abgeschirmt durch Salzionen. Dieser wichtige Effekt kann durch die Poisson-Boltzmann-Theorie bzw. in linearisierter Form die Debye-Hückel-Theorie beschrieben werden. Wir untersuchen das Problem einer geladenen Wand vor einer Elektrolytlösung genauer.

Wir betrachten ein geladenes Objekt P in einer Lösung mit Salz (Elektrolyt), d.h. in der neutralen Lösung liegen Gegenionen und Koionen aus dem Salz vor. Ist P positiv (negativ) geladen, lagern sich bevorzugt negative (positive) Gegenionen um das Objekt P an, und es entsteht eine sogenannte **Doppelschicht** (double layer).



Diese besteht aus

- 1) Der Ladung auf P, die sich normalerweise als Oberflächenladungsdichte σ anordnet.
- 2) Der diffusen Schicht von Gegenionen, die aus dem Wettbewerb von elektrostatischer Anziehung (zieht die Gegenionen zu P) und thermischer Bewegung (Entropie, Diffusion, bevorzugt Delokalisierung von P) resultiert.

Die Doppelschicht schirmt die ursprüngliche Oberflächenladung ab, und das elektrische Feld ist mit gelöstem Salz stark reduziert.

Oberflächenladungen auf Teilchen bilden sich in weicher oder biologischer Materie häufig. Auf der einen Seite können wir natürlich vorab eine Ladung auf einen Gegenstand P aufbringen und das Objekt dann in Elektrolytlösung bringen. Oft bilden sich die Oberflächenladungen aber erst in der Lösung, indem geladene Ionen von der Oberfläche dissoziieren, weil diese bestimmte chemische Eigenschaften hat. Bringt man ein Objekt mit einer sauren Oberfläche in wässrige Lösung dissoziieren z.B. H^+ -Protonen und lassen eine negative Ladung zurück, bei einer basischen Oberfläche dissoziieren z.B. OH^- -Gruppen und es bleibt eine positiv geladene Oberfläche zurück. Umgekehrt können auch geladene Ionen an einer neutralen Oberfläche anhaften und sie aufladen. Der Standardfall ist also ein insgesamt neutrales System, in dem sich die Ladungen auf P erst in der Lösung durch Dissoziation oder Adsorption bilden.

Abschirmeffekte durch Salzionen spielen in der weichen Materie und der Biologie eine große Rolle. So ist DNA eine Säure und ist in wässriger Lösung entsprechend negativ geladen (nach Dissoziation der Protonen). Daher hat der DNA-Strang eine große elektrostatische Selbstabstoßung, die ausgestreckte Konformationen bevorzugt. Wird Salz (z.B. NaCl) der wässrigen Lösung hinzugefügt, wird diese Selbstabstoßung kleiner und die Konformationen ähneln eher einem kompakteren Wollknäuel. Um DNA noch weiter auf sehr kleinem Raum zu kompaktifizieren, wie das in jedem Zellkern der Fall ist, werden sogar mehrwertige positive Ionen benötigt (z.B. Spermidin).

4.3.1 Poisson-Boltzmann- und Debye-Hückel-Theorie

Das elektrostatische Potential $\phi(\vec{r})$ in der Elektrolytlösung genügt der **Poisson-Gleichung**

$$\boxed{\vec{\nabla}^2 \phi = -\frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon_0 \varepsilon}} \quad (4.3.1)$$

wobei

$$\rho(\vec{r}) = \rho_+(\vec{r}) + \rho_-(\vec{r}) = (\langle n_+(\vec{r}) \rangle - \langle n_-(\vec{r}) \rangle) z |e|$$

sich aus Beiträgen von Gegenionen und Koionen zusammensetzt, die jeweils eine **Valenz** z haben sollen, d.h. eine Ladung $\pm z|e|$ tragen; ohne Salz gibt es nur Gegenionen und keine Koionen. Die Ionen erzeugen auf der einen Seite $\phi(\vec{r})$ gemäß (4.3.1) und bewegen sich auf der anderen Seite thermisch in diesem Potential. Die resultierende Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf Grund der thermischen Bewegung wird durch die **Boltzmann-Verteilung** im Potential $\phi(\vec{r})$ selbst beschrieben:

$$\boxed{\begin{aligned} \langle n_+(\vec{r}) \rangle &= n_{\infty,+} e^{-z|e|\phi(\vec{r})/k_B T} \\ \langle n_-(\vec{r}) \rangle &= n_{\infty,-} e^{+z|e|\phi(\vec{r})/k_B T}. \end{aligned}} \quad (4.3.2)$$

Das Gesamtsystem muss ladungsneutral sein. Daher ist in Gegenwart eines Bulk-Volumens, in dem der Limes $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ genommen werden kann, $\langle n_+(\vec{r}) \rangle = \langle n_-(\vec{r}) \rangle$ bei $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ auf Grund der Neutralität erforderlich. Wenn wir das Potential so eichen, dass $\phi(\infty) = 0$ gilt, führt dies auf $n_{\infty,+} = n_{\infty,-} \equiv n_\infty$. Außerdem sollte das E-Feld $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi \rightarrow 0$ erfüllen. Die Konstante n_∞ ist dann identisch mit der Salzkonzentration c_{Salz} im Volumen bei $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ (dem sogenannten Puffer).

Die Gleichungen (4.3.1) und (4.3.2) sind eine Mean-Field Approximation, da $\phi(\vec{r})$ das mittlere Potential darstellt, das von den gemittelten Ladungsdichten $\langle n_\pm(\vec{r}) \rangle$ erzeugt wird. Fluktuationen um

diesen Mittelwert sind hierbei vernachlässigt. Außerdem ist die Coulomb-Wechselwirkung *zwischen* den Ionen in den mittleren Ladungsdichten (4.3.2) vernachlässigt worden. Diese kann zu räumlichen Korrelationen zwischen den Ionen führen, wie wir in Abschnitt (4.3.4) noch diskutieren werden.

Beide Gleichungen können dann zur sogenannten **Poisson-Boltzmann-Gleichung** kombiniert werden:

$$\vec{\nabla}^2 \phi = -\frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon_0 \varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} z|e|n_\infty \left[-e^{-z|e|\phi(\vec{r})/k_B T} + e^{z|e|\phi(\vec{r})/k_B T} \right]$$

oder

$$\boxed{\vec{\nabla}^2 \phi = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon} z|e|n_\infty \sinh\left(\frac{z|e|\phi(\vec{r})}{k_B T}\right).} \quad (4.3.3)$$

Diese Gleichung wird durch **Randbedingungen** komplettiert:

- Auf der Oberfläche von P ist eine Oberflächenladungsdichte σ . Damit muss (nach dem Gaußschen Satz) gelten

$$\vec{\nabla} \phi \cdot \vec{n} \Big|_{\vec{r} \in \partial P} = -\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon}. \quad (4.3.4)$$

- Im Unendlichen verschwindet das elektrische Feld, also $\vec{\nabla} \phi(\infty) = 0$.
- Außerdem haben wir die Eichung $\phi(\infty) = 0$ gewählt.
- Nach dem Satz von Gauß (angewandt auf das Elektrolyt-Lösungsvolumen) sichert die Randbedingung (4.3.4) auch automatisch die Gesamt-Ladungsneutralität

$$\int_{\partial P} df \sigma + \int_V d^3 \vec{r} (\langle n_+(\vec{r}) \rangle - \langle n_-(\vec{r}) \rangle) z|e| = 0$$

- Entweder ist die Ladungsdichte σ auf P fest vorgegeben, weil z.B. keine weiteren Ladungen dissoziieren können ("starker Elektrolyt", komplette Dissoziation). Oder σ kann sich noch einstellen (Regulation) über Ladungs-Dissoziation ("schwacher Elektrolyt"). Dann ist noch zusätzlich das Gleichgewicht der Ladungs-Dissoziationsreaktion zu berücksichtigen. Wir betrachten im Folgenden den Fall eines vorgegebenen σ und den Fall $\sigma > 0$ eines positiv geladenen P.

Die Poisson-Boltzmann-Gleichung (4.3.3) ist nicht-linear in $\phi(\vec{r})$, daher ist i. Allg. nur eine numerische Lösung möglich. Lediglich in quasi-eindimensionalen Geometrien (geladene Wände oder Kugeln) sind auch analytische Lösungen möglich, wie die folgenden Beispiele illustrieren werden. Für $z|e|\phi(\vec{r}) \ll k_B T$ kann die Gleichung jedoch **linearisiert** werden

$$\boxed{\vec{\nabla}^2 \phi = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon} n_\infty \frac{z^2 e^2 \phi(\vec{r})}{k_B T} \equiv \kappa^2 \phi(\vec{r}),} \quad (4.3.5)$$

und wir erhalten die **Debye-Hückel-Gleichung** [6]. Hier tritt die **Debye-Abschirmlänge** κ^{-1} auf:

$$\boxed{\kappa^2 = \frac{2z^2 e^2 n_\infty}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} = 8\pi \ell_B z^2 n_\infty,} \quad (4.3.6)$$

wobei wir eine weitere charakteristische Länge

$$\ell_B = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon k_B T}, \quad (4.3.7)$$

die **Bjerrum-Länge**, eingeführt haben, die folgende physikalische Bedeutung hat: 2 Einheitsladungen im Abstand ℓ_B haben die Coulomb-Wechselwirkung $1k_B T$.

Typische Werte sind für die Bjerrum-Länge $\ell_B \simeq 0.8 \text{ nm}$ in Wasser mit $\epsilon \simeq 80$ und bei Raumtemperatur ($T = 300\text{K}$). Für die Debye-Abschirmlänge κ^{-1} gilt

$$\kappa^{-1} \propto \frac{\sqrt{\epsilon}}{z\sqrt{c_{\text{Salz}}}}$$

Für einwertige Ionen $z = 1$ mit einer Konzentration $c_\infty = n_\infty/N_A = 0.1 \text{ mol/l}$ und $\epsilon \simeq 80$, was ungefähr den physiologischen Bedingungen entspricht, ergibt sich $\kappa^{-1} \simeq 1 \text{ nm}$, d.h. Abschirmeffekte sind sehr ausgeprägt und die ursprünglich langreichweitige Coulombwechselwirkung wird zu einer kurzreichweitigen.

In Anwesenheit einer zusätzlichen externen Ladung wird aus der homogenen Debye-Hückel-Gleichung (4.3.5)

$$\boxed{\vec{\nabla}^2 \phi - \kappa^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{\rho_{\text{ext}}(\vec{r})}{\epsilon_0 \epsilon}} \quad (4.3.8)$$

und für eine **Punktladung** $\rho_{\text{ext}}(\vec{r}) = q\delta(\vec{r})$ findet man durch Fourier-Trafo

$$(k^2 + \kappa^2)\tilde{\phi}(\vec{k}) = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon}$$

und nach Rück-Trafo

$$\boxed{\phi(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} e^{-\kappa r}} \quad (4.3.9)$$

Die dielektrische Konstante ϵ beschreibt dann die Abschirmung durch Dipole im Lösungsmittel, während der Exponentialfaktor die qualitativ stärkere Abschirmung durch die freien Salzionen beschreibt, die die funktionale Form des Coulombpotentials modifiziert.

4.3.2 Geladene Wand

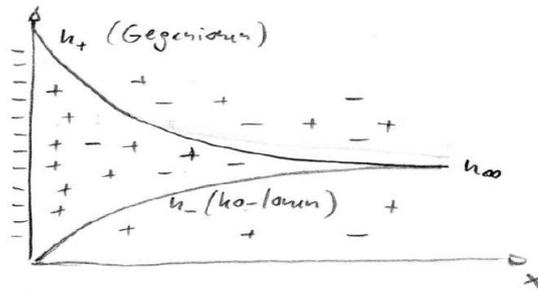


Abbildung 4.6: Ebene negativ geladene Wand (hier $\sigma < 0$, im Text $\sigma > 0$) vor einer Elektrolytlösung und zugehörige Ionenprofile.

Ein wichtiges Beispiel ist eine **geladene ebene Wand** (bei $x = 0$) vor einer Salzlösung, siehe Abb. 4.6. Dieses Problem stellt eine erste Näherung für das Ionenprofil vor beliebigen größeren Objekten P dar, die lokal als eben betrachtet werden können. Wir betrachten hier die Situation, dass das Gesamtsystem Wand plus Salzlösung insgesamt neutral sein soll und $\sigma > 0$ fest vorgegeben ist.

In Abwesenheit der Salzlösung können wir das Wandpotential $\phi_0(z)$ einer solchen geladenen Platte mit Hilfe des Gaußschen Satzes der Elektrostatik natürlich sofort angeben. Die Platte erzeugt aus

Symmetriegründen nur ein E-Feld in Normalenrichtung (hier die x -Richtung), $\vec{E} = E_z \vec{e}_z$, mit

$$\begin{aligned} 2E_x A &= \int_{\partial V} d\vec{f} \cdot \vec{E} = \int_V d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon_0 \varepsilon} = \frac{\sigma A}{\varepsilon_0 \varepsilon} \\ E_x &= \frac{\sigma}{2\varepsilon_0 \varepsilon} \\ \phi_0(x) &= -\frac{\sigma}{2\varepsilon_0 \varepsilon} x. \end{aligned}$$

In Anwesenheit der Salzionen wird dieses Ergebnis stark modifiziert werden, da sich die Doppelschicht ausbildet und das elektrische Feld abschirmt (auch die Eichung $\phi(\infty) = 0$ wäre nicht möglich ohne Elektrolyt, da im Kondensator $\phi_0(\infty) \rightarrow -\infty$).

Geladene Wand mit Salz, Poisson-Boltzmann

Für die einfache Plattengeometrie können wir die nichtlineare Poisson-Boltzmann-Gleichung (4.3.3) sogar exakt lösen (nach Gouy (1910) und Chapman (1913)):

$$\partial_x^2 \phi = \frac{2z|e|n_\infty}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sinh\left(\frac{z|e|}{k_B T} \phi(x)\right).$$

Eine Lösung gelingt, weil die Gleichung eindimensional ist wegen der planaren Wandgeometrie. Die Gleichung ist völlig analog zu einer Newtonschen Bewegungsgleichung eines Massepunktes in einem sinh-Kraftfeld in einer Dimension und kann mit den bekannten Methoden (Energieerhaltung) gelöst werden. Vorher skalieren wir die Gleichung noch um und definieren einheitenloses Potential $\psi \equiv \frac{z|e|}{k_B T} \phi$, mit dem

$$\partial_x^2 \psi = \frac{2(z|e|)^2 n_\infty}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} \sinh \psi(x) = \kappa^2 \sinh \psi(x). \quad (4.3.10)$$

Die Randbedingungen lauten nun

$$\phi'(0) = -\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon}, \quad \phi'(\infty) = 0 \quad \Rightarrow \quad \psi'(0) = -\frac{z|e|\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} = -4\pi z \ell_B \frac{\sigma}{|e|} = -\frac{2}{\mu} \quad (4.3.11)$$

mit der sogenannten **Gouy-Chapman-Länge**

$$\mu = \frac{|e|}{2\pi z \ell_B \sigma}. \quad (4.3.12)$$

Die physikalische Bedeutung dieser Länge ist, dass in Entfernung μ von der Wand die elektrostatische Energie eines Ions (ohne Abschirmeffekte) die thermische Energie ist, $z|e|\phi_0(\mu) \sim 1k_B T$. Auch diese Länge ist bei Raumtemperatur, für einwertige Ionen $z = 1$ und für eine Oberflächenladungsdichte $\sigma = |e|/\text{nm}^2$ von derselben Größenordnung $\mu \simeq 0.2\text{nm}$ wie Bjerrum- und Debye-Abschirmlänge. Außerdem haben wir für $x \rightarrow \infty$ die Randbedingung $\psi'(\infty) = 0$ und die Eichbedingung $\psi(\infty) = 0$.

Die Lösung von (4.3.10) erhalten wir dann wie in der Newtonschen Mechanik eindimensionaler Bewegungen durch "Energieerhaltung", indem wir auf beiden Seiten mit $\partial_x \psi$ multiplizieren über x integrieren. Dabei benutzen wir zunächst die zwei Randbedingungen $\psi'(\infty) = 0$ und die Eichbedingung $\psi(\infty) = 0$ bei $x = \infty$. Integration von x bis ∞ liefert dann:

$$\begin{aligned} -\int_x^\infty d\tilde{x} \partial_{\tilde{x}}^2 \psi \partial_{\tilde{x}} \psi &= \frac{1}{2} (\partial_x \psi)^2(x) = -\int_x^\infty d\tilde{x} \kappa^2 \sinh \psi(\tilde{x}) \partial_{\tilde{x}} \psi = \kappa^2 (\cosh \psi(x) - 1) \\ -\sqrt{2}\kappa \int_0^x dx &= -\sqrt{2}\kappa x = \int_{\psi(0)}^{\psi(x)} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh \psi - 1}} = \sqrt{2} \ln(\tanh(\psi(x)/4)) - \sqrt{2} \ln(\tanh(\psi(0)/4)) \end{aligned}$$

Hier haben wir verwendet, dass für $\sigma > 0$ das Potential $\psi(x)$ monoton fallend sein wird, also gilt $\psi'(x) < 0$ und wir müssen den negativen Zweig der Wurzel wählen. Die Lösung lautet dann

$$\psi(x) = 4 \operatorname{arctanh}(ge^{-\kappa x}) = 2 \ln \left(\frac{1 + ge^{-\kappa x}}{1 - ge^{-\kappa x}} \right) \quad \text{mit } g = \tanh(\psi(0)/4) \quad (4.3.13)$$

mit dem Oberflächenpotential $\psi(0)$. Ist $\psi(x)$ bekannt, ergeben sich die **Ionenprofile** aus der Boltzmann-Verteilung (4.3.2)

$$\langle n_{\pm}(\vec{r}) \rangle = n_{\infty} e^{\mp \psi(x)} = n_{\infty} \left(\frac{1 \mp ge^{-\kappa x}}{1 \pm ge^{-\kappa x}} \right)^2$$

(wir sehen, dass $\langle n_{+}(\vec{r}) \rangle < \langle n_{-}(\vec{r}) \rangle$, wie zu erwarten für $\sigma > 0$).

Die Beziehung zwischen dem Oberflächenpotential $\psi(0)$ und der Ladungsdichte σ auf der Oberfläche folgt dann aus der Randbedingung (4.3.11), die auch die Gesamt-Neutralität des Systems sichert,

$$-4\pi z \ell_B \frac{\sigma}{|e|} = -\frac{2}{\mu} = \psi'(0) = -4\kappa \frac{g}{1-g^2} = -2\kappa \sinh\left(\frac{1}{2}\psi(0)\right) \quad \text{oder} \quad \sinh\left(\frac{1}{2}\psi(0)\right) = \frac{1}{\kappa\mu}. \quad (4.3.14)$$

Dies ergibt die sogenannte **Grahame-Gleichung**

$$\frac{\sigma}{|e|} = \frac{1}{2\pi} \frac{\kappa}{z \ell_B} \sinh\left(\frac{1}{2}\psi(0)\right). \quad (4.3.15)$$

Geladene Wand ohne Salz, Poisson-Boltzmann

In Abwesenheit von Salz gibt es nur Gegenionen, die die mit σ geladene Wand abschirmen, d.h. $\langle n_{+}(\vec{r}) \rangle = 0$ bei $\sigma > 0$. Ohne Salz müssen wir in obiger Lösung den Grenzfall $n_{\infty} \approx 0$ betrachten; dann gilt auch $\kappa \propto \sqrt{n_{\infty}} \approx 0$ und in der Grahame-Gleichung

$$\frac{1}{2} e^{\psi(0)/2} \approx \sinh(\psi(0)/2) = \frac{1}{\kappa\mu} \rightarrow \infty.$$

Dann gilt auch

$$g = \tanh(\psi(0)/4) = \frac{1 - e^{-\psi(0)/2}}{1 + e^{-\psi(0)/2}} \approx 1 - \kappa\mu.$$

Damit können wir auch im Potential und Ionenprofil den Grenzprozess durchführen:

$$\psi(x) = 2 \ln \left(\frac{1 + ge^{-\kappa x}}{1 - ge^{-\kappa x}} \right) \approx 2 \ln \left(\frac{1 - \kappa(x + \mu)}{\kappa(x + \mu)} \right) \approx \text{const} - 2 \ln \left(1 + \frac{x}{\mu} \right).$$

Es gilt also $\psi \rightarrow -\infty$ für $x \rightarrow \infty$ (wie beim Kondensator), allerdings divergiert das Potential durch die Abschirmeffekte durch die Gegenionen nur logarithmisch. Diese Divergenz stellt auch sicher, dass die Gesamt-Gegenionendichte $\int_0^{\infty} dx \langle n_{-}(\vec{r}) \rangle = n_{\infty} \int_0^{\infty} dx e^{\psi(x)}$ endlich bleiben wird, so dass Gesamtneutralität gegen die endliche Wandladung $\sigma > 0$ gewährleistet sein wird (siehe (4.3.16) unten). Das Ionenprofil wird

$$\begin{aligned} \langle n_{-}(\vec{r}) \rangle &= n_{\infty} \left(\frac{1 + ge^{-\kappa x}}{1 - ge^{-\kappa x}} \right)^2 \approx n_{\infty} \left(\frac{2}{\kappa(\mu + x)} \right)^2 = \frac{1}{2\pi \ell_B z^2} \left(\frac{1}{\mu + x} \right)^2 \\ \langle n_{+}(\vec{r}) \rangle &= n_{\infty} \left(\frac{1 - ge^{-\kappa x}}{1 + ge^{-\kappa x}} \right)^2 \approx n_{\infty} \kappa^2 \left(\frac{\mu + x}{2} \right)^2 \rightarrow 0, \end{aligned}$$

d.h. positive Koionen ($\sigma > 0$) sind tatsächlich abwesend und negative Gegenionen haben ein langreichweitigeres algebraisches x^{-2} -Ionenprofil im Gegensatz zum exponentiell abfallenden Ionenprofil mit Salz. Die Gegenionen-Ladungsdichte erfüllt Gesamt-Ladungsneutralität

$$-z|e| \int_0^\infty dx \langle n_-(\vec{r}) \rangle = -\frac{|e|}{2\pi\ell_B\mu z} = -\sigma. \quad (4.3.16)$$

Diese Resultate können auch durch explizite Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung (anstatt durch einen Grenzprozess) erhalten werden. Wir starten dann mit

$$\partial_x^2 \phi = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} z|e| n_{\infty,-} e^{z|e|\phi(x)/k_B T},$$

da positive Koionen abwesend sind. Die Rechnung führt auf die gleichen Resultate (Übung), es muss aber die neue Randbedingung $\phi(\infty) = -\infty$ beachtet werden beim Integrieren der Poisson-Boltzmann-Gleichung.

Geladene Wand mit Salz, Debye-Hückel

Wir kommen zurück zum Fall mit Salz und diskutieren die Lösung in Debye-Hückel-Näherung durch Linearisierung in (4.3.10). Wir sehen, dass diese Näherung nur gerechtfertigt ist, wenn $\psi = \frac{z|e|\phi}{k_B T} < \psi(0) \ll 1$, also bei kleinen Potentialen $\phi \ll 25$ mV ($z = 1$, $1 k_B T \simeq \frac{1}{40}$ eV = 25 meV) oder nach (4.3.14), wenn $\psi(0) \simeq 2/\kappa\mu \ll 1$, also wenn $\kappa^{-1} \ll \mu$, d.h. wenn die Debye-Abschirmlänge sehr viel kleiner als die Gouy-Chapman-Länge ist.

Wir können dann direkt mit der linearisierten Version der Poisson-Boltzmann-Gleichung, also der Debye-Hückel-Gleichung (4.3.5) starten

$$\partial_x^2 \phi = \kappa^2 \phi(x),$$

woraus sich statt (4.3.13) die Lösung

$$\phi(x) = \phi(0) e^{-\kappa x} \quad (4.3.17)$$

für die Randbedingung $\phi'(\infty) = 0$ ergibt. Die Lösung (4.3.17) ist tatsächlich die Lösung (4.3.13) im Grenzfall $g \ll 1$ oder $\psi(0) \ll 1$. Aus der Randbedingung

$$\phi'(0) = -\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon}$$

ergibt sich nun

$$\phi(0) = \frac{\sigma}{\kappa \varepsilon_0 \varepsilon} \quad (4.3.18)$$

für die Beziehung zwischen Oberflächenpotential $\phi(0)$ und Ladungsdichte σ (das Gegenstück zur Grahame-Gleichung (4.3.15)). Dies ist eine einfache Kondensatorbeziehung; die diffuse Doppelschicht verhält sich also wie ein Kondensator von der Dicke der Debye-Länge κ^{-1} in der Debye-Hückel-Näherung. Die Ionenprofile sind

$$\langle n_{\pm}(\vec{r}) \rangle = n_{\infty} e^{\mp z|e|\phi(x)/k_B T} \approx n_{\infty} \mp \frac{z|e|\sigma}{\kappa \varepsilon_0 \varepsilon k_B T} n_{\infty} e^{-\kappa x} = n_{\infty} \mp \frac{\kappa \sigma}{2z|e|} e^{-\kappa x}.$$

4.3.3 Wechselwirkung zwischen zwei geladenen Wänden

Wir betrachten nun *zwei* identisch geladene Wände oder Platten im Abstand D und wollen ihre Wechselwirkungsenergie oder -kraft als Funktion von D berechnen. Diese Wechselwirkungskraft

nicht nur elektrostatischer Natur, sondern auch entropischer Natur: die Gegenionen fluktuieren ja thermisch und werden in der Poisson-Boltzmann-Theorie effektiv als ideales Gas in einem externen Potential behandelt; daher üben sie auch einen osmotischen Druck aus.

Wir plazieren die geladenen Platten in der yz -Ebene bei $x = \pm D/2$; der Zwischenraum sei mit einer Salzlösung gefüllt und beide Platten tragen die gleiche Oberflächenladung $\sigma > 0$.

In der Plattengeometrie gibt es kein Bulk-Volumen, das für $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ neutral sein muss, so dass wir in (4.3.2) nicht $n_{\infty,+} = n_{\infty,-}$ folgern können. Die Poisson-Boltzmann-Gleichung (4.3.3) lautet dann

$$\vec{\nabla}^2 \phi = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} z |e| \left[-n_{\infty,+} e^{-z|e|\phi(\vec{r})/k_B T} + n_{\infty,-} e^{z|e|\phi(\vec{r})/k_B T} \right]. \quad (4.3.19)$$

Es gibt nun zwei Wand-Randbedingungen,

$$\pm \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x=\pm D/2} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon}, \quad (4.3.20)$$

und dafür natürlich keine Randbedingungen im Unendlichen. Insbesondere gibt es auch keine offensichtliche Wahl der Potentialeichung. Aus Symmetriegründen können wir alternativ eine der Randbedingungen durch eine Randbedingung

$$- \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x=0} = E_x(x=0) = 0 \quad (4.3.21)$$

in der Mitte des Systems ersetzen, wo das E-Feld verschwinden muss. Die Poisson-Boltzmann-Gleichung (4.3.19) ist schwieriger zu lösen wegen $n_{\infty,+} \neq n_{\infty,-}$; technisch wird $n_{\infty,-}$ letztlich durch die Wahl der Potentialeichung fixiert, während $n_{\infty,+}$ durch eine zusätzliche Bedingung auf Grund der bekannten gelösten Koionenmenge fixiert wird,

$$c_{\text{Salz}} D = \int_{-D/2}^{D/2} dx \langle n_+(x) \rangle, \quad (4.3.22)$$

die durch die bekannte zugegebene Salzmenge im Volumen bestimmt ist (hier ist c_{Salz} nicht als Pufferkonzentration, sondern c_{Salz} mal Volumen lediglich als Maß für die zugegebene Salzmenge zu verstehen). Eine geschlossene analytische Lösung existiert für dieses Problem nicht, wir werden uns daher später mit der Debye-Hückel-Näherung behelfen. Das Problem der zwei Platten ist noch analytisch lösbar ohne Salz (also ohne Koionen), da dann einfach $n_{\infty,+} = 0$ (Übung).

Mit der Poisson-Boltzmann-Gleichung (4.3.19) gilt für das Profil der Gesamt-Ionendichte $\rho_I(x) = (\langle n_+(x) \rangle + \langle n_-(x) \rangle)$ (Anzahldichte, nicht Ladungsdichte)

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_I}{dx} &= \frac{d}{dx} \left[n_{\infty,+} e^{-z|e|\phi(x)/k_B T} + n_{\infty,-} e^{z|e|\phi(x)/k_B T} \right] \\ &= \frac{d\phi}{dx} \frac{z|e|}{k_B T} \left[-n_{\infty,+} e^{-z|e|\phi(\vec{r})/k_B T} + n_{\infty,-} e^{z|e|\phi(\vec{r})/k_B T} \right] = \frac{d\phi}{dx} \frac{\rho(x)}{k_B T} \\ &\stackrel{(4.3.3)}{=} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{k_B T} \frac{d\phi}{dx} \frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2k_B T} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 \end{aligned}$$

Nach Integration und mit dem elektrischen Feld $E(x) = -d\phi/dx$ ergibt sich also

$$P = \text{const} = k_B T \rho_I(x) - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2} E^2(x). \quad (4.3.23)$$

Die Integrationskonstante hat die Bedeutung eines Drucks. Auf der rechten Seite steht genau der **osmotische Druck** der Gegenionen $k_B T \rho_I$, der die Platten auseinandertreibt, und der **elektrostatische Druck** $\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2} E^2$ durch die Energiedichte des Feldes, der die Platten anzieht, um die zwischen

den Platten gespeicherte elektrostatische Energie zu senken. Die Summe beider Drücke ist der Gesamtdruck P , der örtlich konstant ist, da dies eine intensive Größe ist.

Der Druck P treibt die Platten auseinander; er ist räumlich konstant, hängt aber noch vom Plattenabstand ab, $P = P(D)$. Man definiert nun den sogenannten **disjoining pressure** Π_d als $\Pi_d(D) = P(D) - P(\infty)$, also relativ zu einem Außendruck von Ionen, die nicht zwischen den Platten eingeschlossen sind, mit der Gesamtionendichte $\rho_I = 2n_\infty = \text{const.}$ Wir können den disjoining pressure am besten in der Mitte der Platten bei $x = 0$ auswerten, wo aus Symmetriegründen (4.3.21) gelten muss und daher

$$\Pi_d = k_B T (\rho_I(0) - 2n_\infty) = k_B T n_\infty 2 \left(\cosh \left(\frac{z|e|\phi(0)}{k_B T} \right) - 1 \right) \approx k_B T n_\infty \left(\frac{z|e|\phi(0)}{k_B T} \right)^2 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2} \kappa^2 \phi^2(0).$$

Um Π_d zu bestimmen, muss also das Potential $\phi(x)$ und damit $\phi(0)$ zwischen den Platten bekannt sein. Dazu müsste wiederum die Poisson-Boltzmann-Gleichung (4.3.19) gelöst werden, was für zwei Platten schierig ist, wie oben geschildert.

Wir können aber nach wie vor in linearisierter Debye-Hückel-Theorie eine Lösung finden. Dann ist die Debye-Hückel-Gleichung

$$\partial_x^2 \phi = \kappa^2 \phi(x)$$

zu lösen mit obigen Randbedingungen, was auf

$$\phi(x) = \frac{\phi(\pm D/2)}{\sinh(\kappa D/2)} \cosh(\kappa x) \quad \text{mit} \quad \phi(\pm D/2) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa}$$

führt und damit auf

$$\phi(0) \approx \frac{2\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa} e^{-\kappa D/2},$$

im Limes $D \gg \kappa^{-1}$, wenn der Plattenabstand groß gegenüber der Debye-Abschirmlänge ist. Damit erhalten wir für den disjoining pressure folgende exponentiell abfallender Abstandsabhängigkeit

$$\Pi_d(D) = k_B T (\rho_I(0) - 2n_\infty) \approx \frac{2\sigma^2}{\varepsilon_0 \varepsilon} e^{-\kappa D}. \quad (4.3.24)$$

Der exponentiell kleine disjoining pressure ist eine direkte Folge der elektrostatischen Abschirmung und nur für $D \gg \kappa^{-1}$ gültig. Aufintegration gibt die entsprechende Wechselwirkungsenergie $U_{DH}(D)$ pro Fläche der beiden Platten. Wegen $\Pi_d(D) = -\frac{d}{dD} U_{DH}(D)$ und mit $U_{DH}(\infty) = 0$ gilt dann

$$U_{DH}(D) = \int_D^\infty \Pi_d(D) \approx \frac{2\sigma^2}{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa} e^{-\kappa D}. \quad (4.3.25)$$

4.3.4 Korrelationseffekte

Abschließend wollen wir noch die Frage untersuchen, wann die Mean-Field Approximationen in den Poisson-Boltzmann Gleichungen (4.3.1) und (4.3.2) überhaupt gültig sind. Wir behandeln nochmal den Fall einer geladenen Platte. Eine detaillierte Theorie startet von dem Hamiltonian

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}}{k_B T} &= \sum_{i<j} \frac{z^2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon k_B T} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \frac{z|e|\sigma}{2\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} x_i \\ &= \sum_{i<j} \frac{z^2 \ell_B}{r_{ij}} + \sum_i \frac{x_i}{\mu}. \end{aligned}$$

Der erste Term beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen, die in der Poisson-Boltzmann-Theorie ja vernachlässigt wurden, der zweite die Energie im externen Wandpotential

$\phi_0(x) = -\frac{\sigma}{2\epsilon_0\epsilon}x$. Hier betrachten wir nur kompensierende Gegenionen (an Positionen \vec{r}_i), ohne zusätzliche Koionen aus gelöstem Salz (der erste Term enthält nur abstoßende Wechselwirkungen). Wir müssten nun Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Ionen über die Boltzmann-Gewichte für diesen Hamiltonian berechnen, was ein kompliziertes Vielteilchenproblem mit langreichweitigen Wechselwirkungen darstellt. Der Konfigurationsanteil der kanonischen Zustandssumme ergibt sich beispielsweise aus $\prod_i \int d^3\vec{r}_i \exp(-\mathcal{H}\{\vec{r}_i\}/k_B T)$.

Der erste Wechselwirkungsterm, der in der Poisson-Boltzmann-Theorie vernachlässigt wurde, ist verantwortlich für Korrelationen zwischen den Gegenionen in der Lösung: wo ein Gegenion ist möchte sich auf Grund der Abstoßung kein zweites in der Nähe aufhalten usw., so dass Ladungen nicht unabhängig voneinander sind und

$$\langle \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \rangle \neq \langle \rho(\vec{r}) \rangle \langle \rho(\vec{r}') \rangle.$$

Dann brechen die Mean-Field Approximationen in den Poisson-Boltzmann Gleichungen (4.3.1) und (4.3.2) zusammen.

Ohne eine komplizierte Rechnung durchzuführen, können wir uns klarmachen, wann dieser Wechselwirkungsterm relevant ist und wann nicht. Dazu messen wir Längen in Einheiten der Gouy-Chapman-Länge μ , indem wir reskalieren $\tilde{r} \equiv r/\mu$ und erhalten

$$\frac{\mathcal{H}}{k_B T} = \sum_{i < j} \underbrace{\frac{z^2 \ell_B}{\mu}}_{\equiv \Xi} \frac{1}{\tilde{r}_{ij}} + \sum_i \tilde{x}_i.$$

Dann wird offensichtlich, dass das Problem nur einen Kontrollparameter hat, den **Kopplungsparameter** [7]

$$\boxed{\Xi = \frac{z^2 \ell_B}{\mu}}. \quad (4.3.26)$$

Dieser ist der Vorfaktor des Wechselwirkungsterms und bestimmt, wie relevant dieser ist:

- Für $\Xi \ll 1$ sind Korrelationseffekte nicht so relevant (“schwache Kopplung”) und die Poisson-Boltzmann- und Debye-Hückel-Theorien sind gut.
- Für $\Xi > 1$ allerdings sind Korrelationseffekte sehr wichtig (“starke Kopplung”) und beherrschen das Verhalten der Gegenionen. [7] Dann ordnen sich Gegenionen beispielsweise sehr speziell an, um ihre abstoßende Wechselwirkung zu minimieren, im Extremfall z.B. in einem sogenannten Wigner-Kristall. Abschirmeffekte müssen dann anders berechnet werden. Dies kann dazu führen, dass die Wechselwirkung zwischen zwei gleich geladenen Platten anziehend wird bei kurzen Abständen.

Es ist zu beachten, dass der Kopplungsparameter $\Xi \propto z^2$, also Korrelationseffekte werden besonders für mehrwertige Ionen wichtig. Für $z = 3$ und $\sigma = |e|/\text{nm}^2$ (eine Elementarladung pro Quadratnanometer) ergibt sich z.B. bereits $\Xi \sim 100$.

4.4 Kolloidale Stabilität, DLVO-Theorie

Wir diskutieren die Stabilität einer elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Suspension kolloidaler Kugeln im Rahmen der DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) Theorie.

Eine wichtige Frage bei kolloidalen System ist deren Stabilität gegenüber Aggregation. In Kapitel 2.4 haben wir bereits eine kurze Einführung in kolloidale Systeme gegeben. Ein **Kolloid** besteht aus festen supramolekularen Teilchen mit Größen von 1nm bis 1 μ m, die in einer molekularen Flüssigkeit

oder einem Lösungsmittel dispergiert sind. Dieser dispergierte Zustand soll in der Praxis möglichst lange aufrechterhalten werden, z.B. in Farbe, Tinte, Milch als typischen kolloidalen Systemen.

Die Van-der-Waals Wechselwirkung stellt jedoch eine **anziehende** Wechselwirkung dar, der *alle* kolloidalen Teilchen in der Flüssigkeit unterliegen (identische Teilchen ziehen sich immer an, siehe Gl. (4.2.6)). Dies führt zu einer Tendenz zu unerwünschter **Koagulation oder Flokkulation** des Kolloids. Wenn man z.B. an das Beispiel der Dispersionsfarbe denkt, wo die Farbpartikel die dispergierten kolloidalen Teilchen sind, macht eine Koagulation gefolgt vom Ausfallen der Farbpartikel die Farbe unbrauchbar.

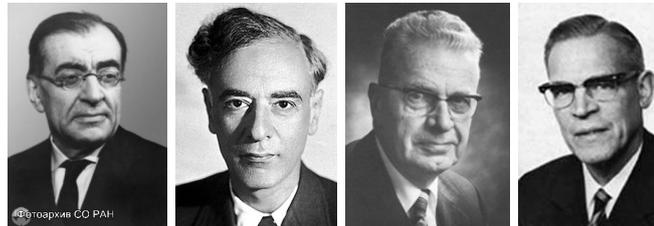


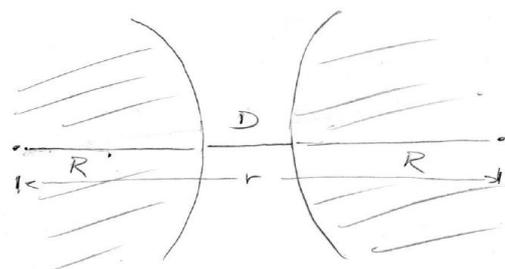
Abbildung 4.7: Links nach rechts: Boris Wladimirowitsch Derjaguin, russischer Chemiker und Physiker (1902-1994); Lew Dawidowitsch Landau (1908-1968) sowjetischer Physiker (Nobelpreis 1962); Evert Verwey (1905-1981), niederländischer Chemiker; Theodoor Overbeek (1911-2007), niederländischer Chemiker.

Daher müssen Kolloide weiter stabilisiert werden durch zusätzliche abstoßende Wechselwirkungen, die gegen die anziehenden Van-der-Waals Kräfte arbeiten. Eine Möglichkeit ist die Aufladung von Teilchen und die damit verbundene **abstoßende elektrostatische Wechselwirkung**, die in einer Lösung mit Salz aber auch wieder abgeschirmt ist. Das Wechselspiel von repulsiver abgeschirmter elektrostatischer Wechselwirkung und attraktiver Van-der-Waals-Wechselwirkung wird in hier im Rahmen der sogenannten **DLVO-Theorie** (nach Derjaguin und Landau (1941) [8], Verwey und Overbeek (1948) [9]) quantitativ betrachtet werden. Für Teilchengrößen im Bereich 1nm bis 1µm, die deutlich größer als atomare Dimensionen sind, sind die Van-der-Waals Anziehung und die abgeschirmte elektrostatische Wechselwirkung die wichtigsten Effekte.

4.4.1 Van-der-Waals Anziehung, Derjaguin-Approximation

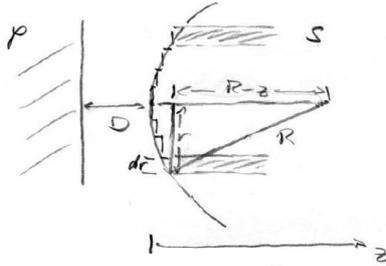
Wir berechnen zunächst die Van-der-Waals Anziehung zwischen zwei ausgedehnten Kugeln (Radius R) nach der Hamaker-Theorie (Hamaker-Konstante) durch Aufintegration nach Gl. (4.2.8). Es gibt zwei Limites:

- $R \gg D$: Hier werden wir die Derjaguin-Approximation verwenden.
- $R \ll D$: Dann ist die Situation ähnlich wie bei Punktteilchen und $U_{vdW}(R) \sim -A_{12} \frac{R^6}{r^6}$.



Im Limes $R \gg D$ verwenden wir die **Derjaguin-Approximation**, bei der die Kugel in Halbräume zerlegt wird. Für zwei Halbräume p im Abstand D gilt nach Gl. (4.2.10) (mit D statt $2D$)

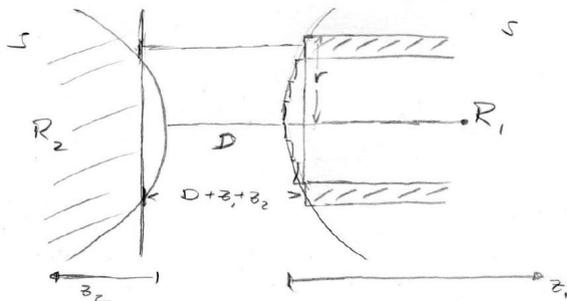
$$\frac{U_{pp}(D)}{\text{Fläche}} = -\frac{A_{12}}{12\pi} D^{-2}. \quad (4.4.1)$$



Nun betrachten wir die Wechselwirkung zwischen Kugel und Halbraum. Die Derjaguin-Approximation besteht darin die Kugeloberfläche wie in der Abb. in Ringe mit Fläche $2\pi r dr$ zu zerlegen und die Kugel in entsprechende ring- oder zylinderförmige Halbräume zu zerlegen. Für jeden Halbraum benutzen wir (4.4.1).

Wir erhalten dann für die Wechselwirkung zwischen Kugel s und Halbraum p

$$\begin{aligned}
 U_{ps}(D) &\approx \int_{r=0}^{R \gg D} \frac{U_{pp}(z(r) + D)}{\text{Fläche}} 2\pi r dr \\
 &\quad \text{mit } R^2 = r^2 + (R - z)^2 \Rightarrow r^2 \approx 2Rz, \quad 2r dr \approx 2R dz \\
 &\approx \int_{z=0}^{\infty} \left(-\frac{A_{12}}{12\pi} \right) \frac{1}{(z + D)^2} 2\pi R dz \\
 &= -\frac{A_{12}}{6} \frac{R}{D}.
 \end{aligned} \tag{4.4.2}$$



Schließlich gehen wir zur Wechselwirkung zwischen Kugel und Kugel über, indem wir die zweite Kugel durch einen Halbraum nähern im Abstand $D + z_1 + z_2$. Es gilt

$$r^2 \approx 2R_1 z_1 \approx 2R_2 z_2$$

und damit

$$D + z_1 + z_2 \approx z_1(1 + R_1/R_2) + D.$$

Wir erhalten dann für die Wechselwirkung zwischen 2 Kugeln s

$$\begin{aligned}
 U_{ss}(D) &\approx \int_0^{\infty} \left(-\frac{A_{12}}{12\pi} \right) \frac{1}{(z_1(1 + R_1/R_2) + D)^2} 2\pi R dz_1 \\
 &= -\frac{A_{12}}{6} \frac{R_1}{1 + R_1/R_2} \frac{1}{D} \\
 &\stackrel{R_1=R_2}{=} -\frac{A_{12}}{12} \frac{R}{D}.
 \end{aligned} \tag{4.4.3}$$

Für 2 Kugeln mit Mittelpunktsentfernung $r = D + 2R$ erhalten wir dann

$$\boxed{U_{ss}(r) \approx -\frac{A_{12}}{12} \frac{R}{r - 2R} \quad \text{für } r > 2R.} \tag{4.4.4}$$

Für $D \rightarrow 0$ und $r \rightarrow 2R$, also bei Kontakt, divergiert dieses Ergebnis nach $-\infty$, die Anziehung wird also unendlich stark.

4.4.2 Coulomb-Abstoßung

Nun betrachten wir den stabilisierenden Gegenspieler der Van-der-Waals Anziehung, die abgeschirmte abstoßende Coulomb-Wechselwirkung zwischen 2 Kugeln (Radius R) mit gleicher Ladung.

Dazu lösen wir zunächst das Problem einer Kugel mit Ladung $Z|e|$ in einer Lösung mit Salz in der linearisierten Debye-Hückel-Theorie. Für $r > R$ gilt dann die Debye-Hückel-Gleichung (4.3.5)

$$\vec{\nabla}^2 \phi = \kappa^2 \phi.$$

Das Problem ist kugelsymmetrisch $\phi = \phi(r)$ und in Kugelkoordinaten erhalten wir

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2(r\phi)}{\partial r^2} = \kappa^2 \phi.$$

Die Lösung, die im Unendlichen $\partial_r \phi(\infty) = 0$ erfüllt lautet

$$\phi(r) = \frac{C}{r} e^{-\kappa r}$$

mit einer Integrationskonstanten C , die aus der Randbedingung auf der Kugeloberfläche mit Oberflächenladung $\sigma = Z|e|/4\pi R^2$ bestimmt werden muss. Das Oberflächenpotential ist $\phi(R) = \frac{C}{R} e^{-\kappa R}$ und es gilt

$$\phi(r) = \phi(R) \frac{R}{r} e^{-\kappa(r-R)}.$$

Der Satz von Gauß angewandt auf die Kugeloberfläche mit Radius R liefert nun

$$\frac{Z|e|}{4\pi\epsilon_0\epsilon R^2} \stackrel{\text{Gauß}}{=} E(R) = -\partial_r \phi|_R = \frac{\phi(R)(1 + \kappa R)}{R}.$$

Daraus erhalten wir den Zusammenhang zwischen Oberflächenpotential und Ladung als

$$\phi(R) = \frac{Z|e|}{4\pi\epsilon_0\epsilon(1 + \kappa R)R}$$

und das Potential

$$\boxed{\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} Z|e| \frac{e^{\kappa R}}{1 + \kappa R} \frac{e^{-\kappa r}}{r}}, \quad (4.4.5)$$

das die gleiche Form wie das Potential einer Punktladung (4.3.9), aber mit einer “renormierten Valenz” $\bar{Z}(\kappa R) \equiv Z e^{\kappa R}/(1 + \kappa R)$.

Für die Debye-Hückel Wechselwirkung mit einer zweiten Kugel ist bei der zweiten Kugel auch nicht ihre “nackte” Ladung Z maßgeblich sondern die Ladungsverteilung der Doppelschicht inklusive der Ionenprofile. Dadurch ergibt sich schließlich, dass auch für die zweite Kugel im Abstand r die “renormierte Valenz” \bar{Z} zu verwenden ist, und wir erhalten

$$\boxed{U_{\text{DH}}(r) = \frac{\bar{Z}^2(\kappa R) e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r}}. \quad (4.4.6)$$

Diese abstoßende Wechselwirkung divergiert *nicht* bei $r \rightarrow 2R$, also bei Kontakt und ist damit bei Kontakt schwächer als die Van-der-Waals Wechselwirkung.

4.4.3 Kolloidale Stabilität

Für elektrostatisch stabilisierte Kolloide betrachten wir nun das Gesamtpotential $U = U_{\text{vdW}} + U_{\text{DH}}$ aus Van-der-Waals Anziehung und Debye-Hückel Abstoßung, wie in Abb. 4.8 skizziert.

Die Superposition beider Potentiale liefert zwei Minima:

- **Primäres Minimum:** Das primäre Minimum bei $r \rightarrow 2R$ entspricht der Aggregation (**Flokkulation**) des Kolloids, dieses Minimum ist unendlich tief, was der irreversiblen Natur dieses Prozesses entspricht.
- **Sekundäres Minimum:** Das sekundäre Minimum für größere r entspricht einer schwachen Aggregation und liegt energetisch nur wenig unter der Null. Eine solche Aggregation ist daher reversibel und kann z.B. durch kleine Störungen wie mechanische Scherung (Rühren einer Dispersionfarbe) leicht rückgängig gemacht werden.

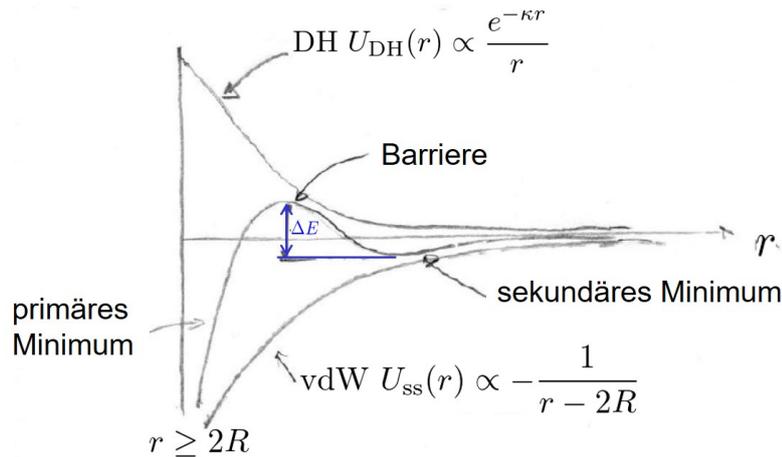


Abbildung 4.8: Anziehende Van-der-Waals und abstoßende Debye-Hückel Wechselwirkung in der DLVO-Theorie. Die Summe der Wechselwirkungen besitzt ein metastabiles sekundäres Minimum, das durch eine Energiebarriere ΔE vom primären Minimum, das einer Aggregation entspricht, getrennt ist.

- Das sekundäre Minimum ist nur metastabil und vom primären Minimum durch eine endliche **Energiebarriere** getrennt. Diese Energiebarriere sollte $\gg k_B T$ sein, um eine Flokkulation auf experimentellen Zeitskalen zu verhindern: Wir werden später sehen, dass thermische Aktivierung über diese Barriere möglich ist und zu einem Teilchenstrom (d.h. einer Flokkulationsrate) $j \propto e^{-\Delta E/k_B T}$ über die Barriere führt (Arrheniusgesetz).

4.5 Wasser

Wir diskutieren die Anomalien von Wasser, die auf das fluktuierende Netzwerk von Wasserstoffbrücken zurückgehen. Der hydrophobe Effekt führt zu einer hydrophoben Anziehung zwischen unpolaren Molekülen in Wasser, die eine wichtige Rolle bei der Strukturbildung von Lipiden, DNA und Proteinen spielt.

Wasser ist eine Flüssigkeit mit sehr speziellen Eigenschaften. Die meisten dieser Eigenschaften beruhen auf einem Netzwerk von Wasserstoffbrücken (H-Brücken), das sich in Wasser ausbildet.

4.5.1 Wasserstoffbrücken und Anomalien von Wasser

Wasser besitzt eine ganz Reihe von sogenannten **Anomalien**, d.h. thermodynamische und Materialeigenschaften, die sich von einer "normalen" Flüssigkeit stark unterscheiden.

Ein wichtiges Beispiel ist das **komplexe Phasendiagramm** mit einer ganzen Reihe zusätzlicher Eisphasen (bei hohen Drücken), deren Existenz mit dem Netzwerk von H-Brücken zu tun hat, das **über 15 feste Phasen** ausbilden kann, siehe Abb. 4.9 (links). Die hexagonale Ih-Struktur (Abb. 4.9 (Mitte)) ist die Standard-Eisstruktur bei Atmosphärendruck direkt unterhalb von 0°C . Bemerkenswert ist hier natürlich auch die negative Steigung der Eis-Wasser Phasengrenzlinie (zwischen blau und grün in Abb. 4.9 (links)), für die die Dichteanomalie von Wasser verantwortlich ist (siehe

Table 29.1 Physical properties of some typical liquids. Source: F Franks, *Water*, The Royal Society of Chemistry, London (1983).

[Dill, Bromberg]

| | Argon | | Benzene | | Water | |
|---|------------|----------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|
| | Solid | Liquid | Solid | Liquid | Solid | Liquid |
| Density (kg m^{-3}) | 1636 | 1407 | 1000 | 899 | 920 | 997 |
| Heat capacity (J (mol K)^{-1}) | 30.9 | 41.9 | 11.3 | 132 | 37.6 | 75.2 |
| Isothermal compressibility ($(\text{N m}^{-2})^{-1}$) | 1 | 20 | 3 | 8.7 | 2 | 4.9 |
| Self-diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) | 10^{-13} | 1.6×10^{-9} | 10^{-13} | 1.7×10^{-9} | 10^{-14} | 2.2×10^{-9} |
| Thermal conductivity (J (s m K)^{-1}) | 0.3 | 0.12 | 0.27 | 0.15 | 2.1 | 0.58 |
| Liquid range (K) | | 3.5 | | 75 | | 100 |
| Surface tension (mJ m^{-2}) | | 13 | | 28.9 | | 72 |
| Viscosity (Poise) | | 0.003 | | 0.009 | | 0.01 |
| Latent heat of fusion (kJ mol^{-1}) | | 1.18 | | 10 | | 5.98 |
| Latent heat of evaporation (kJ mol^{-1}) | | 6.69 | | 35 | | 40.5 |
| Melting point (K) | | 84.1 | | 278.8 | | 273.2 |

Abbildung 4.10: Einige Eigenschaften von Wasser im Vergleich zu Argon und Benzol (engl. Benzene) mit Strukturformel C_6H_6 und charakteristischer Ring-Struktur. (Quelle: [3]).

flüssigen Phase eine *höhere* Dichte als in der festen Phase hat, siehe Abbn. 4.10 und 4.11 (links, Mitte). Diese Dichteanomalie $v_{\text{fl}} - v_{\text{fest}} < 0$ führt mit der Clausius-Clapeyron Gleichung

$$\frac{dp_{\text{schmelz}}}{dT} = \frac{s_{\text{fl}} - s_{\text{fest}}}{v_{\text{fl}} - v_{\text{fest}}}$$

bei $s_{\text{fl}} - s_{\text{fest}} > 0$ zu $dp_{\text{schmelz}}/dT < 0$, also einer **negativen Steigung** der Eis-Wasser Phasengrenzlinie (zwischen blau und grün in Abb. 4.9 (links)).

Dies impliziert, dass eine Verflüssigung durch Druck möglich ist. Obwohl dies oft behauptet wird, beruht Schlittschuhlaufen *nicht* auf druckinduziertem Schmelzen von Eis [10]. Dem widerspricht auch, dass man auch bei sehr tiefen Temperaturen (-30°C) noch problemlos Schlittschuhlaufen kann. Auch Reibungswärme erklärt diesen Effekt nicht. Schlittschuhlaufen beruht vielmehr darauf, dass Schmelzen tatsächlich an der Oberfläche beginnt und auf einer Oberfläche immer ein “vorgeschmolzener” flüssiger Film vorliegt, weil Bindungskräfte dort schwächer sind, siehe Abb. 4.11 (rechts).

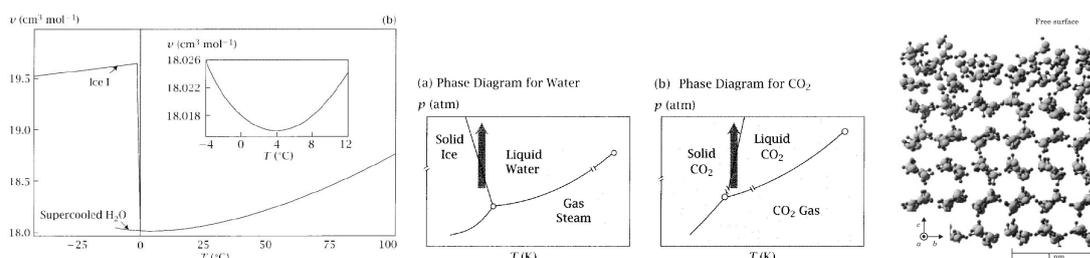


Abbildung 4.11: Links: Dichteanomalie von Wasser: $v = 1/\rho$ als Funktion der Temperatur. Mitte: Da Wasser eine *höhere* Dichte (kleineres v) als Eis hat, hat die Phasengrenzlinie im Gegensatz zu vielen anderen Substanzen (wie z.B. CO_2) eine *negative* Steigung nach Clausius-Clapeyron. (Quelle: [3]). Rechts: “Vorgeschmolzene” Oberfläche bei Eis, aus [10].

Daneben zeigt die Tabelle in Abb. 4.10 neben der Dichteanomalie noch eine Reihe weiterer wichtiger **Anomalien von Wasser**:

- Eine **hohe dielektrische Konstante** ($\epsilon \simeq 80$) auf Grund der großen Dipolstärke.
- Eine **große Kohäsion**, d.h. ein hoher Siedepunkt (was Leben in der Wasserphase auf der Erde ermöglicht), eine große latente Wärme, eine hohe Oberflächenspannung und eine hohe Viskosität. Alle diese Eigenschaften hängen mit der relativ starken Bindung der Moleküle über die H-Brücken zusammen.
- Eine **hohe Wärmekapazität**.
- Eine schnelle Antwort auf pH-Änderungen: H^+ -Ionen können sehr schnell “weitergereicht” werden.

4.5.2 Hydrophober Effekt

Wasser als Lösungsmittel zeigt auch spezielle Eigenschaften. Insbesondere den sogenannten hydrophoben Effekt, nach dem unpolare Moleküle wie Kohlenwasserstoffe oder Edelgase nur sehr schlecht lösbar sind. Das führt auch dazu, dass sich unpolare Moleküle in Wasser anziehen. Dieser Effekt ist in der weichen Materie und der Biologie wichtig für eine Reihe von strukturbildenden Prozessen. So bilden amphiphile Moleküle wie Lipide Strukturen wie Mizellen, Doppelschichten oder Vesikel nur auf Grund des hydrophoben Effekts. Er spielt auch eine wichtige Rolle in der Proteinfaltung und in der Stabilisierung der DNA-Helix.

Zunächst betrachten wir die Thermodynamik des Lösungsvorgangs. Das chemische Potential beim Lösungsvorgang ist das chemische Potential $\Delta G(T, p) = N\Delta\mu(T, p)$ wenn ein Teilchen aus seiner flüssigen Phase in das Lösungsmittel (hier Wasser) transferiert wird. ΔG hat enthalpische und entropische Beiträge,

$$\Delta G = N\Delta\mu = \Delta H(T) - T\Delta S(T)$$

(wenn wir den Druck p konstant halten). Beide Anteile sind experimentell bestimmbar aus der spezifischen Wärme C_p ,

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$$

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^T dT' \Delta C_p(T') \quad (4.5.1)$$

$$\Delta S(T) = \Delta S(T_1) + \int_{T_1}^T dT' \frac{\Delta C_p(T')}{T'}. \quad (4.5.2)$$

Bei einer “einfachen Lösung” sind ΔH und ΔS *unabhängig* von der Temperatur. Das Bilden eines Hohlraums (durch Brechen von intermolekularen Bindungen im Lösungsmittel) und das einsetzen des gelösten Moleküls (bei dem neue Bindungen entstehen) ergibt einen konstanten enthalpischen Beitrag ΔH und nur einen kleinen (konstanten) entropischen Beitrag ΔS . Insgesamt ist $\Delta\mu$ dann temperaturunabhängig und ΔC_p sehr klein, siehe Abb. 4.12 (links).

Für Wasser sieht der experimentelle Befund jedoch anders aus (siehe Abb. 4.12 (links)): Sowohl ΔH als auch ΔS sind **temperaturabhängig**. Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich aus der Beobachtung, dass ΔC_p **groß** ist (aber temperaturunabhängig). Daraus ergibt sich mit Gln. (4.5.1) und (4.5.2)

$$\begin{aligned} \Delta H(T) &\approx \Delta H(T_1) + (T - T_1)\Delta C_p \\ \Delta S(T) &\approx \Delta S(T_1) + \ln(T/T_1) \Delta C_p \\ \Delta G(T) &\approx \Delta G(T_1) + [(T - T_1) + \ln(T/T_1)] \Delta C_p. \end{aligned}$$

Wenn beispielsweise Kohlenwasserstoffe in Wasser gelöst werden ist $\Delta h \approx 0$ und $\Delta s \ll 0$. Damit wird $\Delta\mu \sim 20 - 30 \text{ kJ/mol} \sim 8 - 12k_B T \gg 1k_B T$, also Kohlenwasserstoffe sind in der Tat schlecht löslich.

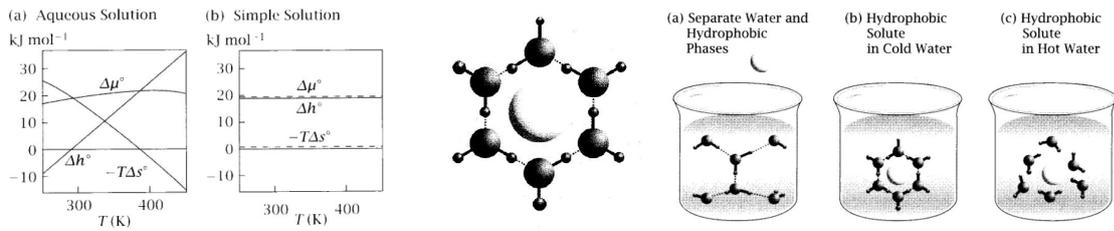


Abbildung 4.12: Links: Δh , Δs und $\Delta\mu = \Delta h - T\Delta s$ für eine einfache Lösung (rechts) und für Wasser (links). Mitte: Wassermoleküle um ein unpolares (hydrophobes) Teilchen werden geordnet. Rechts: Eisbergeffekt bei der Solvatation eines unpolaren Moleküls. Das H-Brücken Netzwerk (a) wird beim Lösen in kaltem Wasser geordnet (b). Bei Erwärmen wird es durch thermische Fluktuationen wieder aufgebrochen (c), was dann die Zufuhr von entsprechend *mehr* spezifischer Wärme erfordert. (Quelle: [3]).

Wir wollen diese experimentellen Befunde qualitativ mikroskopisch erklären mit der Wirkung eines unpolaren Moleküls auf das Netzwerk von H-Brücken im Wasser. Die Beobachtungen können dadurch erklärt werden, dass man annimmt, dass ein unpolares Solvat-Molekül die **Wassermoleküle in der ersten Solvatationsschale ordnet**. Ein extremes und gut erforschtes Beispiel sind z.B. auch Clathrate wie Methanhydrat, wo bekannt ist, dass sich um ein Methan-(CH_4 -)Molekül ein Wasserkäfig bildet. In der Umgebung eines unpolaren Solvatmoleküls ordnen sich die Wassermoleküle so, dass die H-Atome vom unpolaren Solvatmolekül wegzeigen, da mit diesem keine H-Brücken eingegangen werden können, d.h. die Anwesenheit des unpolaren Solvatmoleküls **orientiert** das H-Brücken-Netzwerk in der ersten Solvatationsschale wie in Abb. 4.12 (Mitte) schematisch dargestellt.

Wir können den resultierenden Entropieverlust im H-Brücken-Netzwerk auch abschätzen: Die erste Solvatationsschale umfasst ca. 15 Wassermoleküle, die in ihrer Orientierung geordnet werden und dabei ca. die Hälfte ihrer Konfigurationen einbüßen. Das führt zu einem hydrophoben Entropieverlust

$$\Delta s \approx k_B \ln[(1/2)^{15}] = -86 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Damit ist $\mu \sim -T\Delta s \sim 26 \text{ kJ/mol}$ ungefähr in der gemessenen Größenordnung.

Das sogenannte **Eisberg-Modell** erlaubt dann auch die große spezifische Wärme ΔC_p zu verstehen beim hydrophoben Effekt (Abb. 4.12 (rechts)). Das H-Brücken Netzwerk wird beim Lösen in kaltem Wasser geordnet. Die spezifische Wärme misst die freie Enthalpie, die zum Erwärmen um eine bestimmte Temperaturdifferenz zugeführt werden muss. Bei Erwärmen muss das geordnete Netzwerk nun durch thermische Fluktuationen wieder aufgebrochen werden, was dann die Zufuhr von entsprechend *mehr* spezifischer Wärme erfordert.

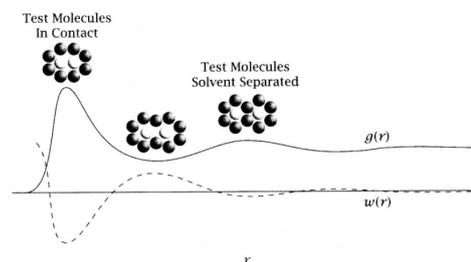


Abbildung 4.13: Typische Paarkorrelation $g(r)$ und resultierendes effektives Potential (“potential of mean force”) $w(r) = -k_B T \ln g(\vec{r})$ für unpolare Moleküle in Wasser (Quelle: [3]).

Schließlich führt der hydrophobe Effekt zu einer **anziehenden hydrophoben Wechselwirkung** zwischen unpolaren gelösten Molekülen. Die effektive Wechselwirkung hängt mit der Paarkorrelation $g(r)$ von unpolaren Molekülen in Wasser über das effektive Potential (“potential of mean force”) aus Gl. (2.7.4) zusammen,

$$w(\vec{r}) = -k_B T \ln g(\vec{r}).$$

Man findet typischerweise das in Abb. 4.13 gezeigte Verhalten mit einer Wechselwirkung, die ein **Energieminimum bei Kontakt** der gelösten Moleküle aufweist. Daneben gibt es oft noch ein weiteres sekundäres Minimum, wenn die unpolaren Moleküle durch eine Schicht von Wassermolekülen getrennt sind.

Auch hier beruht eine mikroskopische Erklärung dieses Effekts auf den H-Brücken, die sich an der Oberfläche der gelösten unpolaren Moleküle orientieren müssen. Kommen beide Moleküle in Kontakt wird so diese Oberfläche effektiv verringert, was die Kontaktanziehung hervorruft.

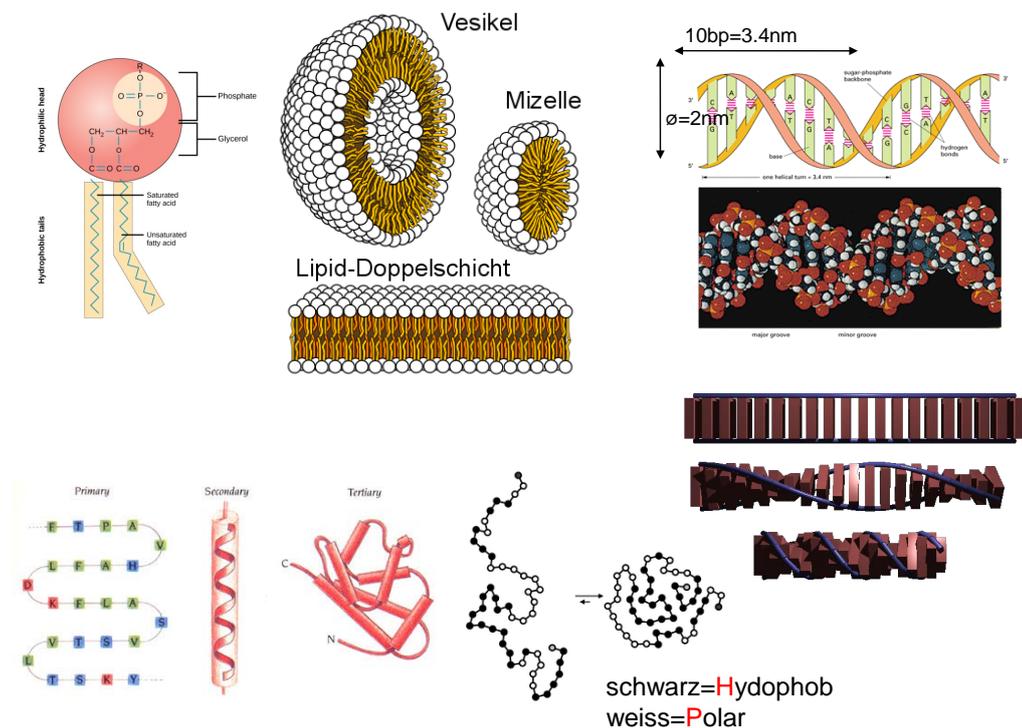


Abbildung 4.14: Links oben: Phospholipide formen in Wasser Vesikel (Liposome), Mizellen oder Doppelschichten (Quelle: Wikipedia). Rechts: DNA-Struktur (Quelle: Alberts) mit planaren hydrophoben Basenpaaren. Durch die Helixstruktur wird der Abstand zwischen den hydrophoben Basen soweit verkleinert, dass kein Wasser eindringen kann. Links unten: Der hydrophobe Effekt trägt wesentlich zur Proteinfaltung bei, das HP-Modell beruht auf der hydrophoben Anziehung unpolarer Aminosäuren (Quelle: Wikipedia).

Die hydrophobe Anziehung hat wichtige Konsequenzen in weicher Materie und Biologie, wie wir uns an einigen Beispielen klarmachen wollen.

- **Amphiphile** Moleküle wie zum Beispiel Lipide mit einem hydrophoben “Schwanz” aus zwei Fettsäuren und einer hydrophilen Kopfgruppe (z.B. aus Glycerin, Phosphorsäure und Cholin

im Fall der Phosphatidylcholine oder Lecithine wie DPPC, POPC, usw.) bilden Vesikel, Mizellen oder Doppelschichten, auf Grund der hydrophoben Anziehung zwischen den Fettsäuren, siehe Abb. 4.14 (links oben).

- DNA besteht aus den zwei hydrophilen Zucker-Phosphat zwischen denen sich die hydrophoben planare C-G und A-T Basenpaare befinden. Zwischen den hydrophoben Basenpaaren gibt es eine hydrophobe Anziehung, die auch **Stacking-Wechselwirkung** genannt wird. Diese führt dazu, dass sich eine **DNA-Helix** bildet um den Abstand zwischen den hydrophoben Basenpaaren durch "Verdrillen" soweit zu verringern, dass keine Wassermoleküle mehr zwischen die hydrophoben Basenpaare gelangen können, siehe Abb. 4.14 (rechts).
- **Protein-Faltung** ist der Vorgang bei dem ein Protein, eine Polypeptidkette, die durch ihre primäre Struktur, die Aminosäuresequenz, chemisch bestimmt ist, seine native Struktur ausbildet, indem sich Sekundärstrukturen wie α -Helizes und β -Faltblätter und daraus die Tertiärstruktur bildet (Abb. 4.14 (links unten)). Sekundär- und Tertiärstruktur werden durch H-Brücken und Disulfidbrücken, aber besonders auch durch die hydrophobe Anziehung zwischen hydrophoben Aminosäuren stabilisiert und bestimmt. Eines der einfachsten theoretischen Modelle, das sogenannte **HP-Modell** (H=hydrophob, P=polar=hydrophil) nimmt an, dass der hydrophobe Effekt die dominante Wechselwirkung ist und die Proteinfaltung dadurch dominiert ist. Es bilden sich Strukturen, wo die hydrophoben Aminosäuren im Innern des Proteins aggregieren und von einer Schale von hydrophilen Aminosäuren umgeben sind, die mit dem Wasser in Kontakt sind, siehe Abb. 4.14 (links unten).

4.6 Literaturverzeichnis Kapitel 4

- [1] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*. Intermolecular and Surface Forces. Elsevier Science, 2011.
- [2] S. Safran. *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes*. Frontiers in physics. Westview Press, 2003.
- [3] K. Dill und S. Bromberg. *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*. Garland Science, 2003.
- [4] J. Barrat und J. Hansen. *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press, 2003.
- [5] L. Landau, E. Lifschitz und P. L.P. *Statistische Physik, Teil 2. Theorie des kondensierten Zustandes*. Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. 9. Akad.-Verlag Berlin, 1984.
- [6] P. Debye und H. Erich. *Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktniedrigung und verwandte Erscheinungen*. Phys. Z. **24** (1923), 185–206.
- [7] A. Naji, S. Jungblut, A. G. Moreira und R. R. Netz. *Electrostatic interactions in strongly coupled soft matter*. Physica A **352** (2005), 131–170.
- [8] B. Derjaguin und L. Landau. *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*. Acta Physico Chemica URSS **14** (1941), 633.
- [9] E. J. W. Verwey und J. T. G. Overbeek. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [10] R. Rosenberg. *Why Is Ice Slippery?* Phys. Today **58** (2005), 50–55.

4.7 Übungen Kapitel 4

1. Keesom-Wechselwirkung

Gegeben sei das Dipol-Dipol-Wechselwirkungspotential

$$V = Uf(\hat{p}_1, \hat{p}_2)$$

$$\text{mit } U = \frac{p^2}{\epsilon r^3}$$

$$\text{und } f(\hat{p}_1, \hat{p}_2) = \left(\hat{p}_1 \hat{p}_2 - 3(\hat{p}_1 \hat{r})(\hat{p}_2 \hat{r}) \right)$$

Betrachten Sie zwei thermisch fluktuierende Dipole im festen Abstand r .

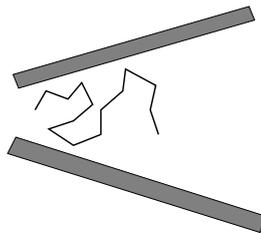
Berechnen Sie den Erwartungswert der Energie

$$\langle V \rangle = U \frac{\int d\hat{p}_1 \int d\hat{p}_2 f e^{-\beta U f}}{\int d\hat{p}_1 \int d\hat{p}_2 e^{-\beta U f}}$$

a) für den Grenzfall $T \rightarrow \infty$.

b) in führender Ordnung in einer Entwicklung in $\beta V \ll 1$. Entwickeln Sie dazu $e^{-\beta V} \approx 1 - \beta V + (\beta V)^2/2$, und berechnen Sie $\langle V \rangle$.

2. Entropische Wechselwirkung



Ein Polymer ist wie in der Abb. auf einen konischen Behälter beschränkt. In welche Richtung wird das Polymer gezogen und warum? (ohne Rechnung)

3. Van-der-Waals Wechselwirkung von Schichten

a) Berechnen Sie die Van-der-Waals Wechselwirkung

$$E = \frac{-A}{\pi^2} \int_{V_1} d\vec{r}_1 \int_{V_2} d\vec{r}_2 \frac{1}{r_{12}^6} \quad (4.7.1)$$

zwischen zwei parallelen, unendlich ausgedehnten Schichten der Dicke h , die einen Abstand D haben. Diskutieren Sie die Limits $h/D \rightarrow 0$ (dünne Filme) und $D/h \rightarrow 0$ (Halbräume).

Hinweis: Benutzen Sie Zylinderkoordinaten und berechnen Sie die Wechselwirkung pro Fläche U/A (eine der ρ -Integrationen ist trivial und ergibt die Fläche).

b) Körper mit der gleichen dielektrischen Konstante wie das umgebende Medium wechselwirken nicht. Es gibt allerdings für jeden ausgedehnten Körper mit Dielektrizitätskonstante ϵ eine Wechselwirkung mit sich selbst mit einer Hamaker-Konstante $A \sim \epsilon^2$. Berechnen Sie die Selbstwechselwirkungsenergie einer Schicht der Dicke D . Um eine divergente Selbstenergie zu vermeiden, führen wir einen molekularen Cutoff a ein:

$$E = \frac{-A}{\pi^2} \int_{V_1} d\vec{r}_1 \int_{V_1} d\vec{r}_2 \frac{1}{(r_{12}^2 + a^2)^3} \quad (4.7.2)$$

Entwickeln Sie das Ergebnis für $D/a \gg 1$. Der erste Term der Entwicklung ist ein Volumen-Term, der linear in D ist, der zweite Term ist ein Oberflächenterm unabhängig von D , der dritte eine D -abhängige Wechselwirkung der Oberflächen. Diskutieren Sie, warum dieser Term zu einer Instabilität dünner Van-der-Waals Filme führt.

4. Die Ionendichte vor der Wand

Wir berechnen die Gesamt-Ionendichte (Anzahldichte) vor der Wand $\rho_I(x) = |\rho_+(x)| + |\rho_-(x)|$. Zeigen Sie, dass in der Poisson-Boltzmann-Theorie $\rho_I(x)$ die Gleichung

$$\partial_x \rho_I = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2k_B T} \partial_x (\partial_x \phi)^2 \quad (4.7.3)$$

erfüllt ist, und leiten Sie daraus

$$k_B T (\rho_I(x) - 2z|e|n_\infty) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2} E^2(x) \quad (4.7.4)$$

für das elektrische Feld $E(x)$ her. Zeigen Sie, dass mit den Randbedingungen (4.3.11)

$$\rho_I(x) = 2z|e|n_\infty + \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}$$

folgt. Schätzen sie die Oberflächenladungsdichte ab, oberhalb derer Ionen mit dem Radius $R_i \sim 0.1\text{nm}$ in der Poisson-Boltzmann-Theorie die dichteste Packung $\eta_{cp} \simeq 0.740$ überschreiten.

Dann werden Korrelationen zwischen Ionen definitiv wichtig und die Poisson-Boltzmann-Theorie bricht zusammen. Man kann dann neben der diffusen Doppelschicht eine weitere fest adsorbierte Schicht von Ionen einführen, die "Stern-Schicht", die zu einer effektiv reduzierten Oberflächenladung $|\sigma_{\text{eff}}| < |\sigma|$ führt.

5. Manning-Kondensation

a) Ein Polyelektrolyt (geladenes Polymer) kann in erster Näherung als homogen negativ geladener Zylinder mit Radius a und Linienladungsdichte ξ betrachtet werden. Berechnen Sie das elektrische Potential ϕ eines Polyelektrolyten in einer Salzlösung in der Debye-Hückel-Näherung

$$\Delta \phi = \kappa^2 \phi$$

mit der Debye-Länge κ^{-1} . Was sind geeignete Randbedingungen? Wie sieht das Potential für $r\kappa \ll 1$ bzw. $r\kappa \gg 1$ aus? Was bedeuten die Grenzfälle physikalisch?

Tipp: Die Lösung der Differentialgleichung

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} - (x^2 + \alpha^2) y = 0$$

ist eine Bessel-Funktion $y(x) = K_\alpha(x)$

b) Geben Sie die Verteilung $\rho_+(r)$ der positiv geladenen Ionen für $\kappa r \ll 1$ an. Berechnen Sie damit die Zustandssumme der Ionen in einem geeigneten endlichen Volumen um den Zylinder. Für welche Linienladungsdichte ξ ändert sich das Verhalten qualitativ, bzw. wann divergiert die Zustandssumme für $a \rightarrow 0$? Was könnte das physikalisch bedeuten?

5 Polymere

Literatur zu diesem Teil: Polymerphysik aus [1, 2, 3], Elastizitätstheorie aus [4]. Einzelpolymerexperimente werden auch in [Nelson2003] diskutiert.

Ein Polymer ist ein **Kettenmolekül**, das aus einer großen Anzahl N **gleichartiger Monomere** besteht. Bei synthetischen Polymeren sind **Polymerisationsgrade** $N \sim 10^4 - 10^6$ nicht ungewöhnlich. Die Polymerphysik beruht darauf, dass chemische Details der Monomere unwichtig sind, die Kettenstruktur aber fundamental, d.h. die Polymerphysik beschäftigt sich mit den Eigenschaften, die im Wesentlichen aus der Kettenstruktur folgen und vernachlässigt chemische Details auf Monomerebene.

Eine typisches Modell für Polymere ist rechts gezeigt und stellt das Polymer als Kette von "beads" (Atome, Moleküle) und "bonds" (chemische oder intermolekulare Bindung) dar. Ein Monomer ist strenggenommen eine Wiederholeinheit bestehend aus bead *und* bond. Manchmal werden jedoch auch nur die beads oder nur die bonds als Monomere bezeichnet.

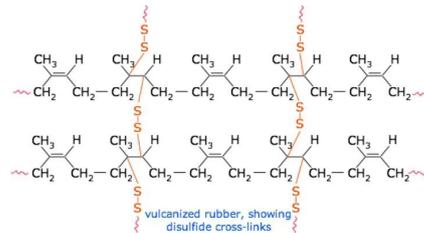


Abbildung 5.1: Links: Charles Goodyear (1800-1860). Mitte: Kautschukbaum. Rechts: Chemische Struktur von vulkanisiertem Gummi mit Disulfidbrücken.

Die Geschichte der Polymerphysik beginnt mit der **Vulkanisierung von Gummi**, die Charles Goodyear (1800-1860) 1839 entdeckte. 1843 wurde der Vulkanisierungsprozess unabhängig von Thomas Hancock (1786-1865) in England und Goodyear in den USA zum Patent angemeldet. Natürlicher Gummi (also Kautschuk), ist klebrig und brüchig bei Kälte, erwärmt ist er leicht verformbar. Kautschuk besteht aus Polymeren (Polyisopren), die durch die Vulkanisierung chemisch vernetzt werden über Disulfidbrücken. Vulkanisierter Gummi ist nicht mehr klebrig und dauerhaft elastisch.

Um 1860 beschäftigte sich Lord Kelvin und Joule experimentell mit den thermodynamischen Eigenschaften von Gummi und entdeckten bereits, dass Gummielastizität überwiegend *entropisch* ist. Es war aber noch nicht klar, dass Gummi aus makromolekularen Polymeren besteht. 1920 stellte Hermann Staudinger (1881-1965) die "makromolekulare Hypothese" auf, nach der Polymere sehr große Moleküle sind und nicht etwa Aggregate aus Kolloiden. 1953 erhielt Staudinger den Chemie-Nobelpreis "für seine Entdeckungen auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie". 1930-1940 wurde die "klassische" Polymertheorie entwickelt. Werner Kuhn (1899-1963) entwickelte das Konzept der entropischen Feder und Paul Flory (1910-1985) Theorien zu Polymerlösungen, Selbstvermeidungseffekten und zahlreichen weiteren Aspekten der Polymerphysik. Flory erhielt 1974 den Nobelpreis für Chemie "for his fundamental achievements, both theoretical and experimental, in

the physical chemistry of the macromolecules”.

In der Biologie wurden Polymere spätestens 1953 relevant, also die polymere Struktur von DNA durch James Watson (1928-), Francis Crick (1916-2004) und Maurice Wilkins (1916-2004) und Rosalind Franklin (1920-1958) aus Röntgenstreuexperimenten aufgeklärt wurde. Watson, Crick und Wilkins erhielten 1962 den Nobelpreis für Medizin “for their discoveries concerning the molecular structure of nucleic acids and its significance for information transfer in living material”.

In den 1970er Jahren begann die moderne Polymertheorie, die moderne Methoden der statistischen Physik wie die Renormierungsgruppe aus der Theorie der kritischen Phänomene oder Pfadintegrale auf Polymere anwendet. Wichtige Theoretiker sind Sam Edwards (1928-) der Pfadintegralzugänge und das “tube Modell” entwickelte und insbesondere Pierre Gilles de Gennes (1932-2007), der Skalenkonzepte, Spinmodelle und andere Konzepte aus der Theorie kritischer Phänomene auf Polymere angewandt hat. Er wurde 1991 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet “for discovering that methods developed for studying order phenomena in simple systems can be generalized to more complex forms of matter, in particular to liquid crystals and polymers”.

Wir werden im Rahmen dieses einen Kapitels das weite Feld der theoretischen Polymerphysik nur recht oberflächlich abdecken können. Wir werden uns ausschließlich auf einzelne Polymere konzentrieren und das weite und wichtige Feld von Polymerschmelzen, Polymerlösungen, vernetzten elastischen Polymernetzwerken (Gummi) hier ausschließen. Außerdem bleiben wir bei Gleichgewichtseigenschaften und gehen nicht auf dynamische Effekte ein, weder auf Einzelpolymer-Ebene (Rouse-Dynamik, hydrodynamische Wechselwirkungen, Zimm-Dynamik) noch in Lösungen oder Schmelzen, wo zusätzliche Verschlaufungs-(Entanglement-)effekte wichtig werden (Reptation).

5.1 Klassifikationen

Polymere können auf verschiedene Arten klassifiziert werden (Architektur, Zusammensetzung, usw.). Wichtige synthetische und Biopolymere werden vorgestellt.

Es gibt viele verschiedene Aspekte, nach denen man Polymere klassifizieren kann:

- Man kann **synthetische** und **Biopolymere** unterscheiden.
- Man kann **Kettenarchitekturen** unterscheiden, also unverzweigte Ketten oder verzweigte Ketten. Innerhalb der verzweigten Ketten gibt es weitere charakteristische Architekturen wie Sterne, Dendrimere (hierarchisch verzweigt) oder Käämme, siehe Abb. 5.2

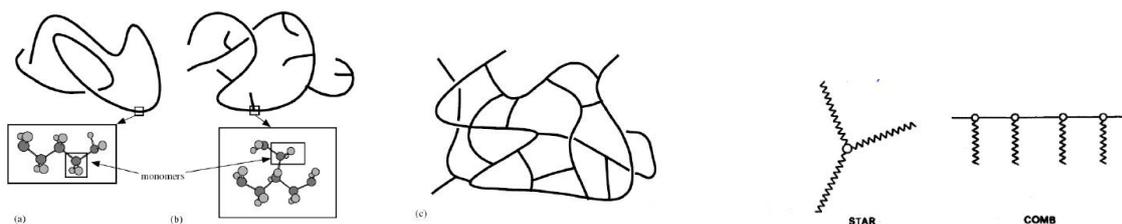


Abbildung 5.2: Links: a) unverzweigte, b) verzweigte und c) chemisch vernetzte Ketten. Rechts: Sterne und Käämme.

- Man kann nach **Zusammensetzung** in Homopolymere, Heteropolymere oder Block-Copolymere einteilen.
- Man kann auch nach Ladung in ungeladene Polymere und geladene **Polyelektrolyte** klassi-

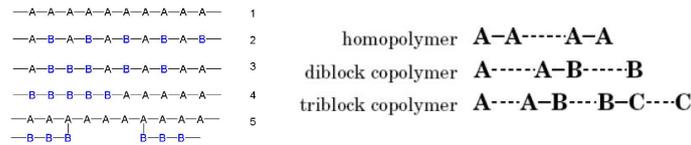
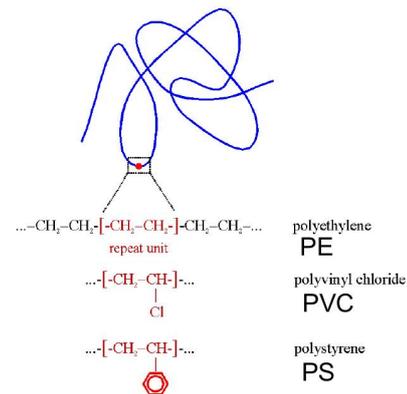


Abbildung 5.3: Links: 1) Homopolymer nur aus Monomeren A, 2-3) Heteropolymere, 2 mit periodischer und 3 mit zufälliger Sequenz, 4) Diblock-Copolymer, 5) verzweigtes Triblock-Polymer Rechts: Homopolymer, Diblock- und Triblock-Copolymer.

fizieren, wobei man dann weiter in starke (vollständig dissoziierende) und schwache Polyelektrolyte einteilen kann.

Die wichtigsten **synthetischen Polymere** basieren auf **Kohlenwasserstoffketten**, wie rechts gezeigt. Sie werden von einem Rückgrat aus flexiblen kovalenten C-C Bindungen zusammengehalten und können in der Polymerchemie mit verschiedensten **funktionalen Seitengruppen** ausgestattet werden. Sie haben einen hohen Polymerisationsgrad und werden typischerweise als Homopolymere hergestellt. Die Seitengruppen verändern die physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt und mechanische Eigenschaften. So entstehen vielseitige und maßgeschneiderte Materialien.



Neben den synthetischen Polymeren sind die wichtigsten Biomoleküle in der Zelle ebenfalls Polymere. Daher spielen Polymere auch in der Biologie eine große Rolle. Nach dem zentralen Dogma der Molekularbiologie wird DNA in RNA transkribiert, RNA zu Proteinen translatiert, die dann biologische Funktionen erfüllen. RNA, DNA und Proteine sind alles **Biopolymere**, deren Polymerreigenschaft auch wesentlich für ihre Funktion ist.

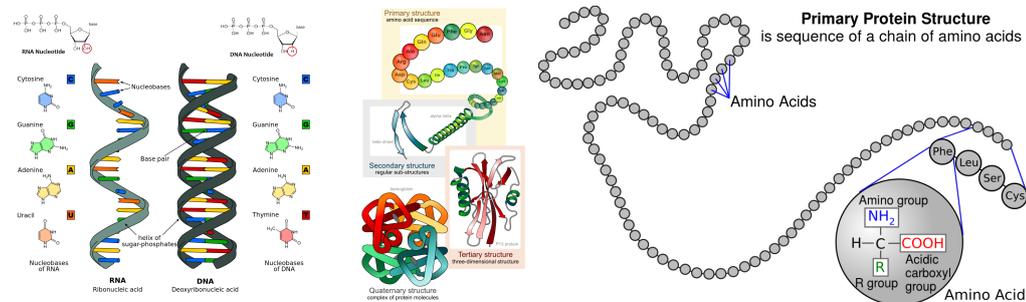


Abbildung 5.4: Links: DNA und RNA sind Nukleinsäuren und Polynukleotide; DNA ist ein Doppelstrang, der eine Helix bildet, RNA ein Einzelstrang, der aber durch Paarung komplementärer Basen Hairpins formen kann. Rechts: Proteine sind Polypeptide; Proteine bilden α -Helizes oder β -Faltblätter als Sekundärstrukturen und in ihrer gefalteten Form weiter Tertiär- und Quartärstrukturen aus. (Quelle: Wikipedia).

DNA und RNA sind **Polynukleotide**, Proteine **Polypeptide**. DNA, RNA und Proteine sind alle **Heteropolymere**, um entweder Information kodieren zu können (RNA, DNA) oder um für eine funktionale gefaltete Struktur kodieren zu können (Proteine). Jedes RNA- und DNA-Monomer besteht

aus einem Zucker (Ribose bei RNA Deoxyribose bei DNA) einem Phosphatrest und einer der 4 Nukleinbasen Adenin, Cytosin, Guanin und Thymin (DNA) bzw. Uracil (RNA). Die Abfolge der Basen in der DNA stellt den genetischen Code (für entsprechende Proteinsequenzen) dar und kodiert für Proteine. DNA und RNA haben ein Rückgrat aus kovalenten Zucker-Phosphat Bindungen. Proteine bestehen aus 20 Aminosäuren, deren Sequenz die Form (Faltung) und damit die Funktion des Proteins bestimmen. Proteine werden durch die kovalente Peptidbindung zusammengehalten.

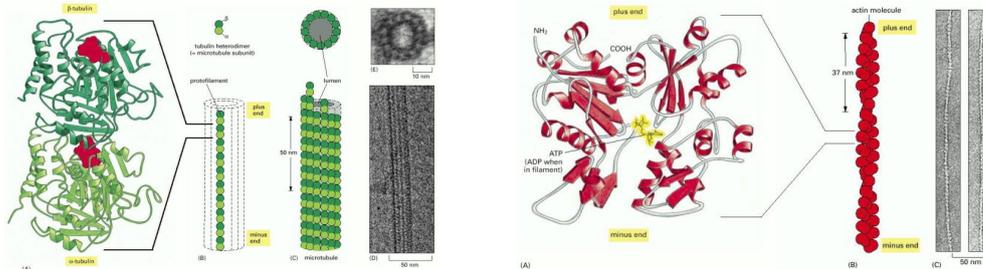


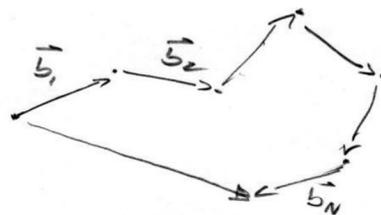
Abbildung 5.5: Mikrotubuli (links) und F-Aktin (rechts) sind Proteinfilamente des Zytoskeletts, in denen sich Protein-Monomere zu langen Filamenten zusammenlagern (Quelle: Alberts, Molecular Biology of the Cell).

Einige Proteine können sich weiter zu **Proteinfilamenten** zusammenlagern, in denen jedes Monomer ein Protein ist. Wichtige Beispiele sind Mikrotubuli, die aus Tubulin-Dimeren bestehen, und F-Aktin, das aus G-Aktin Proteinen besteht. Beide Filamente sind wichtige Strukturelemente des Zytoskeletts von Zellen. Solche Proteinfilamente sind weitaus größer (F-Aktin Durchmesser 5nm, Mikrotubuli 25nm) als typische synthetische Polymere, die atomare Durchmesser auf der Å-Skala haben. Dadurch sind sie weitaus steifer als ein typisches synthetisches Polymer.

5.2 Ideale Kette, Freely Jointed Chain, Gaußsche Kette

Die Freely Jointed Chain ist das einfachste Polymermodell. Wir zeigen, dass der mittleren quadratischen End-zu-End Abstand proportional zum Polymerisationsgrad N ist und dass dieser Gaußverteilt ist. Diese Resultate gelten für alle idealen Ketten mit endlicher Reichweite der Monomerwechselwirkung. Die Freely Jointed Chain verhält sich unter Kraft wie eine entropische Feder. Bei der Gaußschen Kette formulieren wir einen effektive Hamiltonian, der sich aus entropischen Federn zusammensetzt.

Wir betrachten ein Kettenmolekül aus N **Monomeren** (d.h. mit **Polymerisationsgrad** N). Jedes Monomer wird als ein **Bond** \vec{b}_n dargestellt, der bei einem synthetischen Polymer z.B. einer C-C Bindung entsprechen kann.



5.2.1 Ideale Kette, Freely Jointed Chain

Definition **ideale Kette**: Es gibt *keine* Wechselwirkung zwischen entlang einer Kette weit entfernten Monomeren.

 (5.2.1)

Es gibt verschiedene ideale Kettenmodelle, die alle Definition (5.2.1) erfüllen: freely jointed chain (frei bewegliche Kette), freely rotating chain (frei rotierende Kette), worm-like chain ("wurmartige Kette", Kratky-Porod-Kette, semiflexibles Polymer) usw.

Ein wichtige Observable für Polymere ist der **End-zu-End Vektor**

$$\vec{R} \equiv \sum_{n=1}^N \vec{b}_n \quad (5.2.2)$$

Er liefert im weitesten Sinne Information über die "Größe" eines Polymers. Als Maß für die Größe wird oft der **mittlere quadratische End-zu-End Abstand** $\langle \vec{R}^2 \rangle$ verwendet.

Der Extremfall einer idealen Kette besteht in der völligen Abwesenheit von Wechselwirkungen zwischen den Bonds \vec{b}_n . Dann erhalten wir die

Freely Jointed Chain (FJC) = N unabhängig fluktuierende Bonds der gleichen Länge b
= *Random Walk* mit Schrittweite b .

Die FJC ist das einfachste Modell für ein flexibles Homopolymer. Die Eigenschaften der Bonds \vec{b}_n sind nur im Mittel bekannt:

(i) Jede Bond \vec{b}_n wird aus einer *Gleichverteilung* gezogen:

$$\begin{aligned} \langle \vec{b}_n \rangle &= 0 \\ \langle b_{n,i} b_{n,j} \rangle &= \frac{b^2}{d} \delta_{ij} \quad (\text{in } d \text{ Raumdimensionen}) \\ \langle \vec{b}_n^2 \rangle &= b^2 \end{aligned}$$

(ii) Verschiedene Bonds sind *unabhängig*:

$$\begin{aligned} \langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle &= \delta_{nm} b^2 \\ \langle \vec{b}_{n,i} \vec{b}_{m,j} \rangle &= \delta_{nm} \delta_{ij} \frac{b^2}{d} \end{aligned}$$

Hier ist

$$\begin{aligned} \langle \dots \rangle &= \text{kanonisches Mittel aus der statistischen Mechanik} = \frac{1}{Z} \sum_{\text{Konfigurationen}} e^{-\beta E(\text{Konf.})} \dots \\ Z &= \sum_{\text{Konf.}} e^{-\beta E(\text{Konf.})} \end{aligned}$$

mit der Zustandssumme (oder Normierung) Z . Bei der FJC ist

$$E(\text{Konf.}) = 0 \quad \forall \text{Konfigurationen} \quad (5.2.3)$$

da es überhaupt keine Wechselwirkungen gibt. Damit wird

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\text{Konfigurationen}} \dots \quad \text{und} \quad Z = \sum_{\text{Konf.}} = \text{Anzahl Konf.}$$

Die Zustandssumme misst also nur die Anzahl der Konfigurationen und ist nicht mehr von der Temperatur abhängig (wie bei den anderen athermischen Systemen harte Kugeln aus Kapitel 2.4 und harte Stäbchen aus Kapitel 3.4). Daher ist das Polymer ein *rein entropisches* System, die Zustandssumme ist unabhängig von T und die freie Energie $F = -k_B T \ln Z \propto T$ entsprechend proportional zur Temperatur also $F = -TS$.

Aus den obigen Eigenschaften (i) und (ii) können wir sofort **Momente** des End-zu-End Vektors der FJC berechnen

$$\begin{aligned}\langle \vec{R} \rangle &= \sum_{n=1}^N \langle \vec{b}_n \rangle = 0 \\ \langle \vec{R}^2 \rangle &= \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \underbrace{\langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle}_{b^2 \delta_{nm}} = Nb^2\end{aligned}$$

also

$$\boxed{\langle \vec{R}^2 \rangle = Nb^2 \propto N} \quad (5.2.4)$$

Dieses charakteristische Skalenverhalten des mittleren quadratischen End-zu-End Abstands mit N ist eine der wichtigsten Eigenschaften aller idealen Ketten (siehe unten). Es ist völlig analog zur Diffusion $\langle \vec{R}^2 \rangle = Dt$ eines Random-Walks mit $N = t/\Delta t$ Schritten der Länge b ; es folgt $D = b^2/\Delta t$.

Neben den ersten beiden Momenten kann man noch eine weiter reichende Aussage über die gesamte **Verteilung** $P(\vec{R})$ des End-zu-End Vektors treffen. Wir wollen zeigen:

$$\boxed{P(\vec{R}) \text{ ist Gaußverteilt.}} \quad (5.2.5)$$

Diese wichtige Aussage folgt sofort aus dem **zentralen Grenzwertsatz**:

$$\boxed{\text{Die Summe } \vec{R} = \sum_{n=1}^N \vec{b}_n \text{ vieler, unabhängiger, identisch verteilter Zufallsvariablen ist } \mathbf{Gaußverteilt}} \quad (5.2.6)$$

Wenn $P(\vec{R})$ Gaußverteilt ist, ist die Verteilung aber bereits durch die ersten und zweiten Momente,

$$\langle R_i \rangle = 0, \quad \langle R_i R_j \rangle = \delta_{ij} \frac{1}{d} Nb^2,$$

also den mittleren quadratischen End-zu-End Abstand $\langle \vec{R}^2 \rangle = Nb^2$ vollständig bestimmt und

$$\boxed{P(\vec{R}) = \prod_{i=1}^d \left(\text{const} N^{-1/2} e^{-\frac{d}{2} \frac{R_i^2}{Nb^2}} \right) = \text{const} N^{-d/2} e^{-\frac{d}{2} \frac{R^2}{Nb^2}} \quad (5.2.7)}$$

Den Beweis dieser Sätze führen wir über die sogenannte charakteristische oder erzeugende Funktion,

also die Fourier-Transformierte von $P(\vec{R})$,

$$\begin{aligned}
 \tilde{P}(\vec{k}) &= \int d^d \vec{R} P(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \rangle \\
 &= \langle e^{i\vec{k} \cdot \sum_{n=1}^N \vec{b}_n} \rangle \stackrel{(ii)}{=} \prod_{n=1}^N \underbrace{\langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{b}_n} \rangle}_{\equiv \tilde{p}(\vec{k})} = \left(\tilde{p}(\vec{k}) \right)^N \\
 &= \left(1 + i\vec{k} \cdot \underbrace{\langle \vec{b} \rangle}_{=0} - \frac{1}{2} \underbrace{\langle (\vec{k} \cdot \vec{b})^2 \rangle}_{=k^2 b^2/d} + \dots \right)^N \\
 &= \left(1 - \frac{1}{2} \frac{b^2}{d} k^2 + \dots \right)^N
 \end{aligned}$$

Für $N \rightarrow \infty$ und $kb \ll 1$ erhalten wir

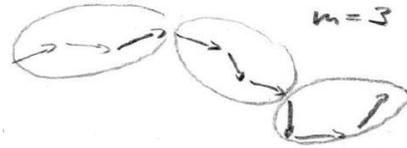
$$\tilde{P}(\vec{k}) \approx \exp\left(-\frac{1}{2} N \frac{b^2}{d} k^2\right) \quad (5.2.8)$$

also eine Gaußverteilung. Die Fourier-Rücktrafo ist dann wieder eine Gaußverteilung, nämlich genau die obige Verteilung (5.2.7).

Das Argument mit dem zentralen Grenzwertsatz lässt sogar noch einige physikalisch wichtige Verallgemeinerungen zu:

- Das Argument hängt *nicht* von der genauen Form von $\tilde{p}(\vec{k})$ ab und gilt daher nicht nur für Gleichverteilungen (i) individueller Bonds.
- Das Argument gilt auch, wenn es Wechselwirkungen zwischen Bonds $\vec{b}_{n+1}, \dots, \vec{b}_{n+m}$ über eine *endliche* Zahl m von Kettengliedern gibt.

Daher können wir unsere Resultate für die FJC auf *beliebige* ideale Ketten (5.2.1) verallgemeinern. Dazu führen wir durch ein "coarse-graining" wieder N/m effektive unabhängige Bonds $\vec{b}'_i \equiv \vec{b}_{im+1}, \dots, \vec{b}_{im+m}$ mit $\vec{R} = \sum_{i=1}^{N/m} \vec{b}'_i$ ein. Für den mittleren quadratischen End-zu-End Abstand gilt dann $\langle R^2 \rangle \sim (N/m)b'^2 \propto N$, vgl. (5.2.4).



Bezüglich der Verteilung des End-zu-End Vektors erhalten wir die allgemeinere Aussage:

Alle idealen Ketten haben eine Gaußverteilung

$$P(\vec{R}) \sim \exp\left(-\frac{d}{2} \frac{R^2}{\langle R^2 \rangle}\right) \quad \text{für } N \rightarrow \infty \quad (5.2.9)$$

die durch den mittleren quadratischen End-zu-End Abstand

$$\langle \vec{R}^2 \rangle \propto N \quad (5.2.10)$$

bestimmt ist.

Hier gilt jedoch in einem Punkt Vorsicht: Die Aussage (5.2.9) gilt nicht mehr bei *starker Streckung* $R \approx Nb$. Dann tritt beispielsweise das Artefakt auf, dass $P(\vec{R}) > 0$ für eine Gaußverteilung, obwohl Konfiguration mit $R > Nb$ zumindest für eine FJC physikalisch nicht möglich sind. Der Grund für dieses Problem liegt darin, dass die Näherung $(1 - \frac{1}{2} \frac{b^2}{d} k^2) \approx \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{b^2}{d} k^2\right)$, die zu (5.2.8) führte,

nur für $kb \ll 1$ gut ist. Bei der Fourier-Rücktrafo kommen die Hauptbeiträge (Sattelpunkt im exp-Argument) aber von $k \sim R/Nb^2$. Also ist die Gaußnäherung nur gut, wenn $kb \sim R/Nb \ll 1$. Die physikalische Situation starker Streckung tritt z.B. in Experimenten auf, wo gezielt Polymere unter Kraft betrachtet werden. Zugkräfte auf können heutzutage beispielsweise mittels AFM oder optischen Pinzetten auch auf einzelne Polymere angewendet werden, siehe auch Abb. 5.6 (rechts).

5.2.2 FJC als entropische Feder

Wir betrachten jetzt die **eingeschränkte Zustandssumme** $Z(\vec{R})$ einer FJC über alle Konfigurationen mit festem End-zu-End Vektor \vec{R} . Wegen $E(\text{Konf.}) = 0$ für alle Konfigurationen gilt

$$\begin{aligned} Z(\vec{R}) &= \# \text{ Random Walks der Länge } N \text{ von } 0 \text{ nach } \vec{R} \\ &= P(\vec{R}) \times \underbrace{(\# \text{ alle Random Walks der Länge } N)}_{= Z_0(N)} \end{aligned} \quad (5.2.11)$$

Daher gilt

$$\begin{aligned} F(\vec{R}) &= -k_B T \ln Z(\vec{R}) \stackrel{(5.2.7)}{=} F_0(T, N) + k_B T \frac{d R^2}{2 N b^2} \\ &= \cancel{E(\vec{R})} - TS(\vec{R}), \end{aligned}$$

also

$$\boxed{S(\vec{R}) = S_0(N) - k_B \frac{d R^2}{2 N b^2} = -\frac{1}{T} F(\vec{R})} \quad (5.2.12)$$

$\Delta F(\vec{R}) = -T \Delta S(\vec{R}) = \frac{1}{2} k R^2$ ist die freie Energie einer Feder. Also ist die FJC eine **entropische Feder** mit **Ruhelänge** = 0 und **Federkonstante**

$$\boxed{k = k_B T \frac{d}{N b^2} \propto T} \quad (5.2.13)$$

Die Federkonstante ist also proportional zur Temperatur, d.h. das Material zieht sich zusammen bei Erwärmung. Dieses Verhalten einer einzelnen Kette ist bereits die Grundlage der **Gummielastizität** für vernetzte Polymere, wo bereits Lord Kelvin und Joule das gleiche charakteristische thermodynamische Verhalten beobachtet haben.

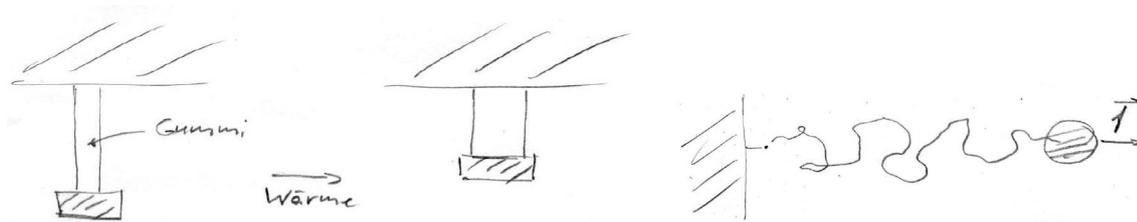


Abbildung 5.6: Links: Gummielastizität: Bei Erwärmung zieht sich Gummi zusammen, um seine Entropie (zugängliche Konfigurationen) zu vergrößern. Rechts: Eine einzelne FJC unter Kraft.

Die Dehnung eines einzelnen Polymers lässt sich in Einzelpolymerexperimenten, wo Zugkräfte durch AFM, optische Pinzetten oder magnetische Kugeln erzeugt werden können, untersuchen. Wird so

eine Kraft \vec{f} auf die FJC angewendet, lautet das Kraftgleichgewicht der entropischen Feder

$$\vec{f} = -\vec{f}_{\text{FJC}} = \vec{\nabla}_{\vec{R}} F = \underbrace{k_B T \frac{d}{Nb^2}}_{= k \text{ Federkonst.}} \vec{R} \quad (5.2.14)$$

Es folgt also

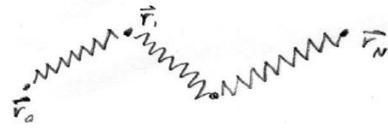
$$\frac{\partial R}{\partial T} = -\frac{1}{T^2} \frac{Nb^2}{d} f < 0,$$

d.h. das Polymer zeigt einen **negative Ausdehnungskoeffizienten**.

Wir erinnern noch einmal, dass diese einfachen Überlegungen zur entropischen Feder zusammenbrechen, wenn wir uns der vollen Streckung $R \approx Nb$ nähern, weil dort auch die Gaußverteilung eine schlechte Approximation wird, wie oben dargestellt (siehe auch Übung 1).

5.2.3 Gaußsche Kette

Die **Gaußsche Kette** ist ein effektives Modell für eine ideale Kette, in dem wir die ideale Kette durch eine Kette aus N *entropischen Federn* ersetzen (für $N \rightarrow \infty$).



Jede Feder hat Ruhelänge = 0 und eine Federkonstante $k = k_B T d / b^2$ wie in (5.2.13) für $N = 1$. Wir erhalten dann einen “entropischen Hamiltonian” (der $\propto T$ ist)

$$\mathcal{H}_G = \sum_{n=1}^N \frac{d}{2} k_B T \frac{(\vec{r}_n - \vec{r}_{n-1})^2}{b^2} \quad (5.2.15)$$

wobei \vec{r}_n die Positionen der beads sind, die durch die entropischen Federn verbunden sind, $\vec{b}_n = \vec{r}_n - \vec{r}_{n-1}$. \mathcal{H}_G kann noch in einer kontinuierliche Version umgeschrieben werden

$$\mathcal{H}_G = \int_0^N dn \frac{d}{2} \frac{k_B T}{b^2} (\partial_n \vec{r})^2 \stackrel{s=nb}{=} \int_0^L ds \frac{d}{2} \frac{k_B T}{b} (\partial_s \vec{r})^2$$

Die Gaußsche Kette hat folgende Eigenschaften:

- Es gilt für jede Feder

$$\langle \vec{b}_n^2 \rangle = \langle (\vec{r}_n - \vec{r}_{n-1})^2 \rangle = b^2$$

und damit (wegen der Unabhängigkeit der Bonds) $\langle \vec{R}^2 \rangle = Nb^2$ wie für die FJC.

- \mathcal{H}_G ist *quadratisch* in den \vec{r}_n . Damit ist die Boltzmann-Verteilung $\frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}_G[\{\vec{r}_n\}]}$ *Gaußisch*. Dies erleichtert weitere Rechnungen.
- In der diskreten Version ist die Zustandssumme

$$Z = \left(\prod_{n=1}^N \int d^d \vec{r}_n \right) e^{-\beta \mathcal{H}_G[\{\vec{r}_n\}]}. \quad (5.2.16)$$

In der kontinuierlichen Version ist $\vec{r} = \vec{r}(s)$ und wir können die Zustandssumme und Mittelwerte $\langle \dots \rangle$ dann als Gaußische Pfadintegrale

$$Z = \int \mathcal{D}\vec{r}(s) e^{-\beta \mathcal{H}_G[\{\vec{r}(s)\}]} \quad (5.2.17)$$

schreiben.

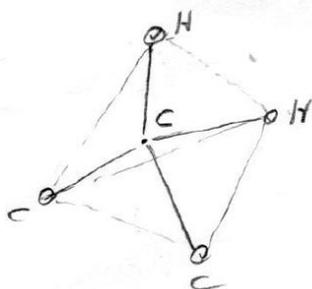
5.3 Molekulare Kettenmodelle

Neben der *Freely Jointed Chain* gibt es noch andere, detaillierte molekulare Kettenmodelle wie die *Freely Rotating Chain* oder die *Worm-Like Chain*, die hier diskutiert werden. Wir führen die Persistenzlänge ein und das Konzept der *Kuhn-Kette*.

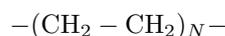
Bis jetzt haben wir die *Freely Jointed Chain* (FJC) (äquivalent zum Random Walk) betrachtet und den zentralen Grenzwertsatz benutzt, um zur Gaußschen Kette überzugehen. Die FJC berücksichtigt keinerlei molekulare Eigenheiten des Polymers. Insbesondere für synthetische Polymere, die auf C-C Bindungen beruhen, gibt es detailliertere Modelle, die mehr chemische Details berücksichtigen.

5.3.1 Molekulare Kettenmodelle

Tetraeder



Ein typisches Beispiel ist Polyethylen (PE),



Die Kohlenstoff-Atome sind hier sp^3 -hybridisiert und bilden 4 tetraedisch angeordnete Bindungen aus. Die Konfigurationen der C-C Bonds können durch 2 Winkel θ und ϕ beschrieben werden. Verschiedene molekulare Kettenmodelle unterscheiden sich durch die Einschränkungen dieser Bindungswinkel. Die Bondlänge b bleibt dabei fest.

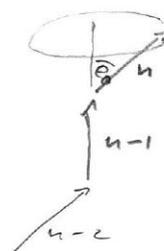
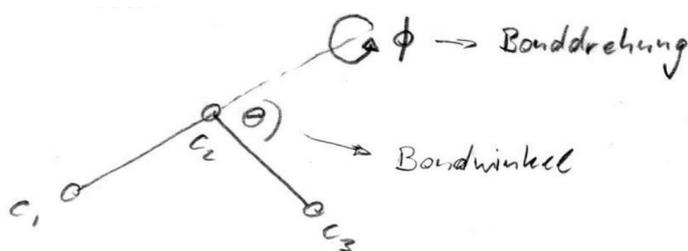


Abbildung 5.7: Links: Bondwinkel θ und ϕ . Rechts: FRC mit Bondwinkel $\theta = \theta_0$.

- 1) **FJC**: Hier sind θ und ϕ frei drehbar.
- 2) **Freely Rotating Chain (FRC)**: Hier wird ein festes $\theta = \theta_0$ angenommen, z.B. $\theta_0 = \arccos(1/3) \approx 70^\circ$ der entsprechende Tetraeder-Winkel ($= \pi - 109.5^\circ$), während ϕ frei drehbar ist, siehe Abb. 5.7 (rechts).
- 3) Für PE ist eine noch genauere Beschreibung, eine **Bondrotationsenergie** vorzugeben. Wenn $\theta = \theta_0$ durch die Tetraederkonfiguration der Bonds festliegt, gibt die Bondrotationsenergie dann Energien $E(\phi)$ für ϕ an.

PE ist eine trans-gauche Kette mit drei bevorzugten Winkeln $\phi = 0$ (trans) und $\phi = 2\pi/3, 4\pi/3$ (gauche+, gauche-). Diese Energieminima repräsentieren vorteilhafte relative Anordnungen der jeweils zwei H-Atome an benachbarten C-Atomen, was zu einer Bondrotationsenergie $E(\phi)$ wie in Abb. 5.8 führt.

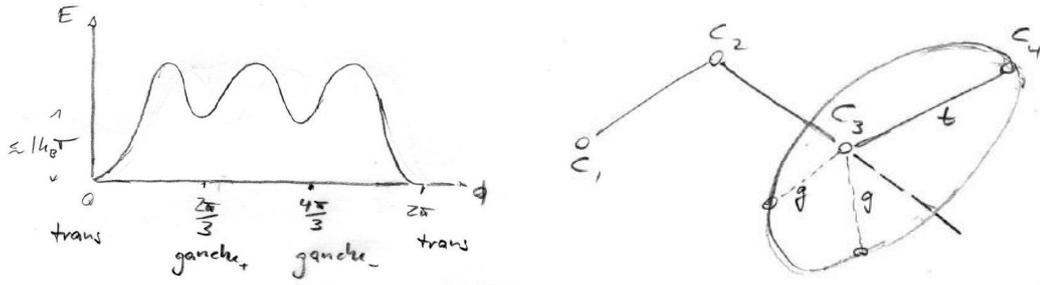


Abbildung 5.8: Links: Bondrotationsenergie für PE, die Energiedifferenzen sind klein, $E(\text{gauche}) - E(\text{trans}) \lesssim 1k_B T$. Rechts: Trans und gauche Konfigurationen. ϕ entspricht dem Winkel zwischen den beiden Ebenen durch die drei C-Atome $C_1C_2C_3$ bzw. $C_2C_3C_4$; $\phi = 0$ ist die trans-Konfiguration, $\phi = 2\pi/3, 4\pi/3$ die gauche-Konfigurationen.

- 4) Nicht für PE, aber für andere steife Polymere oder **semiflexible Polymere**, lässt man ϕ frei drehbar, aber schränkt θ nicht auf einen bestimmten Winkel ein, sondern durch eine **Biegeenergie**

$$E_b(\theta) = \frac{1}{2} \frac{\kappa}{b} \theta^2 \quad (5.3.1)$$

wobei κ die **Biegesteifigkeit** des Polymers ist. Dieses Modell heißt auch **Worm-like Chain (WLC)** (oder **Kratky-Porod-Kette** oder **semiflexibles Polymer**).

Die Modelle 2) FRC, 3) und 4) WLC haben **Monomerkorrelationen** über eine *endliche*, charakteristische Länge L_p , es gilt also

$$\langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle = b^2 \exp(-b|n-m|/L_p) \quad (5.3.2)$$

$$\sum_{n \geq m} \langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle = \frac{b^2}{1 - e^{-b/L_p}} \stackrel{b \ll L_p}{\approx} bL_p. \quad (5.3.3)$$

Diese Beziehungen definieren die **Persistenzlänge** L_p , und wir finden

$$L_p = \begin{cases} \text{FJC:} & \leq b \\ \text{FRC:} & \frac{b}{1 - \cos \theta_0} \\ \text{WLC:} & \frac{\kappa}{k_B T} \quad (\text{in } d = 3) \end{cases} \quad (5.3.4)$$

Für die FRC zerlegen wir $\vec{b}_m = \vec{b}_{m,\parallel} + \vec{b}_{m,\perp}$ in eine Komponente parallel $\vec{b}_{m,\parallel} \parallel \vec{b}_{m-1}$ und senkrecht $\vec{b}_{m,\perp} \perp \vec{b}_{m-1}$ zum vorherigen Bond \vec{b}_{m-1} . Bei Mittelung über alle Konfigurationen des m -ten Bond ist $\langle \vec{b}_{m,\perp} \rangle_m = 0$ wegen der freien Drehbarkeit des Winkels ϕ_m . Weil der Winkel $\theta_m = \theta_0$ fest ist bei der FRC, gilt dann $\langle \vec{b}_m \rangle_m = \vec{b}_{m,\parallel} = \vec{b}_{m-1} \cos \theta_0$. Also folgt durch Mittelung über alle Konfigurationen des m -ten Bonds

$$\langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle = \langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_{m-1} \rangle \cos \theta_0$$

und damit induktiv

$$\langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle = b^2 \cos^{|n-m|} \theta_0 = b^2 \exp(|n-m| \ln(\cos \theta_0))$$

Korrelationen können in der FRC immer nur entlang der Richtung des vorangehenden Segments “weitergegeben” werden. Wegen $|\cos| < 1$ sind Korrelationen $\langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle$ also exponentiell fallend wie in (5.3.2) mit

$$L_p = -b/\ln(\cos \theta_0) \approx b/(1 - \cos \theta_0)$$

für $\theta_0 \ll 1$.

Für den mittleren quadratischen End-zu-End Abstand gilt dann

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}^2 \rangle &= \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle \stackrel{N \rightarrow \infty}{\approx} Nb^2 + 2N \sum_{k=1}^{\infty} \langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_{n+k} \rangle \\ &= Nb^2 + Nb^2 \frac{2 \cos \theta_0}{1 - \cos \theta_0} = Nb^2 \frac{1 + \cos \theta_0}{1 - \cos \theta_0} \stackrel{\theta_0 \ll 1}{\approx} 2bL_p N, \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

also wieder $\langle \vec{R}^2 \rangle \propto N$ wie für die FJC, siehe Gl. (5.2.4). Sowohl die FJC wie die FRC sind ideale Ketten.

Auch bei der WLC sind die Winkel ϕ frei drehbar. Wir zerlegen auch hier $\vec{b}_m = \vec{b}_{m,\parallel} + \vec{b}_{m,\perp}$ in eine Komponente parallel $\vec{b}_{m,\parallel} \parallel \vec{b}_{m-1}$ und senkrecht $\vec{b}_{m,\perp} \perp \vec{b}_{m-1}$ zum vorherigen Bond \vec{b}_{m-1} . Bei Mittelung über alle Konfigurationen des m -ten Bond ist dann wieder $\langle \vec{b}_{m,\perp} \rangle_m = 0$ wegen der freien Drehbarkeit des Winkels ϕ_m . Bei der WLC liegt der Winkel θ_m nicht mehr fest wie bei der FRC, sondern unterliegt der Biegeenergie $E_b(\theta)$ aus (5.3.1). Es gilt dann $\langle \vec{b}_m \rangle_m = \vec{b}_{m,\parallel} = \vec{b}_{m-1} \langle \cos \theta \rangle_m$, wobei die Mittelung $\langle \cos \theta \rangle_m$ über den m -ten Bond mit dem Boltzmann-Gewicht $e^{-E_b(\theta)/k_B T}$ ausgeführt wird,

$$\langle \cos \theta \rangle_m = \frac{1}{Z} \int_0^\pi d\theta \underbrace{\sin \theta}_{\approx \theta} e^{-\frac{1}{2} \frac{\kappa}{k_B T b} \theta^2} \underbrace{\cos \theta}_{1 - \frac{1}{2} \theta^2} \stackrel{x = \frac{1}{2} \theta^2}{\approx} \frac{1}{Z} \int_0^\infty dx e^{-\frac{\kappa}{k_B T b} x} (1 - x) = \left(1 - \frac{k_B T}{\kappa} b\right)$$

Also folgt durch Mittelung über alle Konfigurationen des m -ten Bonds

$$\langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle = \langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_{m-1} \rangle \left(1 - \frac{k_B T}{\kappa} b\right)$$

und damit induktiv

$$\langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle = b^2 \left(1 - \frac{k_B T}{\kappa} b\right)^{|n-m|}$$

Auch hier sind die Korrelationen $\langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle$ also exponentiell fallend wie in (5.3.2) mit

$$L_p = -b/\ln\left(1 - \frac{k_B T}{\kappa} b\right) \approx \frac{\kappa}{k_B T}.$$

Für den mittleren quadratischen End-zu-End Abstand gilt dann

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}^2 \rangle &= \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle \stackrel{N \rightarrow \infty}{\approx} Nb^2 + 2N \sum_{k=1}^{\infty} \langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_{n+k} \rangle \\ &= Nb^2 + Nb^2 \frac{2\left(1 - \frac{k_B T}{\kappa} b\right)}{\frac{k_B T}{\kappa} b} = NbL_p(2 - b/L_p) \stackrel{b \ll L_p}{\approx} 2bL_p N, \end{aligned} \quad (5.3.6)$$

also wieder $\langle \vec{R}^2 \rangle \propto N$ wie für die FJC und FRC. Auch die WLC ist eine ideale Kette.

Generell gilt (siehe (5.2.9))

Für $L_p < \infty$ sind alle Ketten ideal mit einer **Gaußverteilung** $P(\vec{R})$ (für $N \gg L_p/b$)

$$(5.3.7)$$

Wie oben (5.2.9) zeigen wir die Aussage durch “coarse-graining”, indem wir L_p/b Monomere zusammenfassen: Per definitionem von L_p (siehe (5.3.2) und (5.3.3)) sind die effektiven Monomere dann unkorreliert und (5.3.7) folgt wieder aus dem zentralen Grenzwertsatz.

Für den mittleren quadratischen End-zu-End Abstand gilt

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle \stackrel{N \rightarrow \infty}{\approx} Nb^2 + 2N \underbrace{\sum_{k=1}^{\infty} \langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_{n+k} \rangle}_{2N(bL_p - b)} \stackrel{b \ll L_p}{\approx} 2bL_p N,$$

also

$$\boxed{\langle \vec{R}^2 \rangle \approx 2bL_p N \propto N} \quad (5.3.8)$$

5.3.2 Kuhn-Kette

Alle idealen Ketten mit $\langle \vec{R}^2 \rangle \propto N$ können als effektive FJC aufgefasst werden mit

$$\boxed{\begin{aligned} \text{Kuhn-Kette} &= \text{effektive FJC mit} \\ N' &= \text{effektive Monomierzahl} \end{aligned}} \quad (5.3.9)$$

$$b' = \text{effektive Bondlänge (Kuhn-Länge)} \quad (5.3.10)$$

Die beiden effektiven Parameter N' und b' der Kuhn-Kette werden aus zwei Bedingungen bestimmt:

- 1) Maximale Länge (bei voller Streckung)

$$\boxed{R_{\max} = N'b'} \quad (5.3.11)$$

- 2) Mittlerer quadratischer End-zu-End Abstand

$$\boxed{\langle R^2 \rangle = N'b'^2}. \quad (5.3.12)$$

Auflösen nach N' und b' ergibt explizit

$$b' = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_{\max}}, \quad N' = \frac{R_{\max}}{b'} = \frac{R_{\max}^2}{\langle R^2 \rangle}.$$

Als Beispiel betrachten wir die FRC. Dort gilt nach (5.3.5)

$$R_{\max} = Nb \cos(\theta_0/2)$$



$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 \frac{1 + \cos \theta_0}{1 - \cos \theta_0}$$

woraus

$$b' = b \frac{1 + \cos \theta_0}{1 - \cos \theta_0} \frac{1}{\cos(\theta_0/2)}$$

$$N' = N \cos^2(\theta_0/2) \frac{1 - \cos \theta_0}{1 + \cos \theta_0}$$

folgt. Für Polyethylen (PE) gilt $\cos \theta_0 \simeq 1/3$ (Tetraederwinkel) und $\cos(\theta_0/2) \simeq \sqrt{2/3}$ und damit

$$b' = b\sqrt{6} \quad \text{und} \quad N' = \frac{1}{3}N$$

Damit wird $\langle R^2 \rangle = 2Nb^2$. Gemessen wurde an PE $\langle R^2 \rangle = c_\infty Nb^2$ mit $c_\infty \simeq 7.4$ und $b \simeq 1.5 \text{ \AA}$. Das Ergebnis $c_\infty > 2$ zeigt, dass Kohlenwasserstoffketten steifer sind als durch das FRC-Modell beschrieben.

5.4 Reale (nicht ideale) Ketten, Selbstvermeidung, Flory-Argument

Wir führen reale, d.h. nicht ideale Ketten ein, die sich als Folge einer kurzreichweitigen Abstoßung zwischen Monomeren (Selbstvermeidung) ergeben. Für reale Ketten ändert sich das Verhalten qualitativ und wir finden für den End-zu-End Abstand $\langle R^2 \rangle \propto N^{2\nu}$ mit einem Exponenten $\nu > 1/2$, der sich vom idealen Fall unterscheidet. Mit Hilfe der Flory-Theorie erhalten wir ein Ergebnis $\nu = 3/(2+d)$ für diesen Exponenten. Wir diskutieren auch die Temperatur-Abhängigkeit der Monomer-Wechselwirkungen und die Θ -Temperatur.

5.4.1 Reale Ketten

In den Kettenmodellen des vorangehenden Kapitels haben wir nur sehr kurzreichweitige Wechselwirkungen betrachtet, wo nur die möglichen Richtungen eines Bonds nur durch die Richtung des vorangehenden Bonds eingeschränkt werden. Dadurch ergaben sich endliche Korrelationen entlang der Kette über eine Persistenzlänge L_p .

Es gibt jedoch weitere Wechselwirkungen zwischen Monomeren. Zunächst gibt es direkte sterische Wechselwirkungen, da sich Monomere nicht beliebig durchdringen können. Die Wechselwirkung $v_{\text{hard}}(\vec{r})$ soll eine solche harte-Kern-artige sehr kurzreichweitige Abstoßung beschreiben. Daneben gibt es Wechselwirkungen, die durch das umgebende Lösungsmittel vermittelt werden. Dazu zählen die van-der-Waals Wechselwirkungen für neutrale unpolare Polymere oder der hydrophobe Effekt für unpolare Polymere in Wasser. Beide Effekte sind anziehend (van-der-Waals Kräfte zwischen identischen Teilchen sind immer anziehend, siehe Gl. (4.2.6)). Eine zusätzliche anziehende Wechselwirkung $v_{\text{attr}}(\vec{r})$ zwischen Monomeren ist also der Regelfall.

Die Kombination dieser anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen kann zu verschiedenen Situationen führen bezgl. der effektiven Wechselwirkung zwischen Monomeren in einem Lösungsmittel. Den Gesamteffekt von $v(\vec{r}) = v_{\text{hard}}(\vec{r}) + v_{\text{attr}}(\vec{r})$ können wir mit Hilfe des 2. Virialkoeffizienten

$$B_2(T) = \int d^3\vec{r} [1 - \exp(-v(\vec{r})/k_B T)]$$

charakterisieren. In Kapitel 2.5.1 hatten wir folgende Interpretation des des 2. Virialkoeffizienten gegeben: Ein positiver 2. Virialkoeffizient $B_2(T) > 0$ kommt durch eine repulsive Wechselwirkung zustande und misst das effektiv durch diese Wechselwirkung ausgeschlossene Volumen. Bei einer echten sterischen Wechselwirkung ist $B_2 > 0$ und *unabhängig* von T und gibt ein festes effektiv ausgeschlossenes Volumen an. Ein negativer 2. Virialkoeffizient $B_2 < 0$ kommt durch eine attraktive Wechselwirkung zustande und misst das effektive Volumen, über das die Wechselwirkung eine Anziehungsstärke von $k_B T$ hat. Der 2. Virialkoeffizient misst also vom Betrag gerade das effektive Wechselwirkungsvolumen, über das eine Wechselwirkungsenergie von $k_B T$ wirkt.

Ein positiver 2. Virialkoeffizient $B_2 > 0$ bedeutet also eine effektiv abstoßende 2-Teilchen Wechselwirkung zwischen Monomeren. Dann mag ein Monomer das Lösungsmittel "lieber" als ein anderes Monomer (*gutes Lösungsmittel*), und es ergibt sich insgesamt eine **kurzreichweitige Abstoßung zwischen Monomeren**. Ein wichtiges Beispiel ist das Polymer Polystyren (PS) in Benzol bei hohen Temperaturen $T > 34.5^\circ\text{C}$. Ein negativer 2. Virialkoeffizient $B_2 < 0$ bedeutet dagegen eine effektiv abstoßende 2-Teilchen Wechselwirkung zwischen Monomeren. Dann mag ein Monomer andere Monomere "lieber" als das Lösungsmittel (*schlechtes Lösungsmittel*), und es ergibt sich insgesamt eine **kurzreichweitige Anziehung zwischen Monomeren**. Dies passiert für PS in Benzol bei niedrigen Temperaturen $T < 34.5^\circ\text{C}$, wo die anziehenden Van-der-Waals Kräfte zwischen den unpolaren PS-Ketten dominieren und nicht geschwächt sind durch thermische Fluktuationen. Dies ist

auch der Normalfall für hydrophobe (unpolare) Monomere in Wasser, wo der hydrophobe Effekt aus Kapitel 4.5.2 dominiert (z.B. bei unpolaren Aminosäuren in einem Protein).

Im Folgenden konzentrieren wir uns zunächst auf den **repulsiven Fall** in gutem Lösungsmittel mit $B_2 > 0$. Entscheidend ist, dass die Wechselwirkung zwischen den Monomeren nur von ihrer Position \vec{r}_n im Raum und *nicht* von ihrem Monomerindex n abhängt. Wir können die effektive repulsive kurzreichweitige Wechselwirkung als kurzreichweitige δ -Funktion approximieren



$$v_{\text{eff}}(\vec{r}_n - \vec{r}_m) \approx k_B T v(T) \delta(\vec{r}_n - \vec{r}_m), \quad (5.4.1)$$

wo $v(T) > 0$ die Rolle eines **effektiv ausgeschlossenen Volumens** spielt, genauer ist $v(T) = 2B_2(T)$ im Wesentlichen der 2. Virialkoeffizient der Monomere im Lösungsmittel. Für Monomere mit einer homogenen Dichte ρ haben wir dann eine mittlere Wechselwirkungsenergie

$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} \rho^2 \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' v_{\text{eff}}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{V}{2} \rho^2 k_B T v(T) \quad (5.4.2)$$

(2.3.25), (2.3.40)
 $\underline{\underline{}} k_B T V \rho^2 B_2(T)$

wobei der Vergleich mit der Virialentwicklung der freien Energie bis zur quadratischen Ordnung in ρ in der letzten Zeile zeigt, dass

$$\boxed{v(T) = 2B_2(T)} \quad (5.4.3)$$

gelten sollte. Wir werden die resultierende Temperaturabhängigkeit von $v(T)$ weiter unten diskutieren.

Die Wechselwirkung (5.4.1) verhindert, dass sich zwei Monomere am selben Ort befinden. Ein Polymer mit dieser Wechselwirkung kann nur Konfigurationen annehmen, die sich nicht selbst schneiden, man spricht daher bei der Wechselwirkung von **Selbstvermeidung**. Die Konfiguration eines Polymers entspricht dann einem *self-avoiding Random Walk*. Wie in der Abb. angedeutet führt diese in der Monomer-*Position* kurzreichweitige Wechselwirkung zu einer im Monomer-*Index* n **langreichweitigen Wechselwirkung** zwischen Monomeren.

Daher können wir nicht mehr erwarten, dass die Resultate für ideale Polymere, wo eine im Monomer-Index kurzreichweitige Wechselwirkung Voraussetzung war, weiterhin gültig bleiben. Insbesondere werden wir ein nicht-ideales Verhalten des mittleren quadratischen End-zu-End Abstandes finden mit

$$\boxed{\langle \vec{R}^2 \rangle \sim b^2 N^{2\nu} \quad \text{mit } \nu > 1/2} \quad (5.4.4)$$

mit einem **Exponenten** $\nu > 1/2$ der das "Quellen" ("swelling") auf Grund der Selbstvermeidung beschreibt. Auch die Verteilung des End-zu-End Vektors ist nicht mehr Gaußisch wie bei idealen Polymer, sondern

$$\boxed{P(\vec{R}) \sim \frac{1}{N^{\nu d}} f\left(\frac{R}{bN^\nu}\right) \quad \text{mit } f(x) = \text{Skalenfunktion}} \quad (5.4.5)$$

Die Skalenfunktion $f(x)$ ist **nicht-Gaußisch**

$$f(x) \sim \begin{cases} x \ll 1: & x^g \\ x \gg 1: & \exp(-x^\delta) \end{cases}$$

mit einem Exponenten $\delta > 2$ und einem weiteren Exponenten g . Die ideale Kette entspricht den Werten $\nu = 1/2$, $\delta = 2$ und $g = 0$. Für die sogenannte **reale Kette** mit Selbstvermeidung findet man dagegen die Exponenten in der Tabelle 5.1.

| | $d = 2$ | $d = 3$ |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|
| ν | $\frac{3}{4}$ | $\approx \frac{3}{5}$ |
| $\delta = (1 - \nu)^{-1}$ | 4 | $\approx \frac{5}{2}$ |
| g | $\approx \frac{4}{9}$ | $\approx \frac{1}{3}$ |

Tabelle 5.1: Exponenten ν , δ und g für die reale Kette in $d = 2, 3$ Dimensionen.

In $d = 2$ Dimensionen sind viele Exponenten exakt bekannt, da dort exakte Resultate aus der konformen Feldtheorie existieren. Das Ergebnis $\nu \approx 3/5$ in $d = 3$ Dimensionen ist das approximative **Flory-Resultat** für den Exponenten ν , das wir im Folgenden mit Hilfe des Flory-Arguments herleiten wollen.

5.4.2 Flory-Argument

Im Falle eines guten Lösungsmittels $v(T) > 0$ führt die repulsive Wechselwirkung (5.4.1) innerhalb der Monomer-“Flüssigkeit” mit Dichte ρ (oder Konzentration c) zu einer zusätzlichen repulsiven Wechselwirkung F_{int} wie in Gl. (5.4.2). Diese Wechselwirkung möchte das Polymer quellen, also den End-zu-End Abstand R vergrößern, um die Monomer-Konzentration c im Innern zu verringern. Die Monomer-Konzentration im Innern eines Polymers mit N Monomeren und End-zu-End Abstand R in d Raumdimensionen kann einfach durch

$$\rho = c = \left\langle \sum_{n=1}^N \delta(\vec{r}_n - \vec{r}) \right\rangle \sim \frac{N}{R^d}$$

abgeschätzt werden.

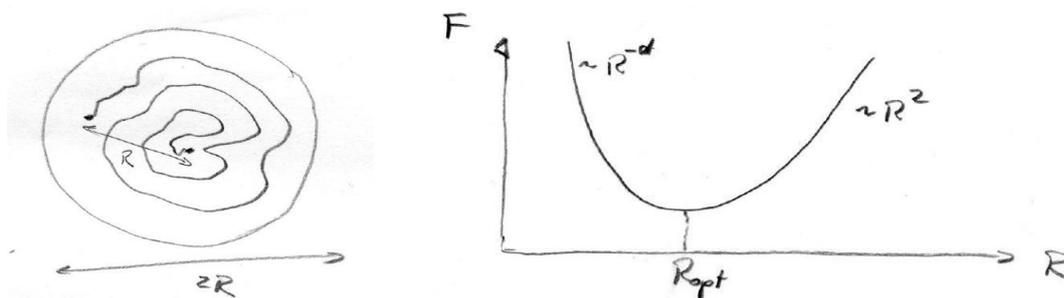


Abbildung 5.9: Links: Polymerkonfiguration mit Selbstvermeidung. Die Monomerkonzentration im Innern ist $c \sim N/R^d$. Rechts: Flory-Abschätzung der freien Energie. Der optimale End-zu-End Abstand R_{opt} minimiert die freie Energie (5.4.9).

Damit ergibt sich nach (5.4.2)

$$F_{\text{int}} = \frac{V}{2} c^2 k_B T v(T) \sim \frac{1}{2} k_B T v(T) \frac{N^2}{R^d} \quad (5.4.6)$$

Diese Energie bevorzugt Quellen, also einen großen End-zu-End Abstand R . Die Wechselwirkungsenergieabschätzung (5.4.2) ist äquivalent zum Virialergebnis in Ordnung ρ^2 und daher nur gut im verdünnten Limes kleiner Konzentrationen

$$c = \rho \sim \frac{N}{R^d} \stackrel{(5.4.4)}{\propto} R^{1/\nu-d}, \quad (5.4.7)$$

also, wenn unser Exponent $\nu > 1/d$ sein wird. Dies müssen wir im Nachhinein prüfen, die Bedingung wird sich aber als unproblematisch herausstellen.

Gegen die repulsive Energie (5.4.6), die den End-zu-End Abstand vergrößern möchte, wirkt die entropische Federenergie des Polymers,

$$F_{\text{ent}} = \frac{d k_B T}{2 N b^2} R^2 \quad (5.4.8)$$

nach (5.2.12), die den End-zu-End Abstand verringern möchte. Im Flory-Argument werden beide Energien näherungsweise addiert und nach einem optimalen End-zu-End Abstand R_{opt} gesucht, der die Gesamt freie Energie

$$F(R) = F_{\text{int}}(R) + F_{\text{ent}}(R) = \frac{1}{2} k_B T v(T) \frac{N^2}{R^d} + \frac{d k_B T}{2 N b^2} R^2 \quad (5.4.9)$$

minimiert, siehe Abb. 5.9. Dies liefert $R_{\text{opt}}^{2+d} \sim b^2 v(T) N^3$. Wir identifizieren nun den mittleren quadratischen End-zu-End Abstand $\langle R^2 \rangle \sim R_{\text{opt}}^2$ mit dem Quadrat von R_{opt} und erhalten

$$\langle R^2 \rangle \sim R_{\text{opt}}^2 \sim b^{\frac{4}{2+d}} v^{\frac{2}{2+d}} N^{\frac{3}{2+d}} \quad (5.4.10)$$

also nach Definition (5.4.4) des Exponenten ν das **Flory-Resultat**

$$\nu = \frac{3}{2+d} \quad (5.4.11)$$

Folgende Bemerkungen zu diesem Ergebnis sind wichtig:

- Das Flory-Resultat $\nu = 3/(2+d)$ ist (zufällig) **exakt** in Dimensionen $d = 1$ ($\nu = 1$, da mit Selbstvermeidung nur vollständig gestreckte Konformationen möglich sind), $d = 2$ ($\nu = 3/4$ kann durch konforme Invarianz gezeigt werden) und $d = 4$ (für $d \geq 4$ wird $\nu = \nu_{\text{ideal}} = 1/2$ wieder exakt, siehe unten).
- Daher bleibt das Flory-Resultat $\nu = 3/5$ auch in $d = 3$ sehr genau (exakt ist $\nu \simeq 0.588$), obwohl bei der Herleitung starke Näherungen gemacht wurden.
- Das Flory-Resultat ergibt $\nu > \nu_{\text{ideal}} = 1/2$ für $d < 4$, d.h. für $d < 4$ finden wir Quellen (Swelling) des realen Polymers.
- Das Flory-Ergebnis (5.4.11) gilt nur für $d \leq 4$. Für $d > 4$ werden Polymere wieder **ideal** und es gilt $\nu = \nu_{\text{ideal}} = 1/2$! Dies können wir einsehen, weil die repulsive Energie (mit dem idealen Exponenten $\nu = 1/2$) dann als kleine Störung betrachtet werden kann. Nach (5.4.6) gilt nämlich

$$F_{\text{int}} \sim k_B T v(T) \frac{N^2}{R^d} \stackrel{R \sim N^\nu}{\sim} k_B T v(T) N^{2-d\nu} \stackrel{2-d/2 < 0 \text{ für } d > 4}{\ll} k_B T$$

Daher ist $d = 4$ die **obere kritische Dimension** für reale Polymere, oberhalb derer Polymere wieder ideal werden.¹

- Unsere obige Forderung $\nu > 1/d$, um die Voraussetzung einer verdünnten Monomerkonzentration im Polymerinnern zu rechtfertigen (siehe Gl. (5.4.7)) ist mit dem Flory-Resultat für alle $d > 1$ gerechtfertigt und damit unproblematisch.
- Das Flory-Resultat gilt im Limes großer Kettenlängen N . Für kleine Kettenlängen kann das Polymer sich trotzdem näherungsweise ideal verhalten. Das **crossover** zwischen idealem Verhalten $\langle R^2 \rangle_{\text{id}} \sim N b^2$ zu Flory-Verhalten $\langle R^2 \rangle_F \sim b^{4/5} v^{2/5} N^{6/5}$ (in $d = 3$) findet statt für

$$N > N_{\text{cross}} \sim v^{-2} \quad \text{oder} \quad v > v_{\text{cross}} \sim N^{-1/2}$$

¹ Der ideale Exponent $\nu = 1/2$ entspricht dem Mean-Field Resultat in einer ϕ^4 -Feldtheorie im Limes von $n = 0$ Komponenten, die reale Polymere beschreibt. $d = 4$ ist die obere kritische Dimension der ϕ^4 -Theorie.

5.4.3 Temperaturabhängigkeit von $v(T)$, Θ -Temperatur

Schließlich wollen wir noch die Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters $v(T) = 2B_2(T)$ genauer betrachten für den Fall einer Monomer-Wechselwirkung $v(\vec{r}) = v_{\text{hard}}(\vec{r}) + v_{\text{attr}}(\vec{r})$ bestehend aus einem harten Kern Anteil und einem attraktiven Anteil (Van-der-Waals oder hydrophober Effekt). Wir starten mit der Definition des 2. Virialkoeffizienten

$$v(T) = 2B_2(T) = 2 \int d^3\vec{r} [1 - \exp(-v(\vec{r})/k_B T)] \\ \approx 2 \int d^3\vec{r} \left[1 - e^{-v_{\text{hard}}(\vec{r})/k_B T} \left(1 - \frac{v_{\text{attr}}(\vec{r})}{k_B T} \right) \right]$$

wo wir in der attraktiven Wechselwirkung entwickelt haben. Die sterische Wechselwirkung führt zu $e^{-v_{\text{hard}}(\vec{r})/k_B T} = 0$ oder 1 mit $e^{-v_{\text{hard}}(\vec{r})/k_B T} = 0$ über den Bereich des ausgeschlossenen Volumens. Dies führt zu

$$v(T) = A - \frac{B}{k_B T} \quad (5.4.12)$$

mit $A = 2 \times$ ausgeschlossenes Volumen und $B = - \int d^3\vec{r} v_{\text{attr}}(\vec{r})$. Beide Konstanten A und B sind positiv und es gibt eine Temperatur Θ mit $k_B \Theta = B/A$, wo $v(T) = 0$, d.h. die effektive Wechselwirkung zwischen Monomeren verschwindet und ihr Vorzeichen wechselt. Die Bedingung $v(T) = 0$ definiert diese sogenannte **Θ -Temperatur** und wir (5.4.12) als

$$v(T) = v_0 \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right) \quad (v_0 \equiv A) \quad (5.4.13)$$

schreiben.

Wir können dann drei Fälle unterscheiden:

- Bei $T = \Theta$ an der Θ -Temperatur gibt es effektiv *keine* Wechselwirkung mehr zwischen Monomeren (in 2. Ordnung Virialentwicklung) und das Polymer verhält sich wieder **ideal** in guter Näherung. Für PS in Benzol ist diese Temperatur z.B. $\Theta = 34.5^\circ\text{C}$. Man spricht dann auch von einem Θ -Lösungsmittel.
- Für $T > \Theta$ ist $v(T) > 0$ und wir haben effektiv eine **Abstoßung** zwischen Monomeren. Dies ist der Fall eines *guten Lösungsmittels*.
- Für $T < \Theta$ ist $v(T) < 0$ und wir haben effektiv eine **Anziehung** zwischen Monomeren. Dies ist der Fall eines *schlechten Lösungsmittels*. Diesen Fall haben wir bisher noch nicht diskutiert. Hier kann ein **Kollaps** des Polymers stattfinden auf Grund der anziehenden Wechselwirkung.

5.5 Adsorption und eingeschränkte Geometrie

Wir betrachten ideale Ketten in externen Potentialen, deren eingeschränkte Zustandssummen eine Schrödinger-artige Gleichung erfüllen. Die Grundzustandseigenschaften dieser Gleichung geben freie Energie und Segmentverteilung im Limes großer N . Wir wenden diese Technik auf eine ideale Kette in eingeschränkter Geometrie zwischen zwei Wänden und den Adsorptionsübergang einer idealen Kette an einer kurzreichweitig anziehenden Wand an. Wir diskutieren die Verallgemeinerung der Resultate auf reale Ketten mit Hilfe von Skalenargumenten.

In diesem Kapitel betrachten wir hauptsächlich ideale Ketten in einem **externen Potential** $U(\vec{r})$, dass die Wirkung von adsorbierenden oder einschränkenden Oberflächen modellieren wird.

Die ideale Kette ist im Wesentlichen ein Random Walk. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines Random Walks erfüllt eine **Diffusionsgleichung**. Daher ist es vielleicht nicht verwunderlich, dass wir für die eingeschränkte Zustandssumme $Z_N(\vec{R})$ einer idealen Kette der Länge N (siehe (5.2.11)) ebenfalls eine Diffusionsgleichung herleiten können. Dies wird der Ausgangspunkt unserer Behandlung zusätzlicher externer Potentiale darstellen.

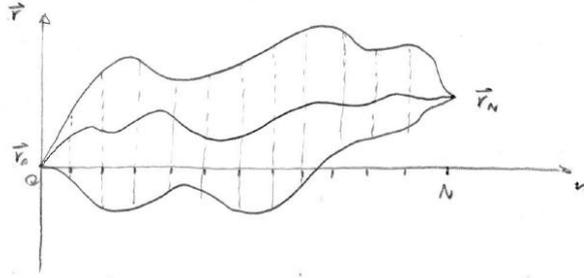


Abbildung 5.10: Veranschaulichung des Pfadintegrals über alle Polymerpfade $\vec{r}(n)$ als Vielfachintegral über alle diskretisierten Bead-Positionen \vec{r}_n .

Wir schreiben dazu die Zustandssumme als **Pfadintegral** über alle Pfade $\vec{r}(n)$ eines **Gaußschen Polymers** (siehe Gl. (5.2.16) und (5.2.17)):

$$\begin{aligned}
 Z_N(\vec{R}, \vec{R}') &= \text{Zustandssumme der Gaußschen Kette mit Länge } N \text{ und} \\
 &\quad \text{Anfangspunkt } \vec{r}_0 = \vec{R} \text{ und Endpunkt } \vec{r}_N = \vec{R}' \\
 &= \left(\prod_{n=1}^{N-1} \int d^d \vec{r}_n \right) \exp(-\beta \mathcal{H}_G[\{\vec{r}_n\}]) \\
 &= \int_{\vec{r}(0)=\vec{R}}^{\vec{r}(N)=\vec{R}'} \mathcal{D}\vec{r}(n) \exp\left(-\frac{d}{2b^2} \int_0^N dn (\partial_n \vec{r})^2\right)
 \end{aligned}$$

Das Pfadintegral ist als Kontinuumslimites $b \rightarrow 0$ des Vielfachintegrals über alle \vec{r}_n definiert. In einem zusätzlichen externen Potential $U(\vec{r})$ für die Monomere gilt

$$\boxed{Z_N(\vec{R}, \vec{R}') = \int_{\vec{r}(0)=\vec{R}}^{\vec{r}(N)=\vec{R}'} \mathcal{D}\vec{r}(n) \exp\left[-\frac{d}{2b^2} \int_0^N dn (\partial_n \vec{r})^2 - \frac{1}{k_B T} \int_0^N dn U(\vec{r}(n))\right]} \quad (5.5.1)$$

was einem zusätzlichen Boltzmann-Faktor $\exp(-\beta U(\vec{r}))$ für jedes Monomer (am Ort \vec{r}) entspricht.

Die Normierung der Zustandssumme wird klar, wenn wir für $U = 0$ über einen Endpunkt \vec{R}' integrieren. Wegen der Translationsinvarianz ist $Z_N(\vec{R}, \vec{R}')$ eine Funktion von $\vec{R}' - \vec{R}$ und nach Integration über \vec{R}' dann unabhängig von Anfangs- und Endpunkt und gleich der uneingeschränkten Zustandssumme $Z_{N,0}$. Die Integrationen lassen sich dann in diskreter Form über alle aufeinanderfolgenden Differenzen $\vec{r}_n - \vec{r}_{n-1}$ in dem Hamiltonian (5.2.15) ausführen,

$$\begin{aligned}
 Z_{N,0} &\equiv \int d^d \vec{R}' Z_{N,U=0}(\vec{R}, \vec{R}') \\
 &= \left(\int d^d \Delta \vec{r} \exp\left(-\frac{d}{2b^2} \Delta r^2\right) \right)^N \\
 &= \left(\frac{2\pi b^2}{d} \right)^{dN/2} \equiv z^N.
 \end{aligned} \quad (5.5.2)$$

Im Folgenden betrachten wir die normierte Zustandssumme “relativ” zu der uneingeschränkten $U = 0$ Zustandssumme:

$$G_N(\vec{R}, \vec{R}') \equiv \frac{Z_N(\vec{R}, \vec{R}')}{Z_{N,0}} = \frac{Z_N(\vec{R}, \vec{R}')}{z^N} \quad (5.5.3)$$



Abbildung 5.11: Skizze zur Kolmogorov-Chapman Relation (5.5.4).

Für die “Zusammensetzung” von 2 Polymerketten gilt die **Kolmogorov-Chapman Relation**

$$Z_N(\vec{R}, \vec{R}') = \int d^d \vec{R}'' Z_{N-n}(\vec{R}, \vec{R}'') Z_n(\vec{R}'', \vec{R}') \quad (5.5.4)$$

Diese Beziehung folgt einfach aus der Definition des Pfadintegrals in diskretisierter Form, wenn wir einen der Stützpunkte mit \vec{R}'' identifizieren und das Integral über diesen Stützpunkt explizit lassen. Ausgehend von der Kolmogorov-Chapman Relation mit $n = 1$,

$$Z_{N+1}(\vec{R}, \vec{R}') = \int d^d \vec{R}'' Z_N(\vec{R}, \vec{R}'') Z_1(\vec{R}'', \vec{R}') \\ \text{mit } Z_1(\vec{R}'', \vec{R}') = \exp\left(-\frac{d}{2b^2}(\vec{R}'' - \vec{R}')^2 - \frac{U(\vec{R}')}{k_B T}\right)$$

können wir eine Rekursion für $G_N(\vec{R}, \vec{R}')$ herleiten:

$$G_{N+1}(\vec{R}, \vec{R}') = \int d^d \vec{R}'' G_N(\vec{R}, \vec{R}'') \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{d}{2b^2}(\vec{R}'' - \vec{R}')^2\right) \exp\left(-\frac{U(\vec{R}')}{k_B T}\right) \\ \Delta \vec{R} \equiv \vec{R}'' - \vec{R}' \int d^d \Delta \vec{R} \left[G_N(\vec{R}, \vec{R}') + \Delta \vec{R} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} G_N(\vec{R}, \vec{R}') + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \Delta R_\alpha \Delta R_\beta \frac{\partial^2}{\partial R'_\alpha \partial R'_\beta} G_N(\vec{R}, \vec{R}') \right] \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{d}{2b^2} \Delta R^2\right) \left(1 - \frac{U(\vec{R}')}{k_B T} + \dots\right) \\ [\text{Annahme: } U = \text{Potential pro Monomer} \ll k_B T] \\ = G_N(\vec{R}, \vec{R}') + \frac{1}{2} \frac{b^2}{d} \vec{\nabla}_{\vec{R}'}^2 G_N(\vec{R}, \vec{R}') - \frac{U(\vec{R}')}{k_B T} G_N(\vec{R}, \vec{R}')$$

wobei wir im letzten Schritt folgende Eigenschaften Gaußscher Integrale verwendet haben:

$$\frac{1}{z} \int d^d \Delta \vec{R} \exp\left(-\frac{d}{2b^2} \Delta R^2\right) = 1 \\ \frac{1}{z} \int d^d \Delta \vec{R} \exp\left(-\frac{d}{2b^2} \Delta R^2\right) \Delta R_\alpha = 0 \\ \frac{1}{z} \int d^d \Delta \vec{R} \exp\left(-\frac{d}{2b^2} \Delta R^2\right) \Delta R_\alpha \Delta R_\beta = \delta_{\alpha\beta} \frac{b^2}{d}$$

benutzt haben. Also gilt

$$\partial_N G_N(\vec{R}, \vec{R}') = G_{N+1}(\vec{R}, \vec{R}') - G_N(\vec{R}, \vec{R}') = \frac{1}{2} \frac{b^2}{d} \vec{\nabla}_{\vec{R}'}^2 G_N(\vec{R}, \vec{R}') - \frac{U(\vec{R}')}{k_B T} G_N(\vec{R}, \vec{R}')$$

(5.5.5)

Dies ist (für $U = 0$) in der Tat eine **Diffusionsgleichung** mit **Diffusionskonstante** $D = b^2/2d$. Die Anfangsbedingung für ein Polymer der Länge $N = 0$ ist, dass Endpunkt \vec{R}' und Anfangspunkt \vec{R} zusammenfallen müssen. Also gilt

$$G_0(\vec{R}, \vec{R}') = \delta(\vec{R} - \vec{R}')$$

(5.5.6)

da ein Polymer der Länge 0 auch wieder am Anfangspunkt enden *mus*s.

Die Diffusionsgleichung (5.5.5) hat eine formale Ähnlichkeit zur Schrödingergleichung aus der Quantenmechanik

$$i\hbar\partial_t\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi + V(\vec{r})\psi = \hat{H}\psi.$$

Der Vergleich zeigt, dass (5.5.5) einer Schrödingergleichung für ein Quantenteilchen in “imaginärer Zeit” $N = it$ ($\hbar = 1$) entspricht mit einem Hamiltonoperator

$$\hat{H} \equiv -D\vec{\nabla}^2 + \frac{U(\vec{r})}{k_B T},$$

(5.5.7)

der einen kinetischen (diffusiven) und einen potentiellen Anteil hat. Dieser Hamiltonoperator beschreibt, wie man aus dem “Zustand” $G_N(\vec{R}, \vec{R}')$ den “Zustand” $G_{N+1}(\vec{R}, \vec{R}')$ ermittelt und wird auch als **Transfermatrix** (oder **Transferoperator**) bezeichnet. Wir können auch sagen, dass die Raum-Zeit Trajektorien oder Weltlinien $\vec{r}(t)$ des Quantenteilchens den möglichen Polymerkonfigurationen $\vec{r}(n)$ als Funktion des Monomer-Index entsprechen. Die Herleitung der Diffusionsgleichung (5.5.5) ist äquivalent zur Herleitung der Schrödingergleichung für die Wellenfunktion eines Quantenteilchens aus der Pfadintegraldarstellung des quantenmechanischen Propagators, der das quantenmechanische Analogon zu $G_N(\vec{R}, \vec{R}')$ darstellt. Wir nutzen im Folgenden diese formale Ähnlichkeit zur Schrödingergleichung aus, indem wir den ganzen mathematischen Apparat und alle bekannten Lösungen von quantenmechanischen 1-Teilchen Problemen zur Anwendung bringen können auf unser Polymerproblem.

Zunächst können wir die “zeit”-abhängige Schrödingergleichung (5.5.5) durch einen Separationsansatz auf eine stationäre Schrödingergleichung reduzieren und suchen Eigenfunktionen des Hamiltonoperators (in Ortsdarstellung)

$$\hat{H}\psi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k\psi_k(\vec{r})$$

(5.5.8)

zu Energie-Eigenwerten $\varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \dots$ mit der üblichen Normierung und Vollständigkeit

$$\langle\psi_k|\psi_l\rangle = \int d^d\vec{r}\psi_k(\vec{r})\psi_l(\vec{r}) = \delta_{kl}$$

$$\sum_k \psi_k(\vec{r})\psi_k(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

(5.5.9)

Wir wollen nun zeigen, dass die Kenntnis des **Grundzustandes** ε_0 und der zugehörigen Eigenfunktion $\psi_0(\vec{r})$ es erlaubt, die Zustandssumme des Polymers im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ zu berechnen. Dazu machen wir uns zunächst klar, dass die vollständige Lösung der “zeit”-abhängigen Schrödingergleichung (5.5.5) mit der Anfangsbedingung (5.5.6)

$$G_N(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_k \psi_k(\vec{r})\psi_k(\vec{r}')e^{-N\varepsilon_k}$$

(5.5.10)

lautet: (5.5.10) ist eine Linearkombination von Separationslösungen $\psi_k(\vec{r})e^{-N\varepsilon_k}$ von (5.5.5) und damit selbst eine Lösung. Die Koeffizienten $\psi_k(\vec{r}')$ sind so gewählt, dass die Anfangsbedingung (5.5.6) bei $N = 0$ erfüllt ist als Konsequenz der Vollständigkeitsrelation (5.5.9).

Im Limes $N \rightarrow \infty$ dominiert in der Lösung (5.5.10) der Grundzustandsbeitrag

$$G_N(\vec{r}, \vec{r}') = e^{-N\varepsilon_0} \left(\psi_0(\vec{r})\psi_0(\vec{r}') + \sum_{k>0} \psi_k(\vec{r})\psi_k(\vec{r}') \underbrace{e^{-N(\varepsilon_k - \varepsilon_0)}}_{N \rightarrow \infty \rightarrow 0} \right)$$

Im Limes $N \rightarrow \infty$, bzw. genauer für $N \gg 1/(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)$ werden die Beiträge in $\sum_{k>0} \dots$ exponentiell klein, und es bleibt

$$\boxed{G_N(\vec{r}, \vec{r}') \stackrel{N \rightarrow \infty}{\approx} \psi_0(\vec{r})\psi_0(\vec{r}')e^{-N\varepsilon_0}} \quad (5.5.11)$$

D.h. die Grundzustandseigenschaften bestimmen im thermodynamischen Limes vollständig die eingeschränkte normierte Zustandssumme $G_N(\vec{r}, \vec{r}')$ (**Grundzustandsdominanz**). Die Beziehung zur eingeschränkten Zustandssumme $Z_N(\vec{r}, \vec{r}')$ ist dann durch (5.5.3) gegeben: $Z_N(\vec{r}, \vec{r}') = Z_{N,0}G_N(\vec{r}, \vec{r}')$ wobei $Z_{N,0}$ die uneingeschränkte $U = 0$ Zustandssumme ist. Die uneingeschränkte Zustandssumme erhalten wir durch Integration über Anfangs- und Endpunkt,

$$Z_N = \int d^d\vec{r} \int d^d\vec{r}' Z_N(\vec{r}, \vec{r}')$$

Die freie Energie Differenz $\Delta F = F_U - F_{U=0}$ zwischen freiem Polymer und Polymer im Potential ist dann

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{k_B T} &= -\ln \frac{Z_N}{Z_{N,0}} \stackrel{N \rightarrow \infty}{\rightarrow} N\varepsilon_0 \\ \frac{\Delta f}{k_B T} &= \frac{\Delta F}{Nk_B T} \stackrel{N \rightarrow \infty}{\rightarrow} \varepsilon_0 \end{aligned}$$

Insgesamt finden wir also, dass die **Grundzustandsenergie** ε_0 die **freie Energie** des Polymers in einem Potential angibt:

$$\boxed{\begin{aligned} k_B T \varepsilon_0 &= \text{freie Energie pro Monomer} \\ &\text{(mit Energienullpunkt, so dass } \varepsilon_0 = 0 \text{ für } U = 0) \end{aligned}} \quad (5.5.12)$$

Die eingeschränkte Zustandssumme $G_N(\vec{r}, \vec{r}')$ ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, ein Polymerende bei \vec{r}' zu finden, wenn das andere Ende bei \vec{r} ist. Damit erlaubt die Kenntnis von $G_N(\vec{r}, \vec{r}')$ die **Segmentverteilung** der Monomere zu bestimmen. Die Wahrscheinlichkeit irgendein Monomer n bei \vec{r} zu finden ist per Definition genau die Konzentration $c(\vec{r})$ und durch

$$\boxed{c(\vec{r}) = \frac{\sum_{n=0}^N \int d^d\vec{r}'' \int d^d\vec{r}' G_n(\vec{r}', \vec{r}) G_{N-n}(\vec{r}, \vec{r}'')}{\int d^d\vec{r}'' \int d^d\vec{r}' G_N(\vec{r}', \vec{r}'')} \stackrel{(5.5.11), N \rightarrow \infty}{\approx} N |\psi_0(\vec{r})|^2} \quad (5.5.13)$$

gegeben. Die **Monomerkonzentration** $c(\vec{r})$ ist also durch die **Grundzustandsfunktion** $\psi_0(\vec{r})$ gegeben.

Als Anwendungen werden wir im Folgenden eine eingeschränkte ideale Kette zwischen zwei planaren Wänden und den Adsorptionsübergang einer idealen Kette an einer anziehenden planaren Oberfläche betrachten.

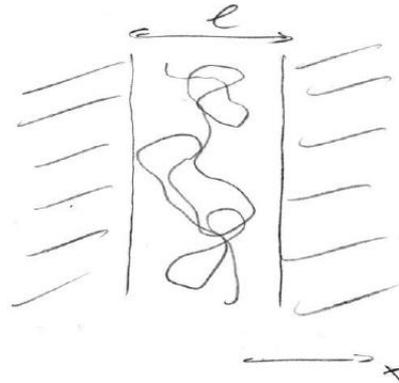
5.5.1 Eingeschränkte ideale Kette

Als erstes Beispiel betrachten wir eine ideale Kette in $d = 3$ Raumdimensionen, die zwischen zwei parallelen Platten mit Abstand ℓ eingeschränkt sind.

Wenn die Platten normal zur x -Achse angeordnet sind, ist das externe Potential U nur von x abhängig:

$$U(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 < x < \ell \\ \infty & x > \ell \end{cases}$$

Das entsprechende analoge quantenmechanische Problem ist ein Teilchen in einem unendlich tiefem Potentialtopf.



Im Intervall $0 < x < \ell$ gilt dann die stationäre Schrödingergleichung (5.5.8), also

$$-\frac{b^2}{6} \partial_x^2 \psi = \varepsilon \psi.$$

Da das Potential für $x < 0$ und $x > \ell$ unendlich ist, können keine Polymersegmente in die Wand eindringen, und es gilt die Randbedingung $\psi(0) = 0 = \psi(\ell)$. Die Eigenzustände der stationären Schrödingergleichung sind dann

$$\psi_n(x) = A \sin(k_n x) \quad \text{mit } k_n \ell = n\pi \quad (n \geq 1)$$

mit der Normierung $A = \sqrt{2/\ell}$. Dieser Ansatz erfüllt automatisch die Randbedingung bei $x = 0$. Die zweite Randbedingung bei $x = \ell$ führt zur Quantisierung der möglichen k_n und damit der entsprechenden Eigenwerte

$$\varepsilon_n = \frac{b^2}{6} k_n^2 = \frac{\pi^2 b^2}{6 \ell^2} n^2.$$

Der Grundzustand ($n = 1$) bestimmt dann nach (5.5.12) die **freie Energie**

$$\boxed{\frac{\Delta f}{k_B T} = \varepsilon_1 = \frac{\pi^2 b^2}{6 \ell^2} \propto \ell^{-2}} \quad (5.5.14)$$

Wegen $\Delta f > 0$ finden wir also eine *Erhöhung* der freien Energie durch die Einschränkung.

Die **Segmentverteilung** ist dann nach (5.5.13)

$$\boxed{c(x) = N |\psi_1(x)|^2 = N \frac{2}{\ell} \sin^2\left(\frac{\pi}{\ell} x\right)} \quad (5.5.15)$$

Die Erhöhung der freien Energie (5.5.14) ist hier ein rein entropischer Effekt, da die harten Wände wieder ein athermisches System darstellen. Daher misst (5.5.14) den Entropieverlust eines idealen Polymers durch die Einschränkung. Die Wand übt eine **entropische Abstoßung** auf das Polymer aus, die proportional ist zu ℓ^{-2} , also der negativen zweiten Potenz des Polymerabstands zur Wand. Für dieses Verhalten (5.5.14) können wir auch ein einfaches **Skalenargument** angeben. Für ein frei fluktuierendes ideales Polymer gilt

$$\langle x^2 \rangle = N b^2$$

Kollisionen mit der Wand passieren, wenn $\langle x^2 \rangle = \ell^2$, also finden wir eine "Kollisionslänge" $N_{\text{coll}} = \ell^2 / b^2$, die den typischen Abstand zwischen Kollisionen mit einer Wand angibt. Der Entropieverlust

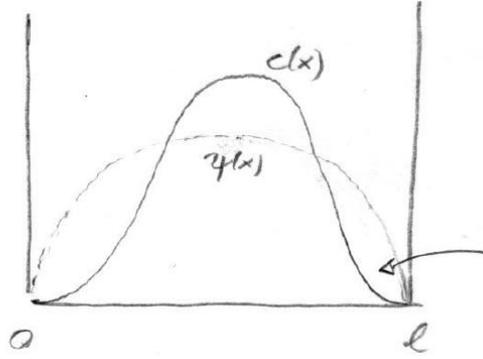


Abbildung 5.12: Konzentrationsprofil und Grundzustandsfunktion $\psi_1(x)$ einer idealen Kette zwischen parallelen planaren Wänden. In der Region vor der Wand (Pfeil) ist die Monomerdichte verarmt und geht gegen Null (Depletion).

kann nun mit k_B pro Kollision abgeschätzt werden (bei einer Kollision büßt das Polymer ungefähr die Hälfte seiner möglichen Richtungen und damit Konformationen ein, was auf $\Delta s_{\text{coll}} = -k_B \ln 2$ führen würde). Damit gilt

$$\Delta f_{\text{id}} \sim \frac{k_B T}{N_{\text{coll}}} \sim k_B T \frac{b^2}{\ell^2} \propto \ell^{-2} \quad (5.5.16)$$

im Einklang mit (5.5.14).

Dieses Skalenargument ist zwar qualitativ (den genauen Vorfaktor in (5.5.14) können wir damit nicht ermitteln), es hat aber den Vorteil, dass es sich leicht auf **reale Ketten** verallgemeinern lässt (der Zugang über die Schrödingergleichung funktioniert nur für ideale Ketten). Bei einer realen Kette gilt das Flory-Ergebnis $\langle x^2 \rangle \sim b^{4/5} v^{2/5} N^{6/5}$ nach (5.4.10) in $d = 3$. Die Kollisionsbedingung $\langle x^2 \rangle = \ell^2$ liefert dann eine "Kollisionslänge" $N_{\text{coll}} = \ell^{5/3} b^{-2/3} v^{-1/3}$. Die Abschätzung eines Entropieverlust von k_B pro Kollision ergibt dann

$$\Delta f_{\text{real}} \sim \frac{k_B T}{N_{\text{coll}}} \sim k_B T \frac{b^{2/3} v^{1/3}}{\ell^{5/3}} \propto \ell^{-5/3} \quad (5.5.17)$$

also eine **entropische Abstoßung**, die wie $\ell^{-5/3}$ mit dem Abstand zur Wand abfällt, also mit einem anderen Exponenten als bei einem idealen Polymer.

5.5.2 Adsorption einer idealen Kette

Die zweite Anwendung ist die Adsorption einer idealen Kette an einer planaren Wand, die eine kurzreichweitige Anziehung ausübt (Reichweite a), in $d = 3$ Raumdimensionen.

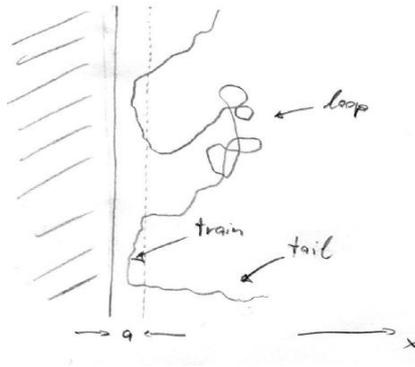
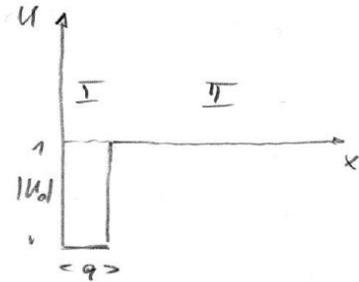


Abbildung 5.13: Adsorption eines Polymeren. Man unterscheidet bei den Polymerkonformationen desorbierte *tails* bzw. *loops* und adsorbierte *trains*.

Kurzreichweitige Potentiale werden z.B. von Van-der-Waals Wechselwirkungen oder, bei einem geladenen Polymer und einer geladenen Wand, durch die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung verursacht. Wir beschreiben eine kurzreichweitige Wechselwirkung hier einfach durch ein attraktives Kastenpotential der Reichweite a vor einer harten Wand,

$$U(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ -|U_0| & 0 < x < a \\ 0 & x > a \end{cases}$$



Das entsprechende analoge quantenmechanische Problem ist ein Teilchen in einem endlichen Potentialtopf vor einer Wand.

Bei der Polymeradsorption gibt es einen Wettbewerb zwischen

- einem Energiegewinn an der Wand auf Grund der Anziehungsenergie,
- dem Entropieverlust wegen der Einschränkung der möglichen Konfigurationen, wenn Teile des Polymeren an der Wand adsorbiert sind.

Dieser Wettbewerb kann tatsächlich zu einem Phasenübergang führen, da ein Polymer im Limes $N \rightarrow \infty$ unendlich viele Freiheitsgrade besitzt. Das System ist auch nicht strikt eindimensional (ein eindimensionales System sollte keinen Phasenübergang haben), da die x -Dimension der Fluktuationen normal zur Wand hier eine unendliche zweite Dimension darstellen.

Die Schrödingergleichung (5.5.8) lautet nun abschnittsweise

$$\begin{aligned} \text{in I:} \quad & -\frac{\hbar^2}{6} \partial_x^2 \psi - \frac{|U_0|}{k_B T} \psi = \varepsilon \psi \\ \text{in II:} \quad & -\frac{\hbar^2}{6} \partial_x^2 \psi = \varepsilon \psi \end{aligned}$$

mit Randbedingungen $\psi(0) = 0$ wegen der harten Wand, Normierbarkeit von $\psi(x)$ für $x \rightarrow \infty$ und

Stetigkeit von $\psi(x)$ bei $x = a$. Wir machen folgenden Ansatz für die Eigenzustände

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= A \sin(kx) & \text{mit } k^2 \frac{b^2}{6} &= \varepsilon + \frac{|U_0|}{k_B T} \\ \psi_{II}(x) &= B e^{-\kappa x} & \text{mit } \kappa^2 \frac{b^2}{6} &= -\varepsilon, \end{aligned} \quad (5.5.18)$$

der Bereits die Randbedingungen bei $x = 0$ sowie die Normierbarkeitsbedingung bei $x \rightarrow \infty$ erfüllt. Wir merken an, dass wir an Zuständen $\varepsilon < 0$ (gebundenen, also adsorbierten Zuständen) interessiert sind, für die aber auch immer $\varepsilon + |U_0|/k_B T > 0$ gelten muss, da die Energie ε immer oberhalb des "Bodens" des Potentialtopfes liegen muss. Es bleibt die Anschlussbedingung bei $x = a$ zu erfüllen, die wir in Form einer logarithmischen Ableitung formulieren:

$$\partial_x \ln \psi_I|_{x=a} = \partial_x \ln \psi_{II}|_{x=a}.$$

Wir erhalten eine Bedingung an k , die nur diskrete Lösungen zulässt,

$$k \frac{1}{\tan(ka)} = -\kappa = -\left(\frac{6}{b^2} \frac{|U_0|}{k_B T} - k^2 \right)^{1/2}, \quad (5.5.19)$$

wo wir für die zweite Gleichheit $\kappa^2 = -6\varepsilon/b^2 = -k^2 + 6|U_0|/b^2 k_B T$ aus (5.5.18) benutzt haben. Die Gleichung (5.5.19) für k ist am besten graphisch zu diskutieren und linke und rechte Seite sind in Abb. 5.14 gezeichnet.

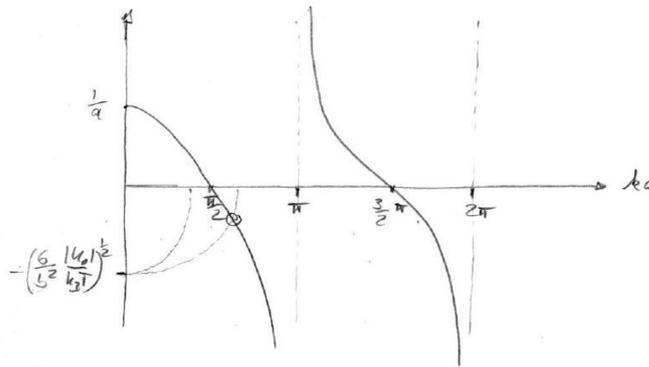


Abbildung 5.14: Graphische Lösung von Gl. (5.5.19) für k . Lösungen sind Schnittpunkte der gestrichelten Parabeln (rechte Seite von Gl. (5.5.19)) und der $1/\tan$ -Zweige (linke Seite von Gl. (5.5.19)), siehe Kreis.

Wir stellen fest, dass die rechte Seite von Gl. (5.5.19) eine Nullstelle bei

$$k_0^2 = \frac{6}{b^2} \frac{|U_0|}{k_B T}$$

hat. Eine gebundene Lösung ($\varepsilon < 0$) kann nur gefunden werden, wenn diese Nullstelle oberhalb der ersten Nullstelle von $1/\tan$ auf der linken Seite von Gl. (5.5.19) liegt, also für $k_0^2 a^2 \geq (\pi/2)^2$ oder für

$$\boxed{\frac{|U_0|}{k_B T} \geq \frac{\pi^2 b^2}{24 a^2} \equiv u_c \quad \text{bzw.} \quad k_B T \leq \frac{24 a^2}{\pi^2 b^2} |U_0| \equiv k_B T_c} \quad (5.5.20)$$

Wir finden also:

- Für $|U_0|/k_B T < u_c$ oder $T > T_c$ existiert *keine* gebundene Lösung, also ist der “Grundzustand” der Beginn des ungebundenen Spektrums bei $\varepsilon = 0$. Für das Polymer heißt das, es adsorbiert nicht und $\Delta f = 0$, d.h. es kann durch Adsorption an der Wand *keine* freie Energie gewinnen (die Entropiekosten überwiegen).
- Für $|U_0|/k_B T > u_c$ oder $T < T_c$ gibt es einen gebundenen Grundzustand $\varepsilon < 0$, der nach (5.5.12) einer freien Adsorptionsenergie $\Delta f = k_B T \varepsilon < 0$ entspricht. Das Polymer kann also freie Energie gewinnen durch Adsorption an die Wand.

Bei $T = T_c$ kommt es also zu einem **Adsorptions-Phasenübergang**, an dem sich das Verhalten der freien Energie (nicht-analytisch) ändert, siehe Abb. 5.15.



Abbildung 5.15: Adsorptionsübergang bei $T = T_c$. Die Adsorption ist ein Phasenübergang im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$.

Um die Eigenschaften des Adsorptionsübergangs zu bestimmen, insbesondere auch die Ordnung dieses Phasenübergangs, müssen wir das Verhalten des gebundenen Eigenwertes ε bei Annäherung an den Übergang untersuchen. Dazu entwickeln wir unser Ergebnis um $T = T_c$ für $T < T_c$ und schreiben $T = T_c(1 - t)$ mit der sogenannten **reduzierten Temperatur** $t = (T - T_c)/T_c$ und $ka = \pi/2 + \Delta\bar{k}$ in Gl. (5.5.19):

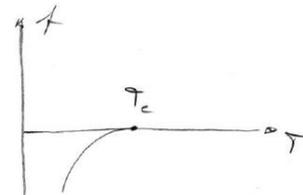
$$\begin{aligned}
 -\frac{\pi}{2}\Delta\bar{k} &\stackrel{(5.5.19)}{\approx} -\kappa a \stackrel{(5.5.19)}{=} -\frac{\pi}{2} \left(\frac{T_c}{T} - \left(\frac{2}{\pi} ka \right)^2 \right)^{1/2} \\
 &= -\frac{\pi}{2} \left(\frac{1}{1-t} - \left(1 + \Delta\bar{k} \frac{2}{\pi} \right)^2 \right)^{1/2} \approx -\frac{\pi}{2} \left(t - \frac{4}{\pi} \Delta\bar{k} \right)^{1/2} \\
 \Rightarrow \Delta\bar{k} &= \frac{\pi}{4} t + \mathcal{O}(t^2) \\
 \kappa &= \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{a} t + \mathcal{O}(t^2)
 \end{aligned}$$

Dies ergibt dann

$$\boxed{\varepsilon = -\kappa^2 \frac{b^2}{6} \approx -\frac{\pi^4}{64 \cdot 6} \frac{b^2}{a^2} t^2} \quad (5.5.21)$$

und nach (5.5.12) eine **freie Energie**

$$\boxed{\Delta f = k_B T \varepsilon \propto \begin{cases} 0 & T > T_c \\ -t^2 & T < T_c \end{cases}} \quad (5.5.22)$$

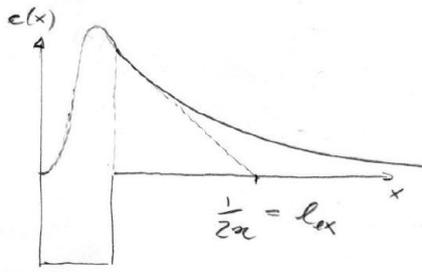


wie in der Abb. rechts dargestellt.

Wir finden also, dass die freie Energie Δf für $T < T_c$ kontinuierlich in das Ergebnis $\Delta f = 0$ für $T > T_c$ einmündet, d.h. insbesondere bleibt $\partial f/\partial T$ stetig und erst $\partial^2 f/\partial T^2$ hat eine Unstetigkeit am Adsorptionsübergang. Daher ist die **Adsorption** einer idealen Kette ein **kontinuierlicher Phasenübergang (2. Ordnung)**.

Wir können mit Hilfe von (5.5.13) auch wieder die **Segmentverteilung** berechnen aus der Grundzustandsfunktion $\psi(x)$. Außerhalb des Potentialtopfes für $x > a$ finden wir nach (5.5.18) einen exponentiellen Abfall

$$c(x) \sim |\psi(x)|^2 = 2\kappa e^{-2\kappa x} \quad (5.5.23)$$



Die Segmentverteilung ist links skizziert. Die Dicke der adsorbierten Schicht wird oft durch die sogenannte **Extrapolationslänge**

$$l_{\text{ex}} = \frac{1}{2\kappa} \propto \frac{a}{t} \quad (5.5.24)$$

charakterisiert. Das ist die Länge über der die *linear* approximierte e-Funktion in (5.5.23) auf Null abfällt.

Sie gibt auch den mittleren Segmentabstand von der Wand an,

$$\langle x \rangle \sim \frac{1}{\kappa} \sim l_{\text{ex}} \propto \frac{1}{t},$$

und divergiert bei Annäherung an den Übergang $t \rightarrow 0$.

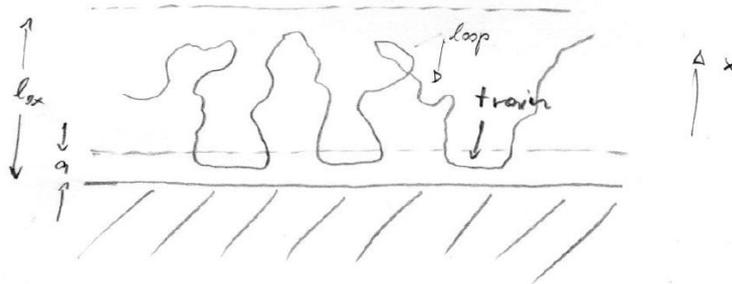


Abbildung 5.16: Skizze zum Skalenargument für den Adsorptionsübergang.

Wir können die Adsorptionsschwelle (5.5.20) und unser Ergebnis (5.5.24) für die Extrapolationslänge auch wieder einfacher durch ein **Skalenargument** qualitativ verstehen. Dazu betrachten wir eine typische Polymerkonfiguration wie in Abb. 5.16, die zusammengesetzt sind aus

- desorbierte Loops, die an ihren Enden adsorbiert sind und dadurch eingeschränkt sind auf die Länge l_{ex} und
- adsorbierte Trains, die dadurch auf die Potentialreichweite a eingeschränkt sind.

Der Anteil adsorbierter Monomere ist $p_{\text{ad}} \sim l_{\text{ex}}/a$ (wenn man annimmt, dass die Monomere in der Schichtdicke l_{ex} relativ gleichverteilt sind). Die freie Energie pro adsorbiertem Monomer in den Trains ist

$$\Delta f_{\text{ad}} \sim -|U_0| + k_B T \frac{b^2}{a^2} \sim \frac{b^2}{a^2} k_B (T - T_c),$$

wobei der zweite Beitrag wieder die im vorigen Abschnitt diskutierten Entropiekosten (5.5.14) oder (5.5.16) sind, die durch die Einschränkung in einen Bereich der Breite a entstehen. Wir finden dann

$\Delta f_{\text{ad}} < 0$ nur für

$$k_B T < k_B T_c \sim \frac{a^2}{b^2} |U_0|$$

in Übereinstimmung mit (5.5.20). Dass die freie Energie der Trains < 0 wird, ist in dem Skalenargument eine notwendige Bedingung für Adsorption.² Wir müssen aber noch die freie Energie der Monomere in den Loops berücksichtigen, die aus den Entropiekosten der Einschränkung auf einen Bereich der Breite ℓ_{ex} bestehen, also nach (5.5.14) oder (5.5.16)

$$\Delta f_{\text{loop}} \sim k_B T \frac{b^2}{\ell_{\text{ex}}^2}.$$

Insgesamt ergibt sich dann für die freie Energie

$$\Delta f \sim p_{\text{ad}} \Delta f_{\text{ad}} + (1 - p_{\text{ad}}) \Delta f_{\text{loop}} \stackrel{p_{\text{ad}} \ll 1}{\approx} \frac{a}{\ell_{\text{ex}}} \Delta f_{\text{ad}} + k_B T \frac{b^2}{\ell_{\text{ex}}^2}.$$

Hier ist die adsorbierte Schichtdicke ℓ_{ex} jetzt noch ein freier Parameter, der sich so einstellt, dass Δf minimal wird. Wir minimieren also bezgl. ℓ_{ex} für $\Delta f_{\text{ad}} < 0$ und erhalten

$$\ell_{\text{ex}} \sim \frac{b^2}{a} \frac{k_B T}{|\Delta f_{\text{ad}}|} \sim a \left| \frac{T}{T - T_c} \right|$$

wie in (5.5.24). Im Minimum gilt dann

$$|\Delta f| \sim k_B T \left(\frac{a}{b} \frac{|\Delta f_{\text{ad}}|}{k_B T} \right)^2 \sim t^2$$

in Übereinstimmung mit (5.5.22). Es stellt sich auch heraus, dass die notwendige Adsorptionsbedingung $\Delta f_{\text{ad}} < 0$ tatsächlich auch $\Delta f < 0$ impliziert.

Dieses Skalenargument ist zwar wieder qualitativ (den genauen Vorfaktor z.B. in (5.5.20) können wir damit nicht ermitteln), es lässt sich aber auch wieder leicht auf **reale Ketten** verallgemeinern. Für die reale Kette gilt auch wieder $p_{\text{ad}} \sim \ell_{\text{ex}}/a$ und für die adsorbierten Trains finden wir nun mit den Entropiekosten (5.5.17) für die reale Kette

$$\Delta f_{\text{ad}} \sim -|U_0| + k_B T \frac{b^{2/3} v^{1/3}}{a^{5/3}} \sim \frac{b^{2/3} v^{1/3}}{a^{5/3}} k_B (T - T_c)$$

mit

$$k_B T_c \sim \frac{a^{5/3}}{b^{2/3} v^{1/3}} |U_0| \quad (5.5.25)$$

Die freie Energie der Loops wird

$$\Delta f_{\text{loop}} \sim k_B T \frac{b^{2/3} v^{1/3}}{\ell_{\text{ex}}^{5/3}}$$

und insgesamt ergibt sich dann für die freie Energie

$$\Delta f \sim \frac{a}{\ell_{\text{ex}}} \Delta f_{\text{ad}} + k_B T \frac{b^{2/3} v^{1/3}}{\ell_{\text{ex}}^{5/3}}.$$

² Die exakten Rechnung zeigt, dass diese Bedingung tatsächlich nicht erfüllt ist am Übergang. Die genaue Adsorptionsschwelle war $|U_{0,c}|/k_B T = (\pi^2/24)(b^2/a^2)$ nach (5.5.20). Die genauen Entropiekosten für die Einschränkung in einen Bereich der Breite a waren nach (5.5.14) aber $k_B T (\pi^2/6)(b^2/a^2)$. Also zeigt die exakte Rechnung, dass am Adsorptionsübergang tatsächlich $-|U_0| + k_B T \frac{b^2}{a^2} > 0$ gilt. Im Rahmen des Skalenarguments ist $\Delta f_{\text{ad}} < 0$ allerdings notwendig, um einen adsorbierten Zustand zu bekommen.

Minimieren bezgl. ℓ_{ex} liefert nun

$$\ell_{\text{ex}} \sim \frac{bv^{1/2}}{a^{3/2}} \left(\frac{k_B T}{|\Delta f_{\text{ad}}|} \right)^{3/2} \sim a \left| \frac{T}{T - T_c} \right|^{3/2} \quad (5.5.26)$$

und im Minimum eine freie Energie

$$|\Delta f| \sim k_B T \frac{a^{5/2}}{bv^{1/2}} \left(\frac{|\Delta f_{\text{ad}}|}{k_B T} \right)^{5/2} \sim t^{5/2} \quad (5.5.27)$$

Wir finden wegen $5/2 > 2$ also auch für reale Ketten einen **kontinuierlichen Adsorptionsübergang**, der jetzt sogar 3. Ordnung ist, da auch $\partial^2 f / \partial T^2$ stetig bleibt.

5.6 Semiflexible Polymere, Filamente

Semiflexible Polymere oder Filamente mit Biegesteifigkeit (wie Aktin oder DNA) werden mit Hilfe einer kontinuierlichen Version des Worm-like Chain (WLC) Hamiltonian modelliert, den man auch als mechanische Biegeenergie eines Stabes deuten kann. Wir befassen uns mit den thermischen Fluktuationen der WLC und berechnen die Persistenzlänge, über die Tangentenkorrelationen exponentiell abfallen.

Semiflexible Polymere sind Polymere, bei denen die Biegesteifigkeit κ (siehe Kapitel 5.3 Gleichung (5.3.1)) die thermischen Formfluktuationen wesentlich beeinflusst. Dies ist der Fall, wenn die **Persistenzlänge** $L_p = \kappa/k_B T$ (siehe Gl. (5.3.4)) viel größer wird als die Monomergröße und vergleichbar wird mit der Kontourlänge des Polymers, $L_p \gtrsim L \gg b$. Typische Beispiele semiflexibler Polymere sind DNA mit einer Persistenzlänge $L_p \gtrsim 50$ nm (abhängig von den elektrischen Ladungen und der Salzkonzentration), F-Aktin mit $L_p \sim 15 \mu\text{m}$ oder Mikrotubuli mit $L_p \sim 5$ mm, siehe auch Tabelle 5.2.

Wir starten mit einer Beschreibung semiflexibler Polymere durch die **kontinuierliche Version der Worm-like Chain (WLC)** aus Kapitel 5.3. Dazu schreiben wir die Biegeenergie (5.3.1) zwischen zwei Bonds \vec{b}_n und \vec{b}_{n+1} um als

$$\begin{aligned} E_b &= \frac{1}{2} \frac{\kappa}{b} \theta^2 \approx \frac{1}{b} \kappa (1 - \cos \theta) \\ &= \frac{1}{b} \kappa \left(1 - \frac{\vec{b}_n \cdot \vec{b}_{n+1}}{b} \right) = \frac{1}{2b} \kappa \left(\frac{\vec{b}_{n+1}}{b} - \frac{\vec{b}_n}{b} \right)^2, \end{aligned}$$

wo κ die Biegesteifigkeit des Polymers war. Damit wird die Gesamtbiegeenergie der WLC

$$E_b = \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{2b} \kappa \left(\frac{\vec{b}_{n+1}}{b} - \frac{\vec{b}_n}{b} \right)^2,$$

was einer diskreten Version des kontinuierlichen WLC Hamiltonians

$$\mathcal{H}_{\text{WLC}} = \int_0^L ds \frac{\kappa}{2} (\partial_s \vec{t})^2 = \int_0^L ds \frac{\kappa}{2} c^2(s) \quad (5.6.1)$$

entspricht und von Kratky und Porod 1949 eingeführt wurde [5]. Bei dem Grenzübergang zur kontinuierlichen Version setzen wir

$$nb \rightarrow s, \quad Nb \rightarrow L, \quad \frac{\vec{b}_n}{b} \rightarrow \vec{t}(s)$$

Dann beschreibt $\vec{r}(s)$ die **Kontour** des Polymers und s ist seine **Bogenlänge**, so dass $|\partial_s \vec{r}| = 1$ gilt. Dann sind $\vec{t}(s) = \partial_s \vec{r}$ (mit $|\vec{t}(s)| = 1$) **Einheits-Tangentenvektoren** an die Polymerkontour. Die Bogenlänge s läuft von $s = 0$ bis zur **Kontourlänge** L des Polymers. Die Größe $c(s) = |\partial_s \vec{t}|$ ist dann die lokale **Krümmung** der Polymerkontour, d.h. $1/c(s)$ ist der lokale **Krümmungsradius**.

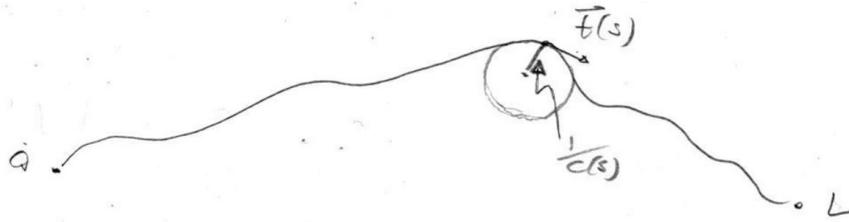


Abbildung 5.17: Kontinuierliche WLC mit Definition der Tangenten $\vec{t}(s)$ und des Krümmungsradius $1/c(s)$.

Allgemein berechnet man die **Krümmung** einer Raumkurve $\vec{r}(t)$ als

$$c(t) = \frac{|\dot{\vec{r}} \times \ddot{\vec{r}}|}{|\dot{\vec{r}}|^3}$$

und diese Größe ist *unabhängig* von der Parametrisierung der Kurve und daher eine geometrische Eigenschaft der Kurve. In Bogenlänge, wo $|\partial_s \vec{r}| = 1$, wird daraus

$$c(s) = |\vec{t}(s) \times \partial_s \vec{t}| \stackrel{\vec{t} \perp \partial_s \vec{t} \text{ wg. } \dot{t}^2(s)=1}{=} |\partial_s \vec{t}|, \quad (5.6.2)$$

was in (5.6.1) benutzt wurde.

Frenet-Gleichungen

Die Krümmung ist eine wichtige geometrische Eigenschaft jeder Raumkurve. Sie kommt insbesondere auch im Zusammenhang mit den Frenet-Gleichungen vor, die wir hier in Erinnerung rufen wollen. Wir parametrisieren dazu eine Raumkurve $\vec{r}(s)$ in Bogenlänge s und definieren an jeder Stelle s

$$\begin{aligned} \vec{t}(s) &= \text{Einheits-Tangentenvektor} \\ \vec{n}(s) &= \frac{\partial_s \vec{t}}{|\partial_s \vec{t}|} = \partial_s \vec{t} = \text{Einheits-Normalenvektor} \\ \vec{b}(s) &= \vec{t}(s) \times \vec{n}(s) = \text{Einheits-BiNormalenvektor} \end{aligned}$$

Dann wird das lokale orthonormale Dreibein $\{\vec{t}(s), \vec{n}(s), \vec{b}(s)\}$ **Frenet-Dreibein** genannt. Dieses Dreibein erfüllt die **Frenet-Gleichungen**

$$\begin{aligned} \partial_s \vec{t} &= c(s) \vec{n} \\ \partial_s \vec{n} &= -c(s) \vec{t} + \tau(s) \vec{b} \\ \partial_s \vec{b} &= -\tau(s) \vec{n} \end{aligned} \quad (5.6.3)$$

Die Größe $\tau(s) = |\partial_s \cdot (\vec{t}(s) \times \vec{n}(s))|$ ist die **Torsion** der Kurve.

Eine wichtige Folge aus den Frenet-Gleichungen (und der Tatsache, dass solche linearen DGLs erster Ordnung eindeutig lösbar sind) ist: Eine Raumkurve ist durch Angabe ihrer (stetigen) Krümmung $c(s)$ und Torsion $\tau(s)$ bis auf globale Translationen und Rotationen eindeutig bestimmt.

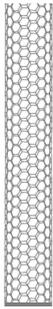
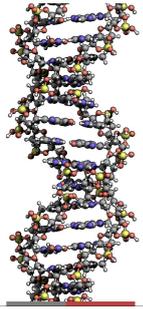
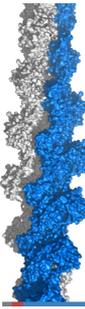
| Kohlenstoff-Nanoröhrchen | DNA | F-Aktin | Mikrotubulus |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
| Persistenzlänge $L_p \sim 0.8 \mu\text{m}$ | $L_p \sim 50 \text{ nm}$ | $L_p \sim 15 \mu\text{m}$ | $L_p \sim 5 \text{ mm}$ |
| Radius $a \sim 0.5 - 1 \text{ nm}$ | $a \sim 1 \text{ nm}$ | $a \sim 3 \text{ nm}$ | $a \sim 12 \text{ nm}$ |

Tabelle 5.2: Semiflexible Polymere (Quelle: Dissertation Tobias Kampmann).

5.6.1 Mechanik der Biegeenergie

Wir kommen nun zu dem WLC-Hamiltonian

$$\mathcal{H}_{\text{WLC}} = \int_0^L ds \frac{\kappa}{2} c^2(s) \quad (5.6.4)$$

zurück, in dem κ die **Biegesteifigkeit** (Einheit von $\kappa = \text{Energie} \times \text{Länge}$) ist und den einzigen Materialparameter des Polymers darstellt. Wir wollen die Biegesteifigkeit und die Biegeenergie nun nochmal aus Sicht der Elastizitätstheorie eines Stabes betrachten und eine “mechanische Herleitung” des Materialparameters κ geben.

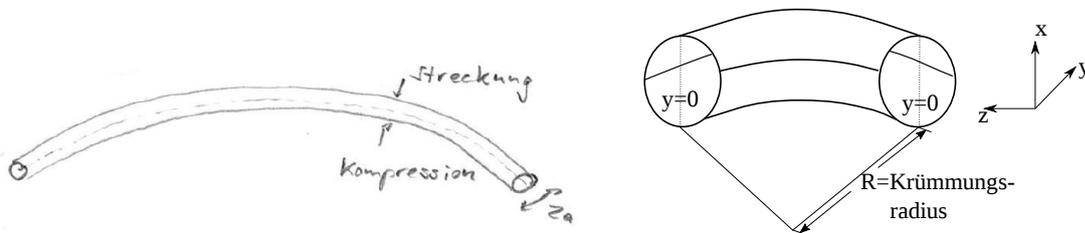


Abbildung 5.18: Biegung dünner Stäbe. An der Außenseite werden Fasern gestreckt, an der Innenseite komprimiert, in der Mitte befindet sich eine neutrale Ebene, die weder gedehnt noch gestaucht wird. Diese ist für eine Biegung in der yz -Ebene bei $y = 0$.

Wir sehen dazu das semiflexible Polymer als dünnen elastischen Stab mit einem rundem Querschnitt mit Radius a an und betrachten in der Kontinuumsmechanik das Biegen dünner Stäbe. Wir legen das Koordinatensystem so, dass xy in der Querschnittsfläche liegen. Der Stab sei in der yz -Ebene in einen Krümmungsradius R gebogen (wie in Abb. 5.18 (rechts)), und wir wollen die elastische Biegeenergie berechnen. Wir legen $x = y = 0$ in die Querschnittsmitte; dann ist $y = 0$ die *neutrale Ebene*, die weder gedehnt noch gestaucht wird bei der Biegung. Für $y > 0$ werden die Materialfasern gedehnt, für $y < 0$ gestaucht. Der Stab sei in einem Krümmungsradius R gebogen.

In der Elastizitätstheorie werden elastische Verformungen durch den **Verzerrungstensor** beschrieben. Dieser beschreibt, wie Fasern in einem Material verzerrt werden. Wenn ein Materialpunkt im undeformierten Zustand bei Koordinaten x_i und nach der Verformung bei x'_i zu finden ist, ist $u_i \equiv x'_i - x_i$ die entsprechende Verschiebung. Über den ganzen Körper können wir ein **Verschiebungsfeld** $u_i(\vec{r})$ legen, das die Verschiebungen jedes Materialpunktes beschreibt. Der Verzerrungstensor gibt nun an, wie sich die Verschiebung von Punkt zu Punkt *ändert*; eine Faser im Material wird nämlich nur verzerrt, wenn Anfangs- und Endpunkt verschieden verschoben werden. Die Verzerrungen $\partial u_i / \partial x_j$ werden im Verzerrungstensor in symmetrisierter Form angegeben:

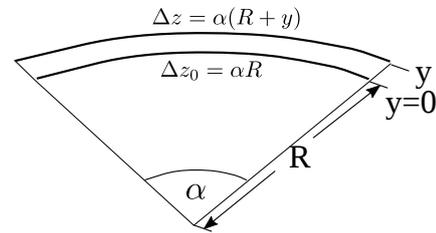
$$u_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (5.6.5)$$

Für unseren Stab mit Krümmungsradius R bedeutet dies, dass in dem beschriebenen Koordinatensystem nur Verzerrungen

$$u_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{y}{R} \quad (5.6.6)$$

auftreten.

Wir betrachten dazu Fasern in z -Richtung der Ruhelänge Δz_0 . In der neutralen Ebene $y = 0$ hat eine solche Faser auch nach der Krümmung die Länge Δz_0 . Nach der Biegung spannt die Faser einen kleinen Winkel $\alpha = \Delta z_0 / R$ auf. Eine zweite Faser der gleichen Ruhelänge bei der Koordinate $y \neq 0$ hat dann nach der Biegung allerdings die Länge $\Delta z = \alpha(R + y)$, so dass $\Delta u_z = \Delta z - \Delta z_0 = \alpha y = \Delta z_0(y/R)$, woraus mit $u_{zz} = \Delta u_z / \Delta z_0$ dann (5.6.6) folgt.



Verzerrungen eines Materials verursachen Kräfte. Diese werden in der Elastizitätstheorie durch den **Spannungstensor** beschrieben. Die Grundannahme der Elastizitätstheorie ist, dass der Körper im Innern auf molekularer Ebene kurzreichweitige Kräfte aufbaut, so dass wir annehmen können, dass Kräfte auf ein Volumen V immer über dessen Oberfläche ∂V übertragen werden. Wenn f_i die lokalen Kräfte in i -Richtung sind, muss sich die Gesamtkraft auf das Volumen deshalb als Oberflächenintegral schreiben lassen und sich (nach dem Satz von Gauß) f_i wiederum als Divergenz eines Tensors σ_{ij} schreiben lassen:

$$f_i = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}$$

$$\int_V f_i dV = \int_V \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} dV \stackrel{\text{Gauß}}{=} \oint_{\partial V} \sum_j \sigma_{ij} df_j.$$

Dieser Tensor σ_{ij} ist der Spannungstensor:

$$\sigma_{ij} = i\text{-te Komponente der Kraft pro Fläche senkrecht zur } j\text{-Achse.} \quad (5.6.7)$$

Auch der Spannungstensor ist symmetrisch.³ Die Gleichgewichtsbedingung ist dann Kräftefreiheit,

$$\sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0, \quad (5.6.8)$$

wenn keine zusätzlichen externen Kräfte wirken.

Für unseren gebogenen Stab erwarten wir nur Kräfte in z -Richtung, die durch Kräfte an den Stirnflächen hervorgerufen werden. Die Seitenflächen des Stabes bleiben kräftefrei. Diese Kräftefreiheit

³ Sonst würden sich in einem Material Drehmomente nicht als Oberflächenintegrale schreiben lassen.[4]

und die Gleichgewichtsbedingung (5.6.8) bedeuten, dass alle Komponenten von σ_{ij} außer den Zug-/Kompressionskomponenten σ_{zz} verschwinden.

Die Spannungen oder Kräfte, die sich durch eine Verformung aufbauen sind materialabhängig. Jedes Material wird durch eine **konstitutive Beziehung** $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(u_{ij})$ charakterisiert. Das einfachste Materialmodell ist **isotrope lineare Elastizität**, bei der das Material durch nur zwei elastische Konstanten, den **Young-Modul** E (siehe auch (1.1.3)) und die **Poisson-Zahl** ν beschrieben wird. Die konstitutive Beziehung und ihre Umkehrung lauten dann

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= \frac{E}{1+\nu} \left(u_{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} u_{ll} \delta_{ij} \right) \\ u_{ij} &= \frac{1}{E} \left((1+\nu)\sigma_{ij} - \nu\sigma_{ll}\delta_{ij} \right).\end{aligned}$$

In unserer Stab-Geometrie gilt

$$\begin{aligned}u_{zz} &= \frac{1}{E}\sigma_{zz} \\ u_{yy} = u_{xx} &= -\frac{\nu}{E}\sigma_{zz}.\end{aligned}\tag{5.6.9}$$

Diese einfachen Beziehungen für die Geometrie eines Stabes unter Dehnung oder Kompression motivieren genau die Definition des Young-Moduls E als Dehnungsmodul (siehe auch das anfängliche Beispiel (1.1.3)) und der Poisson-Zahl ν als Querkontraktionszahl.

Spannungs- und Verzerrungstensor bestimmen die elastische Energiedichte des Materials

$$e_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sigma_{ij} u_{ij}.\tag{5.6.10}$$

In unserem Fall ergibt sich mit (5.6.6) und (5.6.9)

$$e_{\text{el}} = \frac{1}{2} E u_{zz}^2 = \frac{1}{2} E \frac{y^2}{R^2}$$

Die Gesamt-Biegeenergie lässt sich als Integral entlang des Stabes und über die Querschnittsfläche berechnen

$$\begin{aligned}E_{\text{el}} &= \int ds \frac{1}{2} EI \frac{1}{R^2(s)} = \int ds \frac{1}{2} EI c^2(s) \\ \text{mit } I &\equiv \int_{\text{Querschnitt}} df y^2 \stackrel{\text{runder Querschnitt}}{=} \frac{\pi}{4} a^4\end{aligned}\tag{5.6.11}$$

Wir finden also wieder genau die Biegeenergie in der Form (5.6.4) mit einer Biegesteifigkeit

$$\kappa = EI \sim E a^4\tag{5.6.12}$$

die vom Young-Modul des Materials und der vierten Potenz des Radius a abhängt.

Als Beispiel betrachten wir das relativ steife Biopolymer **F-Aktin** des Zytoskeletts, siehe Abb. 5.5. Experimentell wurden (durch Einzelpolymer-Zugexperimente bzw. durch Elektronen-Mikroskopie)

$$\begin{aligned}E &\simeq 2 \cdot 10^9 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 2 \text{ GPa} \\ a &\simeq 25 - 30 \text{ \AA} \simeq 3 \text{ nm}\end{aligned}$$

gemessen. Wenn sich auch ein solches Polymer als elastischer Stab beschreiben lässt, erwarten wir nach (5.6.12)

$$\kappa \sim E a^4 \sim 160 \cdot 10^{-27} \text{ Jm} \stackrel{1k_B T \sim 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{\sim} 4 \cdot 10^{-5} k_B T$$

und damit eine **Persistenzlänge** (siehe (5.3.4))

$$L_p = \frac{\kappa}{k_B T} \sim 40 \mu\text{m} \quad (5.6.13)$$

Gemessen (aus Formfluktuationen des Polymers bestimmt) wurden tatsächlich $L_p \sim 15 \mu\text{m}$, was in der gleichen Größenordnung liegt und zeigt, dass die Modellierung solcher steifen Polymere als mechanische Stäbe relativ gut funktioniert. Auch andere semiflexible Polymere folgen der Beziehung $\kappa \propto a^4$, siehe Abb. 5.19.

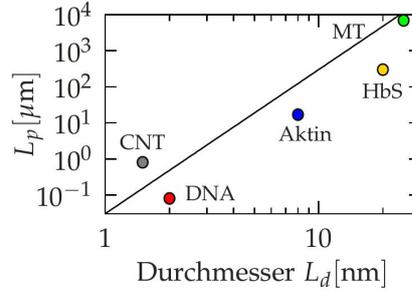


Abbildung 5.19: Persistenzlänge $L_p = \kappa/k_B T$ und Durchmesser $L_d = 2a$ für verschiedene semiflexible Polymere (doppelt logarithmisch) wie Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT), DNA, F-Aktin, Mikrotubuli (MT) oder HbS (Filament von Sichelzellen-Hämoglobin). Die Polymere folgen in guter Näherung $L_p \propto L_d^4$, siehe Gl. (5.6.12). (Quelle: Dissertation Tobias Kampmann).

Die starke Abhängigkeit $\kappa \propto a^4$ zeigt auch, dass nur relativ große und dicke Polymere eine nicht zu vernachlässigende Biegesteifigkeit haben werden. Daher sind semiflexible Biopolymere wie F-Aktin auch oft relativ groß, während typische synthetische Polymere wie PE nur \AA dick sind und deshalb als flexibel mit zu vernachlässigender Biegesteifigkeit anzusehen sind und durch die molekularen Kettenmodelle aus Kapitel 5.3 besser beschrieben werden.

5.6.2 Thermische Fluktuationen

Wir wollen nun thermische Formfluktuationen eines semiflexiblen Polymers mit dem Hamiltonian (5.6.1),

$$\mathcal{H}_{\text{WLC}} = \int_0^L ds \frac{\kappa}{2} (\partial_s \vec{t})^2$$

untersuchen. Zum einen wollen wir die Bedeutung der Persistenzlänge $L_p = \kappa/k_B T$ (siehe Gl. (5.3.4)) für Formfluktuationen eines semiflexiblen Polymers besser verstehen. Umgekehrt ist das theoretische Verständnis der thermischen Formfluktuationen z.B. für F-Aktin oder Mikrotubuli wichtig, um die Persistenzlänge und damit auch κ aus der quantitativen Beobachtung und Analyse der Fluktuationen einzelner Polymere experimentell zu bestimmen (siehe z.B. [6, 7]).

In Zustandssumme und thermischen Mittelwerten müssen wir über alle Tangentenvektor-Konfigurationen $\vec{t}(s)$ absummieren, allerdings unter der *lokalen* Nebenbedingung $|\vec{t}(s)| = 1$,

$$Z_{\text{WLC}} = \int_{|\vec{t}(s)|=1} \mathcal{D}\vec{t}(s) e^{-\mathcal{H}_{\text{WLC}}[\vec{t}(s)]/k_B T}$$

Wäre die lokale Nebenbedingung abwesend, wäre das Problem elementar lösbar, da dann nur Gaußsche Integrationen (\mathcal{H}_{WLC} ist quadratisch in den $\vec{t}(s)$) auszuführen wären. Die lokale Nebenbedin-

gung führt allerdings eine Nichtlinearität in das Problem ein,⁴ die technisch schwierig zu handhaben ist.

Trotzdem existiert für die **Tangentenkorrelationen** ein **exaktes** Ergebnis (das wir zumindest in $d = 2$ unten auch herleiten werden):

$$\langle \vec{t}(s) \cdot \vec{t}(s') \rangle = \exp\left(-|s - s'| \frac{d-1}{2L_p}\right) \quad (5.6.14)$$

mit der **Persistenzlänge** (für $d = 3$, siehe Gl. (5.3.4))

$$L_p \equiv \frac{\kappa}{k_B T} \quad (5.6.15)$$

Das Ergebnis zeigt, dass die Tangentenkorrelationen (5.6.14) auf einer Länge $2L_p/(d-1) \sim L_p$ zerfallen. Daher erscheint ein semiflexibles Polymer über Längen $\Delta s \lesssim L_p$ gerade und wir können zwei Regimes unterscheiden, siehe Abb. 5.20:

- Für $\Delta s \leq L < L_p$ kann das semiflexible Polymer als ein thermisch fluktuierender Stab angesehen werden. Für $\Delta s \ll L_p$ erscheint der Stab starr. Dies ist das **semiflexible Regime**.
- Für $\Delta s \gg L_p$ verhält sich das Polymer effektiv wie eine ideale Kette, da die Tangenten unkorreliert sind wie z.B. bei einer FJC. Dies ist das **flexible Regime**.

Man bezeichnet oft Polymere als semiflexibel, die $L \lesssim L_p$ erfüllen. Solange man an den physikalischen Eigenschaften eines genügend kurzen Polymersegments der Länge $\Delta s \lesssim L_p$ interessiert ist, wird man aber auch immer semiflexibles Verhalten sehen, obwohl vielleicht die Gesamtlänge $L > L_p$ ist. Typische Beispiele semiflexibler Polymere sind DNA mit einer Persistenzlänge $L_p \gtrsim 50$ nm (abhängig von den elektrischen Ladungen und der Salzkonzentration), F-Aktin mit $L_p \sim 15$ μ m oder Mikrotubuli mit $L_p \sim 5$ mm, siehe Tabelle 5.2.

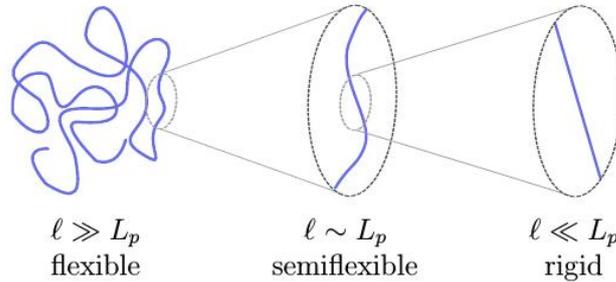


Abbildung 5.20: Auf Skalen $\ell \gg L_p$ erscheint ein semiflexibles Polymer wie eine ideale Kette, auf Skalen $\ell \sim L_p$ wie ein thermische stark fluktuierender Stab, auf Skalen $\ell \ll L_p$ wie ein starrer Stab.

Aus dem Ergebnis für die Tangentenkorrelationen (5.6.14) können wir sofort den **mittleren quadratischen End-zu-End Abstand** durch zweifache Integration berechnen (siehe auch Aufgabe 2b):

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \vec{r}(L) - \vec{r}(0) = \int_0^L ds \vec{t}(s) \\ \langle \vec{R}^2 \rangle &= \int_0^L ds \int_0^L ds' \langle \vec{t}(s) \cdot \vec{t}(s') \rangle. \end{aligned}$$

⁴Die Situation ist analog zum nichtlinearen σ -Modell. Die WLC in d Dimensionen entspricht einem eindimensionalen nichtlinearem σ -Modell mit $n = d$ Spin-Komponenten.

In $d = 3$ erhalten wir

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = 2L_p L - 2L_p^2 \left(1 - e^{-L/L_p}\right) \quad (5.6.16)$$

mit den 2 Grenzfällen

$$\langle R^2 \rangle \approx \begin{cases} L \ll L_p : & L^2 \quad \text{starrer Stab} \\ L \gg L_p : & 2L_p L \quad \text{ideale Kette} \end{cases}$$

Dies ist ein wichtiges Ergebnis, da wir wieder sehen, dass sich auf großen Skalen $L \gg L_p$ ideales Verhalten einstellt, während für $L < L_p$ die Biegesteifigkeit dominiert und die Fluktuationen stark modifiziert.

Für $L \gg L_p$ können wir nun auch eine effektive Kuhn-Kette definieren über (5.3.11) und (5.3.12),

$$L = N'b' \quad \text{und} \quad \langle \vec{R}^2 \rangle = N'b'^2,$$

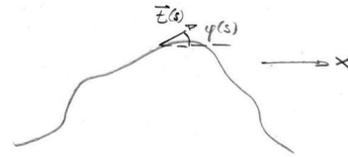
und erhalten eine **effektive Bondlänge** von

$$b' = 2L_p \quad (5.6.17)$$

die durch die zweifache Persistenzlänge gegeben ist. D.h. ein langes semiflexibles Polymer $L \gg L_p$ zerfällt in effektive Segmente der Länge $b' = 2L_p$ die untereinander unkorreliert sind.

Wir wollen nun die **Tangentenkorrelationen (5.6.14) für $d = 2$ Raumdimensionen** explizit berechnen. In $d = 2$ Raumdimensionen können wir die technische Schwierigkeit der lokalen Nebenbedingung $|\vec{t}(s)| = 1$ leicht explizit auflösen, indem wir zu einer Parametrisierung von $\vec{t}(s)$ durch einen Polarwinkel $\varphi(s)$ übergehen:

$$\vec{t}(s) = \begin{pmatrix} \cos \varphi(s) \\ \sin \varphi(s) \end{pmatrix}$$



Dann wird aus dem WLC-Hamiltonian (5.6.1),

$$\mathcal{H}_{\text{WLC}} = \int_0^L ds \frac{\kappa}{2} (\partial_s \vec{t})^2 = \int_0^L ds \frac{\kappa}{2} (\partial_s \varphi)^2 \quad (5.6.18)$$

Nun integrieren wir in der Zustandssumme und thermischen Mittelwerten über alle Winkel-Konfigurationen $\varphi(s)$ ab (ohne constraints),

$$Z_{\text{WLC}} = \int \mathcal{D}\varphi(s) e^{-\mathcal{H}_{\text{WLC}}[\varphi(s)]/k_B T}, \quad (5.6.19)$$

und die lokale Nebenbedingung $|\vec{t}(s)| = 1$ ist immer erfüllt.

Wir wollen nun

$$\langle \vec{t}(s) \cdot \vec{t}(s') \rangle = \langle \cos(\varphi(s) - \varphi(s')) \rangle$$

berechnen. Da der Hamiltonian $\mathcal{H}_{\text{WLC}}[\varphi(s)]$ quadratisch in allen $\varphi(s)$ ist, sind alle $\varphi(s)$ Gaußverteilt. Damit ist auch die Linearkombination $\varphi(s) - \varphi(s')$ Gaußverteilt. Für eine Gaußverteilte Größe x mit $p(x) = (\sqrt{2\pi}\sigma)^{-1} \exp(-x^2/2\sigma^2)$ (also $\langle x^2 \rangle = \sigma^2$) gibt es ein wichtiges Theorem:

$$\langle e^{\alpha x} \rangle = e^{\frac{1}{2}\alpha^2 \langle x^2 \rangle} \quad (5.6.20)$$

Diese Theorem ist äquivalent zu der Feststellung, dass für eine Gaußverteilung nur die ersten beiden Kumulanten nicht verschwinden, siehe auch Kapitel 2.3.1. Wir können das Theorem leicht durch

quadratische Ergänzung im Exponenten zeigen:

$$\begin{aligned}\langle e^{\alpha x} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int dx e^{-\frac{1}{2}\frac{x^2}{\sigma^2} + \alpha x} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int dx e^{-\frac{1}{2}\frac{1}{\sigma^2}(x - \alpha\sigma^2) + \frac{1}{2}\alpha^2\sigma^2} \\ &= e^{\frac{1}{2}\alpha^2\sigma^2} = e^{\frac{1}{2}\alpha^2\langle x^2 \rangle}.\end{aligned}$$

Damit wird

$$\langle \cos x \rangle = \langle e^{ix} \rangle = e^{-\frac{1}{2}\langle x^2 \rangle}$$

Daraus folgt dann

$$\boxed{\langle \vec{t}(s) \cdot \vec{t}(s') \rangle = \langle \cos(\varphi(s) - \varphi(s')) \rangle = e^{-\frac{1}{2}\langle (\varphi(s) - \varphi(s'))^2 \rangle}} \quad (5.6.21)$$

Es bleibt also die Berechnung der quadratischen Winkel-Korrelationen im Exponenten,

$$\langle (\varphi(s) - \varphi(s'))^2 \rangle = 2(\langle \varphi^2(s) \rangle - \langle \varphi(s)\varphi(s') \rangle)$$

mit dem Hamiltonian (5.6.18)

$$\langle \varphi(s)\varphi(s') \rangle = \frac{1}{Z_{\text{WLC}}} \int \mathcal{D}\varphi(s) \varphi(s)\varphi(s') e^{-\mathcal{H}_{\text{WLC}}[\varphi(s)]/k_B T}$$

Das Problem bei der Ausführung diese Gaußintegrals ist der $(\partial_s \varphi)^2$ -Term in \mathcal{H}_{WLC} , der $\varphi(s)$ und $\varphi(s + ds)$, also verschiedene s koppelt. Dadurch kann nicht unabhängig über alle $\varphi(s)$ abintegriert werden. Diese Problem wird gelöst durch Einführung von **Normalmoden** durch **Fouriertransformation**

$$\varphi(s) = \frac{1}{L} \sum_q \tilde{\varphi}(q) e^{iqs} \quad \text{auf } s \in [0, L] \quad \text{mit } q = \frac{2\pi}{L}n, \quad n \in \mathbb{Z} \quad (5.6.22)$$

Für reelles $\varphi(s)$ gilt

$$\tilde{\varphi}(-q) = \tilde{\varphi}^*(q) \quad (5.6.23)$$

für die komplexe Fouriertransformierte $\tilde{\varphi}(q)$. Die Rücktransformation zu (5.6.22) ist

$$\tilde{\varphi}(q) = \int_0^L ds \varphi(s) e^{-iqs}. \quad (5.6.24)$$

Außerdem gilt

$$\int_0^L ds e^{iqs} = L\delta_{q,0} \quad \text{und} \quad \frac{1}{L} \sum_q e^{iqs} = \delta(s). \quad (5.6.25)$$

Damit wird der Hamiltonian (5.6.18) zu

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{WLC}} &= \int_0^L ds \frac{\kappa}{2} (\partial_s \varphi)^2 \stackrel{(5.6.25)}{=} \frac{1}{L} \sum_q \frac{\kappa}{2} q^2 \tilde{\varphi}(q) \tilde{\varphi}(-q) \\ &\stackrel{(5.6.23)}{=} \frac{1}{L} \sum_q \frac{\kappa}{2} q^2 |\tilde{\varphi}(q)|^2 \stackrel{(5.6.23)}{=} \frac{1}{L} \sum_{q>0} \kappa q^2 [\text{Re}^2 \tilde{\varphi}(q) + \text{Im}^2 \tilde{\varphi}(q)]\end{aligned}$$

Nun *entkoppeln* alle auftretenden Moden $\text{Re}\tilde{\varphi}(q)$ und $\text{Im}\tilde{\varphi}(q)$ (für $q > 0$, damit auch keine “versteckte” Kopplung über (5.6.23)). Daher wird die Berechnung einer Korrelation $\langle \tilde{\varphi}(q)\tilde{\varphi}(q') \rangle$ nun einfach:

$$\langle \tilde{\varphi}(q)\tilde{\varphi}(q') \rangle = \frac{1}{Z_{\text{WLC}}} \left(\prod_{q>0} \int d\text{Re}\tilde{\varphi}(q) \int d\text{Im}\tilde{\varphi}(q) \right) \tilde{\varphi}(q)\tilde{\varphi}(q') \prod_{q>0} e^{-\frac{1}{\kappa_B T} \frac{1}{L} \kappa q^2 [\text{Re}^2 \tilde{\varphi}(q) + \text{Im}^2 \tilde{\varphi}(q)]}$$

Nach dieser Entkopplung können wir die Rechnung auf “normale” (eindimensionale) Gaußintegrationen reduzieren (Äquipartitionstheorem) und finden

$$\begin{aligned}\langle(\operatorname{Re}, \operatorname{Im}\tilde{\varphi}(q))(\operatorname{Re}, \operatorname{Im}\tilde{\varphi}(q'))\rangle &= 0 \quad \text{für } q \neq q' \quad (q, q' > 0) \\ \langle(\operatorname{Re}\tilde{\varphi}(q))(\operatorname{Im}\tilde{\varphi}(q))\rangle &= 0 \\ \langle\operatorname{Re}^2\tilde{\varphi}(q)\rangle &= \langle\operatorname{Im}^2\tilde{\varphi}(q)\rangle = \mathcal{N} \int d\varphi \varphi^2 e^{-\frac{1}{\kappa_B T} \frac{1}{L} \kappa q^2 \varphi^2} = \frac{k_B T}{2\kappa q^2} L \\ \langle\operatorname{Re}^2\tilde{\varphi}(q)\rangle &= \langle\operatorname{Re}\tilde{\varphi}(q)\operatorname{Re}\tilde{\varphi}(-q)\rangle, \quad \langle\operatorname{Im}^2\tilde{\varphi}(q)\rangle = -\langle\operatorname{Im}\tilde{\varphi}(q)\operatorname{Im}\tilde{\varphi}(-q)\rangle\end{aligned}$$

und damit

$$\boxed{\langle\tilde{\varphi}(q)\tilde{\varphi}(q')\rangle = \langle(\operatorname{Re}\tilde{\varphi}(q) + i\operatorname{Im}\tilde{\varphi}(q))(\operatorname{Re}\tilde{\varphi}(q') + i\operatorname{Im}\tilde{\varphi}(q'))\rangle = \underbrace{\frac{k_B T}{\kappa q^2}}_{\tilde{G}(q)} L\delta_{q+q',0}} \quad (5.6.26)$$

Damit können wir nun die Winkel-Korrelationen $\langle(\varphi(s) - \varphi(s'))^2\rangle$ durch Fourier-Rücktransformation berechnen:

$$\begin{aligned}\langle(\varphi(s) - \varphi(s'))^2\rangle &= \frac{1}{L^2} \sum_q \sum_{q'} \langle\tilde{\varphi}(q)\tilde{\varphi}(q')\rangle \left(e^{iqs} - e^{iqs'}\right) \left(e^{iq's} - e^{iq's'}\right) \\ &\stackrel{(5.6.26)}{=} \frac{1}{L} \sum_q \tilde{G}(q) 2(1 - \cos(q(s - s'))) \\ &\stackrel{L \rightarrow \infty}{\approx} \int \frac{dq}{2\pi} \frac{k_B T}{\kappa q^2} 2(1 - \cos(q(s - s')))\end{aligned}$$

Die letzte Integration ist nicht ganz elementar, lässt sich aber nachschlagen oder in der komplexen Ebene durchführen (nach $q^2 \rightarrow q^2 + \varepsilon^2$ im Nenner und $\varepsilon \rightarrow 0$ nach der Integration). Schließlich finden wir

$$\boxed{\langle(\varphi(s) - \varphi(s'))^2\rangle = \frac{k_B T}{\kappa} |s - s'| = \frac{|s - s'|}{L_p}} \quad (5.6.27)$$

Einsetzen in (5.6.21) ergibt dann die gesuchte Tangentenkorrelation

$$\boxed{\langle\vec{t}(s) \cdot \vec{t}(s')\rangle = \exp\left(-\frac{k_B T}{2\kappa} |s - s'|\right)} \quad (5.6.28)$$

in Übereinstimmung mit Gl. (5.6.14) für $d = 2$. Wir haben hier im Prinzip die einfachste feldtheoretische Rechnung durchgeführt, nämlich die Berechnung einer Korrelationsfunktion $\langle\phi(s)\phi(s')\rangle$ für eine quadratische (Gaußsche) Feldtheorie, also einen quadratischen Hamiltonian.

Thermische Fluktuationen semiflexibler Polymere sind z.B. an Aktinfilamenten direkt beobachtbar, siehe Abb. 5.21. Tangentenkorrelationen können dann durch Analyse und Mittelung über viele Bilder von Aktinfilamenten experimentell direkt bestimmt werden, wobei der exponentielle Abfall (5.6.14) von Tangentenkorrelationen verifiziert wurde. Die Persistenzlänge kann dann aus Fits des exponentiellen Tangentenkorrelationszerfalls experimentell bestimmt werden (siehe z.B. [6, 7]). Ebenso ist es auch möglich, aus experimentellen Bildern von Filamenten die thermischen Mittelwerte der Fourierkoeffizienten $\tilde{\varphi}(q = 2\pi n/L)$ direkt zu bestimmen und durch Fits an (5.6.26) die Persistenzlänge zu bestimmen [8]. Bei beiden Verfahren muss man Fehler auf Grund der Bildanalyse berücksichtigen.

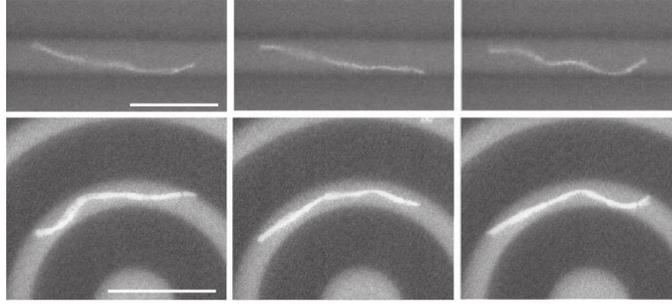


Abbildung 5.21: Thermische Formfluktuationen von Aktinfilamenten in geraden und gebogenen Mikrokanälen (Balken = 10 μm) [7].

5.7 Einzelketten unter Kraft

Wir diskutieren die theoretische Beschreibung von Zugexperimenten an einzelnen Polymeren (Kraftspektroskopie) und berechnen Kraft-Auslenkungsrelationen für die FJC und die WLC. Ideale Kettenmodelle zeigen für kleine Kräfte universell lineare Kraft-Auslenkungsrelationen, die durch die entropische Federelastizität beschrieben werden können. Für große Kräfte bei starker Streckung wird die Kraft-Auslenkungsrelation modellspezifisch.

In Kapitel 5.2.2 haben wir anhand der FJC gezeigt, dass ideale Ketten entropische Federn sind. Für die freie Energie idealer Ketten gilt allgemein

$$F(\vec{R}) = -k_B T \ln Z(\vec{R}) \stackrel{(5.2.9)}{=} F_0(T, N) + k_B T \frac{d}{2} \frac{R^2}{\langle R^2 \rangle}.$$

Dies führt auf die *lineare* Kraft-Auslenkungsrelation

$$\vec{f} = \vec{\nabla}_{\vec{R}} F = k_B T \frac{d}{\langle R^2 \rangle} \vec{R} = k \vec{R} \quad \text{mit } k = \frac{dk_B T}{\langle R^2 \rangle} \quad (5.7.1)$$

die analog zu (5.2.14) für die FJC für alle idealen Ketten gilt, allerdings nur für kleine Kräfte und im Limes $N \rightarrow \infty$ langer Polymere, was die Voraussetzungen für den zentralen Grenzwertsatz waren. Diesen haben wir benutzt, um in (5.2.9) die Gaußverteilung des End-zu-End Abstands und daraus die freie Energie der entropischen Feder herzuleiten. Wir hatten aber dort schon festgestellt, dass die Herleitung zusammenbricht bei starker Streckung $R \approx Nb$. Für starke Kräfte wird das Ergebnis modellspezifisch. Wir werden im Folgenden nochmal die FJC unter Kraft (Übung 1) und die WLC unter Kraft betrachten.

Die Dehnung eines einzelnen Polymers lässt sich in Einzelpolymerexperimenten, wo Zugkräfte durch AFM, optische Pinzetten oder magnetische Kugeln erzeugt werden können, untersuchen. Man kann mit Hilfe der Kraft-Auslenkungsrelationen z.B. Kontourlängen und Biegesteifigkeiten eines Polymers bestimmen. Dies wird auch als **Kraftspektroskopie** bezeichnet.

5.7.1 Kraft-Auslenkungsrelation der FJC

Wir wenden eine Kraft F auf den Endpunkt einer FJC an, das andere Ende ist fixiert, siehe Abb. 5.22. Wegen Kraft=Gegenkraft an der Fixierung, ist die Situation, in der mit einer entgegengesetzten Kraft am anderen Ende gezogen wird, äquivalent.

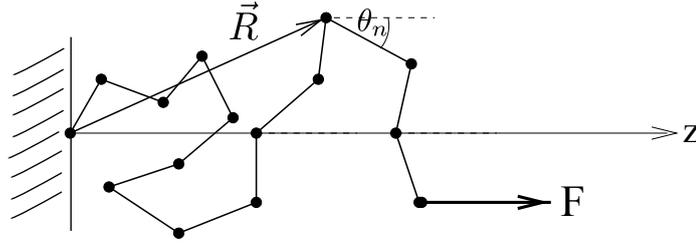


Abbildung 5.22: FJC unter Kraft.

Wir betrachten die FJC in $d = 3$ Raumdimensionen und wählen das Koordinatensystem so, dass \vec{F} in z -Richtung zeigt. Das fixierte Ende liegt im Ursprung und der Endpunkt bei $\vec{R} = \sum_{n=1}^N \vec{b}_n$. Wir parametrisieren Bond n in Kugelkoordinaten durch die Winkel (θ_n, ϕ_n) :

$$\vec{b}_n = b \begin{pmatrix} \sin \theta_n \cos \phi_n \\ \sin \theta_n \sin \phi_n \\ \cos \theta_n \end{pmatrix}$$

Ohne Kraft ist die FJC rein entropisch. Wird eine Kraft angelegt, gibt es eine Streckenergie

$$\mathcal{H}_F = -\vec{F} \cdot \vec{R} = -\sum_{n=1}^N \vec{F} \cdot \vec{b}_n = -\sum_{n=1}^N Fb \cos \theta_n. \quad (5.7.2)$$

Formal ist dieser Hamiltonian äquivalent zu N unabhängigen klassischen Spins \vec{b} in einem Magnetfeld \vec{F} . Einige Details der folgenden Rechnungen sind in Übung 1 nachzuvollziehen.

Wir berechnen die Zustandssumme im (F, N, T) -Ensemble, indem wir über alle möglichen Bondrichtungen abintegrieren (siehe Übung 1):

$$\begin{aligned} Z(F, N, T) &= \left(\prod_{i=1}^N \int_0^{2\pi} d\phi_i \int_0^\pi d\theta_i \sin \theta_i \right) e^{-\mathcal{H}_F/k_B T} = \left(2\pi \int_0^\pi d(\cos \theta) e^{\frac{Fb}{k_B T} \cos \theta} \right)^N \\ &= \left(4\pi \frac{k_B T}{Fb} \sinh \frac{Fb}{k_B T} \right)^N. \end{aligned} \quad (5.7.3)$$

Wir sehen, dass Z faktorisiert, weil die N Bonds effektiv unabhängig sind, da die Kraft durch die Kette propagiert, und damit jeder Bond die gleiche Kraft "spürt". Das zugehörige thermodynamische Potential im (F, N, T) -Ensemble ist

$$G(F, N, T) = -k_B T \ln Z(N, F, T) = -N k_B T \ln \left(4\pi \frac{k_B T}{Fb} \sinh \frac{Fb}{k_B T} \right).$$

Die mittlere Auslenkung in Kraftrichtung $\langle z_N - z_0 \rangle$ erhalten wir als partielle Ableitung nach F (siehe Übung 1),

$$\langle z_N - z_0 \rangle = - \left. \frac{\partial G}{\partial F} \right|_{N, T}, \quad (5.7.4)$$

sie ist also die zur Kraft F thermodynamisch konjugierte Größe. Dies ergibt die **Kraft-Auslenkungsrelation der FJC**

$$\langle z_N - z_0 \rangle = bN \partial_x \left[\ln \left(\frac{1}{x} \sinh x \right) \right]_{x=Fb/k_B T} = bN \mathcal{L}(Fb/k_B T), \quad (5.7.5)$$

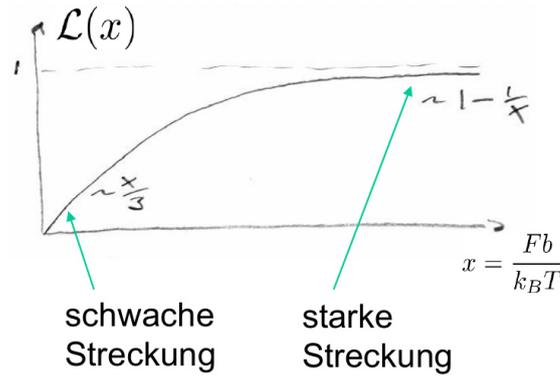


Abbildung 5.23: Kraft-Auslenkungsrelation der FJC.

wobei

$$\mathcal{L}(x) \equiv \frac{1}{\tanh x} - \frac{1}{x}. \quad (5.7.6)$$

die *Langevin-Funktion* ist, siehe Abb. 5.23. Wir sehen, dass die charakteristische Kraftskala hier $k_B T/b$ ist. Dies ist die Kraft, die benötigt wird, um einen Bond gegen thermische Fluktuationen auszurichten.

Bei **schwacher Streckung** für $F \ll k_B T/b$ bekommen wir für die mittlere Auslenkung in Kraftrichtung $z \equiv \langle z_N - z_0 \rangle$ die lineare Beziehung für eine **entropische Feder**

$$\frac{z}{Nb} \approx \frac{1}{3} \frac{Fb}{k_B T} = F \frac{\langle R^2 \rangle}{3k_B T} = \frac{F}{k}. \quad (5.7.7)$$

Die lineare Kraft-Auslenkungsrelation und die Federkonstante k stimmen mit dem Ergebnis (5.7.1) überein, das für jede ideale Kette als entropische Feder gelten sollte.

Bei **starker Streckung** für $F \gg k_B T/b$ saturiert die Auslenkung

$$\frac{z}{Nb} \approx 1 - \frac{k_B T}{Fb}. \quad (5.7.8)$$

Die F^{-1} -Sättigung der Auslenkung lässt sich nicht durch die entropische Feder beschreiben und ist spezifisch für das FJC-Modell.

Wir können beide Ergebnisse in einer **Interpolationsformel** kombinieren (siehe Übung 1):

$$\boxed{\frac{Fb}{k_B T} = \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{z}{L}\right) \approx \frac{1}{1 - \frac{z}{L}} + 2\frac{z}{L} - 1,} \quad (5.7.9)$$

die eine gute Näherung für alle z darstellt.

5.7.2 Kraft-Auslenkungsrelation der WLC

Nun betrachten wir die gleiche Situation für eine kontinuierliche WLC. Hier tritt dann zusätzlich zur Biegeenergie \mathcal{H}_{WLC} aus (5.6.1) eine Zugenergie $-\vec{F} \cdot \vec{R} = -\vec{F} \cdot (\vec{r}(L) - \vec{r}(0)) = \int_0^L ds \vec{F} \cdot \vec{t}(s)$ auf, so dass die WLC unter Kraft eine Gesamtenergie

$$\mathcal{H}_F = \int_0^L ds \frac{\kappa}{2} (\partial_s \vec{t})^2 - \int_0^L ds \vec{F} \cdot \vec{t}(s) \quad (5.7.10)$$

hat. Die zu berechnende Zustandssumme im (F, L, T) -Ensemble ist

$$Z(F, L, T) = \int_{|\vec{t}(s)|=1} \mathcal{D}\vec{t}(s) e^{-\mathcal{H}_F[\vec{t}(s)]/k_B T}$$

und wegen der lokalen Nebenbedingung $|\vec{t}(s)| = 1$ sind analytische Rechnungen wieder schwierig. Daher sind explizite Rechnungen nur noch getrennt für schwache und starke Streckung möglich. Auch dieser Hamiltonian kann magnetisch interpretiert werden. Er ist formal äquivalent zu klassischen Einheitsspins $\vec{t}(s)$ mit einer Austauschkopplung κ in einem Magnetfeld \vec{F} .

Für $L \gg L_p = \kappa/k_B T$ ist die WLC eine ideale Kette mit $\langle \vec{R}^2 \rangle = 2L_p L - 2L_p^2 (1 - e^{-L/L_p}) \approx 2LL_p$ nach (5.6.16). Bei **schwacher Streckung** verhält sich deshalb auch die WLC als entropische Feder, und es gilt nach (5.7.1)

$$z \equiv \langle z(L) - z(0) \rangle \approx F \frac{\langle R^2 \rangle}{3k_B T} \approx F \frac{2LL_p}{3k_B T} \quad (5.7.11)$$

oder

$$\boxed{\frac{FL_p}{k_B T} = \frac{F\kappa}{(k_B T)^2} \approx \frac{3z}{2L}} \quad (5.7.12)$$

Schwache Streckung $z \ll L$ entspricht also kleinen Kräften $F \ll k_B T/L_p$. Die charakteristische Kraftskala ist hier also $k_B T/L_p$, d.h. die Kraft, um einen Polymersegment von der Größe der Persistenzlänge gegen thermische Fluktuationen auszurichten.

Bei **starker Streckung** $F \gg k_B T/L_p$ zeigt $\vec{t}(s)$ immer fast in z -Richtung und wir zerlegen $\vec{t}(s)$ daher in Komponenten eine Komponente in z -Richtung und 2 senkrechte Komponenten,

$$\vec{t}(s) = (\vec{t}_\perp(s), t_z(s)) \quad \text{mit} \quad |\vec{t}_\perp(s)| \ll 1.$$

Wegen $|\vec{t}(s)| = 1$ gilt

$$\begin{aligned} t_z(s) &= (1 - \vec{t}_\perp^2(s))^{1/2} \approx 1 - \frac{1}{2}\vec{t}_\perp^2(s) \\ (\partial_s \vec{t})^2 &= (\partial_s t_z)^2 + (\partial_s \vec{t}_\perp(s))^2 \approx (\partial_s \vec{t}_\perp(s))^2 + \mathcal{O}(\vec{t}_\perp^4) \end{aligned}$$

und damit

$$\mathcal{H}_F \approx \int_0^L ds \left(\frac{\kappa}{2} (\partial_s \vec{t}_\perp)^2 + \frac{F}{2} \vec{t}_\perp^2(s) \right) \quad (5.7.13)$$

Die Zustandssumme berechnet sich als

$$Z(F, L, T) = \int \mathcal{D}\vec{t}_\perp(s) e^{-\mathcal{H}_F[\vec{t}_\perp(s)]/k_B T}$$

wobei es für das Feld $\vec{t}_\perp(s)$ keine Nebenbedingung mehr gibt. Wir suchen die mittlere Auslenkung in Kraftrichtung

$$z = \langle z(L) - z(0) \rangle = \int_0^L ds \langle t_z(s) \rangle \approx L \left(1 - \frac{1}{2} \langle \vec{t}_\perp(s)^2 \rangle \right).$$

Die Berechnung von

$$\langle \vec{t}_\perp(s)^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int \mathcal{D}\vec{t}_\perp(s) \vec{t}_\perp^2(s) e^{-\mathcal{H}_F[\vec{t}_\perp(s)]/k_B T}$$

erfolgt wie in Kapitel 5.6.2 wieder über die Einführung von **Normalmoden**, durch **Fouriertransformation**

$$\begin{aligned} \vec{t}_\perp(s) &= \frac{1}{L} \sum_q \tilde{\vec{t}}_\perp(q) e^{iqs} \quad \text{auf } s \in [0, L] \quad \text{mit } q = \frac{2\pi}{L} n, \quad n \in \mathbb{Z} \\ \tilde{\vec{t}}_\perp(q) &= \int_0^L ds \vec{t}_\perp(s) e^{-iqs} \end{aligned}$$

Unter Verwendung von $\int_0^L ds e^{iqs} = L\delta_{q,0}$ bekommen wir in Fourierdarstellung

$$\mathcal{H}_F = -\frac{1}{L} \sum_q \left(\frac{\kappa}{2} q^2 + \frac{F}{2} \right) \tilde{t}_\perp(q) \cdot \tilde{t}(-q)$$

$$\stackrel{\text{reell}}{=} -\frac{1}{L} \sum_q \left(\frac{\kappa}{2} q^2 + \frac{F}{2} \right) |\tilde{t}_\perp(q)|^2 = -\frac{1}{L} \sum_{q>0} \sum_{i=1}^2 (\kappa q^2 + F) [\text{Re}^2 \tilde{t}_{\perp,i}(q) + \text{Im}^2 \tilde{t}_{\perp,i}(q)]$$

Damit sind die Moden $\text{Re} \tilde{t}_{\perp,i}(q)$ und $\text{Im} \tilde{t}_{\perp,i}(q)$ für $q > 0$ komplett entkoppelt, und die Rechnungen reduzieren sich wieder auf entkoppelte eindimensionale Gaußintegrationen:

$$\langle \tilde{t}_{\perp,i}(q) \tilde{\varphi}_{\perp,j}(q') \rangle = \frac{1}{Z} \left(\prod_{q>0} \int d\text{Re} \tilde{t}_\perp(q) \int d\text{Im} \tilde{t}_\perp(q) \right) \tilde{t}_{\perp,i}(q) \tilde{\varphi}_{\perp,j}(q') \times$$

$$\prod_{q>0} e^{-\frac{1}{k_B T} \frac{1}{L} (\kappa q^2 + F) [(\text{Re} \tilde{t}_\perp(q))^2 + (\text{Im} \tilde{t}_\perp(q))^2]}$$

und

$$\langle (\text{Re}, \text{Im} \tilde{t}_{\perp,i}(q)) (\text{Re}, \text{Im} \tilde{t}_{\perp,j}(q')) \rangle = 0 \quad \text{für } q \neq q'$$

$$\langle (\text{Re} \tilde{t}_{\perp,i}(q)) (\text{Im} \tilde{t}_{\perp,j}(q)) \rangle = 0$$

$$\langle (\text{Re} \tilde{t}_{\perp,i}(q)) (\text{Re} \tilde{t}_{\perp,j}(q)) \rangle = \langle (\text{Im} \tilde{t}_{\perp,i}(q)) (\text{Im} \tilde{t}_{\perp,j}(q)) \rangle = 0 \quad \text{für } i \neq j$$

$$\langle \text{Re}^2 \tilde{t}_{\perp,i}(q) \rangle = \langle \text{Im}^2 \tilde{t}_{\perp,j}(q) \rangle = \mathcal{N} \int dt t^2 e^{-\frac{1}{k_B T} \frac{1}{L} (\kappa q^2 + F) t^2} = \frac{k_B T}{2(\kappa q^2 + F)} L$$

$$\langle \text{Re}^2 \tilde{t}_{\perp,i}(q) \rangle = \langle \text{Re} \tilde{t}_{\perp,i}(q) \text{Re} \tilde{t}_{\perp,i}(-q) \rangle, \quad \langle \text{Im}^2 \tilde{t}_{\perp,i}(q) \rangle = -\langle \text{Im} \tilde{t}_{\perp,i}(q) \text{Im} \tilde{t}_{\perp,i}(-q) \rangle$$

Damit erhalten wir

$$\langle \tilde{t}_{\perp,i}(q) \tilde{t}_{\perp,j}(q') \rangle = \langle (\text{Re} \tilde{t}_{\perp,i}(q) + i \text{Im} \tilde{t}_{\perp,i}(q)) (\text{Re} \tilde{t}_{\perp,j}(q') + i \text{Im} \tilde{t}_{\perp,j}(q')) \rangle = \frac{k_B T}{\kappa q^2 + F} L \delta_{ij} \delta_{q+q',0}$$

$$= \tilde{G}(q)$$

(5.7.14)

Damit können wir die Fluktuationen $\langle \vec{t}_\perp(s)^2 \rangle$ durch Fourier-Rücktransformation berechnen,

$$\langle t_{\perp,i}(s) t_{\perp,j}(s) \rangle = \frac{1}{L^2} \sum_q \sum_{q'} \langle \tilde{t}_{\perp,i}(q) \tilde{t}_{\perp,j}(q') \rangle e^{i(q+q')s}$$

$$\delta_{ij} \frac{1}{L} \sum_q \tilde{G}(q) \stackrel{L \rightarrow \infty}{\approx} \delta_{ij} \int \frac{dq}{2\pi} \frac{k_B T}{\kappa q^2 + F} = \delta_{ij} \frac{1}{2} \frac{k_B T}{\sqrt{\kappa F}}.$$

Damit ergibt sich insgesamt bei starker Streckung

$$\langle \vec{t}_\perp(s)^2 \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{\kappa F}} = \left(\frac{k_B T}{F L_p} \right)^{1/2},$$

so dass in der Tat $\langle \vec{t}_\perp(s)^2 \rangle \ll 1$ genau bei starker Streckung $F \gg k_B T / L_p$ gilt, und unsere Näherungen dort erfüllt sind. Bei starker Streckung saturiert die Auslenkung wieder,

$$\frac{z}{L} \approx 1 - \frac{1}{2} \langle \vec{t}_\perp(s)^2 \rangle = 1 - \frac{k_B T}{2\sqrt{\kappa F}} = 1 - \left(\frac{k_B T}{4F L_p} \right)^{1/2},$$

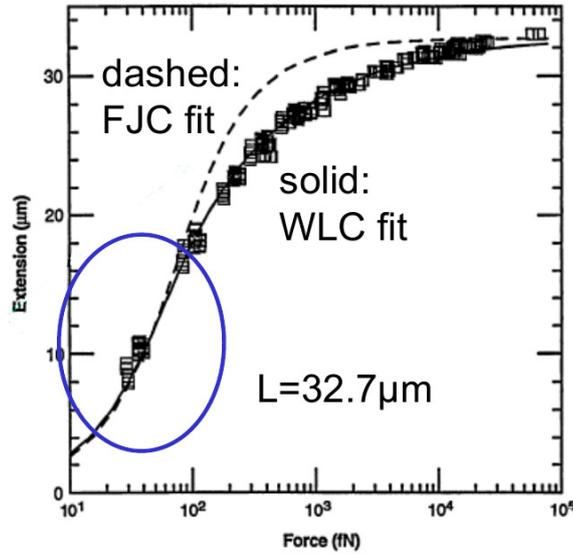


Abbildung 5.24: Kraft-Auslenkungsrelation für DNA aus [10, 11]. Im Experiment wurde λ -Phagen DNA der Länge $L = 32.7\mu\text{m}$ mit magnetischen und hydrodynamischen Kräften gestreckt. Im blauen Bereich schwacher Streckung verhält sich DNA wie eine entropische Feder. Bei größeren Kräften gibt der WLC-Fit mit Hilfe der Marko-Siggia Interpolationsformel (5.7.16) und mit einer Persistenzlänge von $L_p = 53.4\mu\text{m}$ (durchgezogene Linie) deutlich bessere Resultate als ein FJC-fit mit Formel (5.7.5) (gestrichelte Linie).

allerdings mit einer $F^{-1/2}$ -Sättigung, spezifisch für das WLC-Modell ist. Dies kann auch als

$$\boxed{\frac{FL_p}{k_B T} = \frac{F\kappa}{(k_B T)^2} \approx \frac{1}{4(1 - \frac{z}{L})^2}} \quad (5.7.15)$$

geschrieben werden und ist gültig für $1 - z/L \ll 1$. Die Resultate (5.7.12) für schwache Streckung und (5.7.15) für starke Streckung können wieder in eine **Interpolationsformel** kombiniert werden, die von Marko und Siggia stammt [9]. Dafür setzen wir an mit

$$\frac{FL_p}{k_B T} = \frac{1}{4(1 - \frac{z}{L})^2} + a\frac{z}{L} + b,$$

was bei starker Streckung korrekt wird, und bestimmen a und b so, dass das Resultat (5.7.12) auch für kleine $z \ll L$ wieder korrekt wird. Dies erfordert $a = 1$ und $b = -1/4$ und wir erhalten

$$\boxed{\frac{FL_p}{k_B T} \approx \frac{1}{4(1 - \frac{z}{L})^2} + \frac{z}{L} - \frac{1}{4}}, \quad (5.7.16)$$

was eine gute Näherung für alle z darstellt.

Abbildung 5.24 zeigt ein Einzelpolymerexperimente an DNA [10, 11, 12]. Ein DNA-Strang definierter (und bekannter) Länge wird hier durch eine Kombination von magnetischen und hydrodynamischen Kräften gestreckt. Die Analyse mit Hilfe der hergeleiteten Kraft-Auslenkungsrelationen für FJC und WLC zeigt, dass ein WLC-Modell eine signifikant bessere Beschreibung der experimentellen Kraft-Auslenkungscurven liefert als ein FJC-Modell bei größeren Kräften. Es lässt sich eine Persistenzlänge von $L_p \simeq 50\text{ nm}$ bestimmen aus diesen Experimenten.

5.8 Literaturverzeichnis Kapitel 5

- [1] P. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [2] M. Doi und S. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1988.
- [3] M. Rubinstein und R. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2003.
- [4] L. Landau und E. Lifschitz. *Elastizitätstheorie*. Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. 7. Akad.-Verlag Berlin, 1989.
- [5] O. Kratky und G. Porod. *Röntgenuntersuchung gelöster Fadenmoleküle*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas **68** (Sep. 1949), 1106–1122.
- [6] A. Ott, M. Magnasco, A. Simon und A. Libchaber. *Measurement of the persistence length of polymerized actin using fluorescence microscopy*. Phys. Rev. E **48** (Sep. 1993), R1642–R1645.
- [7] S. Köster, J. Kierfeld und T. Pfohl. *Characterization of single semiflexible filaments under geometric constraints*. Euro. Phys. J. E **25** (Apr. 2008), 439–49.
- [8] F. Gittes, B. Mickey, J. Nettleton und J. Howard. *Flexural rigidity of microtubules and actin filaments measured from thermal fluctuations in shape*. J. Cell Biol. **120** (Feb. 1993), 923–934.
- [9] J. F. Marko und E. D. Siggia. *Stretching DNA*. Macromolecules **28** (Dez. 1995), 8759–8770.
- [10] S. B. Smith, L. Finzi und C. Bustamante. *Direct Mechanical Measurements of the Elasticity of Single DNA Molecules by Using Magnetic Beads*. Science **258** (Nov. 1992), 1122–1126.
- [11] C. Bustamante, J. F. Marko, E. D. Siggia und S. Smith. *Entropic Elasticity of λ -Phage DNA*. Science **265** (Sep. 1994), 1599–1600.
- [12] C. Bustamante, S. B. Smith, J. Liphardt und D. Smith. *Single-molecule studies of DNA mechanics*. Curr. Opin. Struct. Biol. **10** (2000), 279–285.

5.9 Übungen Kapitel 5

1. Freely-Jointed Chain unter Kraft

Wir betrachten die FJC unter Kraft aus Kapitel 5.7.1.

a) Zeigen Sie Formel (5.7.3) für die Zustandssumme $Z(F, N, T)$.

b) Zeigen Sie, dass die Dehnung in z-Richtung (Kraftrichtung) als

$$z \equiv \langle z_N - z_0 \rangle = k_B T \frac{\partial \ln Z(F, N, T)}{\partial F}$$

erhalten werden kann. Berechnen Sie $z = z(F, N, T)$ und benutzen Sie dabei die Definition der Langevin-Funktion (5.7.6). Diese Funktion taucht auch bei der Berechnung der Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes eines einzelnen klassischen Spins auf. Warum?

c) Diskutieren Sie die Grenzfälle schwacher Dehnung $F \rightarrow 0$ und starker Dehnung $F \rightarrow \infty$, insbesondere im Hinblick auf die Übereinstimmung mit Gl. (5.2.14) für die entropische Feder. Zeigen Sie

$$\begin{aligned} \frac{Fb}{k_B T} &\approx 3 \frac{z}{L} \quad \text{für } \langle z \rangle \ll L \\ \frac{Fb}{k_B T} &\approx \frac{1}{1 - \frac{z}{L}} \quad \text{für } 1 - \frac{z}{L} \ll 1 \end{aligned}$$

Bestimmen Sie die Interpolationsformel (5.7.9), indem Sie mit

$$\frac{Fb}{k_B T} = \frac{1}{1 - \frac{z}{L}} + a \frac{z}{L} + b$$

ansetzen und a und b so bestimmen, dass das Resultat für kleine $z \ll L$ wieder korrekt wird. Vergleichen Sie mit dem exakten Ergebnis aus Teil b) in einem Plot.

2. End-zu-End Abstand und Gyrationradius

Betrachten Sie ein Polymer aus $N + 1$ Atomen (Beads) an Positionen \vec{A}_n mit $n = 0, \dots, N$. Die Summe $\vec{R} = \sum_{n=1}^N \vec{b}_i$ über die Bondvektoren $\vec{b}_n = \vec{A}_n - \vec{A}_{n-1}$ mit $|\vec{b}_n| = b$ für alle n bezeichnet man als End-zu-End Abstand. Der Mittelwert $\langle R^2 \rangle \equiv \langle \vec{R}^2 \rangle$ ist ein Maß für die Ausdehnung des Polymers. Im Folgenden wollen wir $\langle R^2 \rangle$ für die Freely Rotating Chain (FRC) und die Worm-like chain (WLC) berechnen.

a) In einer FRC sind die Winkel $\theta = \vec{t}_n \cdot \vec{t}_{n+1}$ mit $\vec{t}_n = \vec{b}_n / |\vec{b}_n|$ zwischen benachbarten Bondvektoren identisch, allerdings kann der Torsionswinkel ϕ beliebig aus $[0, 2\pi)$ gewählt werden. Berechnen Sie explizit

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle$$

ohne Näherung, d.h. mit *endlichen* geometrischen Reihen (im Gegensatz zu (5.3.5) für die FRC und (5.3.6) für die WLC).

b) Berechnen Sie den mittleren quadratischen End-zu-End Abstand $\langle R^2 \rangle$ als Funktion der Persistenzlänge L_p für die WLC, siehe (5.6.16). Für die Bondkorrelation verwenden Sie die allgemeine Form $\langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle = b^2 \exp(-b|n - m|/L_p)$ mit $L_p = \kappa/k_B T$. Führen Sie Ihre Rechnung im kontinuierlichen Limes

$$\sum_{n=1}^N b \dots \approx \int_0^L ds \dots$$

mit dem Bogenelement ds durch und nähern Sie Ihr Ergebnis für die beiden Fälle $L \gg L_p$ sowie $L \ll L_p$.

c) Ein weiteres Maß für die Ausdehnung des Polymers ist der sogenannte **Gyrationsradius** R_g , der durch

$$\vec{R}_g^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{n=0}^N (\vec{A}_n - \vec{R}_{\text{cm}})^2 = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^N (\vec{A}_n - \vec{A}_m)^2 \quad (5.9.1)$$

definiert ist, wobei $\vec{R}_{\text{cm}} = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \vec{A}_i$ der Schwerpunkt des Polymers ist. Zeigen Sie, dass die beiden Definitionen in (5.9.1) äquivalent sind. Berechnen Sie den Gyrationsradius einer Freely Jointed Chain.

d) Berechnen Sie nun den quadratischen Gyrationsradius eines geschlossenen Polymerrings, den Sie dafür zweckmäßig in zwei Teilstücke unterteilen. Sie können den Ring, aber auch beliebige Teilstücke, als ideal annehmen, so dass die Vektoren $\vec{r} - \vec{r}'$ (siehe Abbildung) einer Gaußverteilung genügen (siehe Vorlesung). Rechnen Sie auch hier wieder im kontinuierlichen Limes bzw. überführen Sie die auftretenden Summen in Integrale. Wie hängt Ihr Ergebnis mit dem Ergebnis $\vec{R}_g^2 = Nb^2/6$ eines nicht geschlossenen Polymers zusammen? Wie könnte man das interpretieren?

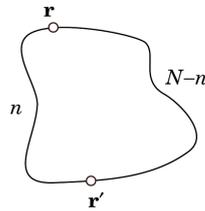


Abbildung 5.25: Geschlossener Polymerring mit zwei Zwischenpunkten \vec{r} und \vec{r}' und zwei entsprechenden Segmenten mit den Längen nb und $(N-n)b$.

3. Eingeschränkte ideale Ketten

Wir betrachten wie in Kapitel (5.5) eine Gaußsche ideale Kette in externen Potentialen. Die eingeschränkte Zustandssumme $G_L(\vec{R})$ einer solchen Kette der Länge L und mit End-zu-End-Vektor \vec{R} in einem Potential $V(\vec{R})$ pro Polymerlänge lässt sich durch die Differentialgleichung (5.5.5),

$$\partial_L G_L(\vec{R}) = \left(\frac{b}{2d} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 - \beta V(\vec{R}) \right) G_L(\vec{R})$$

ausdrücken.

a) Berechnen Sie die freie Energie und die Segmentverteilung einer solchen Kette im thermodynamischen Limes $L \rightarrow \infty$ in einem harmonischen Potential $V(\vec{R}) = \frac{1}{2}kR^2$.

b) Nun betrachten wir stückweise lineare Potentiale

$$V_1(\vec{R}) = \alpha|x|$$

$$V_2(\vec{R}) = \begin{cases} \alpha x & x > 0 \\ \infty & x \leq 0 \end{cases},$$

die beide nur von der x -Koordinate abhängen. Berechnen Sie auch hier die freie Energie und die Segmentverteilung im thermodynamischen Limes. Beachten Sie für V_1 die Symmetrie/Antisymmetrie Ihrer Lösung und fordern Sie geeignete Randbedingungen bei $x = 0$ für beide Potentiale.

Hilfreich könnte die Airy-Gleichung $\partial_u^2 \psi - u\psi = 0$ mit den Lösungen $\psi = \text{Ai}(u)$ und $\text{Bi}(u)$ sein (nur $\text{Ai}(u)$ verschwindet im Unendlichen exponentiell). Die erste Nullstelle von $\text{Ai}(u)$ ist durch $u_0 = -2.338$ gegeben, die erste Nullstelle von $\text{Ai}'(v)$ durch $v_0 = -1.019$.

6 Differentialgeometrie von Flächen

Literatur zu diesem Teil: Differentialgeometrie aus [1, 2, 3], Elastizitätstheorie aus [4].

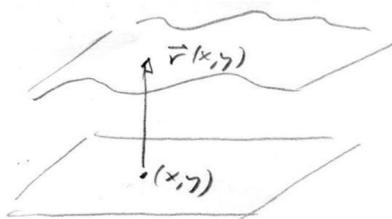
Die Differentialgeometrie von Flächen ist notwendig, um Kontinuumsmodelle für wichtige zweidimensionale physikalische Systeme wie dünne elastische Schalen, flüssige Grenzflächen und Lipid-Membranen formulieren zu können.

Wir betrachten reguläre **Flächen**, die im \mathbb{E}^3 eingebettet sind, also dem \mathbb{R}^3 ausgestattet mit einem Skalarprodukt, um Längen und Winkel im einbettenden Raum zu messen. Mathematisch wird eine Fläche durch ihre **Parametrisierung** zugänglich, d.h. eine differenzierbare **Abbildung**

$$(u, v) \longrightarrow \vec{r}(u, v) \in \mathbb{R}^3 \tag{6.0.1}$$

wo $(u, v) \in U \subset \mathbb{R}^2$ die Parameter zur Beschreibung der Fläche sind. Bei einer **regulären** Fläche ist die Abbildung (6.0.1) lokal invertierbar.

Oft werden die üblichen angepassten Koordinaten zur Parametrisierung gekrümmter Flächen verwendet, also Kugelkoordinaten um "runde" Flächen zu parametrisieren oder Zylinderkoordinaten für "zylinderartige" Flächen. Ein anderes wichtiges **Beispiel** zu Beschreibung von schwach gekrümmten Flächen ist die sogenannte **Monge-Parametrisierung**.



Die schwach gekrümmte Fläche wird dabei über einer planaren Referenzfläche mit kartesischen Koordinaten (x, y) durch ein Höhenfeld $z(x, y)$ parametrisiert:

$$\vec{r}(x, y) = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z(x, y) \end{pmatrix} \tag{6.0.2}$$

Oft werden Flächen auch **implizit** definiert über

$$F(\vec{r}) = F(x, y, z) = 0 \tag{6.0.3}$$

als Nullstellen einer diff'baren Funktion $F : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$, z.B. eine Kugel mit Radius R durch $x^2 + y^2 + z^2 - R^2 = 0$.

6.1 Tangentenvektoren und Normalenvektor

Wir können für jede parametrisierte Fläche (wegen Differenzierbarkeit) **zwei Tangentenvektoren** definieren,

$$\begin{aligned} \vec{r}_u &\equiv \partial_u \vec{r} \equiv \partial_1 \vec{r} \\ \vec{r}_v &\equiv \partial_v \vec{r} \equiv \partial_2 \vec{r}, \end{aligned} \tag{6.1.1}$$

die in Richtung der zwei Koordinatenlinien zeigen. In einem beliebigen Punkt $\vec{r}(u_0, v_0)$ auf der Fläche spannen $\vec{r}_u(u_0, v_0)$ und $\vec{r}_v(u_0, v_0)$ dann den lokalen **Tangententialraum** $T_{(u_0, v_0)}$ auf (weil Fläche regulär, sollten die Tangentenvektoren linear unabhängig sein). Senkrecht dazu steht der **Einheits-Normalenvektor**

$$\vec{n} \equiv \frac{\vec{r}_u \times \vec{r}_v}{|\vec{r}_u \times \vec{r}_v|}, \tag{6.1.2}$$

für dessen Definition wir hier das im einbettenden Raum \mathbb{R}^3 Kreuzprodukt verwendet haben.¹ Das Kreuzprodukt beruht auf dem Orthogonalitätsbegriff (finde zu zwei linear unabhängigen Vektoren einen dritten orthogonalen) und damit letztendlich auf dem Skalarprodukt des \mathbb{R}^3 . Der Begriff einer Flächennormalen macht also nur bei Einbettung der Fläche in den \mathbb{R}^3 Sinn.

6.2 Erste Fundamentalform, Metrik

Der metrische Tensor g_{ij} enthält die Koeffizienten der ersten Fundamentalform und dient dazu, Längen, Winkel und Flächeninhalt zu messen.

Längen, Winkel und Flächeninhalte werden mit Hilfe der **ersten Fundamentalform** oder **Metrik** gemessen, die mathematisch eine bilineare Form (Skalarprodukt) auf dem Tangentialraum ist, das dort Längen und Winkel misst mit Hilfe des im \mathbb{R}^3 definierten Standard-Skalarproduktes. In Koordinatendarstellung ist sie ein Tensor 2. Stufe (also eine Matrix mit entsprechendem Transformationsverhalten beim Wechsel des Koordinatensystems, d.h. bei Umparametrisierung), der **metrische Tensor**

$$g_{ij} \equiv \partial_i \vec{r} \cdot \partial_j \vec{r} = \begin{pmatrix} E & F \\ F & G \end{pmatrix} \quad (6.2.1)$$

mit dem Inversen ²

$$(g^{-1})_{ij} = g^{ij} = \frac{1}{g} \begin{pmatrix} G & -F \\ -F & E \end{pmatrix},$$

wobei

$$g \equiv \det g_{ij} = EF - F^2$$

die Determinante ist.

Einige Bemerkungen zum Metrikbegriff:

- Wir haben in (6.2.1) die Metrik über das \mathbb{R}^3 -Skalarprodukt der Tangentenvektoren eingeführt.
- Der allgemeinere Begriff der Riemannschen Metrik $g_{ij}(u, v)$ fordert, dass in jedem Punkt $\vec{r}(u, v)$ eine Metrik existiert mit allen Eigenschaften eines Skalarproduktes (bilinear, symmetrisch, positiv definit). Dieser Metrikbegriff ist in der allgemeinen Relativität wichtig: dort wird in der 4-dim. Raumzeit die Metrik durch die Massenverteilung an jedem Punkt bestimmt (und nicht durch eine Einbettung in einen höher-dimensionalen Raum).
- Die Metrik ist also eine “innere” Eigenschaft der Fläche, die nicht notwendigerweise mit der Einbettung zusammenhängt. Entsprechend bezeichnet man die geometrischen Eigenschaften, die nur mit der Metrik zusammenhängen auch als “innere Geometrie” der Fläche.

¹ Wir haben außerdem angenommen, dass die Fläche **orientierbar** ist, also ein wohldefiniertes “außen” und “innen” besitzt. In eine dieser Richtungen zeigt der Normalenvektor.

² Wenn man Heben und Senken der Indizes mit Hilfe der Metrik wie in der speziellen Relativität einführt, gilt zwangsläufig $(g^{-1})_{ij} = g^{ij}$ oder $g_{ij}g^{jk} = \delta_i^k$ (mit Einstein-Summenkonvention).

6.2.1 Länge

Mit der Metrik können Längen auf der Fläche gemessen werden. Die Länge einer Kurve $\vec{c}(t) = (\vec{r} \circ \gamma)(t)$ auf der Fläche, die mit $\gamma : t \rightarrow (u, v)$ in der Parameterebene der Fläche parametrisiert ist,

$$\begin{aligned} L &= \int dt |\dot{\vec{c}}| = \int dt |\dot{\gamma}_1 \partial_1 \vec{r} + \dot{\gamma}_2 \partial_2 \vec{r}| \\ &= \int dt (E\dot{\gamma}_1^2 + 2F\dot{\gamma}_1\dot{\gamma}_2 + G\dot{\gamma}_2^2)^{1/2} \\ &= \int dt (\dot{\gamma}_i g_{ij} \dot{\gamma}_j)^{1/2} \quad (\text{mit Einstein-Summenkonvention}), \end{aligned}$$

ist durch die Angabe der Metrik und der Parametrisierung $\gamma(t)$ bestimmt. Bei Umparametrisierung der Fläche und entsprechender Umparametrisierung von $\gamma(t)$ bleibt die Länge der Kurve invariant und ist damit eine geometrische Eigenschaft der Kurve.

6.2.2 Flächeninhalt

Flächen werden über das Flächenelement

$$dA = |\vec{r}_u \times \vec{r}_v| dudv = \sqrt{g} dudv \quad (6.2.2)$$

gemessen, das invariant unter Umparametrisierung der Fläche. Damit ist auch der Flächeninhalt

$$A = \int dudv |\vec{r}_u \times \vec{r}_v| = \int dudv \sqrt{g} \quad (6.2.3)$$

durch Angabe der Metrik bestimmt und invariant unter Umparametrisierung und beschreibt damit eine geometrische Eigenschaft der Fläche.

Als **Beispiel** betrachten wir die in Kugelkoordinaten parametrisierte Kugeloberfläche

$$\vec{r}(\theta, \phi) = R \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

mit Tangentenvektoren

$$\partial_\theta \vec{r} = R \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \\ \cos \theta \sin \phi \\ -\sin \theta \end{pmatrix} = R \vec{e}_\theta, \quad \partial_\phi \vec{r} = R \sin \theta \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix} = R \sin \theta \vec{e}_\phi.$$

Damit ergibt sich die Metrik

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} R^2 & 0 \\ 0 & R^2 \sin^2 \theta \end{pmatrix}, \quad \sqrt{g} = R^2 |\sin \theta| = |\partial_\theta \vec{r} \times \partial_\phi \vec{r}|$$

und der Flächeninhalt

$$A = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi R^2 \sin \theta = 4\pi R^2.$$

6.3 Zweite Fundamentalform, Krümmung

Der Krümmungstensor h_{ij} enthält die Koeffizienten zweite Fundamentalform misst die Krümmung der Fläche im einbettenden Raum. Wir definieren mittlere und Gaußsche Krümmung der Fläche.

Die **zweite Fundamentalform** beschreibt, wie sich die Tangentialebene bzw. der Normalenvektor entlang der Fläche ändert. Die zweite Fundamentalform ist mathematisch eine bilineare Form (Skalarprodukt) auf dem Tangentialraum. Ihre Koeffizienten sind der **Krümmungstensor**³

$$h_{ij} \equiv -\partial_i \vec{n} \cdot \partial_j \vec{r} \stackrel{\vec{n} \cdot \partial_j \vec{r} = 0}{=} \vec{n} \cdot \partial_i \partial_j \vec{r} = \begin{pmatrix} L & M \\ M & N \end{pmatrix} \quad (6.3.1)$$

Alternativ können wir von der Relation $\vec{n}^2 = 1$ ausgehen, die (nach Anwendung von ∂_i auf beiden Seiten) auf

$$\partial_i \vec{n} \cdot \vec{n} = 0,$$

führt, also liegen die Ableitungen $\partial_i \vec{n}$ im Tangentialraum, und wir können sie als Linearkombinationen der $\partial_j \vec{r}$ schreiben. Die entsprechenden Koeffizienten bilden die **Weingarten-Matrix** a_i^j :

$$\partial_i \vec{n} = a_i^j \partial_j \vec{r} \quad (6.3.2)$$

(wieder mit Einstein-Summenkonvention hier und im Folgenden). Dies sind die **Weingarten-Gleichungen**. In Lehrbüchern [2] findet sich auch oft alternativ die Form $\partial_i \vec{n} = a_{ji} \partial_j \vec{r}$ oder eine Definition, die ein zusätzliches negatives Vorzeichen enthält [1], $\partial_i \vec{n} = -l_{ij} \partial_j \vec{r}$ (mit einer Weingarten-Matrix $l_{ij} = -a_i^j$). Die Weingarten-Matrix a_i^j ist die Koordinatendarstellung der linearen **Weingarten-Abbildung** A , die jedem Tangentialvektor \vec{t} die Richtungsableitung des Normalenvektors in diese Richtung zuordnet, die auch im Tangentialraum liegt:

$$A : T_{(u,v)} \rightarrow T_{(u,v)} : \vec{t} \rightarrow \partial_{\vec{t}} \vec{n}.$$

Offensichtlich enthalten die Weingarten-Gleichungen (6.3.2) mit der Weingarten-Matrix die gleiche Information wie die zweite Fundamentalform (6.3.1). Die Beziehung zwischen beiden erhalten wir, wenn wir (6.3.2) in die Fundamentalform (6.3.1) einsetzen:

$$h_{ij} = -a_i^n g_{nj} \Rightarrow a_i^j = -h_{ik} g^{kj} = -h_i^j,$$

a_i^j und h_{ij} unterscheiden sich also nur durch ein Vorzeichen und das Heben eines Indexes. In Matrixschreibweise gilt dann

$$\underline{a} = -\underline{h} \cdot \underline{g}^{-1} \quad (6.3.3)$$

Explizit lautet die Weingarten-Matrix dann

$$a_i^j = - \begin{pmatrix} L & M \\ M & N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} G & -F \\ -F & E \end{pmatrix} \frac{1}{EG - F^2}$$

Während die Metrik g_{ij} im Tangentialraum die "innere Geometrie" einer Fläche beschreibt, beschreiben h_{ij} oder a_i^j die "äußere Geometrie": Um g_{ij} zu bestimmen können Längenmessungen auf der Fläche durchgeführt werden, um h_{ij} zu bestimmen, muss die Änderung der Tangentialebenen im äußeren, einbettenden \mathbb{R}^3 bestimmt werden.

6.3.1 Gaußsche und mittlere Krümmung

Mit Hilfe der Weingarten-Matrix a_i^j definieren wir die Krümmung einer Fläche. Da die Krümmung eine geometrische Eigenschaft der Fläche sein soll, die nicht von ihrer Parametrisierung abhängt,

³ In der Definition von h_{ij} kann das Vorzeichen auch anders gewählt werden. Wir wählen das Vorzeichen wie in der mathematischen Literatur üblich, so dass Krümmungen weg vom Normalenvektor als negativ gezählt werden. Daher wird die Kugel mit nach außen gerichteter Normale später negative mittlere Krümmung haben. Dies ist eine reine Konventionsfrage.

kann ein Krümmungsbegriff nur auf den Invarianten der Matrix a_i^j beruhen. Jede 2x2 Matrix hat **2 Invarianten**, z.B. ihre beiden Eigenwerte oder Spur und Determinante der Matrix.

Wir verwenden zunächst $\det a_i^j$ und $\text{Sp } a_i^j$, um zwei Krümmungen zu definieren. Die **Gaußsche Krümmung** ist

$$K = \det a_i^j \quad (6.3.4)$$

und kann nach (6.3.2) auch als

$$K = \det a_i^j = \frac{LN - M^2}{EG - F^2} = \frac{\det \underline{h}}{\det \underline{g}}$$

geschrieben werden. Die **mittlere Krümmung** ist

$$H = -\frac{1}{2} \text{Sp } a_i^j \quad (6.3.5)$$

und kann auch als

$$H = -\frac{1}{2} \text{Sp } a_i^j = \frac{LG - 2FM + EN}{2(EG - F^2)} = \frac{1}{2} \text{Sp } \underline{hg}^{-1}$$

geschrieben werden.

Wir können Gaußsche und mittlere Krümmung auch mit Hilfe von 2 anderen Invarianten, den **2 Eigenwerten** k_i von $-a_i^j = h_i^j$, die als **Hauptkrümmungen** bezeichnet werden, ausdrücken:

$$K = k_1 k_2, \quad H = \frac{1}{2}(k_1 + k_2). \quad (6.3.6)$$

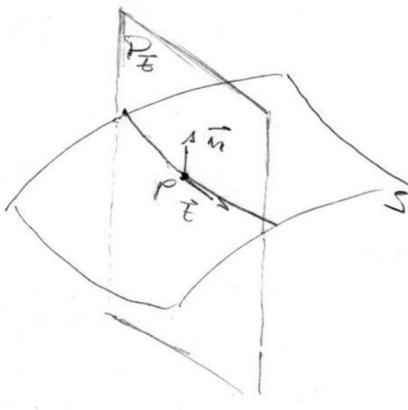
Umgekehrt gilt

$$k_{1/2} = H \pm \sqrt{H^2 - K}$$

Gaußsche Krümmung K und mittlere Krümmung H sind mit diesen Definitionen invariant unter Umparametrisierung und damit eine geometrische Eigenschaft der Fläche. Für eine 2x2 Matrix gibt es auch keine weiteren unabhängigen Invarianten und somit ist diese geometrische Information auch erschöpfend.

6.3.2 Hauptkrümmungen

Wir wollen nun noch eine einfache geometrische Interpretation der beiden Hauptkrümmungen k_1 und k_2 in einem Punkt p einer Fläche S geben.



Wir betrachten dazu die Ebene $P_{\vec{t}}(p)$, die vom Flächennormalenvektor $\vec{n}(p)$ und einem Tangentenektor $\vec{t}(p)$ in p aufgespannt wird. Der Schnitt der Ebene mit der Fläche erzeugt eine ebene Schnittkurve $\vec{R}_{\vec{t}} = P_{\vec{t}}(p) \cap S$. Die Krümmung dieser Kurve ist nach den Frenet-Gleichungen (5.6.3) $c_{\vec{t}} = -\partial_s \vec{n} \cdot \hat{\vec{t}}$ mit der Kurvennormalen $\vec{n}(s)$ und dem Tangenteneinheitsvektor $\hat{\vec{t}}$. Die Kurvennormale $\vec{n}(s)$ ist gleich der Flächennormalen $\vec{n}(p)$ per Konstruktion.

Wir parametrisieren die Schnittkurve in Bogenlänge s durch Funktionen $(u(s), v(s))$ im Parameter-
raum der Fläche:

$$\vec{R}_{\vec{t}}(s) = \vec{r}(u(s), v(s)) \text{ , mit Punkt } p = \vec{R}_{\vec{t}}(0)$$

Die Einheitstangente $\hat{t}(s)$ ist dann

$$\hat{t}(s) = \frac{d\vec{R}_{\vec{t}}(s)}{ds} = u'(s)\partial_1\vec{r} + v'(s)\partial_2\vec{r},$$

was zu folgender Bedingung an die Parametrisierung $(u(s), v(s))$ führt:

$$1 = \hat{t}^2(s) = [u'(s)\partial_1\vec{r} + v'(s)\partial_2\vec{r}]^2 = \begin{pmatrix} u'(s) \\ v'(s) \end{pmatrix}^t \underline{g} \begin{pmatrix} u'(s) \\ v'(s) \end{pmatrix} \quad (6.3.7)$$

mit der Metrik $g_{ij} = \partial_i\vec{r} \cdot \partial_j\vec{r}$.

Die Kurvennormale $\vec{n}(s)$ an $\vec{R}_{\vec{t}}(s)$ ist gleich der Flächennormalen $\vec{n}(p)$ per Konstruktion, also

$$\begin{aligned} \vec{n}(s) &= \vec{n}(u(s), v(s)) \\ \partial_s\vec{n} &= u'(s)\partial_1\vec{n} + v'(s)\partial_2\vec{n}. \end{aligned}$$

Damit wird die Krümmung der Kurve $\vec{R}_{\vec{t}}$

$$\begin{aligned} c_{\vec{t}} &= -\partial_s\vec{n} \cdot \hat{t} \\ &= -[u'(s)\partial_1\vec{n} + v'(s)\partial_2\vec{n}] \cdot [u'(s)\partial_1\vec{r} + v'(s)\partial_2\vec{r}] \\ &= \begin{pmatrix} u'(s) \\ v'(s) \end{pmatrix}^t \underline{h} \begin{pmatrix} u'(s) \\ v'(s) \end{pmatrix} \quad (6.3.8) \end{aligned}$$

mit dem Krümmungstensor $h_{ij} = -\partial_i\vec{n} \cdot \partial_j\vec{r}$ aus (6.3.1).

Wir definieren nun ein Skalarprodukt in der (u, v) -Parameterebene, also im zum \mathbb{R}^2 isomorphen
Tengentialraum in p :

$$\langle \vec{a}, \vec{b} \rangle_g \equiv \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}^t \underline{g} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}$$

Damit gilt in p ($s = 0$):

- a) Die Bogenlängenbedingung (6.3.7) an $\vec{u} \equiv \begin{pmatrix} u'(0) \\ v'(0) \end{pmatrix}$ bzw. $\hat{t} = u_i\partial_i\vec{r}$:

$$\hat{t}^2 = 1 \quad \iff \quad \langle \vec{u}, \vec{u} \rangle_g = 1$$

- b) Die Krümmung (6.3.8) der Kurve $\vec{R}_{\vec{t}}$:

$$\begin{aligned} c_{\vec{t}} &= \vec{u}^t \underline{h} \vec{u} = \vec{u}^t \underline{h} \underline{g}^{-1} \underline{g} \vec{u} = \langle \vec{u}, \underline{h} \underline{g}^{-1} \vec{u} \rangle_g \\ &\stackrel{(6.3.3)}{=} -\langle \vec{u}, \underline{a} \vec{u} \rangle_g \end{aligned}$$

Es folgt dann mit Hilfe bekannter Sätze über quadratische Formen aus der linearen Algebra oder in
Analogie mit dem Ritzschen Variationsverfahren aus der Quantenmechanik, dass der Vektor \vec{u} , der

$$\frac{-\langle \vec{u}, \underline{a} \vec{u} \rangle_g}{\langle \vec{u}, \vec{u} \rangle_g}$$

extremalisiert, auch ein Eigenvektor von $-\underline{a}$ ist und damit

$$\begin{aligned} \text{max. und min. Krümmung der Schnittkurve } \vec{R}_{\vec{t}} = \text{Eigenwerte von } -\underline{a} \\ \stackrel{(6.3.6)}{=} \text{Hauptkrümmungen } k_1 \text{ und } k_2. \end{aligned}$$

(6.3.9)

Dieses Ergebnis liefert eine etwas anschaulichere Interpretation der Hauptkrümmungen in einem Punkt p : Wir betrachten alle möglichen normalen Ebenen $P_{\vec{t}}(p)$ und suchen die minimale und maximale Krümmung der Schnittkurven. Es gilt dann auch $k_i = -1/R_i$ ($i = 1, 2$) mit den lokalen Krümmungsradien R_i der extremal gekrümmten Schnittkurven. Außerdem folgt aus der Orthogonalität von Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten auch, dass die Hauptkrümmungsrichtungen zueinander orthogonal sind (wenn $k_1 \neq k_2$).

6.3.3 Beispiele

Wir betrachten Beispiele zur Illustration des Krümmungsbegriffes.

Kugel

Das erste Beispiel ist wieder die Kugeloberfläche

$$\vec{r}(\theta, \phi) = R \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}.$$

Hier finden wir dann einen Normalenvektor

$$\vec{n} = \frac{\partial_{\theta} \vec{r} \times \partial_{\phi} \vec{r}}{|\partial_{\theta} \vec{r} \times \partial_{\phi} \vec{r}|} = \vec{e}_{\theta} \times \vec{e}_{\phi} = \vec{e}_r = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}.$$

Um den Krümmungstensor (6.3.1) zu bestimmen, müssen wir die Ableitungen des Normalenvektors und die Tangentenvektoren kennen:

$$\begin{aligned} \partial_{\theta} \vec{n} &= \vec{e}_{\theta}, & \partial_{\phi} \vec{n} &= \sin \theta \vec{e}_{\phi} \\ \partial_{\theta} \vec{r} &= R \vec{e}_{\theta}, & \partial_{\phi} \vec{r} &= R \sin \theta \vec{e}_{\phi} \end{aligned}$$

Damit finden wir

$$\begin{aligned} h_{ij} &= -\partial_i \vec{n} \cdot \partial_j \vec{r} = - \begin{pmatrix} R & 0 \\ 0 & R \sin^2 \theta \end{pmatrix} \\ (g^{-1})_{ij} &= \begin{pmatrix} 1/R^2 & 0 \\ 0 & 1/R^2 \sin^2 \theta \end{pmatrix} \\ \underline{a} &= -\underline{hg}^{-1} = \frac{1}{R} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

und wir können sofort die Hauptkrümmungen als Eigenwerte und H und K als Spur bzw. Determinante ablesen:

$$k_1 = k_2 = -\frac{1}{R}, \quad H = -\frac{1}{R}, \quad K = \frac{1}{R^2} > 0$$

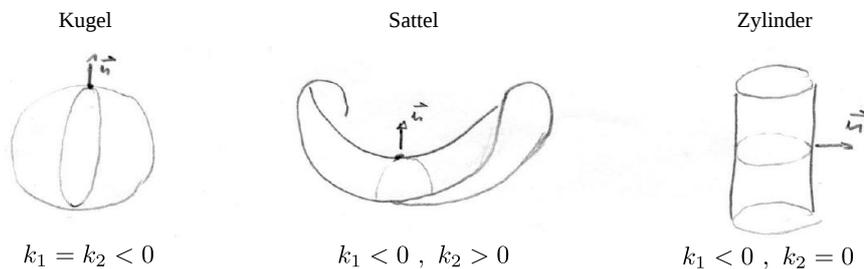
Wie anschaulich zu erwarten sind beide Hauptkrümmungen gleich und durch den inversen Kugelradius gegeben. Insbesondere ist die Kugel eine im \mathbb{E}^3 eingebettete Fläche *konstanter positiver Gaußscher Krümmung*. Nach einem Theorem von Hilbert (1901) existiert ein Pendant mit konstanter *negativer* Gaußscher Krümmung nicht; solche Flächen lassen sich nicht überschneidungsfrei in den \mathbb{E}^3 einbetten.

Zum Vorzeichen der Krümmungen merken wir an:

- Die Normale \vec{n} kann in 2 Richtungen zeigen (bei der Kugel nach außen oder innen), die 2 möglichen Orientierungen der Fläche entsprechen.
- Ändert man die Orientierung der Fläche, ändert die mittlere Krümmung H ihr Vorzeichen (hier ist das Vorzeichen also auch eine Konventionsfrage), während K invariant bleibt.

Kugel, Sattel, Zylinder

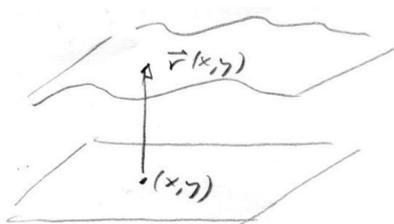
Es gibt 3 Prototypen von Flächen:



- Eine lokal **kugelartige (sphärische)** Fläche hat Hauptkrümmungen *gleichen* Vorzeichens, so dass $K > 0$; Punkte mit $K > 0$ heißen auch **elliptisch**. Bei der Kugel (in unserer Orientierung) gilt dann $H < 0$.
- Eine lokal **sattelartige** Fläche hat Hauptkrümmungen *unterschiedlichen* Vorzeichens, so dass $K < 0$; Punkte mit $K < 0$ heißen auch **hyperbolisch**.
- Bei einer lokal **zylinderartigen** Fläche *verschwindet* eine der Hauptkrümmungen, so dass $K = 0$; Punkte mit $K = 0$ heißen auch **parabolisch**. Bei dem Zylinder (in unserer Orientierung) gilt dann $H < 0$.

Auf einem Torus sind beispielsweise alle drei lokalen Flächenarten realisiert (siehe Aufgabe 1). Das oben erwähnte Theorem von Hilbert besagt also, dass das sattelartige Äquivalent einer Kugel nicht in den dreidimensionalen Raum eingebettet werden kann. Wir werden dieses Problem bei den periodischen Minimalflächen in Kapitel 7.2 noch einmal diskutieren.

Monge-Parametrisierung



Schließlich berechnen wir noch Krümmungen schwach gekrümmter Flächen in der Monge-Parametrisierung

$$\vec{r}(x, y) = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z(x, y) \end{pmatrix}$$

Die Metrik ist dann

$$g_{ij} = \delta_{ij} + (\partial_i z)(\partial_j z) = \begin{pmatrix} 1 + (\partial_x z)^2 & \partial_x z \partial_y z \\ \partial_x z \partial_y z & 1 + (\partial_y z)^2 \end{pmatrix}.$$

Für $(\partial_x z)^2, (\partial_y z)^2 \ll 1$ finden wir damit das Flächenelement

$$\sqrt{g} = (1 + (\partial_x z)^2 + (\partial_y z)^2)^{1/2} \approx 1 + \frac{1}{2}(\vec{\nabla}z)^2 + \mathcal{O}(\partial_i z^4).$$

Für den Normalenvektor finden wir

$$\vec{n} = \frac{1}{(1 + (\partial_x z)^2 + (\partial_y z)^2)^{1/2}} \begin{pmatrix} -\partial_x z \\ -\partial_y z \\ 1 \end{pmatrix} \approx \vec{e}_z + \mathcal{O}(\partial_i z)$$

und damit nach (6.3.1) den Krümmungstensor

$$\begin{aligned} h_{ij} &= \vec{n} \cdot \partial_{ij} \vec{r} = \vec{n} \cdot \vec{e}_z \partial_i \partial_j z \\ &= \frac{1}{(1 + (\partial_x z)^2 + (\partial_y z)^2)^{1/2}} = \partial_i \partial_j z \approx \partial_i \partial_j z + \mathcal{O}(\partial_i \partial_j z \cdot (\partial_k z)^2) \end{aligned} \quad (6.3.10)$$

und damit

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \frac{(1 + (\partial_x z)^2) \partial_y^2 z - 2 \partial_x z \partial_y z \partial_x \partial_y z + (1 + (\partial_y z)^2) \partial_x^2 z}{(1 + (\partial_x z)^2 + (\partial_y z)^2)^{3/2}} \\ K &= \frac{\partial_x^2 z \partial_y^2 z - (\partial_x \partial_y z)^2}{(1 + (\partial_x z)^2 + (\partial_y z)^2)^{1/2}} \end{aligned}$$

und näherungsweise für $(\partial_x z)^2, (\partial_y z)^2 \ll 1$

$$\begin{aligned} H &\approx \frac{1}{2}(\partial_x^2 z + \partial_y^2 z) = \frac{1}{2}\Delta z \\ K &\approx \partial_x^2 z \partial_y^2 z - (\partial_x \partial_y z)^2 = \det(\partial_i \partial_j z) \end{aligned} \quad (6.3.11)$$

Außerdem folgt eine einfache exakte Beziehung zwischen Divergenz des Normalenvektors und mittlerer Krümmung

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n} = -2H. \quad (6.3.12)$$

Parallelflächen

Wir werden später besonders bei der Betrachtung von Lipidmembranen **Parallelflächen** betrachten, die aus einer Fläche $\vec{r}(u, v)$ durch Verschiebung um eine (kleine) *konstante* Länge l in Normalenrichtung entstehen:

$$\vec{r}_l(u, v) \equiv \vec{r}(u, v) + l\vec{n}(u, v).$$

Es gilt dann

$$\partial_i \vec{r}_l = \partial_i \vec{r} + l \partial_i \vec{n} \stackrel{(6.3.2)}{=} \partial_i \vec{r} + l a_i^m \partial_m \vec{r} = (\delta_i^m + l a_i^m) \partial_m \vec{r} \quad (6.3.13)$$

und damit $\partial_i \vec{r}_l \cdot \vec{n} = 0$ (sowohl $\partial_i \vec{r}$ als auch $\partial_i \vec{n}$ liegen in der Tangentialebene). Daher hat die Parallelfläche überall den gleichen Normalenvektor wie die ursprüngliche Fläche, $\vec{n}_l = \vec{n}$, was den Namen Parallelfläche rechtfertigt.

Wir wollen zunächst die Krümmungen der Parallelfläche berechnen. Die definierende Gleichung (6.3.2), liefert dann für die Parallelfläche

$$\begin{aligned} \partial_i \vec{n} &\stackrel{(6.3.2)}{=} (a_l)_i^j \partial_j \vec{r}_l \\ &\stackrel{(6.3.13)}{=} (a_l)_i^j (\delta_i^m + l a_i^m) \partial_m \vec{r} \end{aligned}$$

Vergleich mit (6.3.2) für die ursprüngliche Fläche, $\partial_i \vec{r} = a_i^m \partial_m \vec{r}$ liefert dann die Beziehung

$$\begin{aligned} a_i^m &= (a_l)_i^j (\delta_i^m + l a_i^m) \\ \text{oder } \underline{a} &= \underline{a}_l \left(\underline{1} + l \underline{a} \right) \\ -\underline{a}_l &= -\underline{a} \left(\underline{1} - l \underline{a} \right)^{-1} \end{aligned}$$

Für die Eigenwerte von $-\underline{a}_l$, die Hauptkrümmungen $k_i = 1/r_i$ mit den Krümmungsradien r_i , gilt dann

$$k_{l,i} = k_i \frac{1}{1 + l k_i} = \frac{1}{r_i} \frac{1}{1 + l/r_i} = \frac{1}{r_i + l}, \quad (6.3.14)$$

was anschaulich der Vorstellung entspricht, dass die Krümmungsradien durch Parallelverschiebung um $l > 0$ zunehmen. Entsprechend gilt (siehe Übung 3)

$$H_l = \frac{H - lK}{1 - 2lH + l^2K} \quad \text{und} \quad K_l = \frac{K}{1 - 2lH + l^2K} \quad (6.3.15)$$

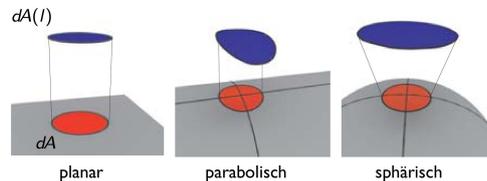
Außerdem gilt nach (6.3.13) für den metrischen Tensor

$$\underline{g}_l = \underline{g} + 2l\underline{a}\underline{g} + l^2\underline{a}^2\underline{g}$$

woraus (Übung 3)

$$\det \underline{g}_l = (\det \underline{g})(1 - 2lH + l^2K)^2$$

$$\text{und } \sqrt{g_l} = \sqrt{g} |1 - 2lH + l^2K| \quad (6.3.16)$$



(Abb. aus [5])

folgt.

Daraus folgt, wie ein Flächenstückchen dA durch die Parallelverschiebung seinen Flächeninhalt nach $dA(l)$ ändert: Planare Stücke mit $H = K = 0$ ändern ihren Inhalt nicht, parabolische Stücke (mit $H < 0$, $K = 0$) vergrößern ihren Flächeninhalt um einen Faktor $1 + 2l|H| > 1$ für kleine l und sphärische Stücke (mit $H < 0$, $K > 0$) vergrößern ihren Flächeninhalt um einen Faktor $1 + 2l|H| + l^2K > 1$.

6.3.4 Theorema Egregium, Satz von Gauß-Bonnet

Wir geben hier noch (ohne Beweise) zwei wichtige Theoreme an, die tiefgehende Aussagen über Krümmungen, insbesondere über die Gaußsche Krümmung K machen.

Zum einen ist das das **Theorema egregium** von Gauß:

$$\text{Die Gaußsche Krümmung } K \text{ ist } \textit{vollständig} \text{ durch die Metrik } g_{ij} \text{ bestimmt.}$$

(6.3.17)

Der genaue Zusammenhang zwischen Metrik und Gaußscher Krümmung ist durch Ableitungen der Metrik (die sogenannten Christoffel-Symbole) gegeben und wird hier nicht benötigt. Das Theorema egregium zeigt, dass die Gaußsche Krümmung K tatsächlich auch eine "innere" Eigenschaft der Fläche ist, die nur von der Metrik und damit nicht von der Einbettung in den \mathbb{R}^3 abhängt. Für die mittlere Krümmung H gilt dies nicht.

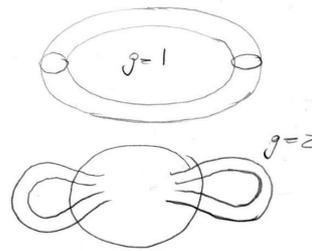
Der (**globale**) **Satz von Gauß-Bonnet** macht eine Aussage über die über eine geschlossene Fläche integrierte Gaußsche Krümmung:

$$\oint_{\text{geschl. Fläche}} K dA = 4\pi(1 - g)$$

(6.3.18)

wobei g der **Genus** der geschlossenen Fläche ist.

Der Genus ist eine **topologische Invariante** einer geschlossenen Fläche, die lose gesprochen “die Zahl der Löcher in der Fläche” beschreibt. So gilt $g = 0$ für eine Kugel und $g = 1$ für einen Torus.



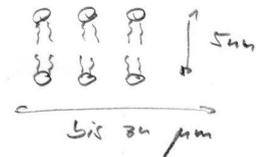
Damit besagt also der Satz von Gauß-Bonnet, dass die integrierte Gaußsche Krümmung $\oint_{\text{geschl. Fläche}} K dA$ eine **topologische Invariante** der Fläche ist, die nur vom Genus abhängt, und sich insbesondere bei allen Variationen der Fläche nicht ändert, die den Genus nicht ändern. Dies wird eine wichtige Rolle für Energiefunktionale von geschlossenen Lipidmembranen spielen.

6.4 Geometrie und Energie “weicher Grenzflächen”

Wir geben eine kurze Einleitung in die Elastizitätstheorie dreidimensionaler Körper und zweidimensionaler Flächen bzw. elastischer Schalen. Wir leiten vor diesem Hintergrund das Helfrich-Energiefunktional für flüssige Oberflächen her. Spezialfälle sind flüssige Grenzflächen und fluide Membranen.

Unter “weichen” Grenzflächen wollen wir leicht biegbare feste oder “flüssige” Grenzflächen verstehen. **Flüssige Grenzflächen** treten in der weichen Materie an verschiedenen Stellen auf:

- Als **flüssige Grenzflächen** zwischen zwei nicht mischenden fluiden Phasen (z.B. Wasser-Öl) oder zwischen flüssiger und Gasphase (z.B. Wasser-Luft).
- Als **fluide Membranen** aus Lipid-Doppelschichten. Lipide sind **amphiphile** Moleküle mit einem hydrophoben “Schwanz” aus zwei Fettsäuren und einer hydrophilen Kopfgruppe. Diese selbstassemblieren in Doppelschichten auf Grund der hydrophoben Anziehung zwischen den Fettsäuren, siehe Abb. 4.14. In einer fluiden Membran sind die Lipide in jeder der Doppelschichten frei beweglich.
- Als **Seifenfilme**, d.h. flüssige Filme/Lamellen (mit zwei flüssigen Grenzflächen), die zusätzlich durch amphiphile Moleküle (hier Tenside) stabilisiert werden. Seifenfilme bilden Seifenblasen und **Schäume**.



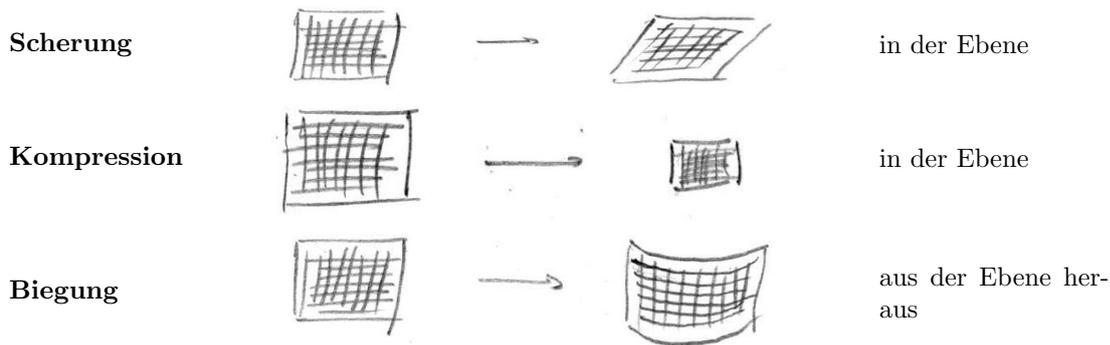
Alle drei Beispiele werden in den folgenden Kapiteln noch ausführlich diskutiert werden.

6.4.1 Elastizitätstheorie, elastische Schalen

Bevor wir eine “flüssige” Oberfläche definieren können, ist es zweckmäßig zuerst “feste” Flächen zu betrachten, also **dünne elastische Membranen oder Schalen**. Auch eine dünne Schale oder Platte wird sich als sehr biegsam herausstellen und ist daher auch eine “weiche” Fläche. Ein festes elastisches Material zeichnet sich gegenüber einer Flüssigkeit durch die Existenz eines kräftefreien (spannungsfreien) undeformierten Referenzzustands aus, in den das Material in Abwesenheit äußerer Kräfte zurückkehrt. Die Elastizitätstheorie beschäftigt sich mit Deformationen bezgl. dieses Referenzzustands.

Bei zweidimensionalen elastischen Materialien unterscheidet man zwischen ebenem Referenzzustand (Membranen oder Platten) oder gekrümmtem Referenzzustand (Schalen). Eine zweidimensionale

elastische ebene Platte hat 3 Deformationsmoden:



Wir wollen das elastische Verhalten dünner elastischer Membranen oder Schalen durch eine zweidimensionale Elastizitätstheorie beschreiben. Bevor wir zweidimensionale Flächen betrachten, beginnen wir mit einem kurzen Abriss der Elastizitätstheorie dreidimensionaler Körper, der auf der Einführung in Kapitel 5.6.1 aufbaut.

- Der elastische Deformationszustand eines Körpers wird durch den **Verzerrungstensor**

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

beschrieben, siehe (5.6.5), wobei $u_i(\vec{r})$ das **Verschiebungsfeld** ist, das die Verschiebungen jedes Materialpunktes bezgl. des Referenzzustands beschreibt (Indizes $i = 1, 2, 3$ laufen über drei Raumdimensionen). Der Verzerrungstensor gibt an, wie sich die Verschiebung von Punkt zu Punkt *ändert*, was zur Verzerrung von Materialfasern führt.

- Die Deformation führt zu Kräften und Spannungen im Körper, die durch den **Spannungstensor** σ_{ij} beschrieben werden, siehe (5.6.7),

σ_{ij} = i-te Komponente der Kraft pro Fläche senkrecht zur j-Achse.

$$f_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \text{lokale Kraftdichte} \quad (6.4.1)$$

Auch in der Elastizitätstheorie verwenden wir ab hier die Einstein-Summenkonvention.

- Das elastische Materialmodell ist durch die **konstitutive Beziehung** $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(u_{ij})$ charakterisiert, die **elastische Materialkonstanten** enthält.
- Das einfachste Materialmodell ist die **lineare Elastizität**, die einen linearen Zusammenhang

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} u_{kl}$$

annimmt. Diese Annahme ist immer korrekt für kleine Verzerrungen u_{ij} , die wenige Prozent nicht überschreiten. Der **Elastizitätstensor** C_{ijkl} enthält die **elastischen Konstanten**, deren Anzahl abhängig von den Symmetrien des Materials ist. Wegen der Symmetrien $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ($C_{ijkl} = C_{jikl}$), $u_{ij} = u_{ji}$ ($C_{ijkl} = C_{ijlk}$) und der "Hauptsymmetrie"

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 e_{el}}{\partial u_{ij} \partial u_{kl}} = \frac{\partial^2 e_{el}}{\partial u_{kl} \partial u_{ij}} = C_{klij}$$

aus dem Schwarz-Satz für die elastische Energiedichte e_{el} (siehe unten Gl. (6.4.7) mit $F_{el} = \int dV e_{el}$) gibt es bis nur 21 unabhängige elastische Konstanten in C_{ijkl} . Festkörperkristalle haben 3 (kubisch) bis 21 elastische Konstanten, je nach Kristallsymmetrie.

- Ein völlig **isotropes** elastisches Material (was ein Kristall nicht ist) hat nur 2 elastische Konstanten (wie wir unten noch begründen werden). Hier gibt es mehrere Möglichkeiten, solche elastischen Konstanten zu wählen. Oft werden der **Young-** oder **Streckmodul** E und die **Poisson-** oder **Querkontraktionszahl** ν gewählt (siehe auch (1.1.3)). Bei homogener Streckung in z -Richtung gilt

$$\begin{aligned}\sigma_{zz} &= E u_{zz} \\ u_{yy} &= u_{xx} = -\nu u_{zz}\end{aligned}\tag{6.4.2}$$

Eine andere oft verwendete Kombination sind der **Schermodul** μ und der **Kompressionsmodul**⁴ K_m . Dann gilt der allgemeine Zusammenhang

$$\sigma_{ij} = K_m \underbrace{u_{ll}}_{\text{Volumenänderung (lokal)}} \delta_{ij} + 2\mu \underbrace{\left(u_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}u_{ll}\right)}_{\text{volumenerhaltende reine Scherung}}\tag{6.4.3}$$

($\Delta V = V - V_0 = \int_{V_0} dV u_{ll}$ ist die Volumenänderung eines Referenzvolumens V_0 unter der Deformation). Dieser Zusammenhang lautet mit E und ν

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} \left(u_{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} u_{ll} \delta_{ij} \right)\tag{6.4.4}$$

Jeder der beiden möglichen Sätze elastischer Konstanten kann durch den anderen ausgedrückt werden, z.B.

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{E}{2(1+\nu)} \quad , \quad K_m = \frac{E}{3(1-2\nu)} \\ E &= \frac{9K_m\mu}{3K_m + \mu} \quad , \quad \nu = \frac{1}{2} \frac{3K_m - 2\mu}{3K_m + \mu}\end{aligned}\tag{6.4.5}$$

Die Einheit der elastischen Konstanten E , K_m und μ ist Energie pro Volumen, während die Poisson-Zahl ν einheitenlos ist.

- Um ein Problem in der Elastizitätstheorie zu lösen gehen wir immer vom mechanischen **Kraftgleichgewicht** aus, das Gleichungen für den Spannungstensor σ_{ij} liefert. Die Divergenz des Spannungstensors ergibt die inneren Kräfte nach (6.4.1), die mit den äußeren Kräften im Gleichgewicht sein müssen:

$$f_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + f_{i,\text{textextern}} \stackrel{!}{=} 0\tag{6.4.6}$$

Dies liefert eine partielle Differentialgleichung für den Spannungstensor. Wird die **konstitutive Beziehung** $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(u_{ij})$, die das Materialmodell beschreibt, eingesetzt erhält man eine geschlossene partielle Differentialgleichung für die Verzerrungen. Außerdem gibt es **Randbedingungen**, die entweder σ_{ij} (Kräfte, Spannungen) oder u_{ij} (Verzerrungen, Auslenkungen) auf den Rändern des Körpers vorschreiben. Damit sollte die partielle DGL eindeutig lösbar werden.

- Die konstitutive Beziehung $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(u_{ij})$ sollte aus einer **elastischen Energie** $F_{\text{el}} = F_{\text{el}}[u_{ij}]$ durch Variation folgen (analog zu $\vec{F} = -\vec{\nabla}U$, dies wird auch **Hyperelastizität** genannt),

$$\sigma_{ij} = \frac{\delta F_{\text{el}}}{\delta u_{ij}}\tag{6.4.7}$$

$F_{\text{el}} = \int dV e_{\text{el}}$ ist das Volumenintegral über die vorher bereits benutzte elastische Energiedichte (siehe (5.6.10)). Im Folgenden leiten wir $F_{\text{el}} = F_{\text{el}}[u_{ij}]$ für den einfachen Fall eines linearen isotropen elastischen Materials her:

⁴ Wir verwenden hier das Symbol K_m , um von der Gaußschen Krümmung K zu unterscheiden.

- a) Wir nehmen an, dass der verzerrungsfreie Zustand $u_{ij} = 0$ der mechanische Gleichgewichtszustand ist. Dann kann man eine Taylor-Entwicklung für F_{el} um $u_{ij} = 0$ ansetzen:

$$F_{el}[u_{ij}] = F_0 + \text{quadratische Terme} + \mathcal{O}(u_{ij}^4)$$

Wie vernachlässigen alle Terme höherer als quadratischer Ordnung in einer *linearen* Theorie. Wir können außerdem den Nullpunkt der Energieskala so wählen, dass $F_0 = 0$.

- b) Für ein *isotropes* elastisches Material, sollte F_{el} nur von *Skalaren* abhängen. Wir können in quadratischer Ordnung genau 2 Skalare aus dem Tensor u_{ij} bilden, nämlich

$$u_{ll}^2 = (\text{Sp}\underline{u})^2 \quad \text{und} \quad u_{ik}^2 = u_{ik}u_{ik} = \text{Sp}\underline{u}^2.$$

Entsprechend gibt es 2 Terme und damit 2 elastische Konstanten in F_{el} :

$$\begin{aligned} F_{el} &= \int d^3\vec{r} \left[\mu \left(u_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} u_{ll} \right)^2 + \frac{1}{2} K_m u_{ll}^2 \right] \\ &= \int d^3\vec{r} \left[\frac{E}{2(1+\nu)} \left(u_{ij}^2 + \frac{\nu}{1-2\nu} u_{ll}^2 \right) \right] \end{aligned} \quad (6.4.8)$$

Daraus folgt durch Variation (6.4.7) auch das isotrope elastische Gesetz (6.4.3) oder (6.4.4). Für eine quadratische Energie gilt

$$F_{el} = \int d^3\vec{r} \frac{1}{2} \sigma_{ij}(u_{ij}) u_{ij} \quad (6.4.9)$$

Jetzt gehen wir zur Elastizitätstheorie zweidimensionaler Membranen oder Schalen über, die im dreidimensionalen Raum eingebettet sind. Wir betrachten eine Membran, deren Gleichgewichtsform *eben* ist und in der *xy*-Ebene liegt.

- Zunächst wird der **Verzerrungstensor** modifiziert: Aus den 3 Auslenkungsfeldern $u_i(x, y, z)$ ($i = 1, 2, 3$) werden nun 2 Auslenkungsfelder $u_i(x, y)$ ($i = 1, 2$) in der Ebene und einem Auslenkungsfeld $z(x, y)$ senkrecht zu Ebene. Dies entspricht einer Monge-Parametrisierung (6.0.2) der Deformation aus der Ebene heraus. Dann ist die deformierte Konfiguration der ebenen Fläche

$$\vec{r}'(x, y) = \underbrace{\begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix}}_{=\vec{r}(x, y)} + \begin{pmatrix} u_1(x, y) \\ u_2(x, y) \\ z(x, y) \end{pmatrix}$$

Das dreidimensionale Analogon dieser Beziehung war

$$\vec{r}'(x, y, z) = \underbrace{\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}}_{=\vec{r}} + \vec{u}(x, y, z)$$

In drei Dimensionen definieren wir den Verzerrungstensor über die Längenänderung von Materialfasern ($i, j = 1, 2, 3$):

$$\begin{aligned} d\vec{r}_i'^2 &= (dx_i + du_i)^2, \quad du_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j \\ &= dx_i^2 + 2 \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j dx_i + \mathcal{O}(\partial u^2) \\ &\stackrel{\text{symmetrisiert}}{=} d\vec{r}_i^2 + \underbrace{\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)}_{\equiv 2u_{ij}} dx_i dx_j + \mathcal{O}(\partial u^2), \end{aligned} \quad (6.4.10)$$

wobei u_{ij} der symmetrische Verzerrungstensor ist, der differentielle Längenänderungen in der deformierten Fläche misst.

Wir gehen für die zweidimensionale Fläche nun genauso vor. Wir können die Verzerrung $\vec{r}(x, y) \rightarrow \vec{r}'(x, y)$ auch differentialgeometrisch als eine Änderung der Fläche und/oder ihrer Parametrisierung auffassen. Da die Metrik g_{ij} für Längenmessungen in der Fläche entscheidend ist, ergibt sich in der zweidimensionalen Elastizität ein enger Zusammenhang zwischen der Änderung der Metrik und dem Verzerrungstensor ($i, j = 1, 2$):

$$\begin{aligned} d\vec{r}'^2 &= \underbrace{\frac{\partial \vec{r}'}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial \vec{r}'}{\partial x_j}}_{=g'_{ij}} dx_i dx_j \\ \frac{\partial \vec{r}'}{\partial x_i} &= \vec{e}_i + \begin{pmatrix} \partial_i u_1 \\ \partial_i u_2 \\ \partial_i z \end{pmatrix} \\ g'_{ij} &= \underbrace{\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j}_{=\delta_{ij}=g_{ij}} + \vec{e}_i \cdot \begin{pmatrix} \partial_j u_1 \\ \partial_j u_2 \\ \partial_j z \end{pmatrix} + \vec{e}_j \cdot \begin{pmatrix} \partial_i u_1 \\ \partial_i u_2 \\ \partial_i z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \partial_i u_1 \\ \partial_i u_2 \\ \partial_i z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \partial_j u_1 \\ \partial_j u_2 \\ \partial_j z \end{pmatrix} \\ &= g_{ij} + \partial_j u_i + \partial_i u_j + \partial_i u_k \partial_j u_k + \partial_i z \partial_j z \\ &= g_{ij} + 2u_{ij} + \mathcal{O}(\partial u^2), \end{aligned}$$

analog zu (6.4.10) in drei Dimensionen mit einem Verzerrungstensor

$$u_{ij} = \frac{1}{2} (\partial_i u_j + \partial_j u_i + \partial_i z \partial_j z). \quad (6.4.11)$$

Wir sehen, dass für Flächen

$$\text{Verzerrung } u_{ij} \neq 0 \iff \text{Änderung der Metrik } g_{ij} \quad (6.4.12)$$

gilt.

- Die elastische Energie der zweidimensionalen Membran oder Schale zerfällt in $F_{\text{el}} = F_{\text{el},2D} + F_b$, d.h. einen Anteil $F_{\text{el},2D}$ auf Grund von Verzerrungen *in der Ebene* und einen Anteil F_b für *Biegung* aus der Ebene heraus. Der Anteil $F_{\text{el},2D}$ ist

$$F_{\text{el},2D} = \int d^2 \vec{r} \left[\mu_{2D} \left(u_{ii} - \frac{1}{2} \delta_{ij} u_{ll} \right)^2 + \frac{1}{2} K_{2D} u_{ll}^2 \right]. \quad (6.4.13)$$

Die Einheit der **zweidimensionalen elastischen Konstanten** K_{2D} (Kompressionsmodul) und μ_{2D} (Schermodul) ist Energie pro Fläche. Die Beziehungen zwischen den zwei Sätzen von jeweils zwei elastischen Konstanten lauten in zwei Dimensionen (vgl. (6.4.5) in drei Dimensionen)

$$\begin{aligned} \mu_{2D} &= \frac{E_{2D}}{2(1 + \nu_{2D})}, \quad K_{2D} = \frac{E_{2D}}{2(1 - \nu_{2D})} \\ E_{2D} &= \frac{4K_{2D}\mu_{2D}}{K_{2D} + \mu_{2D}}, \quad \nu_{2D} = \frac{K_{2D} - \mu_{2D}}{K_{2D} + \mu_{2D}} \end{aligned} \quad (6.4.14)$$

Wir werden die Subskripten "2D" im Folgenden weglassen. Die Krümmungen, die sich analog zur Monge-Parametrisierung (6.0.2) als

$$H = \frac{1}{2} (k_1 + k_2) \approx \frac{1}{2} (\partial_x^2 z + \partial_y^2 z), \quad K = k_1 k_2 \approx \det(\partial_i \partial_j z)$$

(mit den Hauptkrümmungen k_1 und k_2 , siehe (6.3.6)) ergeben, führen zu einer zusätzlichen Biegeenergie. Die Biegeenergie sollte a) in linearer Elastizitätstheorie quadratisch in den Hauptkrümmungen sein und b) isotrop und daher nur abhängig von den beiden geometrischen Krümmungen H und K bzw. nur abhängig von den Hauptkrümmungen k_1 und k_2 und symmetrisch in diesen:

$$\begin{aligned} F_b &= \int d^2\vec{r} \frac{1}{2} E_B [k_1^2 + 2\nu_B k_1 k_2 + k_2^2] \\ &= \int d^2\vec{r} \frac{1}{2} E_B [4H^2 + 2(\nu_B - 1)K] \end{aligned} \quad (6.4.15)$$

Es treten zwei neue elastische Konstanten auf, der **Biegemodul** E_B und die **Poisson-Zahl für Biegen** ν_B . Der Biegemodul hat die Einheit Energie.

Wenn das zweidimensionale Material ein dünnes isotropes dreidimensionales Material ist mit der Dicke h , lassen sich alle elastischen Konstanten des zweidimensionalen Materials auf die dreidimensionalen elastischen Konstanten zurückführen [4], und es gilt $\nu_B = \nu$,

$$E_{2D} = E_{3D} h \quad , \quad E_B = \frac{E_{3D} h^3}{12(1 - \nu^2)} \quad (6.4.16)$$

Eine ähnliche Überlegung haben wir in Kapitel 5.6.1 für die Biegesteifigkeit κ eines Stabes bzw. semiflexiblen Polymers gemacht, wo wir in Gl. (5.6.12) $\kappa = E_{3D} I \sim E_{3D} a^4$ gefunden hatten. Wie bei der Biegung eines Stabes werden auch bei der Biegung einer dünnen Platte Fasern an der Außenseite gestreckt und Fasern an der Innenseite gestaucht. Daher lässt sich der Biegemodul auf den Streck- oder Youngmodul E_{3D} zurückführen. Für eine dünne Schale ist $I = \int_{\text{Querschnitt}} df y^2 \propto h^3$, da wir nur eine Integration über die "dünne" Dimension senkrecht zur Schale haben und damit $E_B \sim E_{3D} I \sim E_{3D} h^3$. Eine genaue Herleitung findet sich z.B. in [4].

- Aus (6.4.16) ergibt sich die wichtige Schlussfolgerung, dass bei einer **dünnen Schale** (d.h. im Limes kleiner h) aus einem isotropen dreidimensionalem Material der zweidimensionale Young-Modul viel größer ($\propto h$) sein wird als der Biegemodul ($\propto h^3$); für diesen Vergleich muss der Biegemodul (Einheit Energie) noch durch eine charakteristische Systemgröße L^2 geteilt werden, also $E_B/L^2 \propto h^3/L^2 \ll E_{2D} \propto h$. Die Biegung eines solchen dünnen schalenartigen Materials ist also energetisch viel vorteilhafter als seine Streckung, Kompression oder Scherung. Im Limes $h/L \rightarrow 0$ sind daher nur noch Biegungen des Materials möglich und keine Verzerrungen in der Ebene (Kompression, Scherung). Das heißt aber dann nach (6.4.12), dass nur noch Deformationen der Fläche möglich sind, die ihre Metrik erhalten, d.h. nur **isometrische Deformationen**. Nach dem Theorema egregium (6.3.17) impliziert das wiederum, dass bei energetisch erlaubten Deformationen dünner elastischer Schalen notwendigerweise die Gauß-Krümmung erhalten bleibt. Umgekehrt folgern wir, dass eine Veränderung der Gauß-Krümmung immer mit einer energetisch sehr ungünstigen Verzerrung in der Fläche einhergeht. Daher gilt

$$\boxed{\text{Dünne planare elastische Schalen lassen sich nicht (zerstörungsfrei) Gaußisch krümmen.}} \quad (6.4.17)$$

Beispiele für solche "festen" dünnen quasi-zweidimensionalen Materialien sind neben dünnen Schalen auch dünne Polymerfilme, in denen Polymere chemisch oder physikalisch vernetzt sind (sie treten z.B. auch bei polymerisierten Kapseln auf) oder dünne Fasermaterialien wie z.B. Papier. Damit zeigt (6.4.17), dass ein ebenes Blatt Papier ($K = 0$) z.B. *niemals* zu einer Kugel ($K \neq 0$) deformiert werden kann, ohne Knicke einzuführen, da dies nicht durch eine reine Biegung erreicht werden kann. Dagegen ist eine Deformation in einen Zylinder ($K = 0$) ohne Weiteres möglich durch reine Biegung.

Wir können Verzerrungen $u_i(x, y)$ in der Ebene ($\vec{r}(x, y) \rightarrow \vec{r}'(x, y)$ mit $z(x, y) = 0$) auch immer differentialgeometrisch als **Umparametrisierung** derselben Fläche deuten. Daher sind solche Umparametrisierungen in einer “festen” Fläche immer durch den Schermodul μ_{2D} und den Kompressionsmodul K_{2D} mit großen Energiekosten verbunden.

Vor diesem Hintergrund der “festen” oder elastischen zweidimensionalen Flächen lassen sich nun auch **flüssige** Oberflächen sehr viel einfacher verstehen.

Flüssigkeiten zeichnen sich dadurch aus, dass ihr Schermodul $\mu = 0$ verschwindet. Dies ist eine mechanische Definition einer Flüssigkeit. Damit können alle elastische Verzerrungen (bis auf homogene Kompression $u_{ll} = \text{const}$) durch Flüsse in der Ebene relaxieren. Der Spannungstensor $\sigma_{ij} = \sigma = \text{const}$ ist daher homogen und isotrop (siehe (6.4.3), in zwei Dimensionen ist $\Delta A = A - A_0 = \int_{A_0} d^2\vec{r}u_{ll}$ die Flächenänderung einer Referenzfläche A_0 unter der Deformation). Die homogene Spannung σ kann dabei noch von der Fläche A selbst abhängen $\sigma = \sigma(A)$, z.B. sollte $\sigma(A) \propto (A - A_0)$ gelten, wenn es noch eine Dehnungselastizität bezgl. einer Referenzfläche A_0 gibt (z.B. bei flüssigen Lipidmembranen). Gibt es keine Referenzfläche mehr, wie bei flüssigen Grenzflächen zwischen zwei fluiden Phasen oder Seifenfilmen, ist $\sigma = \text{const}$ unabhängig von A .

Die elastische Energie wird damit trivial:

$$F_{\text{el},2D} = \int d^2\vec{r}\sigma u_{ll} = \sigma(A)\Delta A.$$

Es bleibt die Biegeenergie F_b zu bestimmen.

Für eine flüssige Grenzfläche sollten Umparametrisierungen (wegen $\mu = 0$) gerade *keine* Energie kosten. Daher muss die freie Energie **invariant unter Umparametrisierungen** sein. Damit muss die freie Energiedichte wie ein **Skalar** unter Umparametrisierung transformieren. Sie darf daher nur eine Funktion der **geometrischen Invarianten**, d.h. des Flächeninhalts und der Krümmungen sein, also

$$\mathcal{H} = \int dA f(H, K) \quad (6.4.18)$$

Wenn wir zusätzlich eine Entwicklung in **kleinen Krümmungen** vonehmen (unter der Annahme, dass die Krümmungen der flüssigen Grenzfläche nicht groß werden), ergibt sich bei Entwicklung bis zur zweiten Ordnung in den Hauptkrümmungen die sogenannte **Helfrich-Energie** [6, 7]

$$\mathcal{H} = \int dA \{ \sigma(A) + 2\kappa(H - C_0)^2 + \kappa_K K \} \quad (6.4.19)$$

Hier treten vier Materialkonstanten auf:

- Die **Biegesteifigkeit** κ , deren Einheit Energie ist und die für Lipid-Doppelmembranen sehr wichtig ist und dort Werte $\kappa \sim 20k_B T$ annimmt.
- Die **Gaußsche Biegesteifigkeit** κ_K (engl. **saddle-splay modulus**). Wegen des Gauß-Bonnet-Theorems (6.3.18) gilt: Der

$$\int dA \kappa_K K = \kappa_K \times \text{topologische Invariante}$$

für eine **geschlossene** Fläche ohne Ränder.

- Die **spontane Krümmung** C_0 .
- Die **Oberflächenspannung** σ (wenn $\sigma = \text{const}$ unabhängig von A , sonst z.B. noch ein Dehnungsmodul).

6.4.2 Flüssige Grenzflächen und Membranen

Wir werden die weitere Diskussion in den nächsten beiden Kapiteln für zwei Spezialfläche separat führen. Im nächsten Kapitel 7 werden wir **flüssige Grenzflächen**, also Grenzflächen zwischen zwei fluiden Phasen, diskutieren. Für diese Flächen ist $\kappa \approx 0$ und die flüssige Grenzfläche ist **spannungsdominiert**. Danach werden wir uns **fluiden Membranen**, also insbesondere Lipid-Doppelschichten, wie sie in der Biologie eine zentrale Rolle spielen, zuwenden. Für diese Flächen ist $\sigma \approx 0$ (die Flächen sind näherungsweise undeformierbar) und damit sind solche Membranen **Biegeenergie-dominiert**.

6.5 Literaturverzeichnis Kapitel 6

- [1] J. Eschenburg und J. Jost. *Differentialgeometrie und Minimalflächen*. Springer-Lehrbuch Masterclass. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [2] M. do Carmo. *Differential Geometry of Curves and Surfaces*. Prentice-Hall, 1976.
- [3] W. Kühnel. *Differentialgeometrie: Kurven - Flächen - Mannigfaltigkeiten*. 6. Aufl. Aufbaukurs Mathematik. Springer Spektrum, 2013.
- [4] L. Landau und E. Lifschitz. *Elastizitätstheorie*. Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. 7. Akad.-Verlag Berlin, 1989.
- [5] M. E. Evans und G. E. Schröder-Turk. *In a Material World. Hyperbolische Geometrie in biologischen Materialien*. Mitteilungen der Deutschen Mathematiker-Vereinigung **22** (2014).
- [6] P. B. Canham. *The minimum energy of bending as a possible explanation of the biconcave shape of the human red blood cell*. J. Theor. Biol. **26** (1970), 61–81.
- [7] W. Helfrich. *Elastic properties of lipid membranes: theory and possible experiments*. Z. Naturforsch. C **28** (1973), 693703.

6.6 Übungen Kapitel 6

1. Torus

Die Oberfläche eines Torus kann durch zwei Winkel parametrisiert werden:

$$\mathbf{r}(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} (a + r \cos \theta) \cos \phi \\ (a + r \cos \theta) \sin \phi \\ r \sin \theta \end{pmatrix} \quad (6.6.1)$$

mit $0 \leq \theta \leq 2\pi$ und $0 \leq \phi \leq 2\pi$.

a) Welche geometrische Bedeutung haben die Parameter a und r ?

b) Berechnen Sie den metrischen Tensor g_{ij} , das Oberflächenelement $\sqrt{g} = \sqrt{\det \underline{g}}$ und den Flächeninhalt $A = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sqrt{g}$.

c) Berechnen Sie die zweite Fundamentalform h_{ij} und die Weingartenmatrix $\underline{a} = -\underline{h}g^{-1}$. Berechnen Sie daraus die Gaußsche Krümmung $K = \det(\underline{a})$ und die mittlere Krümmung $H = -\frac{1}{2}\text{Sp}(\underline{a})$. Warum sollten K und H nur von θ abhängen?

d) Welche Teile des Torus sind elliptisch (kugelartig), hyperbolisch (sattelartig) und parabolisch (zylinderartig)?

e) Berechnen Sie des Genus g über das Gauss-Bonnet Theorem $4\pi(1 - g) = \oint dA K$.

2. Fläche in Monge-Parametrisierung

Wir betrachten eine Fläche in Monge-Parametrisierung $z = z(x, y)$. Wie berechnet sich der Flächeninhalt A ? Wie lautet der Krümmungstensor h_{ij} ohne die Approximationen in Gl. (6.3.10)? Wie lauten mittlere und Gaußsche Krümmung ohne die Approximationen in Gl. (6.3.11)? Zeigen Sie insbesondere, dass die mittlere Krümmung als Divergenz des Einheits-Normalenvektors geschrieben werden kann:

$$H = -2\vec{\nabla} \cdot \vec{n}.$$

3. Parallellflächen

a) Zeigen Sie die Relationen (6.3.15),

$$H_l = \frac{H - lK}{1 - 2lH + l^2K} \quad \text{und} \quad K_l = \frac{K}{1 - 2lH + l^2K},$$

für mittlere und Gaußsche Krümmung einer Parallellfläche.

b) Zeigen Sie (mit Hilfe der Eigenwerte von \underline{a}) Gl. (6.3.16),

$$\det \underline{g}_l = (\det \underline{g})(1 - 2lH + l^2K)^2.$$

c) Zeigen Sie außerdem

$$\partial_1 \vec{r}_l \times \partial_2 \vec{r}_l = (1 - 2lH + l^2K)(\partial_1 \vec{r} \times \partial_2 \vec{r}).$$

und die Invarianz des Produkt dAK aus Flächenelement und Gaußscher Krümmung unter Parallelverschiebung der Fläche.

4. Elastische Konstanten quadratischer und hexagonaler Federnetzwerke

Wir betrachten zweidimensionale Federnetzwerke aus identischen Federn der Ruhelänge a und der Federkonstante k . Berechnen Sie für

- a) ein quadratisches und
- b) ein hexagonales Federnetzwerk

die elastischen Konstanten E , ν , μ und K_m .

c) Verifizieren Sie den Zusammenhang (6.4.14).

d) Ist das quadratische Federnetzwerk mechanisch stabil? Wieviele Zwangsbedingungen gibt es pro Gitterpunkt, wenn alle Federn in Ruhelänge sein sollen? Und wieviele Freiheitsgrade gibt es für jeden Gitterpunkt? Wie sieht die Situation im hexagonalen Netzwerk aus?

Bemerkung: Diese Überlegungen zur (Un-)Bestimmtheit von Fachwerken in der Mechanik gehen ebenfalls auf James Clerk Maxwell zurück.

5. Von elastischen Konstanten μ , K_m zu E , ν

Zeigen Sie die Beziehungen (6.4.5) zwischen den beiden Sätzen von elastischen Konstanten μ , K_m und E , ν . Betrachten Sie dazu eine uniaxiale Streckung eines Stabes aus dem elastischen Material, der in z -Richtung liegen soll und mit einer Kraft F_z , die an der Stirnfläche (mit Fläche A) angreift, gestreckt wird (siehe auch Kapitel 5.6.1, wo wir einen solchen Stab gebogen haben).

a) Machen Sie sich klar, dass *konstante* Spannungen $\sigma_{zz} = \text{const} = F_z/A \equiv p$ und $\sigma_{ij} = 0$ für alle $ij \neq zz$ das elastische Kraftgleichgewicht lösen und die Randbedingungen erfüllt (an den Seitenflächen greifen keine Kräfte an).

b) Zeigen Sie mit der Definition (6.4.3) von μ , K_m , dass sich daraus Verzerrungen

$$u_{ll} = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz} = p/3K_m$$

$$u_{xx} = u_{yy} = -\frac{1}{6\mu K_m} \left(K_m - \frac{2}{3}\mu \right) p$$

ergeben.

c) Die Moduln E , ν waren genau über das Verhalten bei uniaxialer Streckung definiert, siehe Gl. (6.4.2),

$$\sigma_{zz} = E u_{zz}$$

$$u_{yy} = u_{xx} = -\nu u_{zz}$$

Zeigen Sie damit die Beziehungen (6.4.5).

7 Flüssige Grenzflächen

Literatur zu diesem Teil: Zu Grenzflächen im Allgemeinen siehe [1, 2]. Differentialgeometrie und Mathematik der Minimalflächen aus [3, 4, 5].

Flüssige Grenzflächen sind von einer *konstanten* (insbesondere auch flächenunabhängigen) Oberflächenspannung σ dominiert. Außerdem können Krümmungsenergien im Hamiltonian (6.4.19) vernachlässigt werden, $\kappa \approx 0$, und wir erhalten als Energiefunktional einfach

$$F = \mathcal{H} = \int dA \sigma = \sigma A \tag{7.0.1}$$

mit der **Oberflächenspannung** σ . Die Oberflächenspannung ist in (7.0.1) die freie Energie, die pro Fläche notwendig ist, um eine flüssige Grenzfläche zu vergrößern,

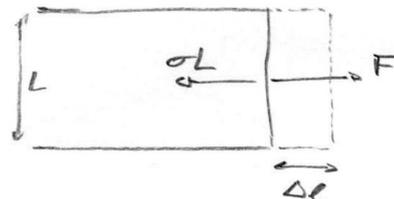
$$\sigma = \frac{\Delta \mathcal{H}}{\Delta A} = \frac{\partial F}{\partial A}.$$

Flüssige Grenzflächen haben $\sigma > 0$ und sind demnach bestrebt, ihre Fläche zu minimieren. Flüssige Grenzflächen werden nicht bezgl. einer Referenzfläche gedehnt, sondern ändern ihre Fläche, indem sich die Zahl der Moleküle an der Grenzfläche ändert. Dies führt zu einem σ , das unabhängig von der Fläche A ist und auch als "chemisches Potential für Fläche" gedeutet werden kann.

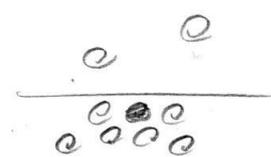
Für ein rechteckiges Flächenstück der Breite L , das um $\Delta \ell$ vergrößert werden soll, ergibt sich $\Delta A = L \Delta \ell$ und $\Delta \mathcal{H} = \sigma L \Delta \ell$. Daher können wir die Oberflächenspannung σ auch als

$$\sigma = \frac{\Delta \mathcal{H}}{\Delta \ell} \frac{1}{L} = \frac{F}{L}$$

als Kraft pro Länge interpretieren, mit der die Flüssigkeit am Rand der flüssigen Grenzfläche zieht, um die Fläche zu verkleinern.

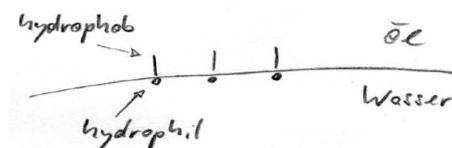


Das mikroskopische Bild für die Oberflächenspannung beruht darauf, dass ein Molekül im Volumen mehr nächste Nachbarn hat als ein Molekül an der Grenzfläche. Daher geht an der Oberfläche Kohäsionsenergie verloren, die zu der zusätzlichen Energie σ pro Fläche führt. Typische Werte für σ sind daher



$$\sigma \sim \frac{k_B T}{(\text{molekulare Länge})^2} \sim \frac{k_B T}{(3\text{\AA})^2} \sim 4 \times 10^{-2} \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \tag{7.0.2}$$

Die Oberflächenspannung kann durch sogenannte **Surfactants** (surface active molecules), die sich an die Oberfläche anlagern, z.B. amphiphile Moleküle wie Tenside oder Lipide bei einer Öl-Wasser Grenzfläche, reduziert werden.



Die freie Energie der Oberfläche enthält dann neben dem Anteil $\sigma_0 A$ für die ursprüngliche Grenzfläche auch die freie Energie der Tenside an der Oberfläche, die im Wesentlichen die freie Energie einer idealen zwei-dimensionalen Lösung ist (also ähnlich einem zwei-dimensionalen idealen Gas), solange die Surfactant-Konzentrationen klein sind und Wechselwirkungseffekte vernachlässigt werden können. Für N Surfactant-Moleküle mit einer Oberflächendichte $\rho = N/A$ und einer molekularen Fläche a_0 ergibt sich dann

$$F = A [\sigma_0 + k_B T \rho (\ln(\rho a_0) - 1)].$$

Die resultierende Oberflächenspannung

$$\sigma = \left. \frac{\partial F}{\partial A} \right|_N = \sigma_0 - k_B T \rho < \sigma_0 \quad (7.0.3)$$

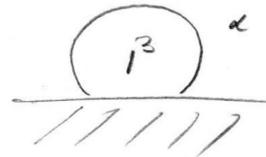
ist also reduziert. Für eine flüssige Oberfläche mit einer sehr kleinen Oberflächenspannung σ kann dann auch die Biegeenergie wieder relevant werden.

7.1 Gleichgewichtsformen

Freie Tropfen nehmen die Form von Kugeln oder Kugelkappen an. Allgemein bilden flüssige Grenzflächen Minimalflächen auf Grund der Oberflächenspannung, bzw. Flächen konstanter mittlerer Krümmung bei festem Volumen. Die Laplace-Young-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Druckdifferenz auf beiden Seiten der Grenzfläche und ihrer Krümmung.

Wir wollen uns jetzt der Frage zuwenden, warum ein ideale Tropfen kugelförmig rund ist (bei $T = 0$ und ohne äußere Kräfte wie beispielsweise Gravitation).

Wir betrachten einen flüssigen Tropfen (β) mit festem Volumen V_0 . Um die Gleichgewichtsform des Tropfens zu bestimmen, müssen wir $\mathcal{H} = \sigma A$ minimieren, d.h. die Tropfen-Oberfläche A minimieren bezgl. Formfluktuationen unter der Nebenbedingung $V = V_0$.

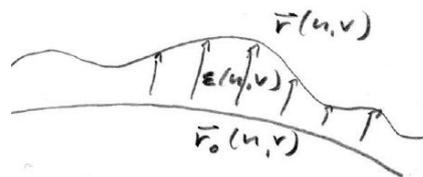


Um die Nebenbedingung $V = V_0$ zu berücksichtigen führen wir einen Lagrange-Multiplikator $\Delta p = p_{\text{in}} - p_{\text{out}}$ ein und minimieren

$$F = \sigma A - \Delta p V. \quad (7.1.1)$$

Offensichtlich hat $\Delta p = p_{\text{in}} - p_{\text{out}}$ die physikalische Bedeutung eines Überdrucks im Tropfen, der das Volumen auf V_0 einstellt ($\sigma > 0$ impliziert $\Delta p > 0$, um ein stabiles $V = V_0 > 0$ zu erreichen).

Die Energieminimierung bezgl. aller Formfluktuationen ist ein klassisches **Variationsproblem**. Als Ergebnis ergibt sich die Gleichgewichtsform $\vec{r}_0(u, v)$ (mit einer Parametrisierung durch zwei Parameter u und v) mit einer Energie $F_0 = \sigma A_0 - \Delta p V_0$.



Um die Variation technisch durchzuführen, beschreiben wir die Formfluktuationen durch ein *kleines, normales Auslenkungsfeld* $\varepsilon(u, v)$,

$$\vec{r}(u, v) = \vec{r}_0(u, v) + \varepsilon(u, v) \vec{n}_0(u, v)$$

mit dem Normalenvektor

$$\vec{n}_0(u, v) = \frac{\partial_u \vec{r}_0 \times \partial_v \vec{r}_0}{|\partial_u \vec{r}_0 \times \partial_v \vec{r}_0|}.$$

Es reicht hier aus normale Verschiebungen zu betrachten, da tangentielle Verschiebungen ja nur die Form umparametrisieren, ohne die Form zu ändern. Wenn wir die Variation mit einem festen Rand ∂A der Fläche durchführen, gilt zusätzlich $\varepsilon(u, v) = 0$ für (u, v) mit $\vec{r}_0(u, v) \in \partial A$.

Ziel der folgenden Rechnung ist die Berechnung der **ersten Variation** von $F = \sigma A - \Delta p V$, also $\delta F = F_\varepsilon - F_0$ bis zur Ordnung ε :

Dazu beginnen wir mit der ersten Variation der Fläche $A = \int dudv(\det \underline{g})^{1/2}$. Flächen mit einem minimalen Flächeninhalt (bei festem Rand) heißen **Minimalflächen**.

Dazu wiederum benötigen wir zuerst die erste Variation des Metrik.

$$\begin{aligned} g_{ij} &= \partial_i \vec{r} \cdot \partial_j \vec{r} \\ &= (\partial_i \vec{r}_0 + \vec{n}_0 \partial_i \varepsilon + \varepsilon \partial_i \vec{n}_0) \cdot (\partial_j \vec{r}_0 + \vec{n}_0 \partial_j \varepsilon + \varepsilon \partial_j \vec{n}_0) \\ &= \underbrace{\partial_i \vec{r}_0 \cdot \partial_j \vec{r}_0}_{=g_{0,ij}} + \underbrace{\varepsilon \partial_i \vec{n}_0 \cdot \partial_j \vec{r}_0}_{=-h_{0,ij}} + \underbrace{\varepsilon \partial_j \vec{n}_0 \cdot \partial_i \vec{r}_0}_{=-h_{0,ji}} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \end{aligned}$$

$$= g_{0,ij} - 2\varepsilon h_{0,ij}$$

oder

$$\delta \underline{g} = -2\varepsilon \underline{h} \varepsilon \quad (7.1.2)$$

mit der zweiten Fundamentalform (6.3.1). Nun können wir die erste Variation des Flächenelementes $\det \underline{g}$ berechnen. Dazu benutzen wir folgende Identität (Richtungsableitung der det-Funktion):

$$\left. \frac{d}{dx} \right|_{x=0} \det(\underline{a} + x\underline{b}) = \text{Sp}(\underline{a}^{-1}\underline{b}) \det \underline{a}. \quad (7.1.3)$$

Ein Beweis dieser Identität läuft über die Darstellung der Determinante durch Eigenwerte λ_i :

$$\det \underline{a} = \prod_i \lambda_i = \exp\left(\sum_i \ln \lambda_i\right) = \exp(\text{Sp} \ln \underline{a})$$

Aus (7.1.3) folgt dann unmittelbar (mit $\underline{a} = \underline{g}$ und $\underline{b} = \delta \underline{g}$)

$$\begin{aligned} \delta \det \underline{g} &= \text{Sp}(\underline{g}^{-1} \delta \underline{g}) \det \underline{g} \stackrel{(7.1.2)}{=} -2\varepsilon \text{Sp}(\underline{g}^{-1} \underline{h}) \det \underline{g} \\ &\stackrel{(6.3.3)}{=} 2\varepsilon \text{Sp} \underline{a} \det \underline{g} \\ &\stackrel{\text{Definition } H}{=} -4\varepsilon H \det \underline{g} \end{aligned}$$

und damit die Variation des Flächenelements

$$\delta \sqrt{\det \underline{g}} = \frac{1}{2\sqrt{\det \underline{g}}} \delta \det \underline{g} = -2\varepsilon H \det \underline{g}. \quad (7.1.4)$$

Nun können wir die erste Variation der Fläche bestimmen:

$$\delta A = \int dudv \delta \sqrt{\det \underline{g}} = -2 \int dudv \sqrt{\det \underline{g}} \varepsilon H \quad (7.1.5)$$

Für Minimalflächen *ohne* festes Volumen gilt $\delta A = 0$ für ein *beliebiges* Auslenkungsfeld $\varepsilon(u, v)$ und damit:

$$\text{Minimalflächen ohne Volumen Nebenbedingung erfüllen notwendig } H = 0. \quad (7.1.6)$$

$H = 0$ ist tatsächlich auch hinreichend für Minimalflächen. Wir haben außerdem strenggenommen nur Stationarität $\delta A = 0$ gezeigt, es gilt aber tatsächlich Minimalität (für einen Beweis siehe z.B. [3]).

Nun berechnen wir die erste Variation des Volumens, die sich bei normalen Auslenkungen sofort als

$$\delta V = \int dA \varepsilon = \int dudv \sqrt{\det \underline{g}} \varepsilon \quad (7.1.7)$$

ergibt.

Aus (7.1.5) und (7.1.7) folgt die gesuchte Variation

$$\delta F = \sigma \delta A - \Delta p \delta V = \int dudv \sqrt{\det \underline{g}} (-2\sigma H - \Delta p) \varepsilon(u, v)$$

Im Minimum verschwindet δF für beliebige Auslenkungsfelder $\varepsilon(u, v)$, woraus die **Laplace-Young-Gleichung**

$$\Delta p = p_{\text{in}} - p_{\text{out}} = -2\sigma H = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (7.1.8)$$

folgt mit lokalen Krümmungsradien $R_i = -1/k_i$ ($i = 1, 2$). Dies hat folgende Konsequenz für Tropfen und andere flüssige Grenzflächen:

- (i) Tropfenformen erfüllen $-H = \Delta p / 2\sigma = \text{const.}$ Flüssige Tropfen sind daher **Flächen konstanter mittlerer Krümmung** (engl. Constant Mean Curvature = CMC).
- (ii) Die einzige kompakte CMC-Fläche (ohne Selbstüberschneidungen) ist eine Kugel, also

$$\text{Tropfen sind Kugeln (oder Kugelkappen)} \quad (7.1.9)$$

(in Abwesenheit von Schwerkraft $g = 0$).

- (iii) Für die Kugelform gilt $H = -1/R < 0$ und die **Laplace-Young-Gleichung**

$$\Delta p = p_{\text{in}} - p_{\text{out}} = \frac{2\sigma}{R} \quad (7.1.10)$$

- (iv) Für flüssige Grenzflächen mit $\Delta p = 0$, d.h. bei denen sich der Druck auf beiden Seiten ausgleichen kann bzw. das Volumen frei einstellen kann, folgt $\delta A = 0$ und damit $H = 0$. Für $p_{\text{in}} = p_{\text{out}}$ ist die flüssige Grenzfläche also eine **Minimalfläche**.

Beispiele für Minimalflächen (iv) sind Seifenhäute auf Rahmen, wo sich kein Druckunterschied bilden kann, Beispiele für CMC-Flächen (iii) sind Seifenblasen mit $\Delta p \neq 0$. Im Falle eines Druckunterschieds oder mit einem Volumenconstraint bilden solche Seifenfilme wegen (7.1.9) immer Kugelsegmente aus.

7.2 Minimalflächen

Wir diskutieren einige physikalische und mathematische Beispiele für Minimalflächen (z.B. Seifenhäute), insbesondere auch raumfüllende dreifach-periodische Minimalflächen.

Wir haben oben Minimalflächen als Flächen mit einem minimalen Flächeninhalt (bei festem Rand) ohne weitere Nebenbedingungen z.B. an das Volumen eingeführt. Minimalflächen ergeben sich in der Physik immer (aber nicht nur), wenn flüssige Filme wie Seifenhäute ihre Fläche minimieren



Abbildung 7.1: Metallrahmen aus der Versuchssammlung. Seifenhäute bilden Minimalflächen zwischen den Metallrahmen aus. Zwischen zwei kreisförmigen Ringen bildet sich ein Katenoid, siehe auch Aufgabe 3.

auf Grund von Oberflächenspannung und dabei keinem Druckunterschied bzw. Volumenconstraint unterliegen. Das prominenteste Beispiel sind Seifenhäute, die verschiedenste Minimalflächen bilden, wenn sie durch Metallrahmen berandet sind.

In der Mathematik ist dies als das **Plateau-Problem** bekannt, bei dem eine Minimalfläche mit einem gegebenem Rand gesucht ist. Seifenhäute stellen also eine physikalische Lösung des Plateau-Problems dar. Während das Existenzproblem damit physikalisch gelöst ist, ist der mathematische Existenznachweis einer Minimalfläche bei gegebenem Rand sehr viel schwieriger und erst um 1930 von Douglas und Rado erbracht worden.

Wir haben oben auch (teilweise) gezeigt (siehe (7.1.6)), dass eine Fläche genau dann Minimalfläche (ohne Volumen Nebenbedingung) ist, wenn die mittlere Krümmung verschwindet, also

$$H = \frac{1}{2}(k_1 + k_2) = 0 \quad (7.2.1)$$

gilt. Wenn die mittlere Krümmung verschwindet, impliziert das, dass die beiden Hauptkrümmungen k_1 und k_2 unterschiedliches Vorzeichen haben oder Null sind und damit folgt sofort

$$K = k_1 k_2 \leq 0, \quad (7.2.2)$$

d.h. Minimalflächen sind **lokal sattelartig** oder eben.

Von besonderem Interesse sind Minimalflächen, die sich über ihren Rand hinaus fortsetzen lassen und damit *randlose* Minimalflächen sind. Oft (z.B. für physikalische Anwendungen wie Seifenhäute) sind nur *nicht selbstschneidende* Minimalflächen relevant. Bis 1983 galten **Ebene** (triviale Minimalfläche), **Katenoid** (siehe Aufgabe 3, Minimalfläche zwischen kreisförmigen Ringen) und **Helicoid** (Wendelfläche, Minimalfläche mit Helix als Berandung) als einzige über ihren Rand hinaus fortsetzbare Minimalflächen, die sich überschneidungsfrei in den drei-dimensionalen euklidischen Raum \mathbb{E}^3 einbetten lassen mit endlichem Genus. Es gab die Vermutung (Conjecture), dass dies die *einzigsten* solchen Minimalflächen sind, bis 1984 von Costa die nach ihm benannte **Costa-Fläche** gefunden wurde, die allerdings Genus 1 (also ein Loch) hat (man kann sagen: Selbstüberschneidung wird hier durch Änderung des Genus vermieden).

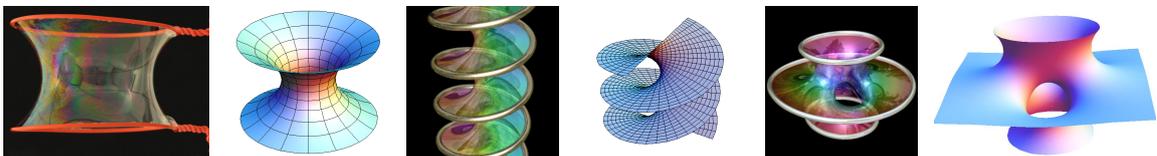


Abbildung 7.2: Selbstüberschneidungsfreie, randlose, nicht-periodische im \mathbb{E}^3 eingebettete Minimalflächen Katenoid, Helicoid, Costa-Fläche (von links nach rechts).

Es gibt einige Beispiele randloser, nicht-periodischer, aber selbstüberschneidender Minimalflächen: die **Henneberg-Fläche** (Henneberg, 1875) ist selbstschneidend (und nicht orientierbar), ebenso

wie die **Enneper-Fläche** (Enneper, 1864)

$$x(u, v) = u(1 - u^2/3 + v^2)/3, \quad y(u, v) = -v(1 - v^2/3 + u^2)/3, \quad z(u, v) = (u^2 - v^2)/3,$$

deren integrierte Gauß-Krümmung $\int dAK = -4\pi$ beträgt (wie auch beim Katenoid). Diese Flächen sind in der Physik nicht relevant.

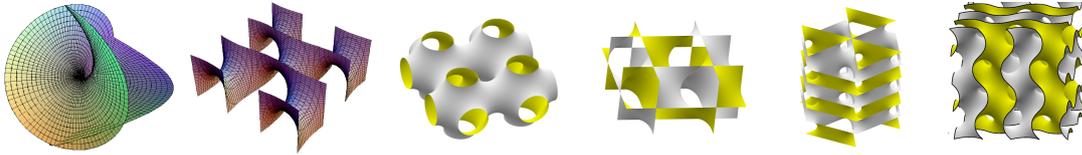


Abbildung 7.3: Enneper-Fläche, doppelt-periodische Scherk-Fläche, dreifach-periodische Schwarzsche P-, D- und H-Flächen und Gyroid (von links nach rechts).

Daneben gibt es zahlreiche **periodische Minimalflächen**, die wie Kristalle aufgebaut sind, wo eine “Einheitszelle” periodisch wiederholt wird. So ist der Helicoid einfach periodisch (in der einen durch die Helix festgelegten Richtung). Weitere Beispiele sind die 5 **Scherk-Flächen** (Scherk, 1834), z.B. die implizit durch $e^z \cos y = \cos x$ definierbare erste Scherk-Fläche, die doppelt periodisch (d.h. periodisch in zwei Richtungen x und y) ist. Die Scherk-Fläche hat allerdings unendlichen Genus (unendlich viele “Löcher”). Die meisten bekannten periodischen Minimalflächen sind **dreifach periodisch**. Schwarz hat um 1880 eine Reihe dreifach-periodischer Minimalflächen gefunden durch Lösung von Plateau-Problemen für polygonale Ränder, die periodisch fortsetzbar sind. Beispiele sind die **Schwarzsche P-Fläche** (P= “primitiv”) mit kubischer Symmetrie die **Schwarzsche D-Fläche** (D= “Diamant”), die **Schwarzsche H-Fläche** (H= “hexagonal”). 1970 entdeckte Alan Schoen den dreifach-periodischen **Gyroid**. Er lässt sich nicht durch periodische Fortsetzung von Lösungen polygonaler Plateau-Probleme gewinnen und hat deswegen beispielsweise keine Spiegelsymmetrie-Ebene; außerdem gibt es keine geraden Liniensegmente im Gyroid. Dreifach periodische Minimalflächen teilen den gesamten Raum in zwei ineinander geschachtelte unendlich ausgedehnte verbundene Labyrinth. Da eine Fläche das gesamte Volumen in zwei Teile teilt, nennt man solche Grenzflächen auch **bikontinuierlich**. Die zwei Labyrinth werden bei gleichem Volumen identisch; solche dreifach periodischen Minimalflächen (wie z.B. P-, D-, H-Flächen) nennt man dann *balanciert*. Die Beispiele nicht-periodischer oder periodischer Minimalflächen in Abbn. 7.2 und 7.3 zeigen auch, dass sich diese Flächen lokal aus sattelartigen Elementen zusammensetzen, die überall $K \leq 0$ erfüllen nach (7.2.2).

In der weichen Materie und Materialwissenschaft findet man relativ viele physikalische Realisationen raumfüllender dreifach-periodischer Minimalflächen [6]. Dies hängt damit zusammen, dass Minimalflächen mit $H = 0$ nicht nur die Oberfläche minimieren, sondern auch Minima einer Biegeenergie $\mathcal{H} = \int dAH^2$ sind. Dies ist das sogenannte **Willmore-Energiefunktional**, das den Spezialfall $\sigma = 0, C_0 = 0, \kappa_K = 0$ der allgemeinen Helfrich-Energie (6.4.19) darstellt, also eine Biegeenergie *ohne* spontane Krümmung. Daher können dreifach-periodische Minimalflächen in der Physik immer auftauchen, wenn ein System unendlich ausgedehnte, symmetrische Grenzflächen mit $H = 0$ aufbaut zwischen zwei voneinander getrennten Phasen, entweder um den Flächeninhalt zu minimieren oder eine Willmore-Biegeenergie bei gegebener Fläche.

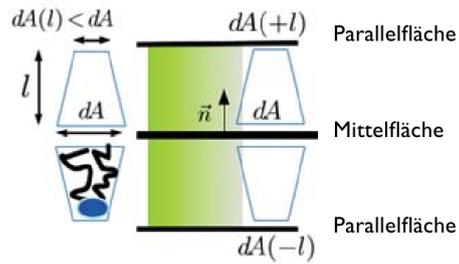
Beispiele sind oft **ternäre Systeme**, die amphiphile Moleküle wie Tenside oder Lipide enthalten, die sich bevorzugt an einer Grenzfläche zwischen einer polaren flüssigen Volumenphase (Wasser) und einer unpolaren flüssigen Volumenphase (Öl) anlagern, wie Tenside oder Lipide. ¹ Wenn

¹ Wenn die amphiphilen Moleküle die Oberflächenspannung zwischen den Flüssigkeiten stark herabsetzen, bilden sich **Mikroemulsionen**, in denen die disperse Phase (Phase mit kleinerem Volumenanteil) sehr kleine Tropfen oder Domänen bildet (erscheint klar wie eine Mischung). Die amphiphilen Moleküle heißen dann **Emulgatoren**. Beispiele für natürliche Emulgatoren für Öl-Wasser-Systeme sind Lecithin (Eigelb) oder Senf.

die Volumenanteile der beiden flüssigen Phasen ähnlich sind, bilden sich ausgedehnte schichtartige Grenzflächen (bei ungleichen Volumenanteilen bilden sich kleinere tröpfchenartige Strukturen wie Mizellen oder Vesikel), die aber auch eine Biegeenergie besitzen. Sind diese Grenzflächen symmetrisch aufgebaut, ist die spontane Krümmung $C_0 = 0$ (dies wird im nächsten Kapitel 8 nochmal diskutiert werden); außerdem haben auch unendliche periodische Minimalflächen keine Ränder und nach dem Gauß-Bonnet-Theorem (6.3.18) ist die Gaußsche Krümmungsenergie $\int dA \kappa_K K$ eine Konstante. Damit wird aus der Helfrich-Energie (6.4.19) dann das Willmore-Funktional $\mathcal{H} = \int dA H^2$, das eine raumfüllende dreifach-periodische Minimalfläche mit $H = 0$ bevorzugt.

Ein anderes Beispiel sind Lipid-Membranen, die sich aus amphiphilen Lipiden in Wasser selbstassemblieren (siehe auch Kapitel 8). Bei einem passenden mittleren Wassergehalt bilden sich bevorzugt **symmetrische Lipid-Doppelschichten**.

Raumfüllende Systeme aus symmetrischen Lipid-Doppelschichten bevorzugen dann raumfüllende dreifach-periodische Minimalflächen, wie man sich geometrisch klarmachen kann [6]. Wenn Lipide eine symmetrische Doppelschicht bilden wollen, wie in der Abbildung rechts gezeigt, wird für die um $\pm l$ verschobenen Parallelfächen der Mittelfläche $dA(+l) = dA(-l)$ bevorzugt. Nach Kapitel 6.3.3 (Formel (6.3.16)) gilt aber gerade $dA(l) = dA|1 - 2lH + l^2K|$ und die Symmetriebedingung führt auf $H = 0$.



(Abb. aus [6])

Man kann dann sogar noch weitere Überlegungen anstellen, *welche* raumfüllende dreifach-periodische Minimalfläche bevorzugt wird. In der Abbildung ist die Situation gezeigt, wo die Mittelfläche eine größere Fläche bevorzugt auf Grund der Architektur der Lipidmoleküle (wenn die Lipid-Köpfe kleiner als die Lipid-Schwänze sind), also $dA > dA(\pm l)$, was nur für negative Gaußsche Krümmung $K < 0$ realisiert werden kann. Daher ist eine überall sattelartige Konfiguration mit $K < 0$ bevorzugt. In Kapitel 6.3.3 hatten wir ein Theorem von Hilbert erwähnt, nach dem das sattelartige Äquivalent einer Kugel mit konstanter negativer Gaußscher Krümmung nicht in den dreidimensionalen Raum eingebettet werden kann. Die beste Approximation mit minimaler Krümmungsvariation stellen tatsächlich die Gyroid- und die Diamant D-Fläche dar, die daher sehr häufig in solchen Lipidsystemen realisiert sind.

7.3 Schäume

Schäume sind eine raumfüllende Packung von Gasblasen, die durch flüssige Filme getrennt sind. Je nach Flüssigkeitsgehalt unterscheidet man trockene und nasse Schäume. Wir diskutieren die phasikalischen Mechanismen, die die Stabilität von Schäumen bestimmen. Ihre Geometrie wird lokal durch Plateau-Regeln beschrieben bzw. global durch Lösungen des Kelvin-Problems.

Schäume sind allgemein ein raumfüllendes Zweiphasensystem aus Gas und Flüssigkeit, wobei Gasblasen durch flüssige Filme (z.B. Seifenhäute beim Seifenschaum) begrenzt sind. Ein Schaum ist also eine raumfüllende Packung von Gasblasen, die durch flüssige Filme getrennt sind. Dadurch ergibt sich ein interessantes Materialverhalten, da ein Schaum sowohl gasartige Eigenschaften (z.B. $V \propto T/p$ wie bei einem Gas), flüssige Eigenschaften (Schaum fließt wie eine Flüssigkeit in Gefäße und füllt diese aus) als auch feste Eigenschaften (Schaum kann Scherkräfte aufbauen, hat also einen nicht-verschwindenden Schermodul) zeigt.

Man unterscheidet **trockene** (niedrigere Flüssigkeitsanteil, polyedrische Gaszellen, in der Abb. 7.4

oben) und **nasse Schäume** (hoher Flüssigkeitsanteil, eher runde Gasblasen, in Abb. 7.4 unten). Die Gasblasen unterliegen dem Laplace-Young-Gesetz für den Druck und es ergeben sich für trockene polyedrische Schäume aus der Minimierung der Oberflächenenergie charakteristische geometrische Regeln, die sogenannten **Plateau-Regeln**.

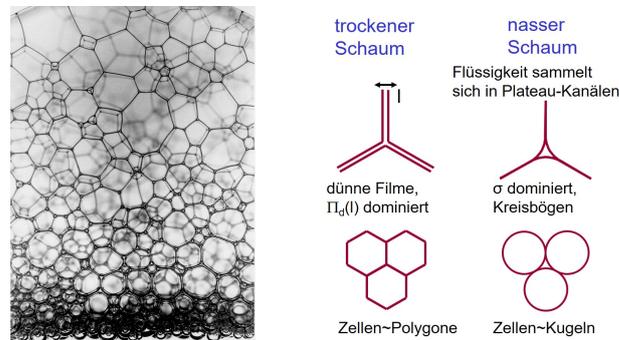


Abbildung 7.4: Links: Übergang von einem trockenem Polyeder-Schaum (oben) zu einem nassen Schaum mit runden Zellen (unten). Rechts: Trockene Schäume enthalten wenig Flüssigkeit und näherungsweise ebenen Filme, also polyedrischen Schaumzellen. In nassen Schäumen dominiert die Grenzflächenspannung σ , die kugelförmige Schaumzellen bevorzugt.

7.3.1 Flüssige Filme, Plateau-Kanäle und Drücke im Schaum

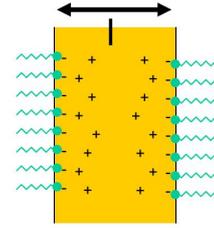
Stabilisierung flüssiger Filme

Schäume bestehen aus dünnen flüssigen Filmen, die Gasblasen umschließen. Wir wollen uns klarmachen, wie und warum dünne flüssige Filme gegen ihre Van-der-Waals Selbstwechselwirkung stabilisiert werden müssen. Oft wird dies durch oberflächenaktive Moleküle (Surfactants) erreicht. Surfactants senken zum einen die Oberflächenspannung des flüssigen Films, siehe Gl. (7.0.3), was auch eine Rolle spielen wird bei der dynamischen Stabilität gegenüber Dickefluktuationen. Die statische Stabilisierung eines ideal planaren dünnen flüssigen Films basiert aber nicht primär auf diesem Effekt, sondern auf ähnlicher Physik wie die kolloidale Stabilisierung (siehe Kapitel 4.4 zur DLVO-Theorie), da ein dünner flüssiger Film auf Grund der Van-der-Waals Anziehung eine Tendenz zum kollabieren bzw. Reißen hat. Bei einem Film der Dicke l haben die Oberflächen eine Van-der-Waals Selbstwechselwirkungsenergie

$$U_{\text{vdw}}(l) = -A/12\pi l^2$$

pro Fläche mit einer Hamaker-Konstante A . Dies folgt aus unserem Ergebnis (4.2.10), $U(D)/\text{Fläche} = -A_{12} \frac{1}{48\pi} D^{-2}$, für die Wechselwirkungsenergie pro Fläche zwischen zwei Halbräumen im Abstand $2D$. Mit $l = 2D$ und einem flüssigen Film mit Dielektrizitätskonstante ε_m zwischen den Halbräumen wird $A = A_{12} \sim (\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)$. Wenn die Halbräume beide aus dem gleichen Material oder beide Vakuum sind, folgt $A = A_{12} > 0$ und der Film tendiert dazu, in den energetisch günstigsten Zustand $l = 0$ zu kollabieren.

Wie bei den Kolloiden gibt es auch bei Schäumen die Möglichkeit, die flüssigen Filme sterisch oder durch eine abgeschirmte abstoßende Coulomb-Wechselwirkungen zu stabilisieren. Dies können Surfactants leisten, die entweder dissoziieren in Flüssigkeit, so dass eine abgeschirmte Coulombabstoßung stabilisiert (siehe Abb. rechts), oder die durch sterische Wechselwirkungen stabilisieren. Im Fall einer elektrostatischen Stabilisierung haben wir die elektrostatische Abstoßung pro Fläche in linearer Debye-Hückel-Theorie in (4.3.25) als $U_{\text{DH}}(l) = \frac{2\sigma^2}{\epsilon_0\epsilon\kappa} e^{-\kappa l}$ berechnet. Auf Grund der Abschirmung durch Salz fällt sie exponentiell ab mit der Debye-Abschirmlänge.



Wie in der DLVO-Theorie muss das resultierende Gesamtpotential $U(l) = U_{\text{vdw}}(l) + U_{\text{DH}}(l)$ ein sekundäres Minimum bei einer kleinen Filmdicke $l_{\text{eq}} \sim \kappa^{-1}$ haben, dass dann der Gleichgewichtsfilmdicke entspricht, qualitativ ähnlich wie in Abb. 4.8. Die Gesamtenergie eines flüssigen Films der Dicke l (pro Fläche) enthält auch noch einen konstanten Beitrag von der Oberflächenspannung der beiden flüssig-Gas Grenzflächen,

$$\gamma(l) = 2\sigma + U_{\text{vdw}}(l) + U_{\text{DH}}(l). \quad (7.3.1)$$

Der **disjoining pressure** des Films ist dann $\Pi_d(l) = -d\gamma/dl$ (positiver Druck heißt Filmoberflächen stoßen sich ab) und verschwindet im sekundären Minimum.

Druck, Plateau-Kanäle, flüssiger und nasser Schaum

Schäume sind aus **Schaumzellen** aufgebaut, die durch **flüssige Filme** getrennt sind. **Plateau-Kanäle** sind gekrümmte dreieckige Kanäle, an denen sich jeweils drei Filme treffen. Vier Plateau-Kanäle treffen sich wiederum in einem **Vertex**, der der Schnittpunkt vier benachbarter Flächen ist, siehe Abb. 7.5 links. In einem nassen Schaum sind die Plateau-Kanäle mit Flüssigkeit gefüllt, siehe Abb. 7.4 rechts, und daher abgerundet. Sie werden im Querschnitt näherungsweise durch drei Kreisbögen begrenzt.

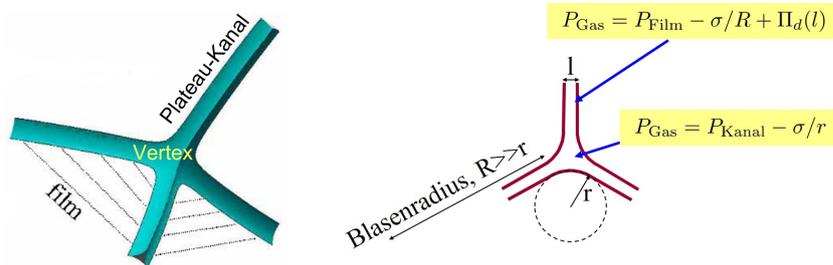


Abbildung 7.5: Links: Plateau-Kanäle sind gekrümmte dreieckige Kanäle, an denen sich drei Filme treffen. Vier Plateau-Kanäle treffen sich immer in einem Vertex, der der Schnittpunkt vier benachbarter Flächen ist. Rechts: Die Druckbilanz in einem Plateau-Kanal.

Jede Schaumzelle hat einen räumlich konstanten Gas-Innendruck P_{Gas} , die Flüssigkeit in den Filmen und Kanälen hat einen räumlich Druck $p_{\text{fl,Film}}$ bzw. $p_{\text{fl,Kanal}}$. Wir betrachten nun die Druckverhältnisse an einem Plateau-Kanal, wo sich drei Filme treffen; die Kreisbögen, die den Plateau-Kanal begrenzen haben einen Radius r . Wir nehmen an, die Plateau-Kanäle sind gerade, d.h., in eine Richtung ungekrümmt. Dann gilt für des Druck an den schwach gekrümmten Filmgrenzflächen (Krümmung $H_{\text{Fläche}} = -1/R = 1/\text{Blasenradius}$) das Kraftgleichgewicht

$$p_{\text{Gas}} = p_{\text{fl,Film}} + \Pi_d(l) + 2\sigma/R,$$

während an den Plateau-Kanälen

$$p_{\text{Gas}} = p_{\text{fl,Kanal}} + \sigma/r + \sigma/R$$

gelten muss (die Hauptkrümmungen am Plateau-Kanal sind $\approx 1/r$ und $\approx 1/R$). Wegen $r \ll R$ muss also der disjoining pressure $\Pi_d(l)$ den Laplace-Druck σ/r kompensieren,

$$\Pi_d(l) \approx \sigma/r,$$

damit $p_{\text{fl,Film}} = p_{\text{fl,Kanal}}$ gelten kann. Ohne disjoining pressure gilt $p_{\text{fl,Film}} = p_{\text{fl,Kanal}} + \sigma/r > p_{\text{fl,Kanal}}$ und die Kanäle saugen Flüssigkeit von den Filmen ab (**film drainage**).

Je mehr Flüssigkeit sich in den Plateau-Kanälen sammelt, je größer werden die Plateau-Kanäle und je kleiner die flüssigen Filme. Es entsteht ein nasser Schaum, in dem Schaumzellen sich dann einer runden Form nähern, deren Radius r durch die Laplace-Young-Gleichung $p_{\text{Gas}} = p_{\text{fl,Kanal}} + \sigma/r + \sigma/R$ gegeben ist.

In einem trockenen Schaum bestimmt die Druckdifferenz $\Delta p = p_{\text{Gas},2} - p_{\text{Gas},1}$ zwischen zwei benachbarten polygonalen Zellen die Krümmung $H_{\text{Fläche}} = -1/R$ des Schaumfilms über die Laplace-Young-Gleichung (7.1.8)

$$p_{\text{Gas},2} - p_{\text{Gas},1} = 4\sigma/R \quad (7.3.2)$$

(für 2 Grenzflächen mit jeweils Oberflächenspannung σ). Im Gleichgewicht sind die Flüssigkeitsfilme zwischen Schaumzellen also Flächen konstanter mittlerer Krümmung und nicht immer eben, wenn es Druckunterschiede gibt.

7.3.2 Plateau-Regeln

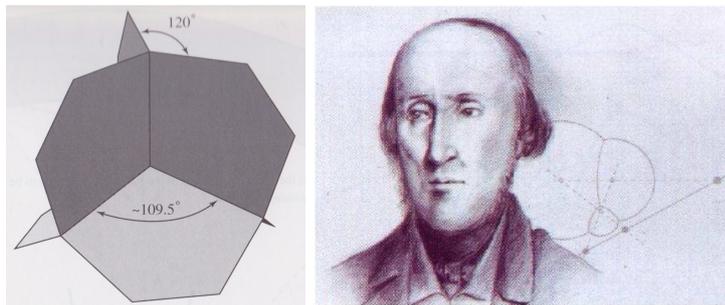


Abbildung 7.6: Links: Winkel in Plateau-Regeln 2 und 3. Rechts: Joseph Plateau (belgischer Physiker, 1801-1883), der 1873 die Plateauschen Regeln für die Struktur von Schäumen formulierte. Er hatte diese Regeln durch Experimente mit Seifenblasen gefunden.

Die von Joseph Plateau experimentell gefundenen **Plateau-Regeln** charakterisieren die Geometrie trockener Schäume:

1. Alle Flächen haben konstante mittlere Krümmung, die aus dem Laplace-Druck folgt.
2. In einer **Kante** (Plateau-Kanal) treffen drei Flächen aufeinander im Winkel

$$\arccos(-1/2) = 120^\circ \quad (7.3.3)$$

3. In einem **Knoten** treffen 4 Kanten aufeinander im Tetraeder- oder Maraldiwinkel

$$\arccos(-1/3) = 109,47^\circ \quad (7.3.4)$$

Die Regel 1 wurde bereits oben in Gl. (7.3.2) diskutiert. Die Regeln 2 und 3 folgen für *ebene* Flächen aus einfacher *lokaler* Energieminimierung: Eine Verschneidung von mehr als 3 Schaumfilmen ist energetisch instabil und dissoziiert in zwei 3er-Verschneidungen, siehe Abb. 7.7 links. Wir betrachten dazu die Verbindung von 4 Punkten in einer Ebene (als Projektion von entsprechenden Filmen). Die Energie ist bei gegebener Grenzflächenspannung proportional zur Gesamtlänge $U(\varphi) = 2a/\cos\varphi + (b - \tan\varphi)$ der Verbindungen (erster Term ist die Länge der Geraden die zu den vier Punkten gehen, zweiter Term die Länge des horizontalen Mittelstücks). Die minimale Länge und damit minimale Energie hat, wird mit zwei 3er-Verschneidungen unter einem 120° -Winkel erreicht, was $\varphi = 30^\circ$ entspricht. Dies ist genau die 2. Plateau-Regel. Regel 3 folgt aus den 120° -Winkeln zwischen Ebenen aus Regel 2, siehe Abb. 7.7 links. Regel 3 gibt es offensichtlich nicht für zweidimensionale Schäume. Der Beweis für ebene Flächen ist also einfach, die Grenzflächen sind aber normalerweise (konstant) gekrümmt, da die Innendrucke in den Schaumzellen nicht alle gleich sind, siehe Regel 1. Für gekrümmte Flächen ist der Beweis von Regeln 2 und 3 hochgradig nicht-trivial und wurde mathematisch korrekt erst 1976 von Jean Taylor erbracht.

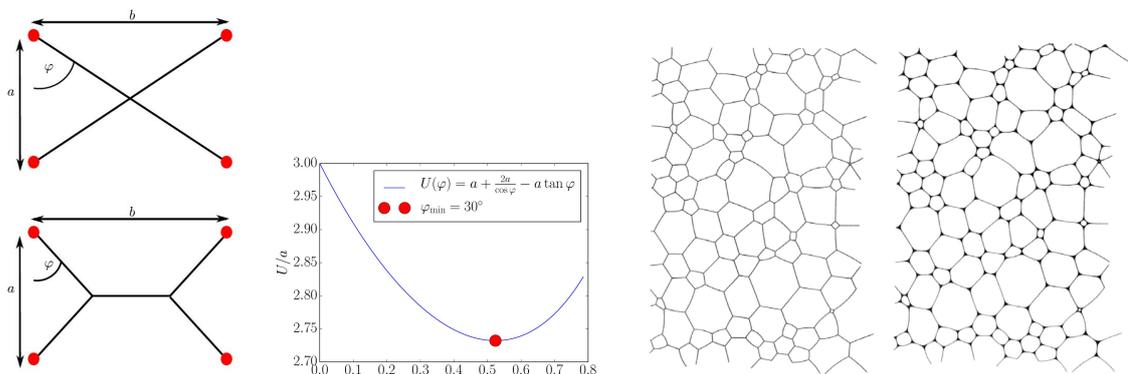


Abbildung 7.7: Links: Eine Verschneidung von 4 ebenen Flächen ist instabil; Ebenen, die sich im 120° -Winkel schneiden, minimieren die Energie. Rechts: Dekorationstheorem für 2D Schäume.

Daneben gibt es noch eine weitere Regel, die den Übergang von einem trockenem zu einem nassen Schaum beschreibt. In zwei Raumdimensionen ist dies das sogenannte **Dekorationstheorem** für nasse Schäume, siehe Abb. 7.7 rechts:

4. Eine nasse Schaumstruktur ergibt sich durch *Dekoration* einer trockenen Schaumstruktur mit runden Plateau-Rändern (Kreisbögen) an jedem Vertex.

7.3.3 Schaum-Dynamik, Marangoni-Effekt

Eine trockene Schaumstruktur kann kein global stabiler Zustand sein, da eine *einzelne* Gasblase ja immer eine kleinere Fläche und damit kleinere Grenzflächenenergie hätte. Schäume sind also nur metastabil. Dynamische Vorgänge, die Schäume destabilisieren und letztlich zum Verschwinden von Schaumfilmen führen, sind Drainage und Coarsening durch Gas-Diffusion. Ein anderer wichtiger dynamischer Vorgang, der flüssige Filme in Schäumen stabilisiert, ist dagegen der Marangoni-Effekt.

Drainage wurde bereits oben diskutiert und beschreibt die Tendenz, dass sich Flüssigkeit in den Plateau-Kanälen sammelt, sobald der disjoining pressure nicht groß genug ist. Drainage wird auch durch die Schwerkraft angetrieben. In Abb. 7.4 ist zu sehen, wie dadurch ein nasser Schaum zunächst unten entsteht, wo die Flüssigkeit sich auf Grund der Schwerkraft sammelt.

Coarsening beschreibt die Veränderung in der Größenverteilung der Schaumzellen, die durch Gas-Diffusion durch die Filme entsteht. Schaumzellen unterschiedlicher Größe haben unterschiedliche

Innendrucke, nach Laplace sollten größere Zellen einen kleineren Innendruck haben. Dies treibt eine Gas-Diffusion von kleineren Zellen (mit höherem Druck) hin zu größeren Zellen (niedrigerer Druck) an, d.h. große Zellen wachsen fortwährend auf Kosten der kleineren Zellen. Dieser Vorgang wird **Coarsening** oder **Ostwald-Reifung** genannt und verschiebt im Laufe der Zeit die Größenverteilung der Schaumzellen immer weiter zu größeren Zellen hin.

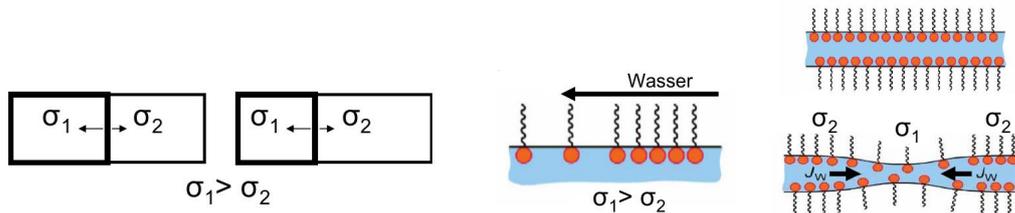


Abbildung 7.8: Links: Wenn sich Grenzflächen mit unterschiedlichem $\sigma_1 > \sigma_2$ treffen, übt die Fläche mit σ_1 Zug aus. Dies induziert einen Flüssigkeitsfluss (Marangoni-Konvektion) hin zu Bereichen mit höherer Oberflächenspannung, also z.B. zu Bereichen mit geringerer Surfactant-Konzentration. Rechts: Dadurch stabilisieren sich Flüssigkeitsfilme in Schäumen dynamisch. Nimmt die Surfactant-Konzentration durch eine Fluktuation an einer Stelle ab, setzt Marangoni-Konvektion in diese Richtung ein, die wiederum Surfactant-Moleküle mitnimmt und so die Surfactant-Konzentration erhöht.

Letztlich können die dünnen Flüssigkeitsfilme in einem Schaum leicht reißen. Wir haben oben bereits diskutiert, dass Flüssigkeitsfilme in Schäumen dagegen durch abstoßende sterische oder Coulombwechselwirkungen stabilisiert werden, die durch Surfactants hervorgerufen werden, die entweder dissoziieren in Flüssigkeit, so dass Ladungen entstehen, oder sterisch wechselwirken.

Surfactants ermöglichen noch einen weiteren stabilisierenden Effekt, nämlich eine *dynamische* Stabilisierung durch den **Marangoni-Effekt** (nach dem italienischen Physiker Carlo Marangoni, 1840-1925). Der Marangoni-Effekt beschreibt Flüssigkeitsströme an Grenzflächen, die durch Unterschiede in der Oberflächenspannung hervorgerufen werden. Wenn zwei Grenzflächen mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen $\sigma_1 > \sigma_2$ zusammentreffen, übt die Fläche mit der größeren Spannung σ_1 Zug auf die Fläche mit der kleineren Spannung σ_2 aus, wie in Abb. 7.8 links gezeigt. Die resultierende Zugkraft pro Kontaktlänge der beiden Flächen ist $\sigma_1 - \sigma_2$. Dies induziert einen Flüssigkeitsfluss, auch **Marangoni-Konvektion** genannt, hin zu Bereichen mit höherer Oberflächenspannung. Wird die Oberflächenspannung durch Surfactants herabgesetzt (siehe Gl. (7.0.3), heißt das, dass sich Marangoni-Konvektion immer in Richtung zu Bereichen mit geringer Surfactant-Konzentration ausbildet. Dies führt zu einer **dynamischen Stabilisierung** von Flüssigkeitsfilmen in Schäumen (Abb. 7.8 rechts): Nimmt die Surfactant-Konzentration durch eine Fluktuation an einer Stelle ab (dadurch wird auch die stabilisierende abstoßende Coulomb-Wechselwirkung kleiner und der Film lokal dünner), setzt Marangoni-Konvektion in genau diese Richtung ein. Dadurch werden wiederum Surfactant-Moleküle mitgenommen (Advektion) und so die Surfactant-Konzentration wieder erhöht. Schaumfilme sind also "selbstheilend" und gegenüber Reißen in gewissen Grenzen stabilisiert durch diesen Mechanismus.

7.3.4 Kelvin-Problem

Die Plateau-Regeln beschreiben *lokale* geometrische Regeln für die Anordnung der flüssigen Grenzflächen in trockenen Schäumen. Eine andere Frage ist die nach der *globalen* geometrischen Struktur eines trockenen Schaumes. Dies ist die Frage nach derjenigen raumfüllenden Teilung (Tessellation) in gleichartige Zellen mit minimaler Grenzfläche und wird auch als **Kelvin-Problem** bezeichnet:

- Wie kann der gesamte Raum in gleichartige Zellen eingeteilt werden, so dass die Oberfläche

zwischen den Zellen minimiert wird?

- oder physikalisch: Welche monodisperse, trockene Schaumstruktur ist die mit der geringsten Oberfläche?

Dieses zunächst einmal mathematische Problem geht auf Lord Kelvin (William Thomson, 1824-1907) zurück (seine physikalische Motivation war allerdings damals, dass er glaubte, der Äther, in dem sich Licht ausbreiten sollte, besäße eine schaumartige Struktur). Die Lösung des Kelvin-Problems sollte notwendigerweise lokal die Plateau-Regeln erfüllen.

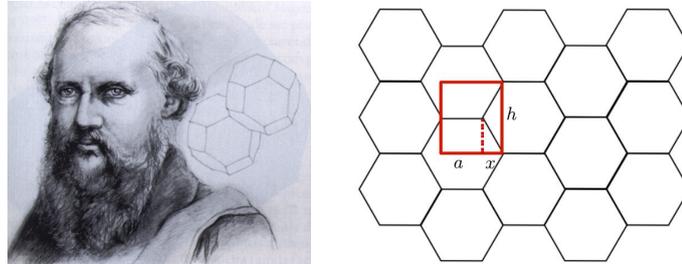


Abbildung 7.9: Links: Lord Kelvin (1824-1907). Rechts: In 2D löst das Bienenwabengitter das Kelvin-Problem. Alle Seiten haben gleiche Länge a . Die Grenzfläche (Grenzlinie in 2D) pro Volumen (Fläche in 2D) beträgt $U/A = 3a/h(a+x) = 2/\sqrt{3}a$ ($\sqrt{3}/2 = \sin(\pi/3) = h/2a$, $1/2 = \cos(\pi/3) = x/a$). Zum Vergleich: In einem Quadratgitter ist dieses Verhältnis $U/A = 2a/a^2 = 2/a$ und damit deutlich größer.

In zwei Raumdimensionen löst das **Bienenwabengitter (honeycomb lattice)** aus Abb. 7.9 rechts das Kelvin-Problem. Im Bienenwabengitter ist offensichtlich die Plateau-Regel vom 120° -Winkel immer erfüllt. Damit erfüllt das Bienenwabengitter lokal alle Plateau-Regeln (Regel 3 gibt es nicht in zwei Raumdimensionen). Dass es damit auch global das Kelvin-Problem löst, wurde mathematisch streng erst 1999 von Thomas Hales bewiesen.

In drei Raumdimensionen ist die Lösung des Kelvin-Problems schwieriger. Kelvin selbst hatte 1887 eine Lösung vorgeschlagen, den sogenannten Kelvin-Schaum, die über 100 Jahre als korrekt angesehen wurde (aber nicht bewiesen werden konnte). Der Kelvin-Schaum besteht aus den Wigner-Seitz-Zellen des bcc-Gitters. Er besteht damit aus trunkeierten Oktaedern (**Oktaederstümpfen**), d.h. dem Schnitt eines Würfels der Kantenlänge $4a$ mit einem regulären Oktaeder der Diagonallänge $6a$, siehe Abb. 7.9 rechts (oder **Tetrakaidcahedron**, also 14-seitiger Polyeder, 6 Quadrate und 8 Hexagone). Diese Formen lassen sich per definitionem raumfüllend in einem bcc-Gitter anordnen. Allerdings wird dann an den Kanten, wo sich drei Flächen treffen, der 120° -Plateauwinkel nicht genau erreicht, wenn die Quadrate und Hexagone perfekt eben sind. Kelvin folgerte, dass die Hexagone leicht gekrümmt sein müssten, siehe Abb. 7.9 rechts, um den Plateauwinkel zu erreichen. Die Krümmung ist jedoch nur sehr klein und reduziert die Fläche der Zellen um nur 0.2%. Die Hexagone sind dann fast ebene Minimalflächen und erfüllen in Monge-Parametrisierung die Gleichung

$$H \approx \frac{1}{2} \Delta z = 0,$$

siehe (6.3.11) oder (7.6.2) in Übung 2.

Dass Kelvins Vorschlag tatsächlich *keine* Lösung des Kelvin-Problems darstellt, wurde dann 1993 klar, als Dennis Weaire und sein Student Robert Phelan numerisch eine optimalere Struktur aufzeigten [7] (die mit Hilfe des Programms Surface Evolver [8] gefunden wurde), den sogenannten **Weaire-Phelan-Schaum**.

Die Weaire-Phelan-Struktur besteht aus *zwei* Sorten von Polyedern, nämlich Dodokahedren (12 Seiten) aus 12 Pentagonen und Tetraidekahedren (14 Seiten) aus 2 Hexagonen und 12 Pentagonen. Die

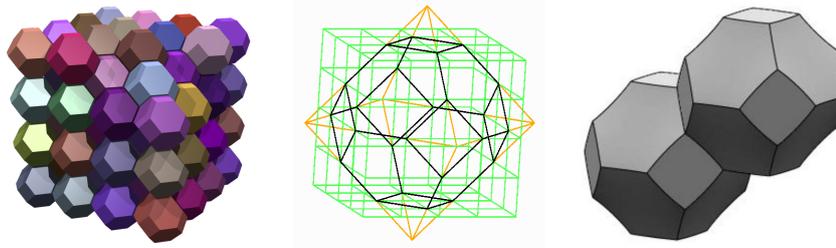


Abbildung 7.10: Links: 3D Kelvin-Schaum aus trunkeierten Oktaedern in raumfüllender bcc-Packung. Rechts: Die Hexagon-Oberflächen müssen leicht gewölbt sein, um die Plateau-Winkel zu erreichen.

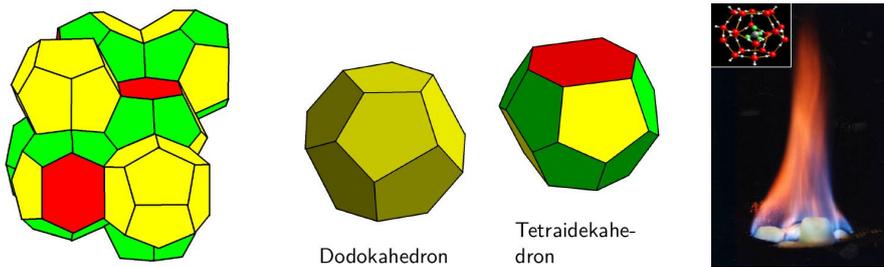


Abbildung 7.11: Links: Die Weaire-Phelan Schaumstruktur besteht aus zwei Sorten von Polyedern, nämlich 12-seitigen Dodokahedren und 14-seitigen Tetraidekahedren [7]. Rechts: Brennendes Methaneis. Methaneis liegt

Pentagon-Oberflächen sind (wie die Hexagon-Oberflächen des Kelvin-Schaums) leicht gekrümmt, um die Plateau-Winkel zu erreichen, die Hexagone sind hier perfekt planar. Der Weaire-Phelan-Schaum hat eine um 0.3% kleinere Fläche als der Kelvin-Schaum. Wenn alle Flächen perfekt eben sind, wird aus dem Weaire-Phelan-Schaum die Wigner-Seitz-Zelle der kubischen A15-Struktur, die in einigen intermetallischen Phasen vom Typ A_3B realisiert ist. Sie ist auch vom Methanklathrat (Methaneis) bekannt. In der Methanklathrat-Struktur liegen Wassermoleküle in den Ecken der Weaire-Phelan Polyeder und sind durch Wasserstoffbrücken gebunden. Sie bilden einen Polyeder-Käfig, in dem größeren Methan-Gasmoleküle gefangen sind.

7.4 Benetzung (Wetting)

Oberflächen können teilweise oder vollständig benetzt werden. Bei teilweiser Benetzung entstehen Tropfen mit einem Kontaktwinkel $\theta > 0$, der durch die Young-Gleichung aus den Grenzflächenspannungen bestimmt ist. Bei vollständiger Benetzung bildet sich makroskopischer Flüssigkeitsfilm. Entlang der Koexistenzlinie von Flüssigkeit und Gas gibt es vor dem kritischen Punkt einen Benetzungsübergang zwischen teilweiser und vollständiger Benetzung.

Benetzung einer Oberfläche tritt ein, wenn Flüssigkeit, z.B. in Form eines Tropfens auf eine feste Oberfläche gebracht wird, die sich in Kontakt mit der Dampfphase der Flüssigkeit befindet. Dabei modifiziert die Anwesenheit der Oberfläche zunächst einmal den flüssig-Gas Phasenübergang der Flüssigkeit. Es zeigt sich, dass es auf der Koexistenzlinie von Flüssigkeit und Gas, d.h. vor dem kritischen Punkt einen sogenannten **Benetzungsübergang** gibt.

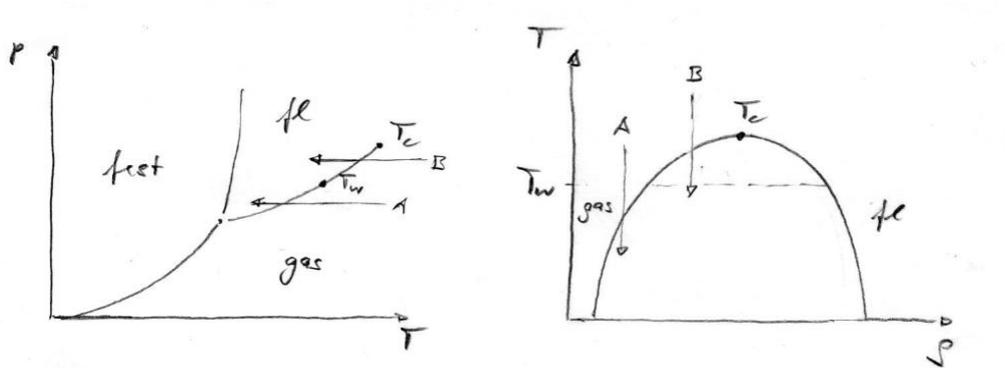


Abbildung 7.12: Benetzungübergang im Phasendiagramm in der p - T -Ebene der intensiven Kontrollparameter (links) und im Phasendiagramm in der T - ρ -Ebene der Dichte ρ und der Temperatur (rechts). Am Benetzungübergang bildet sich für $T_c > T > T_w$ ein *makroskopischer* flüssiger Film auf der Oberfläche. Für $T < T_w$ liegt nur teilweise Benetzung vor.

Der Übergang von Gas zu Flüssigkeit entlang der Koexistenzlinie (siehe Abb. 7.12) ist diskontinuierlich, so dass flüssige und Gasphase immer durch eine Grenzfläche mit Oberflächenspannung σ getrennt sind. Am kritischen Punkt verschwindet dann der Unterschied zwischen Gas und flüssiger Phase so dass am kritischen Punkt auch σ verschwinden wird. In der Theorie des Phasenüberganges von der Gasphase in die flüssige Phase müssen dann Oberflächenenergien mitberücksichtigt werden bei der sogenannten **Keimbildung** oder **Nukleation** der flüssigen Phase.

Nukleation eines Tropfens der flüssigen Phasen findet im metastabilen Bereich unmittelbar oberhalb der flüssig-Gas Koexistenzlinie im Phasendiagramm in der p - T -Ebene statt. Dort sind sowohl die flüssige als auch die gasförmige Phase metastabil, wobei für die chemischen Potentiale $\mu_{fl} < \mu_{gas}$ gilt, d.h. die Umwandlung von Gas in Flüssigkeit in einem Volumen V (d.h. die Bildung eines flüssigen Tropfens mit Volumen V) führt zu einem Gewinn $\Delta G_V = \rho_{fl}(\mu_{fl} - \mu_{gas})V < 0$ an freier Energie. Allerdings hat jedes endliche Volumen V eine berandende Grenzfläche A , an der eine Grenzflächenenergie $\Delta G_A = \sigma A > 0$ aufgebracht werden muss. In Abwesenheit irgendwelcher Oberflächen wird die aufzubringende Grenzflächenenergie bei gegebenem Volumen für einen runden Tropfen mit Radius R ($V = 4\pi R^3/3$) am kleinsten, wie in (7.1.9) gezeigt wurde. Dieser Tropfen hat dann eine Oberfläche $A = 4\pi R^2$ und die freie Energie für Tropfenbildung,

$$\Delta G(R) = \Delta G_V + \Delta G_A = -\frac{4\pi}{3}\rho_{fl}|\mu_{fl} - \mu_{gas}|R^3 + 4\pi\sigma R^2,$$

hat eine **Energiebarriere** $\Delta G_{bar} \propto \sigma^3/(\rho_{fl}|\mu_{fl} - \mu_{gas}|)^2$ bei einem kritischen Radius

$$R_c = 2\sigma/(\rho_{fl}|\mu_{fl} - \mu_{gas}|).$$

Diese Energiebarriere muss beim Tropfenwachstum überwunden werden, z.B. durch thermische Aktivierung, d.h. durch Ausnutzen thermischer Fluktuationen durch das umgebende Wärmebad. Dieser Vorgang wird **Nukleation** genannt. Tropfen mit einer überkritischen Größe $R > R_c$ können dann spontan weiterwachsen durch freien Energiegewinn. Die Dynamik solcher Nukleationsvorgänge durch thermisch aktiviertes Überwinden einer Energiebarriere wird in Kapitel 9.2.5 beschrieben. Dort finden wir dass die Nukleationsgeschwindigkeit proportional zum **Arrhenius-Faktor** $e^{-\Delta G_{bar}/k_B T}$ sein sollte.

Die Anwesenheit einer Oberfläche kann den Nukleationsprozess erleichtern, indem die Nukleationsbarriere gesenkt wird. Dies geschieht, wenn die Oberflächenspannung der fest-flüssig Grenzfläche σ_{sl}

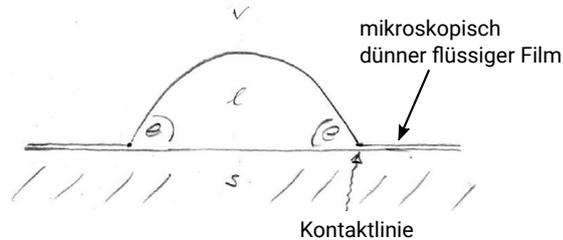
kleiner als die Oberflächenspannung der flüssig-Gas Grenzfläche σ_{lv} ist, $\sigma_{sl} < \sigma_{lv}$.² In diesem Fall ist es energetisch von Vorteil, wenn der Tropfen auf der Oberfläche kondensiert, wie wir dies z.B. auch von Wasser aus dem Alltag kennen. Man spricht dann auch von **heterogener Nukleation** (statt **homogener Nukleation** im Volumen).

Die Nukleation der flüssigen Phase verläuft jedoch qualitativ unterschiedlich unterhalb (Pfad A in Abb. 7.12) und oberhalb (Pfad B in Abb. 7.12) der sogenannten **Benetzungstemperatur** T_w , für die normalerweise $T_w < T_c$ gelten sollte, wie wir unten zeigen werden:

A) Für $T < T_w$ finden wir **teilweise Benetzung (partial wetting)**. Dann bildet sich ein *Tropfen* an der Oberfläche, der einen **Kontaktwinkel** θ mit

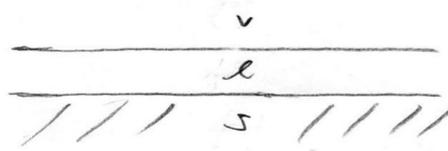
$$\theta > 0 \quad (7.4.1)$$

mit der Oberfläche bildet. Neben dem Tropfen bleibt nur ein mikroskopisch dünner flüssiger Film an der Oberfläche.



B) Für $T > T_w$ finden wir dagegen **vollständige Benetzung (complete wetting)**. Dann bildet sich kein Tropfen, sondern ein *makroskopischer Film* an der Oberfläche, der einen Kontaktwinkel

$$\theta = 0 \quad (7.4.2)$$



hat.

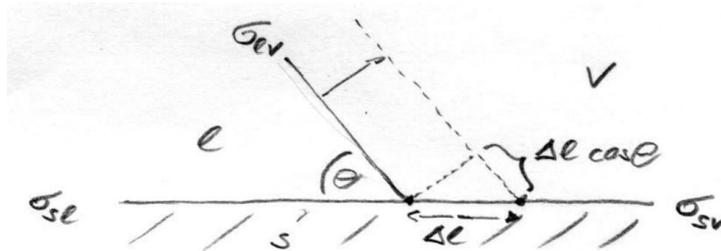


Abbildung 7.13: Mechanisches Gleichgewicht der drei Grenzflächenspannungen in der Young-Gleichung.

Bei **teilweiser Benetzung** stellt sich der Kontaktwinkel θ auf Grund der drei Grenzflächenspannungen σ_{lv} (flüssig-Gas, liquid-vapor), σ_{sl} (fest-flüssig, solid-liquid) und σ_{sv} (fest-Gas, solid-vapor) ein, die in mechanisches Gleichgewicht gebracht werden müssen, siehe Abb. 7.13.

Im mechanischen Gleichgewicht verschwindet die erste Variation ΔF der Gesamtenergie bezüglich einer Variation der Kontaktlinienposition um Δl . Bei einer Kontaktlinie der Länge L führt dies zu Änderungen der Grenzflächen $\Delta A_{sl} = L\Delta l$, $\Delta A_{sv} = -L\Delta l$ und $\Delta A_{lv} = L\Delta l \cos \theta$ (siehe Abb. 7.13) und damit zu

$$\begin{aligned} \Delta F &= \sigma_{sl}\Delta A_{sl} + \sigma_{sv}\Delta A_{sv} + \sigma_{lv}\Delta A_{lv} \\ &= L\Delta l (\sigma_{sl} - \sigma_{sv} + \sigma_{lv} \cos \theta) \end{aligned}$$

² v=vapor, l=liquid, s=solid

Die Gleichgewichtsbedingung $\Delta F/\Delta l = 0$ führt dann auf die **Young-Gleichung**

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos \theta, \quad (7.4.3)$$

die den Benetzungswinkel θ aus den drei Grenzflächenspannungen bestimmt.

Bei **vollständiger Benetzung** gilt dagegen

$$\sigma_{sv} > \sigma_{sl} + \sigma_{lv},$$

und es ist energetisch vorteilhaft, die fest-Gas Grenzfläche (σ_{sv}) durch eine fest-flüssig und eine flüssig-Gas Grenzfläche (zusammen $\sigma_{sl} + \sigma_{lv}$) zu ersetzen durch Bildung des makroskopischen flüssigen Films auf der festen Oberfläche.

Der **Benetzungsübergang** ist der Übergang von teilweiser Benetzung mit $\theta > 0$ zu vollständiger Benetzung mit $\theta = 0$ bei $T = T_w$ entlang der flüssig-Gas Koexistenzlinie. Für $T \nearrow T_w$ gilt dann $\sigma_{sv} \nearrow \sigma_{sl} + \sigma_{lv}$ und damit $\theta \searrow 0$.

Wir wollen nun zeigen, dass der Benetzungsübergang bei T_w auf der Koexistenzlinie immer *vor* dem kritischen Punkt bei T_c liegt, also $T_w < T_c$ gilt. Das folgende Argument geht auf Cahn zurück [9]. In der Nähe von T_c ($t \equiv |T - T_c|/T_c$) verschwindet die flüssig-Gas Grenzflächenspannung mit einem kritischen Exponenten μ ,

$$\sigma_{lv} \propto t^\mu,$$

da flüssige und Gasphase identisch werden an T_c . In der Ginzburg-Landau Mean-Field-Theorie hat die flüssig-Gas Grenzfläche eine Breite ξ von der Größenordnung der Korrelationslänge, über die sich die freie Energie proportional zum Quadrat des Ordnungsparameters $(\rho_l - \rho_v)^2$ ändert, $\sigma_{lv} \propto (\rho_l - \rho_v)^2/\xi$. Die Korrelationslänge $\xi \propto t^{-\nu}$ divergiert mit einem Exponenten ν , der in der Mean-Field-Theorie den Wert $\nu_{\text{MF}} = 1/2$ annimmt. Der Ordnungsparameter $\rho_l - \rho_v \propto t^\beta$ verschwindet am kritischen Punkt mit einem Exponenten β , für den in der Mean-Field-Theorie $\beta_{\text{MF}} = 1/2$ gilt (siehe Gl. (3.2.3)). Daher gilt in Mean-Field-Theorie

$$\sigma_{lv} \propto (\rho_l - \rho_v)^2/\xi \propto t^{2\beta_{\text{MF}} + \nu_{\text{MF}}}, \quad \text{also } \mu_{\text{MF}} = 2\beta_{\text{MF}} + \nu_{\text{MF}} = 3/2$$

Außerdem verschwindet der Unterschied $\sigma_{sv} - \sigma_{sl}$ zwischen den Grenzflächenspannungen mit der festen Phase. Dieser Grenzflächenspannungsunterschied ist proportional zum Dichteunterschied $\rho_l - \rho_v$ und damit gilt

$$\sigma_{sv} - \sigma_{sl} \propto \rho_l - \rho_v \propto t^\beta$$

mit $\beta_{\text{MF}} = 1/2$ in Mean-Field-Theorie. In Mean-Field-Theorie (und auch allgemeiner) gilt also $\mu > \beta$ und daher für $t \rightarrow 0$

$$t^\beta \propto \sigma_{sv} - \sigma_{sl} > \sigma_{lv} \propto t^\mu. \quad (7.4.4)$$

Also finden wir immer $\sigma_{sv} > \sigma_{sl} + \sigma_{lv}$ und damit vollständige Benetzung in der Nähe des kritischen Punktes. Dies impliziert die Existenz eines Benetzungsübergangs *vor* dem kritischen Punkt, also $T_w < T_c$.

7.5 Literaturverzeichnis Kapitel 7

- [1] S. Safran. *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes*. Frontiers in physics. Westview Press, 2003.
- [2] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*. Intermolecular and Surface Forces. Elsevier Science, 2011.
- [3] J. Eschenburg und J. Jost. *Differentialgeometrie und Minimalflächen*. Springer-Lehrbuch Masterclass. Springer Berlin Heidelberg, 2007.

- [4] M. do Carmo. *Differential Geometry of Curves and Surfaces*. Prentice-Hall, 1976.
- [5] W. Kühnel. *Differentialgeometrie: Kurven - Flächen - Mannigfaltigkeiten*. 6. Aufl. Aufbaukurs Mathematik. Springer Spektrum, 2013.
- [6] M. E. Evans und G. E. Schröder-Turk. *In a Material World. Hyperbolische Geometrie in biologischen Materialien*. Mitteilungen der Deutschen Mathematiker-Vereinigung **22** (2014).
- [7] D. Weaire und R. Phelan. *A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces*. Phil. Mag. Lett. **69** (Feb. 1994), 107–110.
- [8] K. A. Brakke. *The Surface Evolver*. Exp. Math. **1** (1992), 141–165.
- [9] J. W. Cahn. *Critical point wetting*. J. Chem. Phys. **66** (Apr. 1977), 3667–3672.

7.6 Übungen Kapitel 7

1. Rayleigh-Instabilität

Wir betrachten eine zylindrische flüssige Grenzfläche mit Radius R , Zylinderlänge L und Oberflächenspannung σ und wollen ihre Stabilität bezüglich Kapillarwellen untersuchen, d.h., wir addieren eine entlang der Längsrichtung (z -Richtung) oszillierende Störung zu der zylindrischen Oberfläche (natürlich in Zylinderkoordinaten). Die gestörte Zylinderoberfläche ist dann wie folgt parametrisiert durch ϕ und z :

$$\mathbf{r}(\phi, z) = \begin{pmatrix} r(z) \cos \phi \\ r(z) \sin \phi \\ z \end{pmatrix} \quad (0 \leq z \leq L) \quad \text{mit} \\ r(z) = R(1 + \epsilon \sin(kz))$$

wobei $k = 2\pi/L$ die Wellenlänge der Störung ist und $\epsilon \ll 1$ ihre Amplitude beschreibt.

a) Berechnen sie das Volumen $V(\epsilon)$ des gestörten Zylinders. Das Volumen $V_0 = \pi R_0^2 L$ soll erhalten bleiben bei der Störung. Dann muss der Radius $R = R(\epsilon)$ eine Funktion von ϵ werden. Bestimmen Sie $R(\epsilon)$.

b) Berechnen Sie den metrischen Tensor der gestörten Oberfläche und ihren Flächeninhalt $A(\epsilon)$ bis zur führenden Ordnung in ϵ .

c) Benutzen Sie ihr Resultat aus a) um den gestörten Flächeninhalt $A(\epsilon)|_{V=V_0}$ bei festem Volumen $V(\epsilon) = V_0$ bis zur führenden Ordnung in ϵ zu berechnen.

d) Berechnen Sie mit Hilfe des Ergebnisses aus c) die Änderung der Oberflächenenergie $\Delta F = \sigma[A(\epsilon) - A(0)]$ bei festem Volumen $V(\epsilon) = V_0$ bis zur führenden Ordnung in ϵ . Unter welchen Bedingungen wird der Zylinder instabil gegenüber der Kapillarwellenstörung, d.h., $\Delta F < 0$?

2. Minimalflächen in Monge-Parametrisierung

Wir betrachten eine Fläche in Monge-Parametrisierung $z = z(x, y)$.

a) Wie berechnet sich der Flächeninhalt A (siehe auch Aufgabe 2 in Kapitel 6)?

b) Zeigen Sie, dass die verschwindende erste Variation des Flächeninhalts, $\delta A = 0$, auf die Gleichung

$$\frac{d}{dx} \frac{\partial_x z}{\sqrt{1 + (\partial_x z)^2 + (\partial_y z)^2}} + \frac{d}{dy} \frac{\partial_y z}{\sqrt{1 + (\partial_x z)^2 + (\partial_y z)^2}} = 0$$

führt. Zeigen Sie die Äquivalenz zur **Lagrange-Gleichung**

$$(1 + (\partial_x z)^2) \partial_y^2 z - 2\partial_x z \partial_y z \partial_x \partial_y z + (1 + (\partial_y z)^2) \partial_x^2 z = 0. \quad (7.6.1)$$

Zeigen Sie die Äquivalenz zu $H = 0$ (siehe auch Aufgabe 2 in Kapitel 6).

c) Folgern Sie, dass die Höhenfunktion einer fast ebenen ($\partial_x z, \partial_y z \ll 1$) Minimalfläche die Gleichung

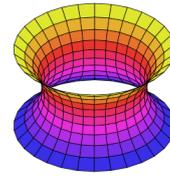
$$\nabla^2 z = \Delta z = 0 \quad (7.6.2)$$

erfüllt, vgl. auch Gl. (6.3.11).

3. Katenoid

Das **Katenoid** ist eine Rotationsfläche und in Zylinderkoordinaten durch $\rho(z, c) = c \cosh(z/c)$ mit einem Parameter $c \neq 0$ und $z \in \mathbb{R}$ gegeben:

$$\vec{r}(z, \phi, c) = \begin{pmatrix} \rho(z, c) \cos \phi \\ \rho(z, c) \sin \phi \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c \cosh(z/c) \cos \phi \\ c \cosh(z/c) \sin \phi \\ z \end{pmatrix}. \quad (7.6.3)$$

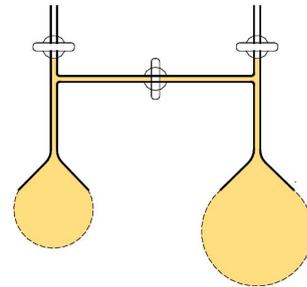


a) Zeigen Sie, dass das Katenoid eine Minimalfläche ist. Wieso bilden Seifenhäute zwischen zwei parallelen ringförmigen Drähten einen Katenoid aus (siehe Abb. 7.1)?

b) Das Katenoid entsteht als Rotationsfläche der **Katenoide** oder **Kettenlinie** $\rho(z, c) = c \cosh(z/c)$. Zeigen Sie, dass sich diese Kettenlinie als Konfiguration minimaler Gravitationsenergie einer durchhängenden Kette fester Länge und konstanter Massendichte ergibt. Zeigen Sie weiter, dass c dann der Krümmungsradius im Scheitel (tiefster Punkt) der durchhängenden Kette ist.

4. Blasenwachstum

Zwei Seifenblasen sind wie in der Abbildung präpariert. Was passiert wenn der Hahn in der Mitte geöffnet wird? Welche Seifenblase wächst, welche schrumpft? Repräsentiert die Konfiguration, wo beide Blasen gleiches Volumen haben, ein stabiles Gleichgewicht? Was passiert, wenn das Experiment auf drei Seifenblasen mit Volumenaustausch erweitert wird?



8 Membranen

Literatur zu diesem Teil: Selbst-Assemblierung von Lipidmembranen wird in [1] diskutiert. Differentialgeometrie und Mathematik in [2, 3, 4], siehe Kapitel 6. Elastische Eigenschaften von Vesikeln in [5, 6, 7], Formen von Vesikeln in [5, 8].

Amphiphile Moleküle mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil, wie Lipidmoleküle, Surfactants (z.B. Tenside) oder amphiphile Block-Copolymere, können sich in Wasser auf Grund des hydrophoben Effekts in komplexere Strukturen wie Mizellen, Zylinder oder Membranen und Vesikel selbst-assemblieren. Diese Strukturen haben ein hydrophobes Inneres, um Kontakt mit Wasser zu vermeiden, und eine hydrophile Hülle, die dem Wasser zugewandt ist. Sie bilden sich auf Grund des **hydrophoben Effekts** durch die durch das Wasser vermittelte Anziehung zwischen den hydrophoben Molekülteilen. Wir werden uns in diesem Kapitel insbesondere mit **Lipiden** und ihrer Selbst-Assemblierung in **Membranen**, die aus einer typischerweise 4 – 5nm dicken **Lipiddoppelschicht** bestehen, befassen.

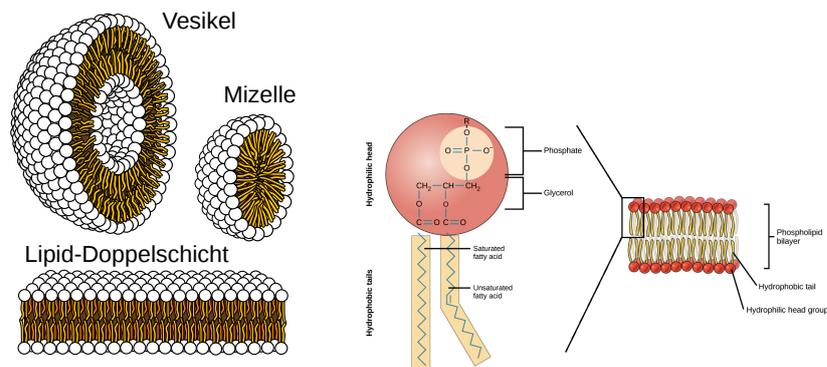


Abbildung 8.1: Links: Selbstassemblierte Lipidstrukturen in Wasser. Rechts: Aufbau eines Lipidmoleküls und einer Lipiddoppelschicht (aus Lodish, Molecular Cell Biology).

Solche Lipiddoppelschichten sind auch der Hauptbestandteil vieler biologischer Membranen, die in jeder eukaryontischen Zelle die äußere Zellmembran bilden, verschiedene funktionale Kompartimente oder Organellen trennen (Zellkern, Mitochondrien, Golgi-Apparat, endoplasmatisches Retikulum) oder auch Transport-Vesikel umschließen. Membranen erlauben selektiven Transport zwischen den abgetrennten Kompartimenten (z.B. Ionentransfer); dieser wird durch in der Membran lokalisierte Ionenkanäle oder -pumpen ermöglicht. Außerdem sind in Membranen zahlreiche Proteine (Rezeptoren, Ionenkanäle und -pumpen, Enzyme) lokalisiert, die durch Wechselwirkungen mit dem hydrophoben Kern der Doppelschicht in der Membran gehalten werden.

Lipidmembranen liegen in einer Zelle als zweidimensionale Flüssigkeit vor, da sie oft aus Mischungen verschiedener Lipide bestehen (**fluid mosaic model** [9]), siehe Abb. 8.3 links und Abb. 8.4. Lipidschichten können jedoch bei tieferen Temperaturen auch in eine sogenannte Gelphase überführt werden, die teilweise feste Eigenschaften besitzt. Lipidmembranen bilden bevorzugt geschlossene Flächen, die auf Grund ihrer Fluidität flexibel sind, aber trotzdem ihre Struktur auch bei großen Deformationen nicht verlieren, da einzelne Lipidmoleküle nahezu unlöslich in Wasser sind. Lipid-

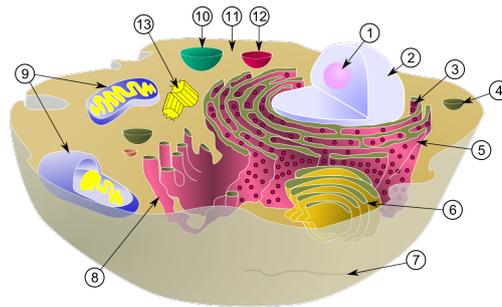


Abbildung 8.2: Organisation einer typischen eukaryotischen Tierzelle: 1. Nucleolus (Kernkörperchen). 2. Zellkern (Nukleus). 3. Ribosomen. 4. Vesikel. 5. Raues (Granuläres) endoplasmatisches Retikulum (Ergastoplasma). 6. Golgi-Apparat. 7. Mikrotubuli. 8. Glattes (Agranuläres) endoplasmatisches Retikulum. 9. Mitochondrien. 10. Lysosom. 11. Cytoplasma. 12. Peroxisomen. 13. Zentriolen. Quelle: Wikipedia (MesserWoland und Szczepan1990 - Eigenes Werk)

membranen als Hüllen der Zelle selbst und einzelner Kompartimente innerhalb der Zelle stellen damit eine flexible adaptive Hülle dar, die aber unterphysiologischen Bedingungen auch sehr stabil ist.

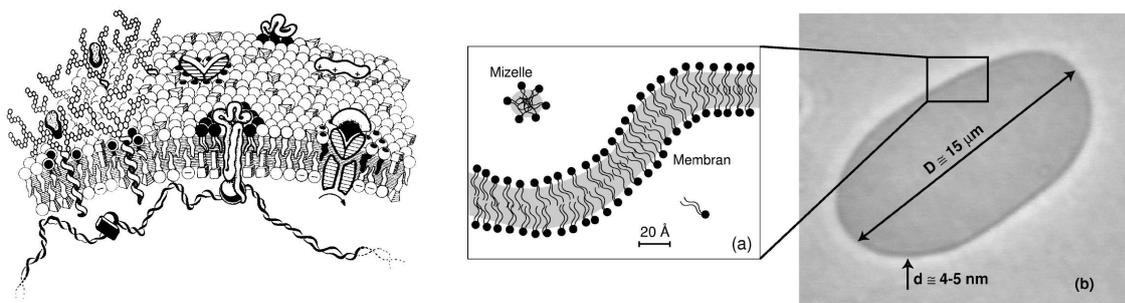


Abbildung 8.3: Links: Cartoon einer Zellmembran als flüßiges Mosaik verschiedener Bestandteile, z.B. Kanalproteine oder Ankerproteine für Filamente. Rechts: Lipiddoppelschicht (4 – 5nm dick) um ein Vesikel (Phasenkontrastmikroskopie) mit Durchmesser $\sim 15\mu\text{m}$. (Quelle: Ref. [5]).

Unter einer Membran wollen wir im Folgenden eine Lipidmembran, die aus einer Doppelschicht von Lipiden besteht, verstehen. Wie in Kapitel 6 hergeleitet, beschreiben wir die flüßige Membran als zweidimensionale Flüssigkeit durch die die **Canham-Helfrich-Energie** [10, 11]

$$\mathcal{H} = \int dA \{ \sigma + 2\kappa(H - C_0)^2 + \kappa_K K \}. \quad (8.0.1)$$

Diese bestimmt Gleichgewichtsformen und Fluktuationen von Membranen. Bevor wir Gleichgewichtsformen und thermische Fluktuationen von Membranen diskutieren, beschäftigen wir uns noch einmal mit dem Phasenverhalten und der Selbst-Assemblierung von Lipiden. Wir werden auch diskutieren, welche Werte die Materialparameter der Helfrich-Energie (8.0.1), die Oberflächenspannung σ , der Biegemodul κ , die spontane Krümmung C_0 und der Gaußscher Biegemodul κ_K für Lipid-Doppelschichten typischerweise annehmen.

8.1 Phasenverhalten, Selbst-Assemblierung von Lipiden

Lipidmoleküle bilden auf Grund des hydrophoben Effekts verschiedene Aggregate aus, wie Mizellen, Zylinder, lamellare Doppelschichten und Vesikel. Außerdem kann innerhalb einer Doppelschicht, die Kohlenwasserstoffketten unterschiedliche Grade von Ordnung aufweisen und es gibt Übergänge von einer fluiden Phase in verschiedene Gelphasen bei abnehmender Temperatur. Welche Aggregatphase stabil ist, kann mit Hilfe des sogenannten Packungsparameters qualitativ verstanden werden.

Ein Lipidmolekül besteht aus einer **hydrophilen Kopfgruppe**, die entweder geladen oder polar ist und **hydrophoben Kohlenwasserstoffketten**, die zu Fettsäuren gehören. Lipidmoleküle in Zellmembranen sind **Phospholipide**. Diese bestehen aus zwei langen **Fettsäureketten**, die über eine Estherbindung an eine kleinere polare oder geladene Kopfgruppe gebunden sind, die eine polare Phosphatgruppe enthält, siehe Abb. 8.1 rechts. Fettsäuren bestehen aus einer langen Kohlenwasserstoffkette und einer Carboxyl-Säuregruppe R-COOH. Es gibt gesättigte und ungesättigte Fettsäuren; ungesättigte Fettsäuren haben einzelne C=C Kohlenstoffdoppelbindungen, die zu einer abgewinkelten Struktur der Kohlenwasserstoffkette führen, siehe Abb. 8.1 rechts.

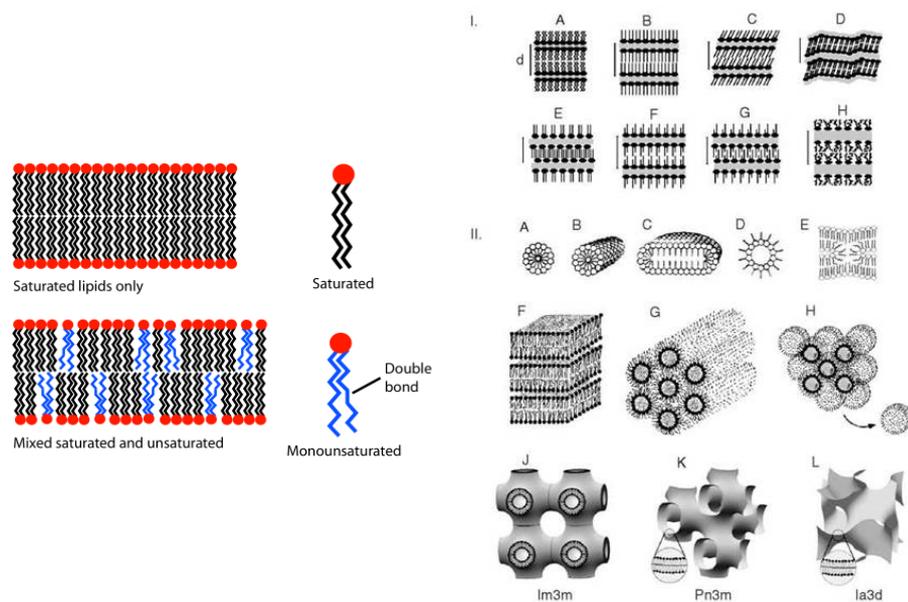


Abbildung 8.4: Links: Unsaturierte und gesättigte Lipide in einer Membran. Unsaturierte Lipide bevorzugen eine fluide Phase. Rechts: I. Verschiedene lamellare Gel-Phasen [(A) subgel, L_c ; (B) gel, untilted chains, L_β ; (C) gel, tilted chains, L'_β ; (D) rippled gel, P'_β ; (E) fully interdigitated gel, L_β^{int} ; (F) partially interdigitated gel; (G) mixed interdigitated gel; (H) liquid crystalline, L_a , fluid]. II. Verschiedene Aggregate [(A) Sphärische Mizellen; (B) Zylindrische Mizellen (tubules); (C) Scheiben; (D) Invertierte Mizellen; (E) Fragment einer rhombohedrischen Phase; (F) Lamellare Phase, Doppelschichten; (G) Invertierte hexagonale Phase; (H) Invertierte mizellare kubische Phase; (J) Kubische Im3m-Phase aus Doppelschichten; (K) Kubische Pn3m-Phase aus Doppelschichten; (L) Kubische Ia3d-Phase aus Doppelschichten.] (aus [12]).

Auf Grund ihrer amphiphilen Struktur zeigen Lipide in Wasser ein außerordentlich reiches Phasenverhalten. Die hydrophoben Ketten machen ein einzelnes Lipidmolekül im wesentlichen *unlöslich* in Wasser. Daher gibt es eine sehr kleine **kritische Konzentration**, oberhalb derer Lipide sich spontan selbstassemblieren zu verschiedenen Aggregaten, wie **Mizellen**, **Zylindern**, **planaren Doppelschichten (Lamellen)** oder **Vesikeln** (kugelförmig geschlossene Doppelschichten), siehe Abbn. 8.4 (rechts) und 8.1 (links). Die treibende Kraft bei der Bildung aller dieser Aggregate ist der **hydrophobe Effekt**, der durch das umgebende Wasser eine anziehende Wechselwirkung zwischen den hydrophoben Molekülteilen vermittelt, siehe Kapitel 4.5.2. Welches dieser Aggregate sich bildet, hängt von dem Anteil gelöster Lipidmoleküle bzw. dem Wasseranteil ab, sowie der molekularen Geometrie der Lipidmoleküle.

Die Bildung verschiedener Aggregate ist nicht der einzige Aspekt des Phasenverhaltens von Lipiden. Auch innerhalb einer lamellaren Doppelschichtphase können Lipide noch verschiedene Phasen ausbilden durch Ordnung ihrer Kohlenwasserstoffketten. In einer lamellare Doppelschicht sind Lipide typischerweise frei beweglich, d.h. sie können frei innerhalb jeder der beiden Monoschichten diffundieren und sind nicht an einen Platz gebunden. Dies beschreibt die sogenannte **fluide Phase** (manchmal auch als flüssigkristalline Phase bezeichnet), die auch in biologischen Membranen unter physiologischen Bedingungen normalerweise realisiert ist. In der fluiden Phase sind die Kohlenwasserstoffketten ungeordnet. Lipidmembranen können bei tieferen Temperaturen allerdings auch in diverse **lamellare Gelpasen** übergehen, in denen die Kohlenwasserstoffketten verschiedene Ordnungen annehmen, siehe Abb. 8.4 (rechts).

Wir kommen zurück zur Selbstassemblierung in Aggregate. Welche Aggregatstruktur (Mizelle, Zylinder oder planare Doppelschichten) sich bildet, hängt entscheidend von der Geometrie der Lipidmoleküle ab, die mit Hilfe des sogenannten **Packungsparameters**

$$P \equiv \frac{v}{al} \quad \text{mit} \quad (8.1.1)$$

v = Lipidvolumen , a = Kopfgruppenfläche , l = Kettenlänge

charakterisiert wird. Dieser wird auch vom Wasseranteil beeinflusst, da sich durch den Hydratationszustand z.B. auch die Größe der Kopfgruppe a ändern kann, die bei hohem Wassergehalt wachsen wird.

- Eine **Mizelle** ist kugelförmig mit Radius R . Wenn die Mizelle N Lipidmoleküle enthält, gilt

$$\left. \begin{array}{l} 4\pi R^2 = Na \\ \frac{4\pi}{3} R^3 = Nv \end{array} \right\} \Rightarrow R = \frac{3v}{a}.$$

Mizellen werden sich bilden, wenn $l \geq R$, sonst entsteht ein energetisch ungünstiger "Hohlraum" im Inneren der Mizelle. Das heißt $3v/a \leq l$, und wir erhalten damit die Bedingung

$$\boxed{P = \frac{v}{al} \leq \frac{1}{3}} \quad (8.1.2)$$

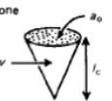
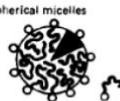
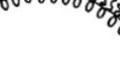
für die Bildung von Mizellen.

- Wenn P größer wird und das Mizellen-Kriterium (8.1.2) verletzt, können sich **Zylinder (worm-like micelle)** bilden mit Radius R und Länge L . Wenn dieses Aggregat N Lipide enthält, gilt

$$\left. \begin{array}{l} 2\pi RL = Na \\ \pi R^2 L = Nv \end{array} \right\} \Rightarrow R = \frac{2v}{a}.$$

Zylinder können sich nur bilden, wenn $l \geq R$, sonst entsteht wieder ein energetisch ungünstiger "Hohlraum" im Inneren des Zylinders. Das heißt $2v/a \leq l$ oder $P = v/al \leq 1/2$, und wir haben insgesamt die Bedingung

$$\boxed{\frac{1}{3} \leq P \leq \frac{1}{2}} \quad (8.1.3)$$

| Lipid | Critical packing parameter $v/a_0 l_c$ | Critical packing shape | Structures formed |
|---|--|---|---|
| Single-chained lipids (surfactants) with large head-group areas: <i>SDS in low salt</i> | $< 1/3$ | Cone  | Spherical micelles  |
| Single-chained lipids with small head-group areas: <i>SDS and CTAB in high salt, nonionic lipids</i> | $1/3-1/2$ | Truncated cone  | Cylindrical micelles  |
| Double-chained lipids with large head-group areas, fluid chains: <i>Phosphatidyl choline (lecithin), phosphatidyl serine, phosphatidyl glycerol, phosphatidyl inositol, phosphatidic acid, sphingomyelin, DGDG^a, dihexadecyl phosphate, dialkyl dimethyl ammonium salts</i> | $1/2-1$ | Truncated cone  | Flexible bilayers, vesicles  |
| Double chained lipids with small head-group areas, anionic lipids in high salt, saturated frozen chains: <i>phosphatidyl ethanolamine, phosphatidyl serine + Ca²⁺</i> | ~ 1 | Cylinder  | Planar bilayers  |
| Double chained lipids with small head-group areas, nonionic lipids, poly (cis) unsaturated chains, high T: <i>unsat. phosphatidyl ethanolamine, cardiolipin + Ca²⁺, phosphatidic acid + Ca²⁺, cholesterol, MGDG^b</i> | > 1 | Inverted truncated cone or wedge  | Inverted micelles  |

^a DGDG, digalactosyl diglyceride, diglucosyl diglyceride.
^b MGDG, monogalactosyl diglyceride, monoglucosyl diglyceride.

Abbildung 8.5: Packungsparameter und bevorzugte Aggregatstruktur (aus [1]).

für die Bildung von Zylindern.

- Für noch größeres P können sich **planare Aggregate**, also planare **Lamellen** oder auch randlose geschlossene **Vesikel** bilden, wenn

$$\frac{1}{2} \leq P \leq 1. \quad (8.1.4)$$

8.2 Materialparameter von Lipiddoppelschichten

Wir diskutieren, wie die Materialparameter der Helfrich-Energie (8.0.1) - Oberflächenspannung (Fläche), Biegemoduln, spontane Krümmung und Druck (Volumen) - für Lipidmembranen zu wählen sind.

Wir betrachten nun wieder speziell planare Aggregate, d.h. Lipidmembranen, die aus einer Lipid-Doppelschicht bestehen, die eben oder gekrümmt vorliegen können. Von besonderem Interesse als Modellsysteme für Zellhüllen sind dabei randlose geschlossene **Vesikel**. Diese fluiden Lipidmembranen werden durch die Helfrich-Energie (8.0.1) beschrieben, wobei sich aber einige spezielle Einschränkungen der Materialparameter im Falle von Lipidmembranen ergeben.

8.2.1 Oberflächenspannung, Fläche

Die **Oberflächenspannung** σ in der Helfrich-Energie (8.0.1) ist verbunden mit der Einstellung der **Fläche** der Lipidmembran. Die Spannung von Membranen ist eine etwas problematische Größe, da $\sigma(A)$ einmal als echte mechanische Dehnungsspannung interpretiert werden kann, aber auch als ein Lagrange-Multiplikator, der eine vorgegebene Fläche einstellt.

Folgende Punkte spielen dabei eine Rolle:

- Einzelne Lipidmoleküle sind nahezu unlöslich in Wasser. Daher ist die Zahl N_0 von Lipidmolekülen in der Doppelschicht fest.
- Außerdem gibt es eine bevorzugte Fläche a_0 pro Kopfgruppe, was dann zu einer bevorzugten Fläche $A_0 = N_0 a_0$ der Membran führt. Daher liegt eine Dehnungselastizität vor, wo die mechanische Dehnungsspannung proportional zur Flächenänderung ist,

$$\sigma(A) = K_A \frac{A - A_0}{A_0}.$$

K_A ist dabei der Flächen-Kompressionsmodul. Typische Werte für Lipid-Doppelschichten sind $K_A \sim 200 \text{mJ/m}^2$.

- Die Lipidmembran ist allerdings wenig dehnbar. Bei Dehnungen $(A - A_0)/A_0 \sim 1\%$ reißt eine Lipidmembran bereits (d.h. kleine durch thermische Fluktuationen erzeugte Poren sind bereits groß genug, um spontan zu wachsen unter der Membranspannung). Dies führt dazu, dass $\sigma(A) \lesssim 2 \text{mJ/m}^2 \ll K_A$ bis zum Reißen, was ein kleiner Wert ist, z.B. im Vergleich zu $\sigma \sim 40 \text{mJ/m}^2$ (siehe (7.0.2)) für flüssige Grenzflächen.
- Effektiv lässt sich die Fläche einer Lipidmembran also nur wenig ändern. Daher ist es sinnvoll, statt einer expliziten Dehnungselastizität einfach einen **festen Flächeninhalt** A vorzuschreiben (der wegen der kleinen Dehnbarkeit nur wenig von A_0 abweichen kann). Dann kann σ in der Helfrich-Energie (8.0.1) auch einfach als ein Lagrange-Multiplikator angesehen werden, um die Fläche A einzustellen. σ hat dann die physikalische Bedeutung eines “chemischen Potentials für Fläche” (wie bei einem flüssigen Tropfen). Nur wenn sich die Fläche *frei* einstellen könnte durch Aufnahme oder Abgabe von Lipidmolekülen in die umgebende Flüssigkeit, wäre $\sigma = 0$. Dies ist aber nicht der Fall, die Zahl der Lipidmoleküle ist fest, $N_0 = A_0/a_0$.
- Beide Deutungen von σ , als Lagrange-Multiplikator und als Dehnungsspannung sollten *konsistent* sein [6]. Dies impliziert, wenn ein Lagrange-Multiplikator $\sigma = f(A)$ notwendig ist, um eine bestimmte Fläche A einzustellen, sollte gleichzeitig $f(A) = \sigma(A) = K_A(A - A_0)/A_0$ gelten, damit genau dieser Wert auch durch die mechanische Spannung aufgebracht wird. Aus dieser letzten Beziehung bestimmt sich dann eine Gleichgewichtsfläche A bei gegebenem A_0 und K_A . Nur wenn $A = A_0$ die energetisch optimale Fläche ist, gilt $\sigma = 0$. Wegen der geringen Dehnbarkeit wird die Gleichgewichtsfläche A nur wenig von A_0 abweichen.
- Da die Membran nur wenig dehnbar ist, sind Biegungen (bei nahezu konstanter Fläche) die vorherrschenden Deformationsmoden von Membranen.

8.2.2 Biegemoduln

Typische Werte für den **Biegemodul** κ in der Helfrich-Energie (8.0.1) sind $\kappa \sim 20 k_B T$ für Lipid-Doppelschichten. Diese Werte sind auch konsistent mit der Dehnungselastizität, wenn wir die Membran als elastische Haut mit Dehnungselastizität und verschwindendem Schermodul $\mu_{2D} = 0$ verstehen. Für ein zweidimensionales isotropes elastisches Medium gelten die Beziehungen (6.4.14) zwischen den elastischen Konstanten (hier $K_A = K_{2D}$). Wir haben in Kapitel 6.4 in Gleichung (6.4.16) eingesehen, dass der Biegemodul E_B dann mit dem Kompressionsmodul K_A über $E_B = E_{3D} h^3 / 12(1 - \nu^2)$ zusammenhängt und $E_{2D} = E_{3D} h$ gilt. Eine Lipiddoppelschicht kann nun als ein ungekoppelter Stapel von zwei flüssigen Filmen mit $h = d/2$ verstanden werden, wobei $d = 4 - 5 \text{nm}$

nun die Dicke der Lipiddoppelschicht ist, siehe Fig. 8.3. Für einen flüssigen Film mit $\mu_{2D} = 0$ kann man formal $\nu_{2D} = 1$ setzen (siehe letzte Gleichung in (6.4.14)) und erhält

$$\kappa = 2E_B(h = d/2) = \frac{E_{3D}d^3}{48(1 - \nu_{2D}^2)} = \frac{K_A d^2}{24(1 + \nu_{2D})} = \frac{K_A d^2}{48}, \quad (8.2.1)$$

wo wir $K_A = E_{3D}d/2(1 - \nu)$ benutzt haben. Mit $K_A \sim 200\text{mJ/m}^2$ und $d = 5\text{nm}$ erhalten wir $\kappa \sim 25k_B T$.

Für den **Gaußschen Biegemodul** κ_K findet man mit ähnlicher Argumentation aus der Elastizitätstheorie negative Werte $\kappa_K = -\kappa = -K_A d^2/48$, die also eine positive Gaußsche Krümmung bevorzugen. Dies hängt allerdings auch stark von der molekularen Architektur der Lipidmoleküle ab. In Kapitel 7.2 hatten wir ein Beispiel diskutiert, wo negative Gaußsche Krümmung bevorzugt wird. Für geschlossene Lipidmembranen, wie sie z.B. in Vesikeln vorliegen, ist der Wert von κ_K auch unerheblich. Dort gilt nämlich nach dem Satz von Gauß-Bonnet (6.3.18), dass der Energiebeitrag von der Gaußschen Krümmung in der Helfrich-Energie (8.0.1)

$$\kappa_K \oint dAK = \kappa_K 4\pi(1 - g)$$

eine **topologische Invariante** ist, also nur von der Topologie der geschlossenen Fläche und nicht ihrer genauen Gestalt abhängt. Dabei ist g der Genus der geschlossenen Fläche und $g = 0$ für alle Vesikelformen mit Kugeltopologie.

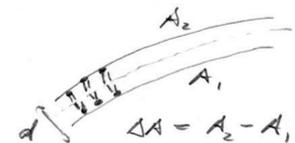
8.2.3 Spontane Krümmung

Die **spontane Krümmung** C_0 in der Helfrich-Energie (8.0.1) hängt von der Asymmetrie der beiden Monolagen in der Lipid-Doppelschicht ab. Für symmetrische Schichten ergibt sich $C_0 = 0$. Die beiden Lipidlagen können asymmetrisch sein, z.B. weil das Volumen innen und außen andere molekulare Zusammensetzung haben oder weil bestimmte Moleküle nur auf einer Seite adsorbieren. Eine starke Anisotropie tritt auf, wenn es eine Flächendifferenz zwischen beiden Lipid-Schichten gibt. Hier spielt dann auch die Zeitskala für sogenannte **“flip-flop”-Prozesse**, d.h. den Austausch von Lipidmolekülen zwischen den beiden Schichten, eine entscheidende Rolle:

- Normalerweise ist der flip-flop-Prozess langsam, da dafür der hydrophile Kopf des Lipidmoleküls durch den von den Schwänzen gebildeten hydrophoben Teil der Doppelschicht wandern muss, was zu einer freien Energiebarriere führt für diesen Prozess. Wenn der flip-flop-Prozess langsam ist und deshalb auf experimentellen Zeitskalen nicht stattfindet heißt das, dass die Flächen der beiden Lipidlagen erhalten sind. Auch eine Flächendifferenz $\Delta A = A_2 - A_1$ zwischen beiden Lipidschichten bleibt dann erhalten. Sind beide Lipidlagen parallel und haben einen Abstand $l \approx d/2$, der ungefähr der halben Dicke der Doppelschicht entspricht, liegen zwei Parallelflächen vor, wie wir sie aus Kapitel 6.3.3 kennen.

Eine Flächendifferenz $\Delta A \neq 0$ impliziert dann eine Krümmung. In Gl. 6.3.16 hatten wir bereits die Differenz der Flächenelemente zweier gekrümmter Parallel berechnet: $\sqrt{g_l} - \sqrt{g} \approx -2lH\sqrt{g}$. Damit heißt $\Delta A = \int dudv(\sqrt{g_l} - \sqrt{g})$ auch

$$\Delta A = - \int dA 2lH = -d \int dAH = dM_0, \quad (8.2.2)$$



d.h. die **integrierte mittlere Krümmung** $M_0 \equiv - \int dAH$ wird durch Vorgabe der Flächendifferenz ΔA festgelegt.

In der Helfrich-Energie (8.0.1) benötigen wir dann einen entsprechenden Lagrange-Multiplikator C_0 , der die Größe integrierte mittlere Krümmung M_0 auf den durch ΔA vorgegebenen Wert einstellt. Dieser Lagrange-Multiplikator ist die spontane Krümmung.

- Wenn der flip-flop-Prozess schnell ist, kann sich die Flächendifferenz ΔA und damit die integrierte mittlere Krümmung M_0 frei einstellen. Flip-flops können z.B. durch spezielle Enzyme (“Flipasen”) beschleunigt werden; außerdem können einige Lipide wie Cholesterin schnell flippen, so dass z.B. alle Membranen, die Cholesterin enthalten, Flächendifferenzen ausgleichen können. Kann sich die Flächendifferenz ΔA und damit die integrierte mittlere Krümmung M_0 frei einstellen, entspricht dies einem Wert $C_0 = 0$ des entsprechenden Lagrange-Multiplikators.
- Aus der Helfrich-Energie (8.0.1) wird in diesem Spezialfall $C_0 = 0$, wenn zusätzlich noch $\sigma = 0$ gilt (Fläche kann sich frei einstellen) und eine geschlossene Fläche vorliegt, so dass die Gaußsche Biegeterm eine topologische Invariante ist, dann eine reine Biegeenergie

$$\mathcal{H} = 2\kappa \int dAH^2. \quad (8.2.3)$$

Das Funktional $\int dAH^2$ heißt auch **Willmore-Funktional** in der Mathematik. Es wird dort ohne Volumen- oder Flächenconstraint betrachtet und wird minimiert durch die sogenannten **Willmore-Flächen**. Zu jedem Genus g gibt es eine Klasse von Willmore-Flächen, dies sind Kugeln für $g = 0$, der sogenannte **Clifford-Torus** (und die **Dupin-Zyklide**) für $g = 1$ und die **Lawson-Flächen** für $g = 2$.

Dabei ist interessant, dass die Biegeenergie (8.2.3) keine Größenabhängigkeit mehr aufweist. Betrachten wir z.B. eine Kugel mit Radius R ($H = -1/R$) gilt $\mathcal{H} = 2\kappa 4\pi R^2 (1/R)^2 = 8\pi\kappa$ unabhängig von R . Die Biegeenergie ist also **skaleninvariant**, d.h. bei der reinen Biegeenergie (8.2.3) legt die Energieminimierung nicht die Größe der optimalen Form fest. Man kann sogar allgemeiner zeigen, dass die Biegeenergie (8.2.3) *konform invariant* ist, d.h. invariant unter Translation, Rotation, Skalentransfo und auch einer “Inversion” $\vec{r} \rightarrow \vec{r}_0 + (\vec{r} - \vec{r}_0)/|\vec{r} - \vec{r}_0|^2$ mit einem Inversionszentrum \vec{r}_0 [13].

8.2.4 Vesikelbildung

Die fehlende Größenabhängigkeit der Biegeenergie ist auch der Grund für die ausgeprägte Tendenz von planaren Lipid-Doppelschichten sich zu Vesikeln zu schließen. Dieser Prozess wird getrieben von der Linienenergie, die die hydrophoben Lipidschwänze am Rand der Doppelschicht durch Kontakt mit Wasser hervorrufen. Für eine quadratische planare Membran der Kantenlänge L ist die Fläche $A = L^2$ und die Randenergie $E_l = 4\lambda L$, wenn λ die hydrophobe Kontaktenergie pro Länge ist. Eine planare Membran hat keine Biegeenergie $E_b = 0$. Schließt sich die Membran zu einem kugelförmigen Vesikel gleicher Fläche (also $A = L^2 = 4\pi R^2$ und damit $L \sim R$), gibt es keinen Rand mehr, also $E_l = 0$, allerdings eine Biegeenergie $E_b = 8\pi\kappa$. Da diese *nicht* vom Radius R abhängt, ist ein Vesikel immer energetisch bevorzugt für

$$R \sim L > 2\pi\kappa/\lambda, \quad (8.2.4)$$

d.h. für Membrangrößen oberhalb einer *festen* Grenze.

8.2.5 Volumen

Schließlich müssen wir noch im Falle geschlossener Vesikel das **Volumen** V eines Vesikels diskutieren. Hier liegt tatsächlich oft auch ein **festes Volumen** $V = V_0$ vor. Dies liegt daran, dass die Membran zwar durchlässig ist für Wasser, aber oft undurchlässig für größere Moleküle. Dadurch erzeugen solche größeren Moleküle einen **osmotischen Druck**. Ein osmotischer Druck stellt (bei genügend großer Konzentration osmotisch aktiver Moleküle) ein osmotisch bevorzugtes Volumen V_0 in sehr engen Grenzen ein. Daher wird das Helfrich-Energiefunktional (8.0.1) dann auch oft noch durch einen Volumenterm $-\Delta p V$ ergänzt, wo die Druckdifferenz $\Delta p = p_{in} - p_{ex}$ der Lagrange-Parameter ist, der das Volumen auf den vorgegebenen Wert V_0 einstellt.

8.3 Gleichgewichtsformen von Vesikeln

Gleichgewichtsformen von Vesikeln minimieren die Helfrich-Energie bei gegebener Fläche und gegebenem Volumen. Auch die integrierte mittlere Krümmung oder Flächendifferenz zwischen den Lipidlagen kann vorgegeben sein. Wir diskutieren verschiedene Klassen von Gleichgewichtsformen (mit konstanter und räumlich variierender mittlerer Krümmung H , Formdiagramme ohne und mit gegebener mittlerer Krümmung und Formen mit höherem Genus).

Für geschlossene Vesikel minimieren wir also die Biegeenergie

$$\mathcal{H} = \int dA 2\kappa H^2 \quad (8.3.1)$$

(die Gaußsche Biegeenergie $\int dA \kappa_K K$ ist eine Invariante nach Gauß-Bonnet) unter den 3 Nebenbedingungen

- feste Fläche $A = A_0$, der entsprechende Lagrange-Multiplikator ist eine Spannung σ ,
- festes Volumen $V = V_0$, der entsprechende Lagrange-Multiplikator ist eine (osmotische) Druckdifferenz $\Delta p = p_{in} - p_{ex}$, oft benutzt man das dimensionslose **reduzierte Volumen**

$$v \equiv \frac{V}{(4\pi/3)R_0^3} \quad \text{mit} \quad A = 4\pi R_0^2, \quad (8.3.2)$$

- feste integrierte mittlere Krümmung $M_0 = -\int dA H \sim \Delta A/d$ bzw. Flächendifferenz ΔA (siehe Gl. (8.2.2)), der entsprechende Lagrange-Multiplikator ist die spontane Krümmung C_0 (wir verwenden $4\kappa C_0$ in (8.3.3)).

Damit ist insgesamt folgendes Energiefunktional zu minimieren:

$$F = \int dA 2\kappa H^2 + 4\kappa C_0 M_0 + \sigma A - \Delta p V, \quad (8.3.3)$$

wobei $\sigma \rightarrow \sigma + 2\kappa C_0^2$ hier um einen Beitrag von der spontanen Krümmung ergänzt wurde [6].

Für dieses Funktional kann tatsächlich in einer längeren Rechnung (die wir hier nicht reproduzieren, siehe z.B. [7]) die erste Variation berechnet werden mit differentialgeometrischen Methoden, wie wir sie in Kapitel 7.1 bei der Herleitung der Laplace-Gleichung (7.1.8) bereits für flüssige Tropfen verwendet haben. Es ergibt sich schließlich aus der Bedingung einer verschwindenden ersten Variation die folgende Verallgemeinerung der Laplace-Gleichung,

$$\Delta p + 2H\sigma - \kappa [4(H - C_0)(H^2 - K + C_0H) + 2\Delta H] = 0, \quad (8.3.4)$$

die sich für $\kappa = 0$ wieder auf die Laplace-Gleichung reduziert. In Gl. (8.3.4) ist ΔH der kovariante Laplace-Beltrami-Operator angewandt auf die mittlere Krümmung. Lösungen von (8.3.4) sind stationäre Vesikelformen. Die Gleichung (8.3.4) ist kovariant formuliert: Es tauchen nur geometrische Größen auf, die unabhängig von der Parametrisierung sind.

8.3.1 Lösungen mit konstanter mittlerer Krümmung H

Wir wollen im Folgenden zuerst mögliche Lösungen mit konstanter mittlerer Krümmung H (also $\Delta H = 0$) zunächst für den symmetrischen Fall $C_0 = 0$ diskutieren.

Zunächst sind dann wieder **Kugeln**, also sphärische Vesikel mit Radius R eine Lösung. Eine Kugel hat $H^2 = K = 1/R^2$, so dass der dritte Term in (8.3.4) vollständig verschwindet. Die ersten beiden Terme sind aber wieder die Laplace-Gleichung (7.1.8), so dass der Kugelradius R sich wieder aus $\Delta p = 2\sigma/R$ ergibt.

Eine andere Lösung sind **Zylinder** (“tethers”) mit Radius R_{zyl} , für die $K = 0$ und $H = -1/2R_{\text{zyl}}$ gilt. Die mittlere Krümmung ist dann durch eine kubische Gleichung bestimmt, die Druck und Oberflächenspannung als Parameter enthält,

$$\Delta p + 2H\sigma - 4\kappa H^3 = 0. \quad (8.3.5)$$

Diese kann eine, zwei oder drei Lösungen für H besitzen.

Ein interessanter Spezialfall ist $\Delta p \approx 0$, also wenn z.B. ein dünner Zylinder mit Radius R_{zyl} mit einem großen sphärischen Vesikel mit Radius $R_{\text{sph}} \gg R_{\text{zyl}}$ verbunden ist, siehe auch Abb. 8.6. Da Volumen und Fläche ausgetauscht werden kann zwischen verbundenen Zylinder und Kugel, müssen Druck Δp und Spannung σ in Zylinder und Kugel gleich sein. Für die Kugel soll der Radius R_{sph} so groß sein, dass in der ersten Variation (8.3.5) die ersten beiden Terme dominieren und näherungsweise die Laplace-Gleichung $\Delta p = 2\sigma/R_{\text{sph}}$ gilt. Im Zylinder soll R_{zyl} wiederum so klein (bzw. H so groß) sein, dass die letzten beiden Terme in (8.3.5) dominieren, so dass sich die Zylinderkrümmung auf $|H| = (\sigma/2\kappa)^{1/2}$ einstellt bzw. der Zylinderradius auf

$$R_{\text{zyl}} = \frac{1}{2|H|} = (\kappa/2\sigma)^{1/2}.$$

Mit $\sigma = R_{\text{sph}}\Delta p/2$ gilt dann $R_{\text{zyl}} = (\kappa/R_{\text{sph}}\Delta p)^{1/2}$ für den kleinen Zylinderradius als Funktion des großen Kugelradius bzw. der Druckdifferenz. Die Energie eines Zylinders der Länge L ist nach (8.0.1)

$$F_{\text{zyl}}(L) = A(\sigma + 2\kappa H^2) = 2\pi L(\sigma R_{\text{zyl}} + \kappa/2R_{\text{zyl}}). \quad (8.3.6)$$

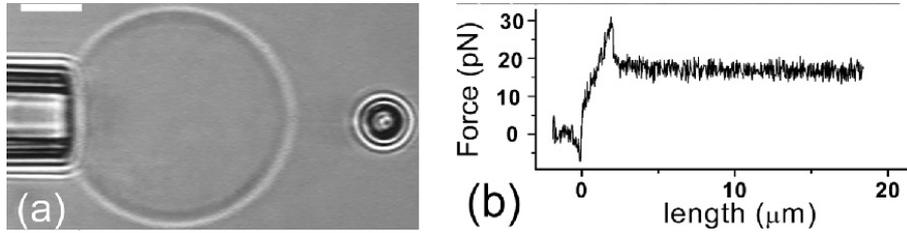


Abbildung 8.6: (a) Membranzylinder, der mit Hilfe eines durch eine optische Falle gehaltenen Kügelchens (rechts) aus einem (PEG-dekoriertem) EPC-Vesikel gezogen wird [14]. Durch die Aspiration in einer Mikropipette (links) wird die Membranspannung σ dabei konstant gehalten. (b) Es ergibt sich eine konstante Kraft von $f_{\text{zyl}} \sim 16$ pN, im Einklang mit den unabhängig bestimmten Werten $\sigma = 0.06$ mN/m und $\kappa = 12k_B T$, siehe Gl. (8.3.1). (Abbn. aus [14])

Membranzylinder (tubes, tethers) können auch im Experiment aus Vesikeln gezogen werden, siehe Abb. 8.6. Dazu muss eine Gesamtkraft $f_{\text{zyl}} = dF_{\text{zyl}}/dL$ aufgewendet werden, mit der am Zylinder gezogen wird. Diese ergibt sich aus (8.3.6) als

$$f_{\text{zyl}} = dF_{\text{zyl}}/dL = 2\pi(\sigma R_{\text{zyl}} + \kappa/2R_{\text{zyl}}) = 2\pi(2\kappa\sigma)^{1/2}$$

und hängt von Membranspannung σ und Biegesteifigkeit κ ab.

Eine weitere wichtige experimentelle Geometrie ist die **Mikropipetten-Aspiration**, siehe Abb. 8.7, wo ein Vesikel (Radius R) in eine Mikropipette (Radius $a < R$) gesaugt wird durch einen

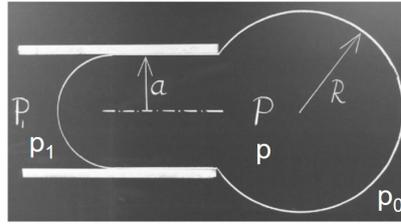


Abbildung 8.7: Mit Hilfe von Mikropipetten-Aspiration können Vesikel manipuliert werden und ihre Spannung σ kann über die Druckdifferenz $\Delta p = p_0 - p_1$ kontrolliert werden nach Gl. (8.3.7) (Abb. aus [7]).

Unterdruck $\Delta p = p_0 - p_1 > 0$. Alle Teile des Vesikels können Fläche austauschen und haben daher die gleiche Spannung σ . Betrachtet man nur die beiden Kugelkappen außerhalb der Pipette und innerhalb der Pipette, gilt dort jeweils eine Laplace-Gleichung

$$p - p_0 = 2\sigma/R \quad (\text{außerhalb}) \quad , \quad p - p_1 = 2\sigma/a \quad (\text{innerhalb}),$$

wobei wir Korrekturen durch die Krümmungsenergie (letzter Term in der ersten Variation (8.3.5) und mögliche Adhäsion der Membran an der Pipettenwand vernachlässigt haben. Insgesamt ergibt sich durch Subtraktion

$$p_0 - p_1 = 2\sigma \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{R} \right). \quad (8.3.7)$$

Die Membranspannung σ lässt sich also durch den Saugdruck $\Delta p = p_0 - p_1 > 0$ einstellen und kontrollieren.

8.3.2 Lösungen mit variabler mittlerer Krümmung H

Nun betrachten wir Vesikelformen, in denen die mittlere Krümmung H räumlich variieren kann.

Willmore-Flächen

Im Spezialfall $\sigma = 0$ (freie Einstellung der Fläche), $\Delta p = 0$ (freie Einstellung des Volumens) und $C_0 = 0$ (symmetrischer Fall) ergibt sich das **Willmore-Funktional** $\mathcal{H} = 2\kappa \int dA H^2$ (siehe Gl. (8.2.3)) und die Gleichgewichtsbedingung wird

$$2H(H^2 - K) + \Delta H = 0.$$

Lösungen sind dann die oben bereits erwähnten **Willmore-Flächen**, also Kugeln für Genus $g = 0$, der sogenannte **Clifford-Torus** für $g = 1$ (siehe auch Abb. 8.11 für eine Realisierung durch ein Vesikel), und die **Lawson-Flächen** für $g = 2$, siehe Abb. 8.8. Der Clifford-Torus zeichnet sich durch Axialsymmetrie und das Radienverhältnis $R/r = \sqrt{2}$ aus. Er hat ein reduziertes Volumen $v = 0.71$ und entspricht dem Minimum $\mathcal{H} = 4\pi^2\kappa$ der Biegeenergie (8.2.3).

Symmetrischer Fall (keine spontane Krümmung)

Im physikalisch realistischen symmetrischen Fall (verschwindende spontane Krümmung $C_0 = 0$) sind Fläche $A = A_0$ und Volumen $V = V_0$ vorgegeben und σ und Δp müssen entsprechend eingestellt werden, um diese constraints zu verwirklichen (im Gegensatz zu den Willmore-Flächen, wo Fläche

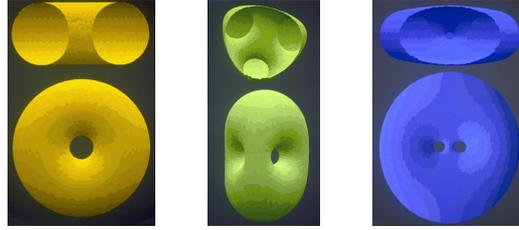


Abbildung 8.8: Willmore-Flächen, d.h. geschlossene Flächen, die die Biegeenergie (8.2.3) ohne Flächen- oder Volumenconstraint minimieren. Links: Clifford-Torus (Genus $g = 1$, reduziertes Volumen $v = 0.71$). Mitte: Lawson-Fläche (Genus $g = 2$) und Button(“Knopf”)-Fläche (ebenfalls Genus $g = 2$). Lawson- und Button-Fläche sind durch eine konforme Transformation verbunden und haben gleiche Biegeenergie. [Xavier Michalet Webseite “Holes in Liposomes” <http://www.chem.ucla.edu/~michalet/papers/lvmh/e-lvmh.html>].

und Volumen nicht vorgegeben sind). In dem Problem kann die Längenskala gewählt werden, so dass man als dimensionslosen Kontrollparameter ein dimensionsloses **reduziertes Volumen** durch

$$v \equiv \frac{V_0}{(4\pi/3)R_0^3} \quad \text{mit} \quad A_0 = 4\pi R_0^2 \quad (8.3.8)$$

eingeführen kann (indem Längen in Einheiten von R_0 gemessen werden). Gleichgewichtsformen können daher in Abhängigkeit des reduzierten Volumens vollständig klassifiziert werden (bei verschwindender spontaner Krümmung $C_0 = 0$).

Eine Bestimmung von Gleichgewichtsformen durch Lösung des Variationsproblems für $C_0 = 0$, also durch Lösung der Gleichung (8.3.4),

$$\Delta p + 2H\sigma - \kappa [4H(H^2 - K) + 2\Delta H] = 0, \quad (8.3.9)$$

ist nicht ohne Weiteres möglich. Daher wurden numerische Rechnungen zu Vesikelformen durchgeführt, insbesondere unter Beschränkung auf axialsymmetrische Formen, d.h. Formen mit einer Rotations-Symmetrieachse (siehe z.B. [5] und Referenzen dort). Anstatt der parametrisierungsunabhängigen geometrischen Gleichung (8.3.4) wird dann die Form in Zylinderkoordinaten parametrisiert und in die Biegeenergie inklusive der Lagrange-Multiplikatoren für Volumen und Fläche in dieser Parametrisierung ausgedrückt. Aufstellung der Euler-Lagrange-Gleichungen, um die Biegeenergie in dieser Parametrisierung zu minimieren führt auf einen Satz von Formgleichungen für Vesikelformen, die Extrema der Biegeenergie entsprechen. Diese Formgleichungen können numerisch mit Hilfe von Schussverfahren gelöst werden.

Es ergeben sich verschiedene Lösungszweige für Vesikel mit Kugeltopologie (Genus $g = 0$ ohne Löcher), nämlich **Stomatozyten**, **prolate** und **oblate** (auch **Diskozyt**) Vesikelformen. Für jeden Lösungszweig kann auch jeweils die Energie bestimmt werden, siehe Abb. 8.9 (links). Der Lösungszweig mit der niedrigsten Biegeenergie sollte der stabilen Gleichgewichtsform entsprechen. Die sich ergebende Abfolge der Gleichgewichtsformen als Funktion des reduzierten Volumens v ist in Abb. 8.9 (rechts) gezeigt. Die Formen geringster Energie sind prolate für große $v \geq 0.65$, oblat in einem kleinen Wertefenster $0.65 \geq v \geq 0.59$ und stomatocyt für kleine $v < 0.59$. Zwischen den Formen gibt es dann **Formübergänge**. Schneiden sich zwei freie Energiezweige, wie beim Prolat-Oblat-Übergang (D) und Oblat-Stomatozyt-Übergang (D^{sto}), erwarten wir einen **diskontinuierlichen Formübergang** mit Hysterese und Bistabilität genau wie bei einem Phasentübergang 1. Ordnung, wo sich auch zwei freie Energiezweige (der beiden koexistierenden Phasen) am Übergang schneiden. Diese Koexistenz zweier Formen und Bistabilität des Systems ist auch experimentell be-

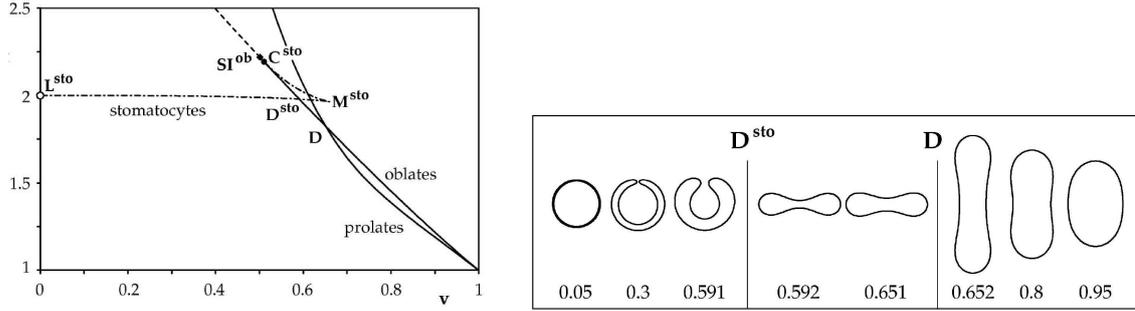


Abbildung 8.9: Links: Biegeenergie $F_b/8\pi\kappa$ von geschlossenen Vesikeln als Funktion des reduzierten Volumens v für verschiedene Lösungszweige (Stomatocyten, prolat und oblat; die oblate Form heißt auch Diskozyt) der Formgleichungen im symmetrischen Fall $C_0 = 0$. Die Form mit der niedrigsten Energie sollte jeweils die global stabile Gleichgewichtsform des Vesikels repräsentieren. Rechts: Formdiagramm mit der jeweiligen Gleichgewichtsform minimaler Energie als Funktion des reduzierten Volumens v . (Abbn. aus [5])

obachtbar: in Abb. 8.13 ist gezeigt, wie thermische Fluktuationen am Prolat-Oblat-Übergang ein bistabiles Schalten zwischen prolater und oblater Form im Experiment bewirken.

Der oblate Diskozyt ist bikonkav und weist eine gewisse Ähnlichkeit mit der Form **roter Blutkörperchen** auf. Darauf wurde bereits von Canham hingewiesen in der ersten Veröffentlichung zur Canham-Helfrich-Energie [10]. Es hat sich allerdings herausgestellt, dass die Formen roter Blutkörperchen nicht befriedigend durch ein einfaches Vesikel-Modell beschrieben werden können. Bei roten Blutkörperchen spielt auch das Spektrin-Skelett eine wichtige Rolle für die Form. Dieses Netzwerk aus Spektrin-Filamenten ist in der Lipidmembran verankert und gibt der Hülle roter Blutkörperchen eine zusätzliche Scher- und Kompressionselastizität, die nicht vernachlässigt werden kann.

Formen mit spontaner Krümmung

Sind Flip-Flop Prozesse langsam, bleibt einer Flächendifferenz ΔA zwischen beiden Lipidschichten erhalten, die zu einer spontanen Krümmung $C_0 \neq 0$ führt, siehe Gleichung (8.3.3). Die erste Variation ist dann durch den vollen Ausdruck (8.3.4) gegeben und Berechnungen von axialsymmetrischen Vesikelformen können nur numerisch durchgeführt werden wie schon bei $C_0 = 0$ diskutiert. Die spontane Krümmung C_0 kann auch als Lagrange-Multiplikator verstanden werden, um eine vorgegebene Flächendifferenz $\Delta A = -2l \int dAH$ zu realisieren, die mit der integrierten mittleren Krümmung und dem Abstand $l \approx d/2$ der beiden Lipidlagen zusammenhängt, siehe Gl. (8.2.2).

Wenn die Flächendifferenz oder die integrierte mittlere Krümmung $M \equiv -\int dAH = \Delta/2l$ vorgegeben ist, können wir als weiteren dimensionslosen Kontrollparameter (neben dem reduziertem Volumen v aus (8.3.8)) die reduzierte integrierte Krümmung oder **reduzierte Flächendifferenz**

$$\bar{m}_0 \equiv \frac{\Delta A}{2lR_0} = \frac{|M|}{R_0} \quad (8.3.10)$$

einführen [5]. Wird mit der Flächendifferenz eine weitere Größe (neben Volumen und Fläche) festgehalten, werden dadurch *mehr* Formen stabilisiert. Daher ist das entsprechende Formendiagramm in der $v-\bar{m}_0$, das in Abb. 8.10 (links) die jeweiligen Gleichgewichtsformen zeigt sehr viel reichhaltiger im Vergleich zu Abb. 8.9 (rechts). Insbesondere treten nun auch z.B. “birnenförmige” (pear) Vesikel als Gleichgewichtsformen auf.

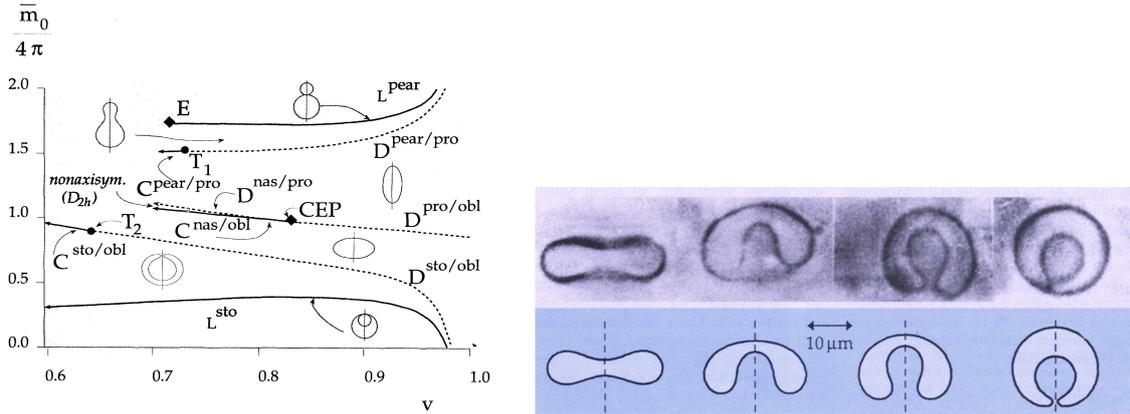


Abbildung 8.10: Links: Formdiagramm mit der jeweiligen Gleichgewichtsform minimaler Energie als Funktion des reduzierten Volumens v und der reduzierten Flächendifferenz $\bar{m}_0/4\pi$ (Abb. aus [5]). Rechts: Vergleich einer experimentellen Formsequenz (von Diskozyt nach Stomatozyt) bei Erhöhung der Temperatur und damit Verringerung des reduzierten Volumens v (wegen thermischer Ausdehnung der Fläche) und Erhöhung der Flächendifferenz (wegen unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten beider Lipidlagen) mit einer theoretischen Formensequenz, die durch Energieminimierung gewonnen wurde (startend bei $v = 0.65$) [15] (Abb. aus [6]).

Die experimentelle Formensequenz in Abb. 8.10 (rechts) wurde durch Erhöhung der Temperatur gewonnen. Experimentell ist es nicht möglich, Fläche, Volumen oder Flächendifferenz kontrolliert zu ändern. Eine Änderung der Temperatur bewirkt im wesentlichen eine Flächenausdehnung und damit eine Erniedrigung des reduzierten Volumens v . Wenn diese Flächenänderung in den beiden Lipidlagen unterschiedlich ist wegen unterschiedlicher Flächenausdehnungskoeffizienten, wird auch die Flächendifferenz geändert. Damit ergibt sich eine bestimmte Trajektorie im Formendiagramm in Abb. 8.10 (links). Der Vergleich der Gleichgewichtsformen entlang dieser Trajektorie stimmt gut überein mit den experimentell beobachteten Formen [15].

Toroidale Formen (Formen mit Genus $g > 0$)

Auch Vesikelformen mit Genus $g > 0$ lassen sich experimentell beobachten, siehe Abb. 8.11. Toroidale Formen sind torusartige Formen mit $g = 1$.

Ohne Volumen- oder Flächenconstraint und im symmetrischen Fall ($C_0 = 0$) bleibt nur die Biegeenergie und wir erhalten das Willmore-Funktional $\mathcal{H} = 2\kappa \int dAH^2$ (siehe Gl. (8.2.3)). Die toroidale und axialsymmetrische Form minimaler Biegeenergie ist genau der oben bereits erwähnte **Clifford-Torus**, der ein Radienverhältnis $R/r = \sqrt{2}$ und ein reduziertes Volumen $v = 0.71$ hat, und das Minimum $\mathcal{H} = 4\pi^2\kappa$ der Biegeenergie (8.2.3) erreicht [13], siehe Abb. 8.11 (links).

Wir hatten weiter oben in Kapitel 8.2.3 auch bereits bemerkt das die Biegeenergie alleine skaleninvariant und sogar **konform invariant** ist, d.h. invariant unter Translation, Rotation, Skalentransformation und auch einer "Inversion" $\vec{r} \rightarrow \vec{r}_0 + (\vec{r} - \vec{r}_0)/|\vec{r} - \vec{r}_0|^2$ mit einem Inversionszentrum \vec{r}_0 . Solche Inversionen überführen toroidale Formen in toroidale Formen wobei die Biegeenergie erhalten bleibt, aber das reduzierte Volumen sich ändert. Transformieren wir den axialsymmetrischen Clifford-Torus sind die entstehenden Formen i.Allg. *nicht* mehr axialsymmetrisch und haben $1 > v \geq 0.71$. Allerdings haben auch die so entstehenden Formen minimale Energie unter allen toroidalen Formen mit gleichem $v \geq 0.71$ [13]. Für $v > 0.71$ sind die Formen minimaler Biegeenergie also nicht mehr axialsymmetrisch; dies sind die sogenannten **Dupin-Zykliden**, siehe Abb. 8.11 (rechts).

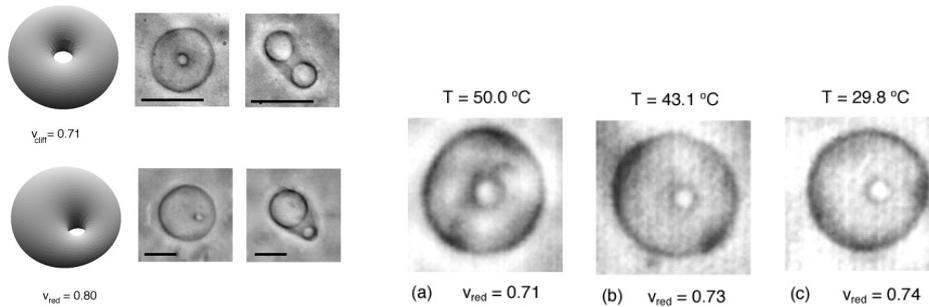


Abbildung 8.11: Toroidale Vesikelformen (Genus $g = 1$). Links: Clifford-Torus (reduziertes Volumen $v = 0.71$) und eine zugehörige Dupin-Zyklide (bei $v = 0.80$) für Genus $g = 1$, (Maßstab entspricht $10\mu\text{m}$). Rechts: Bei Erhöhung der Temperatur dehnt sich die Lipid-Doppelschicht und das reduzierte Volumen V nimmt ab. Für $v = 0.71$ ist der Clifford-Torus mit mittigem Loch das Energieminimum, für $v > 0.71$ Dupin-Zykliden, bei denen das Loch des Torus sich zunehmend zur Seite verschiebt bei fester Topologie $g = 1$. [Xavier Michalet Webseite "Holes in Liposomes" <http://www.chem.ucla.edu/michalet/papers/lvmh/e-lvmh.html>].

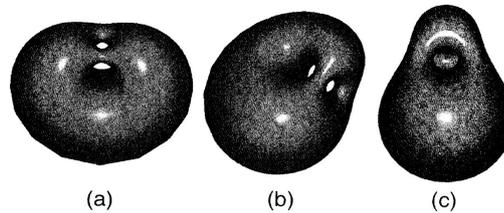


Abbildung 8.12: Alle drei Vesikelformen mit Genus $g = 2$ bei $v = 0.78$ und festem \bar{m}_0 sind energetisch entartet und gehen durch konforme Diffusion auseinander hervor [16].

Die konforme Invarianz führt auch zum Phänomen der **konformen Diffusion** für noch höheren Genus $g \geq 2$ (siehe z.B. die Lawson-Fläche in Abb. 8.8). Die Invarianz der Biegeenergie führt dann zu einem Kontinuum energetisch entarteter Zustände, auch wenn v und \bar{m}_0 vorgegeben werden, wie im physikalisch relevanten Fall. Es existieren daher experimentell beobachtbare "Goldstone-Moden", die zu energetisch nicht bestraften kontinuierlichen Formveränderungen solcher Vesikel führen [16], siehe Abb. 8.12.

8.4 Thermische Fluktuationen

Membranen zeigen thermische Fluktuationen. Wir berechnen die thermische Rauigkeit, die Persistenzlänge von Membranen und die entropische Fluktuationkraft vor einer Wand.

Lipidmembranen oder flüssige Grenzflächen sind sehr weich. Bei typischen Lipidmembranen liegt der Biegemodul im Bereich $\kappa \sim 20k_B T$. Zudem ist der Biegeenergiebeitrag von der Längenskala (Größe des Vesikels) unabhängig und gibt daher auch die Skala der Biegeenergie der Lipidmembran. Dies zeigt bereits, dass die thermische Energie von $1k_B T$ nicht ausreichen sollte, um eine Gleichgewichtsform zu zerstören, allerdings sollten thermische Formfluktuationen ohne weiteres möglich sein. Diese sind experimentell beobachtbar, ein Beispiel ist in Abb. 8.13 gezeigt.

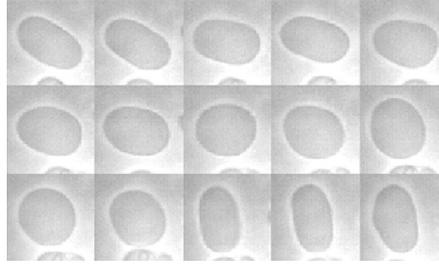


Abbildung 8.13: Thermische Fluktuationen eines DMPC-Vesikels am Prolat-Oblat-Übergang (Aufnahmen im Abstand von $\Delta t \sim 6\text{s}$) [17]. Die Formen fluktuieren bistabil zwischen prolat und oblat.

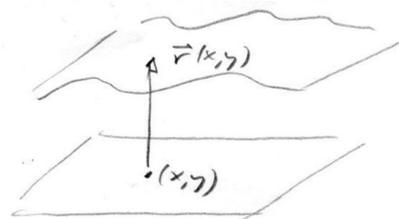
Ist die Membran zusätzlich unter Spannung, z.B. durch einen Flächenconstraint, erhebt sich außerdem die Frage, ob Formfluktuationen hauptsächlich durch die Biegesteifigkeit oder die Membranspannung limitiert werden.

Wir betrachten den symmetrischen Fall ($C_0 = 0$) und vernachlässigen in der Helfrich-Energie (8.0.1) wieder den Gaußschen Krümmungsterm, da dieser nach dem Satz von Gauß-Bonnet (6.3.18) entweder eine topologische Invariante (geschlossenes Vesikel) oder einen Randterm ergibt, der unabhängig von Formfluktuationen sein sollte. Damit arbeiten wir im Folgenden mit dem Energie-Funktional

$$\mathcal{H} = \int dA \{ \sigma + 2\kappa H^2 \}. \quad (8.4.1)$$

8.4.1 Thermische Rauigkeit

Um thermische Fluktuationen quantitativ zu beschreiben, betrachten wir zunächst ein *planares* Membranstück, und zwar in der Monge-Parametrisierung (6.0.2).



Die schwach gekrümmte Fläche wird dabei über einer planaren Referenzfläche mit kartesischen Koordinaten (x, y) durch ein Höhenfeld $z(x, y)$ parametrisiert:

$$\vec{r}(x, y) = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z(x, y) \end{pmatrix} \quad (8.4.2)$$

Wir hatten in Kapitel 6.3.3 auch bereits Metrik und Krümmungen in der Monge-Parametrisierung berechnet. Insbesondere ergab sich für mittlere Krümmung und Flächenelement

$$\begin{aligned} H &\approx \frac{1}{2}(\partial_x^2 z + \partial_y^2 z) = \frac{1}{2}\Delta z \\ dA &\approx dx dy \sqrt{g} \approx dx dy \left(1 + (\vec{\nabla} z)^2\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (8.4.3)$$

Aus dem Energiefunktional (8.4.1) wird dann in der Monge-Parametrisierung

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \int dx dy \left(1 + (\vec{\nabla} z)^2\right)^{1/2} \{ \sigma + 2\kappa(\Delta z/2)^2 \} \\ &\approx \text{const} + \int dx dy \left\{ \frac{1}{2}\sigma(\vec{\nabla} z)^2 + \frac{\kappa}{2}(\Delta z)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (8.4.4)$$

Um thermische Fluktuationen zu quantifizieren müssen wir die Zustandssumme berechnen bzw. die **thermische Rauigkeit** $\langle z(x, y)^2 \rangle$ der Membran. Dazu müssen wir über alle Formfluktuationen, d.h. alle Konfigurationen $z(x, y)$ mit ihrem jeweiligen Boltzmann-Gewicht absummieren. Dies führt auf Pfadintegrale

$$Z = \int \mathcal{D}z(x, y) e^{-\mathcal{H}\{z(x, y)\}/k_B T},$$

$$\langle z(x, y)^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int \mathcal{D}z(x, y) z(x, y)^2 e^{-\mathcal{H}\{z(x, y)\}/k_B T}$$

ähnlich wie für Polymere, z.B. für ein Gaußsches Polymer in Gl. (5.2.17) oder ein semiflexibles Polymer in (5.6.19).

Ein ähnliches Problem wie die Berechnung der Rauigkeit hatten wir bei der Beschreibung thermischer Fluktuationen semiflexibler Polymere in Kapitel 5.6.2 kennengelernt. Deren Konfigurationen und Biegeenergie ließen sich in $d = 2$ Raumdimensionen durch eine Winkelkonfiguration $\phi(s)$ beschreiben (siehe Gl. (5.6.18)) und bei der Berechnung von Tangentenkorrelationen mussten wir Korrelationsfunktionen dieses Winkels mit Hilfe des Energiefunctionals Gl. (5.6.18) berechnen ähnlich der Berechnung der thermischen Rauigkeit $\langle z(x, y)^2 \rangle$ hier. Sowohl die obige Energie (8.4.4) als auch die Energie (5.6.18) des Polymers haben die wichtige Eigenschaft, quadratisch in den entsprechenden Feldern $z(x, y)$ bzw. $\phi(s)$ zu sein. Daher führt die Boltzmannverteilung auf eine Gaußverteilung und wir müssen im Prinzip nur Gaußintegrale berechnen. Allerdings besteht in beiden Fällen das Problem, dass die Felder $z(x, y)$ bzw. $\phi(s)$ als Gradient oder sogar Laplace-Operator in den Energien erscheinen. Damit sind bei der Membran $z(x, y)$ und $z(x+dx, y+dy)$ gekoppelt und können nicht unabhängig sofort abintegriert werden. Wie im Falle des Polymers müssen wir daher **Normalmoden** durch **Fouriertransformation** einführen:

$$z(\vec{x}) = \frac{1}{L^2} \sum_{\vec{q}} \tilde{z}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad \text{auf } \vec{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \in [0, L]^2$$

$$\tilde{z}(\vec{q}) = \int d^2\vec{x} z(\vec{x}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad \text{mit } \vec{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n \\ m \end{pmatrix}, \quad n, m \in \mathbb{Z}. \quad (8.4.5)$$

Die \vec{q} sind also diskret mit $(\Delta q)^2 = (2\pi/L)^2$. Für reelles $z(\vec{x})$ gilt

$$\tilde{z}(-\vec{q}) = \tilde{z}^*(\vec{q}). \quad (8.4.6)$$

Mit

$$\int d^2\vec{x} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = L^2 \delta_{\vec{q}, 0}$$

wird aus der Energie (8.4.4)

$$\mathcal{H} = \frac{1}{L^2} \sum_{\vec{q}} \left\{ \frac{\sigma}{2} q^2 + \frac{\kappa}{2} q^4 \right\} \tilde{z}(\vec{q}) \tilde{z}(-\vec{q})$$

$$\stackrel{(8.4.6)}{=} \frac{1}{L^2} \sum_{\vec{q}} \left\{ \frac{\sigma}{2} q^2 + \frac{\kappa}{2} q^4 \right\} [\text{Re}^2 \tilde{z}(\vec{q}) + \text{Im}^2 \tilde{z}(\vec{q})] \quad (8.4.7)$$

wobei die Summe $\sum_{\vec{q}} \dots = \sum_{m \geq 0, n} \dots$ über die Hälfte aller \vec{q} 's läuft. In (8.4.7) *entkoppeln* alle auftretenden Moden $\text{Re} \tilde{z}(\vec{q})$ und $\text{Im} \tilde{z}(\vec{q})$. Daher können wir nun folgende Korrelationen durch Gauß-Mittelungen sofort angeben (Äquipartitionstheorem):

$$\langle (\text{Re}, \text{Im} \tilde{z}(\vec{q})) (\text{Re}, \text{Im} \tilde{z}(\vec{q}')) \rangle = 0 \quad \text{für } \vec{q} \neq \vec{q}'$$

$$\langle (\text{Re} \tilde{z}(\vec{q})) (\text{Im} \tilde{z}(\vec{q})) \rangle = 0$$

$$\langle \text{Re}^2 \tilde{z}(\vec{q}) \rangle = \langle \text{Im}^2 \tilde{z}(\vec{q}) \rangle = \frac{k_B T}{2(\sigma q^2 + \kappa q^4)} L^2.$$

Damit erhalten wir die Korrelationen des Höhenfeldes z im Fourierraum

$$\langle \tilde{z}(\vec{q}) \tilde{z}(\vec{q}') \rangle = \frac{k_B T}{\underbrace{\sigma q^2 + \kappa q^4}_{= \tilde{G}(\vec{q})}} L^2 \delta_{\vec{q}+\vec{q}',0} \quad (8.4.8)$$

Wir können sofort ablesen, dass für kleine q oder große Wellenlängen die thermische Fluktuationen spannungs- oder σ -dominiert sind, wogegen sie für große q oder kleine Wellenlängen Biegesteifigkeits- oder κ -dominiert sind. Dieses Crossover findet bei $q = q_{cr}$ statt mit $\sigma q_{cr}^2 = \kappa q_{cr}^4$ oder einer entsprechenden **Crossover-Länge**

$$L_{cr} \sim \frac{1}{q_{cr}} = \sqrt{\frac{\kappa}{\sigma}}. \quad (8.4.9)$$

Die Spannung dominiert für $L > L_{cr}$ (große Membranen), die Biegesteifigkeit für $L < L_{cr}$ (kleine Membranen).

Mit (8.4.8) können wir die **thermische Rauigkeit** im Ortsraum durch Fourier-Rücktransformation berechnen:

$$\begin{aligned} \langle z(\vec{x})^2 \rangle &= \frac{1}{L^4} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{q}'} \langle \tilde{z}(\vec{q}) \tilde{z}(\vec{q}') \rangle e^{i(\vec{q}+\vec{q}') \cdot \vec{x}} \\ &\stackrel{(8.4.8)}{=} \frac{1}{L^2} \sum_{\vec{q}} \frac{k_B T}{\sigma q^2 + \kappa q^4} \end{aligned} \quad (8.4.10)$$

Die Rauigkeit $\langle z(\vec{x})^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$ ist unabhängig von \vec{x} auf Grund der Translationsinvarianz des Problems. Im Ergebnis (8.4.10) gibt es einen divergenten Beitrag für $\vec{q} = 0$:

- Die zugehörige Mode $\vec{q} = 0$ entspricht der Schwerpunktposition der Membran,

$$\tilde{z}(0) = \int d^2 \vec{x} z(\vec{x}) = \langle z \rangle L^2$$

- Wenn *nur* $\tilde{z}(0)$ (um $\Delta \tilde{z}(0)$) geändert wird und alle anderen $\tilde{z}(\vec{q})$ mit $\vec{q} \neq 0$ festgehalten werden, ist dies äquivalent zu einer Translation der *gesamten* Membran: $z(\vec{x}) \rightarrow z(\vec{x}) + \Delta \tilde{z}(0)/L^2$.

Diese kostet aber keine Energie in (8.4.4), ist also eine “weiche Mode” (Goldstone-Mode) und gibt daher einen divergenten Beitrag von $\vec{q} = 0$.

- Wenn wir den Schwerpunkt $\langle z \rangle = \tilde{z}(0)/L^2$ festhalten, bzw. $\langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle$ statt $\langle z^2 \rangle$ betrachten, heißt das daher, dass wir den Beitrag $\vec{q} = 0$ aus dem Ergebnis in (8.4.10) genau herausnehmen. Dann gilt also

$$|\vec{q}| \geq q_{\min} = 2\pi/L$$

in (8.4.10).

- Außerdem gilt $|\vec{q}| \leq q_{\max} = \pi/a$ (Summation nur über die 1. Brillouin-Zone), wobei a eine molekulare Länge ist, die z.B. durch die Membrandicke $\sim 4\text{nm}$ oder den Kopfgruppenabstand gegeben ist. Kleinere Fluktuationswellenlängen als a sind sinnlos.

Dann können wir die Summation in (8.4.10) durch ein Integral annähern,

$$L^{-2} \sum_{\vec{q}} \dots = \sum_{\vec{q}} \Delta q^2 / (2\pi)^2 \dots = \int d^2 \vec{q} / (2\pi)^2 \dots,$$

und erhalten

$$\begin{aligned} \langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle &\approx \int \frac{d^2 \vec{q}}{(2\pi)^2} \frac{k_B T}{\sigma q^2 + \kappa q^4} \\ &\approx \frac{1}{2\pi} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} dq q \frac{k_B T}{\sigma q^2 + \kappa q^4} \end{aligned}$$

was auf

$$\begin{aligned} \langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle &\approx \frac{k_B T}{4\pi\kappa} \left(-\frac{1}{q^2} \right) \Big|_{q_{\min}}^{q_{\max}} = \frac{k_B T}{4\pi\kappa} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^2 \quad \text{für } \sigma = 0 \\ &\approx \frac{k_B T}{2\pi\sigma} \ln q \Big|_{q_{\min}}^{q_{\max}} = \frac{k_B T}{2\pi\sigma} \ln \left(\frac{L}{a} \right) \quad \text{für } \kappa = 0 \end{aligned} \quad (8.4.11)$$

führt. Eine gute Näherung für beliebiges σ und κ ist

$$\langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle \approx \ln \left(\frac{1}{q^2} + \frac{\kappa}{\sigma} \right) \Big|_{q_{\min}}^{q_{\max}},$$

was

$$\langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle \approx \frac{k_B T}{4\pi\sigma} \ln \left(1 + \frac{\sigma}{\kappa} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^2 \right) \quad (8.4.12)$$

ergibt. Wir finden also:

- Lipidmembranen (und flüssige Grenzflächen) sind thermisch *rauh*, d.h. die Rauigkeit $\langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle$ divergiert mit der Systemgröße L .
- Membranfluktuationen mit $\sigma = 0$ sind *skaleninvariant* mit einem selbstähnlichen **Potenzgesetz**

$$\begin{aligned} \langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle &\sim L^2 \\ \langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle &\sim L^{2\zeta} \quad \text{mit **Rauhigkeitsexponent** } \zeta = 1 \end{aligned}$$

- Das $\sigma = 0$ Resultat gilt für $L \ll L_{cr}$, das $\kappa = 0$ Resultat dagegen für $L \gg L_{cr}$.

Um einen Eindruck von der Größenordnung von $\langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle$ zu gewinnen betrachten wir zwei typische Zahlenbeispiele:

- Eine typische flüssige Grenzfläche ($\kappa = 0$) hat $\sigma = 100 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} \approx 25 \frac{k_B T}{\text{nm}^2}$, $a = 3 \text{ \AA}$ und damit

$$\langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle^{1/2} \approx 1.5 \text{ \AA} \quad \text{für } L = 100 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle^{1/2} \approx 3 \text{ \AA} \quad \text{für } L = 1 \text{ cm}$$

- Eine typische spannungsfreie ($\sigma = 0$) Lipidmembran hat $\kappa = 20k_B T$ und

$$\langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle^{1/2} \approx 2 \text{ \AA} \quad \text{für } L = 100 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle^{1/2} \approx 0.2 \mu\text{m} \quad \text{für } L = 10 \mu\text{m}$$

Das heißt also, spannungsdominierte Membranen zeigen eine nahezu größenunabhängige Rauigkeit im \AA -Bereich, während eine Membran im $10\mu\text{m}$ -Bereich bereits sichtbare Fluktuationen im μm -Bereich aufweisen sollte, weil die sehr viel weicheren Biegemoden dominieren.

Solche Formfluktuationen von Vesikeln sind in Abb. 8.13 gezeigt. Wie bei semiflexiblen Polymeren (siehe Kapitel 5.6.2), können auch bei Vesikeln die sichtbaren thermischen Fluktuationen vermessen und analysiert werden, um so die Biegesteifigkeit κ zu bestimmen.

8.4.2 Persistenzlänge

Wir können nun auch eine **Persistenzlänge** für Membranen definieren, d.h. eine Längenskala auf der Orientierungskorrelationen zwischen Membranstücken verloren gehen (analog zur Persistenzlänge semiflexibler Polymere, siehe Kapitel 5.6.2. Dazu betrachten wir im Fall $\sigma = 0$ die Mem-

branfläche in Undulationen (siehe (8.4.3))

$$\begin{aligned}\langle \Delta A \rangle &= \langle A \rangle - L^2 \approx \int dx dy \frac{1}{2} \langle (\vec{\nabla} z)^2 \rangle \\ &\approx L^2 \frac{1}{2} \langle (\vec{\nabla} z)^2 \rangle = \sum_{\vec{q}} \frac{1}{2} q^2 G(\vec{q}) \\ &\stackrel{(8.4.8)}{=} L^2 \frac{1}{4\pi} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} dq q^3 \frac{k_B T}{\kappa q^4} = L^2 \frac{k_B T}{4\pi\kappa} \ln \left(\frac{L}{2a} \right)\end{aligned}$$

Damit ist

$$\boxed{\frac{\langle \Delta A \rangle}{A} \approx \frac{k_B T}{4\pi\kappa} \ln \left(\frac{L}{2a} \right).} \quad (8.4.13)$$

Für ein Membranstück der Größe $L \sim 10 \mu\text{m}$ mit Cutoff $a \sim 5 \text{ nm}$ (Dicke oder Kopfgruppengröße) und $\kappa \sim 20k_B T$ folgt, dass nur ein kleiner Teil $\langle \Delta A \rangle / A \sim 3\%$ der Fläche in thermischen Undulationen steckt.

Erst wenn $\langle \Delta A \rangle / A \gtrsim 1$ würde man sagen, die Membran hat ihre Orientierung verloren und ‘krumpelt’ (engl. crumpling). Dies ist der Fall wenn L größer wird als die so definierte Persistenzlänge L_p ,

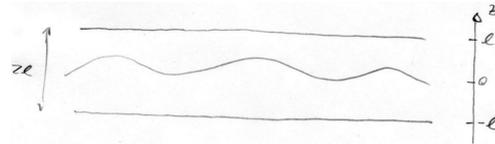
$$\boxed{L \gtrsim L_p = 2a \exp \left(\frac{4\pi\kappa}{k_B T} \right)} \quad (8.4.14)$$

Für $\kappa \sim 20k_B T$ finden wir eine exponentiell große Persistenzlänge $L_p \sim 2ae^{140}$. Daher krumpeln Membranen nicht auf im Labor zugänglichen Längenskalen.

8.4.3 Fluktuationskräfte

Membranen können wie Polymere **abstoßende entropische Fluktuationskräfte** auf einschränkende Wände ausüben, da die Einschränkung durch die Wand zu einem Entropieverlust führt.

Wir betrachten eine Membran ($\sigma = 0$) mit $\langle z \rangle = 0$, die zwischen zwei Wänden im Abstand 2ℓ (bei $z = \pm\ell$) eingeschränkt ist, und berechnen die Fluktuationskraft mit einem Skalenargument ähnlich wie bei der entropischen Abstoßung eines idealen Polymers zwischen zwei Wänden in Kapitel 5.5.1.



Dazu stellen wir fest, dass Kollisionen mit der Wand stattfinden werden, sobald $\langle z^2 \rangle = \ell^2$ erfüllt ist. Mit (8.4.12) für $\sigma = 0$ finden wir, dass es jeweils eine Kollision pro Flächenstück $L_{\text{coll}}^2 \sim (\kappa/k_B T)\ell^2$ geben wird. Mit einem Entropieverlust von $\sim k_B$ pro Kollision folgt daraus eine Erhöhung der freien Energie um

$$\boxed{\Delta f \sim \frac{k_B T}{L_{\text{coll}}^2} \sim \frac{(k_B T)^2}{\kappa \ell^2} \propto \ell^{-2},} \quad (8.4.15)$$

also eine **entropische Abstoßung**, die wie ℓ^{-2} mit dem Abstand zur Wand abfällt (d.h. mit dem gleichen Exponenten wie bei einem idealen Polymer, siehe (5.5.16)).

8.5 Literaturverzeichnis Kapitel 8

- [1] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*. Intermolecular and Surface Forces. Elsevier Science, 2011.

- [2] J. Eschenburg und J. Jost. *Differentialgeometrie und Minimalflächen*. Springer-Lehrbuch Masterclass. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [3] M. do Carmo. *Differential Geometry of Curves and Surfaces*. Prentice-Hall, 1976.
- [4] W. Kühnel. *Differentialgeometrie: Kurven - Flächen - Mannigfaltigkeiten*. 6. Aufl. Aufbaukurs Mathematik. Springer Spektrum, 2013.
- [5] U. Seifert. *Fluid vesicles*. In: *Physics meets Biology. From Soft Matter to Cell Biology: Lecture Notes of the 35th Spring School of the Institut Für Festkörperforschung*. Hrsg. von G. Gompfer, U. B. Kaupp, J. K. Dhont, D. Richter und R. d. G. Winkler. Forschungszentrum Jülich, 2004, D3.
- [6] R. Lipowsky. *Coupling of bending and stretching deformations in vesicle membranes*. Adv. Colloid Interface Sci. **208** (2014), 14–24.
- [7] M. Deserno. *Fluid lipid membranes: From differential geometry to curvature stresses*. Chem. Phys. Lipids **185** (2015), 11–45.
- [8] J. L. van Hemmen. *Theoretische Membranphysik: vom Formenreichtum der Vesikel (Skript)*. München: TU München, 2001.
- [9] S. J. J. Singer und G. L. L. Nicolson. *The fluid mosaic model of the structure of cell membranes*. Science **175** (1972), 720–731.
- [10] P. B. Canham. *The minimum energy of bending as a possible explanation of the biconcave shape of the human red blood cell*. J. Theor. Biol. **26** (1970), 61–81.
- [11] W. Helfrich. *Elastic properties of lipid membranes: theory and possible experiments*. Z. Naturforsch. C **28** (1973), 693703.
- [12] T. P. Begley. *Lipids: Phase Transitions*. In: *Wiley Encyclopedia of Chemical Biology*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [13] U. Seifert. *Vesicles of toroidal topology*. Phys. Rev. Lett. **66** (1991), 2404–2407.
- [14] D. Cuvelier, N. Chiaruttini, P. Bassereau und P. Nassoy. *Pulling long tubes from firmly adhered vesicles*. Europhys. Lett. **71** (2005), 1015–1021.
- [15] K. Berndl, J. Käs, R. Lipowsky, E. Sackmann und U. Seifert. *Shape Transformations of Giant Vesicles: Extreme Sensitivity to Bilayer Asymmetry*. Europhys. Lett. **13** (1990), 659–664.
- [16] F. Jülicher, U. Seifert und R. Lipowsky. *Conformal degeneracy and conformal diffusion of vesicles*. Phys. Rev. Lett. **71** (Juli 1993), 452–455.
- [17] H.-G. Döbereiner und U. Seifert. *Giant vesicles at the prolate-oblate transition: A macroscopic bistable system*. Europhys. Lett. (EPL) **36** (Nov. 1996), 325–330.

8.6 Übungen Kapitel 8

1. Membran-Röhren

Wir betrachten ein röhren- oder zylinderförmiges Membranstück mit Radius R und Länge L . Welche Werte haben Gaußsche und mittlere Krümmung? Am Rand des Zylinders werde mit einer Gesamtkraft f (in Richtung der Zylinderachse) gezogen und es soll keine Druckdifferenz zum Außenraum geben (offener Zylinder). Wie lautet die Energie des Membranstücks? Welcher Radius R stellt sich im Gleichgewicht ein?

Warum platzen zu heiße Würstchen längs und nicht quer? (Stichwort: Spannungen)

2. Persistenzlänge

a) Warum kann man die Persistenzlänge auch sinnvoll über das Kriterium $\langle (\vec{\nabla}z)^2 \rangle \gtrsim 1$ definieren? Berechnen Sie $\langle (\vec{\nabla}z)^2 \rangle$ und zeigen Sie, dass dieses Kriterium auch auf (8.4.14) führt.

b) Wie lauten die vernachlässigten Terme $\mathcal{O}(z^4)$ in (8.4.4)? Berechnen Sie den Erwartungswert dieser Terme mit dem quadratischen Hamiltonian (8.4.4). Wann können diese Korrekturterme klein?

9 Stochastische Dynamik

Literatur zu diesem Teil:

Für eine Einführung in stochastische Bewegungsgleichungen siehe z.B. Schwabl [1] oder Chaikin und Lubensky [2]. Eine detaillierte Darstellung der Theorie stochastischer Prozesse findet man im van Kampen [3]. Eine Diskussion interessanter biologischer Diffusionsprobleme findet man in dem Buch von Howard Berg [4], stochastische Prozesse in der Biologie werden auch in [5] behandelt.

Biologische Systeme sind *dynamisch*. In einer Zelle gibt es beispielsweise Transport von Proteinen oder diverse chemische Reaktionen, die permanent ablaufen, eventuell bewegt sich auch die gesamte Zelle oder sie ändert ihre Form, z.B. durch Wachstum. Bewegung, Formveränderung und Wachstum erfordern wiederum, dass in der Zelle auch mechanische Kräfte erzeugt werden, was auch durch Umwandlung chemischer Energie in mechanische Arbeit geschieht.

Auf den mikroskopischen Längenskalen der Zelle ist die Dynamik von Transport oder chemischen Reaktionen aber **stochastisch**, da es sich um den Transport kleiner Objekte handelt bzw. um chemische Reaktionen einer kleinen Zahl einzelner Moleküle. Grund für die Stochastizität sind dann thermische Fluktuationen, d.h. stochastische Energiezufuhr und -abfuhr an das "Wärmebad" Umgebung, z.B. durch Stöße mit umgebenden Flüssigkeitsteilchen (Wassermoleküle) im Cytosol.

9.1 Brownsche Bewegung, Langevin-Gleichung

Die Brownsche Bewegung von Teilchen in Fluiden lässt sich durch die Langevin-Gleichung beschreiben, die eine stochastische Bewegungsgleichung mit Reibung und stochastischer thermischer Kraft darstellt. Wir betrachten Geschwindigkeitskorrelationen und leiten das Fluktuations-Dissipations-Theorem ab für den Zusammenhang zwischen der stochastischen Kraft, Temperatur und Reibung. Wir betrachten auch die mittlere quadratische Auslenkung und leiten die Einstein-Relation für die Diffusionskonstante her. Die Brownsche Dynamik stellt den überdämpften Limes der Langevin-Gleichung dar.

Wir betrachten ein Teilchen, das in Kontakt mit einem Wärmebad steht, das in Form eines umgebenden Fluids (Gas oder Flüssigkeit) aus vielen, noch kleineren Teilchen realisiert sein soll, bei einer Temperatur T , die durch das Wärmebad festgelegt wird. Das Teilchen bewege sich zudem in einem **äußeren Potential** $U(\vec{r})$, das eine **Kraft** $\vec{F} = -\vec{\nabla}U$ erzeugt, und habe eine Masse m . Im Vakuum wäre die Newtonsche Bewegungsgleichung des Teilchens also

$$m\ddot{\vec{r}} = -\vec{\nabla}U(\vec{r}) \tag{9.1.1}$$

In einem umgebenden Fluid (unserem Wärmebad) gibt es dagegen zusätzlich eine **Reibungskraft**. Diese kommt dadurch zustande, dass Impuls und kinetische Energie vom Teilchen auf das Bad übertragen und dort in Wärme (d.h. ungeordnete Bewegung der Bad-Teilchen, die wir nicht im Detail verfolgen werden) umgewandelt werden. In einer **viskosen Flüssigkeit** beispielsweise (also eine Flüssigkeit mit kleiner Reynoldszahl $Re = \rho vL/\eta$, wo ρ die Flüssigkeitsdichte, v die typische

Geschwindigkeit von Flüssigkeitsteilchen, L eine typische Längenskala und η die Viskosität sind) gilt die **Stokes-Reibung**

$$\vec{F}_R = -\Gamma \dot{\vec{r}} \quad (9.1.2)$$

mit einem **Stokes-Reibungskoeffizienten**

$$\Gamma = 6\pi\eta R \quad (9.1.3)$$

für eine Kugel mit Radius R in einer Flüssigkeit mit dynamischer Viskosität η (Wasser hat $\eta = 10^{-3}\text{kg/ms}$). Für hinreichend kleine Geschwindigkeiten $\dot{\vec{r}}$ sollte die Reibungskraft \vec{F}_R des Bades als linearer Response immer linear sein.

Das Wärmebad hat aber noch einen anderen, komplementären Effekt: Es überträgt durch Stöße der Bad-Teilchen auch Kräfte auf unser Teilchen. Dies führt zu einer **stochastischen Kraft** $\vec{\zeta}(t)$, dem **“thermischen Rauschen”** oder der **thermischen Kraft** auf das Teilchen. Diese Stöße erfolgen zufällig (wir wollen keine Information über die ungeordnete Bewegung der Bad-Teilchen nachverfolgen), daher führt die stochastische Kraft zu einer Zufallskomponente in der Geschwindigkeit unseres Teilchens. Experimentell wurde genau das von dem Botaniker Robert Brown im Jahr 1827 beobachtet an der Bewegung von Blütenpollen unter dem Mikroskop [6], der den Teilchen damals fälschlicherweise eine gewisse eigene “Lebendigkeit” oder “Aktivität” zuschrieb. Diese sogenannte **Brownsche Bewegung** kleiner in einem Fluid suspendierter Teilchen wurde 1905 von Einstein erklärt durch die Stöße mit den (unsichtbaren) Bad-Teilchen [7].

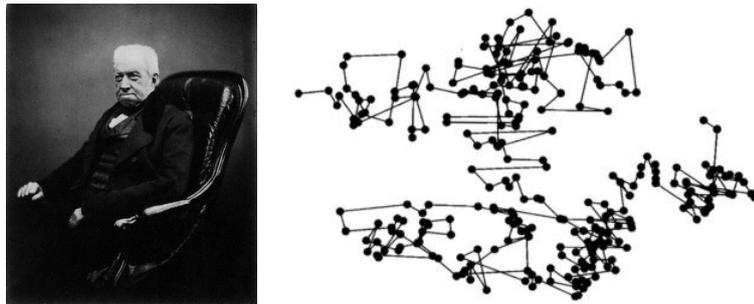


Abbildung 9.1: Links: Robert Brown (1773-1869), Botaniker. (Quelle: Wikipedia). Rechts: Brownsche Bewegung eines Teilchens in zwei Raumdimensionen.

Wir betrachten ein **Beispiel**: Eine Kugel bewege sich in einer viskosen Flüssigkeit im Schwerfeld, siehe Abb. 9.2. Eine makroskopische Kugel mit Radius $R \sim \text{m}$ im Meterbereich wird mit konstanter Geschwindigkeit $v = mg/\Gamma$ gerade nach unten sinken. Mikroskopische Teilchen mit einem Durchmesser im Mikrometerbereich $R \sim \mu\text{m}$ werden dagegen eine überlagerte Zufallskomponente zeigen, da die stochastische thermische Kraft $\vec{\zeta}(t)$ vergleichbar mit $mg \propto R^3$ (wegen Masse $\propto R^3$ bei fester Dichte) oder $\Gamma v \sim R$ (Stokesreibung) wird.

Mit der Reibungskraft und der stochastischen Kraft $\vec{\zeta}(t)$ wird aus der Newtonschen Bewegungsgleichung (9.1.1) die **Langevin-Gleichung** (Langevin 1908)

$$m\ddot{\vec{r}} = -\Gamma\dot{\vec{r}} - \vec{\nabla}U(\vec{r}) + \vec{\zeta}(t). \quad (9.1.4)$$

Wir wollen uns nun klarmachen, welche Eigenschaften eine stochastische Kraft, die durch Stöße mit den Bad-Teilchen hervorgerufen wird, besitzen muss:

- Die Eigenschaften einer solchen Kraft können nur “im Mittel” bekannt sein. Im Folgenden sei

$$\langle \dots \rangle = \text{Mittel über viele Trajektorien } \vec{r}(t) \text{ mit } \textit{verschiedenen} \text{ Realisationen von } \vec{\zeta}(t).$$

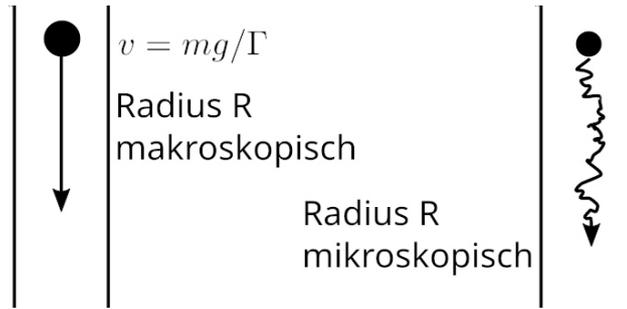


Abbildung 9.2: Teilchen in einer viskosen Flüssigkeit im Schwerfeld. Makroskopisch große Teilchen sinken mit konstanter Geschwindigkeit. Mikroskopische Teilchen zeigen eine überlagerte Brownsche Zufallsbewegung.

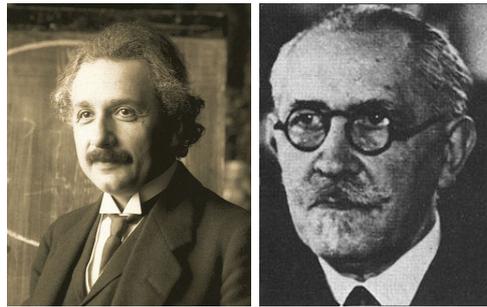


Abbildung 9.3: Links: Albert Einstein (1879-1955). Rechts: Paul Langevin (1872-1946), französischer Physiker. (Quelle: Wikipedia).

Diese Mittelung sollte gleich dem thermodynamischen Mittel im kanonischen Ensemble aus der statistischen Physik sein (wie die identische Schreibweise andeutet), da die umgebende Flüssigkeit ja auch unser Wärmebad ist.

- Die Kollisionen sind **isotrop**, also

$$\langle \vec{\zeta}(t) \rangle = 0 \quad (9.1.5)$$

Andernfalls würde sich ein Teilchen auf Grund von thermischen Stößen in eine *gerichtete* Bewegung versetzen lassen, was 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik verletzen würde.

- Die Kollisionen sind **schnell** (Kollisionszeit τ) und **statistisch unabhängig**, also sollte $\langle \zeta_i(t) \zeta_j(t') \rangle = 0$ für $|t - t'| > \tau$ gelten. Für $t = t'$ wird $\langle \zeta^2(t) \rangle$ proportional zur Stärke der stochastischen Kräfte sein. Wir schreiben insgesamt

$$\langle \zeta_i(t) \zeta_j(t') \rangle = \lambda \delta_{ij} \delta_\tau(t - t'), \quad (9.1.6)$$

wobei der Parameter λ die **Stärke** der stochastischen Kraft beschreibt. Aus der Isotropie der Kräfte folgt hier der Faktor δ_{ij} , d.h. die statistische Unabhängigkeit der räumlichen Komponenten der Kraft. Das Subskript τ an der δ -Funktion verdeutlicht die zeitliche Breite der δ -Funktion, die durch die kleine Kollisionszeit τ gegeben ist. Wir betrachten im folgenden den Limes $\tau \approx 0$; eine stochastische Kraft mit δ -Zeitkorrelationen (9.1.6) springt dann instantan zwischen beliebig kleinen Zeitabständen auf jeweils neue zufällige Werte und wird damit **unstetig in der Zeit**.

- Die letzte wichtige Eigenschaft ist die Tatsache, dass die Kraft $\zeta(t)$ die Summe vieler unabhängiger Kollisionskräfte darstellt. Dann können wir aber den **zentralen Grenzwertsatz** anwenden und folgern, dass die Kraft $\zeta(t)$ **Gaußverteilt** sein muss. Dann reichen die beiden ersten Momente (9.1.5) und (9.1.6) aber bereits aus, um die Verteilungsfunktion vollständig anzugeben:

$$P[\vec{\zeta}(t)] = \mathcal{N} \exp\left(-\int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{1}{2\lambda} \zeta^2(t)\right) \quad (9.1.7)$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein ganzer Funktionsverlauf $\vec{\zeta}(t)$ auftritt, also eine Wahrscheinlichkeitsdichte für eine *Funktion*. Den Normierungsfaktor \mathcal{N} werden wir nicht berechnen. Die stochastische, nicht stetig fluktuierende Kraft $\vec{\zeta}(t)$, die der Verteilung (9.1.7) unterliegt, heißt auch **Wiener-Prozess**.

Uns ist auch intuitiv klar, dass die Zufallskraft $\zeta(t)$ etwas mit der Temperatur T des Bades zu tun haben muss, da die Mittelung $\langle \dots \rangle$ ja am Ende das thermodynamische Mittel im kanonischen Ensemble sein sollte. Sie sollte auch etwas mit dem Reibungskoeffizienten Γ zu tun haben, weil ja auch die Reibung im gleichen umgebenden Fluidbad zustande kommt. Diese Zusammenhänge werden wir noch klären.

Dazu lösen wir die Langevin-Gleichung (9.1.4) zunächst für ein **freies Teilchen**, also $U = 0$. Dabei müssen wir erst die Lösung, also die Teilchentrajektorie $\vec{r}(t)$, bestimmen für eine gegebene beliebige Realisation $\vec{\zeta}(t)$ der stochastischen Kraft und dann eine Mittelung $\langle \dots \rangle$ durchführen über alle Realisationen von $\vec{\zeta}(t)$ mit Hilfe von (9.1.5) und (9.1.6) oder der Verteilung (9.1.7).

Zuerst lösen wir also die Bewegungsgleichung für die Geschwindigkeit $\vec{v} = \dot{\vec{r}}$ für eine gegebene Realisation $\vec{\zeta}(t)$ der stochastischen Kraft

$$\begin{aligned} m\dot{\vec{v}} &= -\Gamma\vec{v} + \vec{\zeta}(t) \\ \dot{\vec{v}} &= -\gamma\vec{v} + \vec{\eta}(t) \quad \text{mit} \quad \gamma \equiv \Gamma/m \quad \text{und} \quad \vec{\eta}(t) \equiv \vec{\zeta}(t)/m \end{aligned} \quad (9.1.8)$$

Dies ist eine lineare Differentialgleichung mit Inhomogenität $\vec{\eta}(t)$, bei der ein Ansatz $\vec{v}(t) = \vec{C}(t)e^{-\gamma t}$ (Variation der Konstanten) zur Lösung führt. Letztlich finden wir für die Geschwindigkeit

$$\vec{v}(t) = e^{-\gamma t} \left[\vec{v}(0) + \int_0^t dt' e^{\gamma t'} \vec{\eta}(t') \right] \quad (9.1.9)$$

Die Trajektorie $\vec{r}(t)$ bekommt man nach nochmaliger Integration, $\vec{r}(t) = \vec{r}(0) + \int_0^t dt' \vec{v}(t')$.

Nun führen wir die Mittelung $\langle \dots \rangle$ über die Realisationen von $\vec{\zeta}(t)$ durch mit Hilfe von (9.1.5) und (9.1.6). Wegen $\langle \vec{\zeta} \rangle = 0$ ist der Mittelwert der Geschwindigkeit dann

$$\langle \vec{v}(t) \rangle = e^{-\gamma t} \vec{v}(0)$$

Die **Geschwindigkeitskorrelationen** sind

$$\begin{aligned} \langle \vec{v}(t_1) \cdot \vec{v}(t_2) \rangle &= \vec{v}^2(0) e^{-\gamma(t_1+t_2)} + e^{-\gamma(t_1+t_2)} \int_0^{t_1} dt \int_0^{t_2} dt' \underbrace{\langle \eta(t) \cdot \eta(t') \rangle}_{\stackrel{(9.1.6)}{=} \frac{d\lambda}{m^2} \delta(t-t')} e^{\gamma(t+t')} \\ &\stackrel{t_1 \leq t_2}{=} \vec{v}^2(0) e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{d\lambda}{m^2} e^{-\gamma(t_1+t_2)} \int_0^{t_1} dt e^{2\gamma t} \\ &= \left(\vec{v}^2(0) - \frac{d\lambda}{m^2} \frac{1}{2\gamma} \right) e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{d\lambda}{m^2} \frac{1}{2\gamma} e^{-\gamma|t_1-t_2|} \end{aligned}$$

wobei d die Raumdimension ist ($\vec{r} \in \mathbb{R}^d$). Mit (9.1.5) bekommen wir also

$$\langle \vec{v}(t_1) \cdot \vec{v}(t_2) \rangle = \langle \vec{v}(t_1) \rangle \cdot \langle \vec{v}(t_2) \rangle - \frac{d\lambda}{m^2} \frac{1}{2\gamma} \left(e^{-\gamma(t_1+t_2)} - e^{-\gamma|t_1-t_2|} \right) \quad (9.1.10)$$

γ^{-1} spielt die Rolle einer **Korrelationszeit**. Für $t_1 = t_2 \gg \gamma^{-1}$ erhalten wir die stationären **Geschwindigkeitsfluktuationen**

$$\langle \vec{v}^2(t) \rangle = \frac{d\lambda}{m^2} \frac{1}{2\gamma} \quad (9.1.11)$$

In der statistischen Mechanik gilt nach dem Äquipartitionstheorem $\frac{1}{2}m\langle \vec{v}^2 \rangle = d\frac{k_B T}{2}$. Wenn die Mittelung über $\vec{\zeta}(t)$ gleich dem thermodynamischen Mittel sein soll, muss also gelten

$$\underbrace{\lambda}_{\text{Fluktuation}} = 2k_B T m \gamma = 2k_B T \underbrace{\Gamma}_{\text{Dissipation}} \quad (9.1.12)$$

Dies ist eine Version des **Fluktuations-Dissipations-Theorems**, das in seiner allgemeinen Form aussagt, dass die dissipative Antwort einer Größe auf eine kleine äußere Kraft proportional zu den thermischen (oder auch quantenmechanischen) Fluktuationen dieser Größe ist. In (9.1.12) ist der Reibungskoeffizient Γ der dissipativen Kraft, der die dissipative Antwort der Geschwindigkeit auf eine äußere Kraft beschreibt, proportional zu den Geschwindigkeitsfluktuationen, die von den Fluktuationen der stochastischen Kraft herrühren, und damit proportional zu λ sind. Das Fluktuations-Dissipations-Theorem zeigt den intuitiv erwarteten Zusammenhang zwischen stochastischer Kraft $\vec{\zeta}(t)$, Reibung Γ und Temperatur T , da alle drei Größen letztlich auf das umgebende fluide Bad zurückgehen.

Aus den Geschwindigkeitskorrelationen (9.1.10) können wir auch die **mittlere quadratische Schwan-
kung der Teilchenposition** berechnen:

$$\begin{aligned} \langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle &= \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle \vec{v}(t_1) \cdot \vec{v}(t_2) \rangle \\ &= \left(\vec{v}^2(0) - \frac{d\lambda}{m^2} \frac{1}{2\gamma} \right) \frac{1}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{d\lambda}{m^2} \frac{1}{2\gamma} 2 \underbrace{\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{-\gamma(t_1-t_2)}}_{= \frac{t}{\gamma} - \frac{1}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})} \end{aligned}$$

Wir können zwei Regimes unterscheiden. Für Zeiten $t \ll \gamma^{-1}$ kleiner als die Korrelationszeit γ^{-1} finden wir sogenanntes **ballistisches Verhalten**

$$\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle \approx \vec{v}^2(0) t^2 \quad \text{für } t \ll \gamma^{-1} \quad (9.1.13)$$

wo das Teilchen noch in Richtung der Anfangsgeschwindigkeit $\vec{v}(0)$ praktisch "geradeaus" fliegt. Für Zeiten $t \gg \gamma^{-1}$ größer als die Korrelationszeit finden wir **diffusives Verhalten**

$$\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle \approx \frac{d\lambda}{m^2} \frac{1}{\gamma^2} t \quad \text{für } t \gg \gamma^{-1} \quad (9.1.14)$$

mit $\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle \propto t$. Dies ist genau das **Diffusionsgesetz** $\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle = 2dDt$ mit einer **Diffusionskonstanten** D , für die wir durch Vergleich mit (9.1.14) dann die **Einstein-Relation** (von 1905 [7]) finden:

$$D = \frac{\lambda}{2m^2\gamma^2} \stackrel{(9.1.12)}{=} \frac{k_B T}{m\gamma} = \frac{k_B T}{\Gamma}, \quad (9.1.15)$$

die eine andere Form des Fluktuation-Dissipations-Theorems darstellt und die Diffusionskonstante D (das die Fluktuationen von \vec{r} beschreibt) mit dem Reibungskoeffizienten Γ verbindet.

Wenn wir den Inertialterm $m\ddot{\vec{r}}$ in der Langevin-Gleichung (9.1.4) vernachlässigen, erhalten wir den **überdämpften Limes** der Langevin Gleichung

$$\Gamma\dot{\vec{r}} = -\vec{\nabla}U(\vec{r}) + \vec{\zeta}(t) \quad (9.1.16)$$

Dieser Limes wird auch als **Brownsche Dynamik** bezeichnet.

Der überdämpfte Limes ist gerechtfertigt, wenn für ein Teilchen, dass sich typischerweise in einer Zeit Δt über eine Distanz δr bewegt,

$$|m\ddot{\vec{r}}| \sim m \frac{\Delta r}{\Delta t^2} \ll \Gamma \frac{\Delta r}{\Delta t} \sim |\Gamma\dot{\vec{r}}| \quad \text{oder} \\ \Delta t \gg m/\Gamma = \gamma^{-1} \quad (\text{überdämpfter Limes})$$

gilt, was gleichbedeutend mit dem diffusiven Limes ist. Es ist instruktiv, einmal die typische Zeitskala γ^{-1} für ein μm großes kugelförmiges Teilchen von einer Dichte vergleichbar mit Wasser abzuschätzen:

$$R = 1\mu\text{m} , \quad \eta_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s} = 10^{-3}\text{kg}/\text{ms} \\ m = \frac{4\pi}{3}\rho_{\text{H}_2\text{O}}R^3 = \frac{4\pi}{3}10^{-15}\frac{\text{kg}}{\mu\text{m}^3}(1\mu\text{m})^3 \simeq 4 \cdot 10^{-15}\text{kg} \\ \gamma^{-1} = \frac{m}{6\pi\eta R} = \frac{2\rho_{\text{H}_2\text{O}}R^2}{9\eta_{\text{H}_2\text{O}}} \simeq 0.2 \cdot 10^{-6}\text{s}$$

Auf allen Zeitskalen $\Delta t \gg \gamma^{-1} \sim 10^{-6}\text{s}$ kann die Bewegung als überdämpft und diffusiv angesehen werden. Dies ist der typische Fall in der weichen Materie. Für ein cm großes Teilchen bekommt man dagegen $\gamma^{-1} \simeq 0.2 \cdot 10^2\text{s}$ und die Bewegung kann nur noch auf sehr langen Zeitskalen als überdämpft angesehen werden.

Im überdämpften Limes finden wir aus der Brownschen Dynamik (9.1.16) eine mittlere quadratische Schwankung der Teilchenposition eines freien Teilchens ($U = 0$)

$$\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle \stackrel{(9.1.16)}{=} \frac{1}{\Gamma^2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle \vec{\zeta}(t_1) \cdot \vec{\zeta}(t_2) \rangle \\ = \frac{1}{\Gamma^2} d\lambda t$$

im Einklang mit dem Langevin-Ergebnis (9.1.14) im diffusiven Limes. Allerdings gilt in der Brownschen Dynamik

$$\langle \vec{v}(t_1) \cdot \vec{v}(t_2) \rangle \propto \langle \vec{\zeta}(t_1) \cdot \vec{\zeta}(t_2) \rangle \propto \delta(t_1 - t_2)$$

d.h. die Geschwindigkeiten sind nicht mehr wohldefiniert im Gegensatz zu Formel (9.1.10) in der Langevin-Dynamik. Dies liegt daran, dass die stochastische Kraft $\vec{\zeta}(t)$ mit δ -Zeitkorrelationen (9.1.6) nicht mehr stetig ist in der Zeit. In der Brownschen Dynamik führt dies zu Unstetigkeiten bereits in der ersten Ableitung $\dot{\vec{r}} = \vec{v}$ in der Bewegungsgleichung erster Ordnung (9.1.16), während in der Langevin-Dynamik mit der Bewegungsgleichung zweiter Ordnung (9.1.4) nur die Beschleunigungen $\ddot{\vec{r}}$ unstetig werden.

9.2 Fokker-Planck-Gleichung, Smoluchowski-Gleichung

Fokker-Planck-Gleichung (Rayleigh-Gleichung), Klein-Kramers-Gleichung und Smoluchowski-Gleichung sind Bewegungsgleichungen für die Wahrscheinlichkeitsverteilungen, die den stochastischen Langevin-Gleichungen oder Brownscher Dynamik entsprechen. Das thermodynamische Mittel entspricht dann einem Mittel mit stationärer Wahrscheinlichkeitsverteilung. Wir betrachten speziell Diffusion und thermische Aktivierung als wichtige Anwendungen.

Bei der Beschreibung stochastischer Bewegung oder stochastischer Prozesse gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

1) Langevin-Gleichungen:

Hier formulieren wir, wie in den letzten Kapiteln beschrieben, eine **stochastische mikroskopische Bewegungsgleichung**, z.B. für ein Teilchen die Langevin-Gleichung (9.1.4). Dies ist eine **gewöhnliche DGL** in t für die Trajektorie $\vec{r}(t)$. Um **Mittelungen** $\langle \dots \rangle$ analytisch oder numerisch durchzuführen, müssen wir eine Lösung finden für eine beliebige gegebene Realisation der stochastischen Kraft $\vec{\zeta}(t)$ und anschließend über all Realisationen der stochastischen Kraft $\vec{\zeta}(t)$ mitteln.

2) Fokker-Planck-Gleichungen:

Hier formulieren wir eine **deterministische Bewegungsgleichung**, allerdings für **Wahrscheinlichkeitsverteilungen**, z.B. für die Wahrscheinlichkeit $P(\vec{r}, \vec{v}, t)$, ein Teilchen zur Zeit t am Ort \vec{r} , mit Geschwindigkeit \vec{v} anzutreffen. Dies ist dann eine **partielle DGL**, allerdings ist die DGL deterministisch, Mittelungen über die stochastische Kraft sind bereits in der DGL selbst ausgeführt worden.

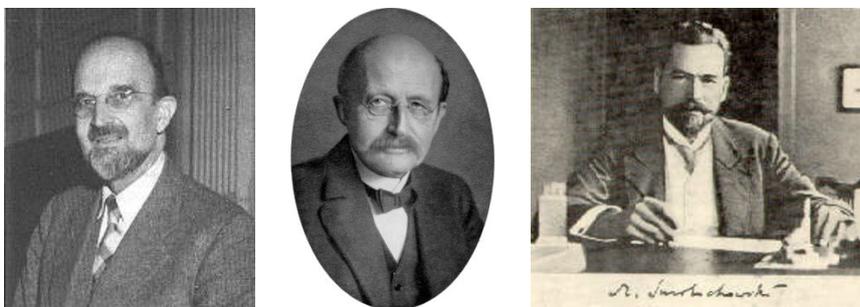


Abbildung 9.4: Links: Adriaan Daniël Fokker (1887-1972), niederländischer Physiker (und Musiker), Cousin des Flugzeugbauers. In seiner Promotion bei Max Planck (1858-1947), mittleres Bild, formulierte er die Fokker-Planck-Gleichung. Rechts: Marian Smoluchowski (1872-1917), polnischer Physiker.

Wir wollen im Folgenden verschiedene Varianten von **Fokker-Planck-Gleichungen** herleiten. Dabei beschränken wir uns auf **ein Teilchen** ($N = 1$). Die Rechnungen für N Teilchen wären wieder analog mit entsprechend höherdimensionalen Vektoren, was mehr Schreibaufwand erfordert und etwas unübersichtlich würde.

9.2.1 Fokker-Planck-Gleichung (Rayleigh-Gleichung)

Zunächst betrachten wir ein **freies Teilchen** ($U = 0$) mit der **Langevin-Gleichung**

$$m\dot{\vec{v}} = -\Gamma\vec{v} + \vec{\zeta}(t) \quad (9.2.1)$$

Die **Wahrscheinlichkeitsverteilung** $P(\vec{v}, t)$, das Teilchen zur Zeit t mit einer Geschwindigkeit \vec{v} anzutreffen lässt sich als Mittelwert einer entsprechenden δ -Funktion formulieren:

$$P(\vec{v}, t) = \langle \delta(\vec{v} - \vec{v}(t)) \rangle \quad (9.2.2)$$

wobei $\vec{v}(t)$ eine stochastische Trajektorie des Teilchens nach der Langevin-Gleichung (9.2.1) beschreibt (die wiederum von der stochastischen Kraft $\vec{\zeta}(t)$ abhängt). Wir sehen, dass die Mittelung über die Realisationen der stochastischen Kraft unmittelbar in die Definition der Wahrscheinlichkeitsverteilung selbst eingehen:

- Wenn $P(\vec{v}, t)$ bekannt ist, kann jede Mittelung als

$$\langle O(\vec{v}(t), t) \rangle = \int d^d\vec{v} O(\vec{v}(t), t) P(\vec{v}, t)$$

durchgeführt werden.

- Die Formulierung (9.2.2) stellt sicher, dass $P(\vec{v}, t)$ zu jeder Zeit t normiert sein wird:
 $\int d^d\vec{v} P(\vec{v}, t) = 1$.

Nun werden wir eine partielle DGL für die Verteilung $P(\vec{v}, t)$ herleiten. Dazu schreiben wir die Langevin-Gleichung als

$$\dot{\vec{v}} = -\gamma\vec{v} + \vec{\eta}(t) \quad \text{mit} \quad \gamma \equiv \Gamma/m \quad \text{und} \quad \vec{\eta}(t) \equiv \vec{\zeta}(t)/m \quad (9.2.3)$$

wie in (9.1.8) und differenzieren $P(\vec{v}, t)$ an der Stelle $\vec{v} = \vec{v}_0$ nach der Zeit, indem wir zunächst den Differenzenquotienten mit kleinem $\Delta t \rightarrow 0$ bilden

$$\begin{aligned} \partial_t P(\vec{v}_0, t) &\approx \frac{1}{\Delta t} [\langle \delta(\vec{v}_0 - \vec{v}(t + \Delta t)) \rangle - \langle \delta(\vec{v}_0 - \vec{v}(t)) \rangle] \\ &\approx \frac{1}{\Delta t} \left[-\vec{\nabla}_{\vec{v}_0} \cdot \langle \delta(\vec{v}_0 - \vec{v}(t)) \Delta \vec{v}(t) \rangle + \sum_{i,j} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v_{0,i} \partial v_{0,j}} \langle \delta(\vec{v}_0 - \vec{v}(t)) \Delta v_i(t) \Delta v_j(t) \rangle \right] \end{aligned} \quad (9.2.4)$$

wo wir in $\Delta \vec{v}(t) = \vec{v}(t + \Delta t) - \vec{v}(t)$ entwickelt haben. Im Limes $\Delta t \rightarrow 0$ überleben nur Terme bis $\mathcal{O}(\Delta t)$ in der Klammer [...], die Frage ist, welche Beiträge das eigentlich sind. Dazu machen wir uns zuerst klar von welcher Ordnung eigentlich $\Delta \vec{v}(t)$ ist:

$$\begin{aligned} \Delta \vec{v}(t) &= \vec{v}(t + \Delta t) - \vec{v}(t) = \int_t^{t+\Delta t} d\tau \dot{\vec{v}}(\tau) \\ &\stackrel{(9.2.3)}{=} \int_t^{t+\Delta t} d\tau (-\gamma\vec{v}(\tau) + \vec{\eta}(\tau)) \\ &= \underbrace{-\gamma\vec{v}(t)\Delta t}_{\mathcal{O}(\Delta t)} + \underbrace{\int_t^{t+\Delta t} d\tau \vec{\eta}(\tau)}_{\mathcal{O}(\Delta t^{1/2})!!} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \end{aligned} \quad (9.2.5)$$

weil

$$\int_t^{t+\Delta t} d\tau_1 \int_t^{t+\Delta t} d\tau_2 \underbrace{\langle \eta_i(\tau_1) \eta_j(\tau_2) \rangle}_{\frac{\lambda}{m^2} \delta_{ij} \delta(\tau_1 - \tau_2)} = \frac{\lambda}{m^2} \delta_{ij} \Delta t = \mathcal{O}(\Delta t) \quad (9.2.6)$$

Also ist $\Delta\vec{v}(t)$ tatsächlich von der Ordnung $\mathcal{O}(\Delta t^{1/2})$, d.h. *beide* Terme in der Klammer [...] in (9.2.4) tragen in der Ordnung $\mathcal{O}(\Delta t)$ bei und müssen mitgenommen werden:

$$\begin{aligned} \partial_t P(\vec{v}_0, t) &\stackrel{(9.2.5)}{\approx} \frac{1}{\Delta t} \left[-\vec{\nabla}_{\vec{v}_0} \cdot \left\langle \delta(\vec{v}_0 - \vec{v}(t)) \left(-\gamma\vec{v}(\tau)\Delta t + \int_t^{t+\Delta t} d\tau \vec{\eta}(\tau) \right) \right\rangle + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i,j} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v_{0,i} \partial v_{0,j}} \left\langle \delta(\vec{v}_0 - \vec{v}(t)) \left(\int_t^{t+\Delta t} d\tau_1 \int_t^{t+\Delta t} d\tau_2 \eta_i(\tau_1) \eta_j(\tau_2) \right) \right\rangle + \mathcal{O}(\Delta t^{3/2}) \right] \end{aligned}$$

Auf Grund der *Kausalität* kann $\vec{v}(t)$ nur von $\vec{\eta}(\tau)$ abhängen mit $\tau < t$. Daher sollten $\vec{v}(t)$ und $\int_t^{t+\Delta t} d\tau \vec{\eta}(\tau)$ *unkorreliert* sein und es folgt:

$$\left\langle \delta(\vec{v}_0 - \vec{v}(t)) \left(\int_t^{t+\Delta t} d\tau \vec{\eta}(\tau) \right) \right\rangle = \langle \delta(\vec{v}_0 - \vec{v}(t)) \rangle \underbrace{\left\langle \left(\int_t^{t+\Delta t} d\tau \vec{\eta}(\tau) \right) \right\rangle}_{=0} = 0$$

und

$$\begin{aligned} &\left\langle \delta(\vec{v}_0 - \vec{v}(t)) \left(\int_t^{t+\Delta t} d\tau_1 \int_t^{t+\Delta t} d\tau_2 \eta_i(\tau_1) \eta_j(\tau_2) \right) \right\rangle \\ &= \langle \delta(\vec{v}_0 - \vec{v}(t)) \rangle \left\langle \left(\int_t^{t+\Delta t} d\tau_1 \int_t^{t+\Delta t} d\tau_2 \eta_i(\tau_1) \eta_j(\tau_2) \right) \right\rangle \\ &\stackrel{(9.2.6)}{=} \langle \delta(\vec{v}_0 - \vec{v}(t)) \rangle \frac{\lambda}{m^2} \delta_{ij} \Delta t \end{aligned}$$

Damit erhalten wir mit der Definition (9.2.2) von $P(\vec{v}_0, t)$

$$\partial_t P(\vec{v}_0, t) = \vec{\nabla}_{\vec{v}_0} \cdot (\gamma\vec{v}_0 P(\vec{v}_0, t)) + \frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{v}_0}^2 \left(\frac{\lambda}{m^2} P(\vec{v}_0, t) \right)$$

und damit schließlich wieder eine kompakte Gleichung

$$\boxed{\partial_t P(\vec{v}, t) = \frac{\Gamma}{m} \vec{\nabla}_{\vec{v}} \cdot (\vec{v} P(\vec{v}, t)) + \frac{\lambda}{2m^2} \vec{\nabla}_{\vec{v}}^2 P(\vec{v}, t)} \quad (9.2.7)$$

Dies ist die **Fokker-Planck-Gleichung** oder auch **Rayleigh-Gleichung**. Nach dem Fluktuations-Dissipations-Theorem bzw. der Einstein-Relation (9.1.15) gilt $\lambda^2/2m^2 = D(\Gamma/m)^2$ für den Koeffizienten im letzten Term.

Wir können die Fokker-Planck-Gleichung (9.2.7) auch als **Kontinuitätsgleichung** schreiben

$$\begin{aligned} \partial_t P(\vec{v}, t) &= -\vec{\nabla}_{\vec{v}} \cdot \vec{j}(\vec{v}, t) \quad \text{mit} \\ \vec{j}(\vec{v}, t) &= -\frac{\Gamma}{m} \vec{v} P(\vec{v}, t) - \frac{\lambda}{2m^2} \vec{\nabla}_{\vec{v}} P(\vec{v}, t), \end{aligned} \quad (9.2.8)$$

was einen **Wahrscheinlichkeitsstrom** im Geschwindigkeitsraum darstellt. Dass hier wieder eine Kontinuitätsgleichung herauskommt, macht Sinn, weil ja die Gesamtwahrscheinlichkeit nach (9.2.2) erhalten ist.

Im **thermodynamischen Gleichgewicht** sollten alle Ströme verschwinden (detailed balance), d.h. $\vec{j}(\vec{v}, t) = 0$ gelten. Dies führt dann nach der Kontinuitätsgleichung auf eine **stationäre Gleichgewichtsverteilung** $P_{eq}(\vec{v})$ ($\partial_t P_{eq} = 0$) mit

$$\vec{\nabla}_{\vec{v}} P_{eq}(\vec{v}) = -m\vec{v} \frac{2\Gamma}{\lambda} P_{eq}(\vec{v})$$

was durch

$$P_{eq}(\vec{v}) = \mathcal{N} \exp\left(-\frac{1}{2}mv^2 \frac{2\Gamma}{\lambda}\right) \quad (9.2.9)$$

gelöst wird (\mathcal{N} ist ein Normierungsfaktor). Dies ist aber gerade die **Boltzmannverteilung**, wenn das **Fluktuations-Dissipations-Theorem** (9.1.12) gilt:

$$\lambda = 2k_B T \Gamma$$

Damit haben wir dann (für $U = 0$) wieder das Fluktuations-Dissipations-Theorem gezeigt und darüberhinaus ganz allgemein, dass $\langle \dots \rangle$ identisch ist mit dem thermodynamischen Mittel mit der kanonischen Boltzmannverteilung.

9.2.2 Klein-Kramers-Gleichung

Für die **allgemeine Langevin-Gleichung** (9.1.4)

$$m\ddot{\vec{r}} = -\Gamma\dot{\vec{r}} - \vec{\nabla}U(\vec{r}) + \vec{\zeta}(t)$$

mit Kräften $-\vec{\nabla}U \neq 0$ betrachtet man analog eine **Wahrscheinlichkeitsverteilung** $P(\vec{r}, \vec{v}, t)$, das Teilchen zur Zeit t mit einer Geschwindigkeit \vec{v} und am Ort \vec{r} anzutreffen

$$P(\vec{r}, \vec{v}, t) = \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}(t)) \delta(\vec{v} - \dot{\vec{r}}(t)) \rangle \quad (9.2.10)$$

Eine längere Rechnung nach dem gleichen Schema wie für die Fokker-Planck-Gleichung führt in diesem Fall auf die sogenannte **Klein-Kramers-Gleichung**

$$\partial_t P(\vec{r}, \vec{v}, t) = -\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} P + \vec{\nabla}_{\vec{v}} \cdot \left(\frac{\Gamma}{m} \vec{\nabla}_{\vec{v}} + \frac{1}{m} \vec{\nabla}_{\vec{r}} U \right) P + \frac{\lambda}{2m^2} \vec{\nabla}_{\vec{v}}^2 P \quad (9.2.11)$$

wo wir nach dem Fluktuations-Dissipationstheorem $\lambda^2/2m^2 = D(\Gamma/m)^2$ finden für den letzten Koeffizienten.

Wir stellen fest, dass für $P(\vec{v}, t) = \int d^d \vec{r} P(\vec{r}, \vec{v}, t)$ und $\vec{\nabla}U = 0$ sich wieder die Fokker-Planck-Gleichung (9.2.7) aus der Klein-Kramers-Gleichung (9.2.11) ergibt.

Im **thermodynamischen Gleichgewicht** gilt auch wieder detailed balance und $\partial_t P_{eq} = 0$ mit einer **stationären Gleichgewichtsverteilung**

$$P_{eq}(\vec{r}, \vec{v}) = \mathcal{N} \exp\left(-\left(\frac{1}{2}mv^2 + U(\vec{r})\right) \frac{2\Gamma}{\lambda}\right) \quad (9.2.12)$$

(\mathcal{N} ist ein Normierungsfaktor). Dies ist wieder gerade die **Boltzmannverteilung**, wenn das **Fluktuations-Dissipations-Theorem** (9.1.12) gilt. Damit haben wir dann ganz allgemein gezeigt, dass $\langle \dots \rangle$ identisch ist mit dem thermodynamischen Mittel mit der kanonischen Boltzmannverteilung.

9.2.3 Smoluchowski-Gleichung

Für die **Brownsche Dynamik im überdämpften Limes** ($m\ddot{\vec{r}} \ll \Gamma\dot{\vec{r}}$) betrachtet man eine **Wahrscheinlichkeitsverteilung**

$$P(\vec{r}, t) = \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}(t)) \rangle \quad (9.2.13)$$

das Teilchen zur Zeit t am Ort \vec{r} anzutreffen.

Mit analogen Methoden wie für die Fokker-Planck-Gleichung leitet man die **Smoluchowski-Gleichung**

$$\partial_t P(\vec{r}, t) = \frac{1}{\Gamma} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \left[(\vec{\nabla}_{\vec{r}} U) P \right] + \frac{\lambda}{2\Gamma^2} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 P \quad (9.2.14)$$

her, wobei $\lambda/2\Gamma^2 = D$ im letzten Term. Wir sehen hier, dass auch im Spezialfall $U = 0$ deshalb genau die bekannte **Diffusionsgleichung** $\partial_t P = D \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 P$ ergibt.

Auch die Smoluchowski-Gleichung lässt sich als **Kontinuitätsgleichung** schreiben

$$\begin{aligned} \partial_t P(\vec{r}, t) &= -\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) \quad \text{mit} \\ \vec{j}(\vec{r}, t) &= \underbrace{-D \vec{\nabla}_{\vec{r}} P}_{\text{diffusiver Strom}} \quad \underbrace{-\frac{1}{\Gamma} (\vec{\nabla}_{\vec{r}} U) P}_{\text{Drift-Strom}} \end{aligned} \quad (9.2.15)$$

wobei der Drift-Strom durch die äußere Kraft $-\vec{\nabla}_{\vec{r}} U$ hervorgerufen wird und mit Geschwindigkeit $-\vec{\nabla}_{\vec{r}} U/\Gamma$ strömenden Teilchen entspricht. Im **thermodynamischen Gleichgewicht** sollten alle Ströme verschwinden (detailed balance), d.h. $\vec{j}(\vec{r}, t) = 0$ gelten. Dies führt dann nach der Kontinuitätsgleichung auf eine **stationäre Gleichgewichtsverteilung** $P_{eq}(\vec{r})$ ($\partial_t P_{eq} = 0$) mit

$$P_{eq}(\vec{v}) = \mathcal{N} \exp(-U(\vec{r})/k_B T) \quad (9.2.16)$$

also genau die **Boltzmannverteilung** im Ortsraum (ohne kinetische Energie in der Exponentialfunktion, da wir den Inertialterm vernachlässigt haben: Teilchen kommen im überdämpften Limes *sofort* zur Ruhe ohne äußere Kraft und haben deshalb keine kinetische Energie), wobei wir das **Fluktuations-Dissipations-Theorem** (9.1.12), $\lambda = 2k_B T \Gamma$, bzw. die **Einstein-Relation** (9.1.15), $D = k_B T/\Gamma$ benutzt haben. Damit gilt auch für die Brownsche Dynamik, dass $\langle \dots \rangle$ identisch ist mit dem thermodynamischen Mittel mit der kanonischen Boltzmannverteilung.

9.2.4 Diffusion

Für $U = 0$, d.h. ohne externes Potential, ergibt sich aus der Smoluchowski-Gleichung (9.2.14) mit der **Diffusionskonstanten** $D = k_B T/\Gamma = \lambda/2\Gamma^2$ (nach Einstein-Relation (9.1.15) und Fluktuations-Dissipationstheorem (9.1.12)) im letzten Term der wichtige Spezialfall der **Diffusionsgleichung**

$$\partial_t P(\vec{r}, t) = D \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 P. \quad (9.2.17)$$

Der zugehörige rein diffusive Teilchenstrom ist dann nach Gl. (9.2.15) $\vec{j}(\vec{r}, t) = -D \vec{\nabla}_{\vec{r}} P$.

Diffusion stellt in der biologischen Physik die wichtigste und einfachste Art des Transports von Molekülen auf kleinen μm -Skalen in der Zelle dar. Für diffusiven Transport von Nanometer großen Molekülen in wässrigen Lösungen werden wir unten $D \sim 100 \mu\text{m}^2/\text{s}$ finden, d.h., diffusiver Transport in einer Zelle der Größe $\sim 10 \mu\text{m}$ wäre in Sekunden möglich. Durch sogenannte ‘‘Crowding’’-Effekte, d.h., die Anwesenheit anderer Moleküle in hohen Konzentrationen in der Zelle kann diese Diffusionskonstante allerdings auch stark herabgesetzt sein. Eine andere Art des Transports in einer Zelle ist *gerichteter* Transport mit Hilfe von prozessiven Motorproteinen (z.B. Kinesin) entlang von Filamenten (z.B. Mikrotubuli) in einer Zelle, der über größere Distanzen effektiver ist.

Die **Green’s-Funktion** der Diffusionsgleichung, d.h. die Lösung ‘‘ohne Randbedingungen’’ (also mit $P(\vec{r}, t) = 0$ für $|\vec{r}| \rightarrow \infty$) mit einer Punktquelle bei $t = 0$, also mit der Anfangsbedingung $P(\vec{r}, t = 0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$, lautet (in d Dimensionen)

$$P(\vec{r}, t) = \left(\frac{1}{4\pi D t} \right)^{d/2} e^{-(\vec{r} - \vec{r}_0)^2 / 4Dt}, \quad (9.2.18)$$

d.h. eine sich zeitlich verbreiternde Gauß-Verteilung. Dies lässt sich am einfachsten durch Fouriertrafo $\tilde{P}(\vec{k}, t) = \int d^d \vec{r} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} P(\vec{r}, t)$ der Diffusionsgleichung herleiten:

$$\begin{aligned}\tilde{P}(\vec{k}, t=0) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0} \\ \partial_t \tilde{P}(\vec{k}, t) &= -k^2 D \tilde{P} \\ \Rightarrow \tilde{P}(\vec{k}, t) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0} e^{-k^2 D t},\end{aligned}$$

Rücktrafo dieser Gauß-Funktion liefert dann die Gauß-Verteilung (9.2.18). Die Breite der Gauß-Verteilung (9.2.18) gibt die mittlere quadratische Schwankung der Teilchenposition

$$\langle (\vec{r} - \vec{r}_0)^2 \rangle_P = \langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle = 2dDt, \quad (9.2.19)$$

also das bekannte **Diffusionsgesetz** $\langle \Delta \vec{r}^2 \rangle \propto t$.

Diffusion ist in der Biologie allgegenwärtig. Als ein biologisches Beispiel betrachten wir das diffusive Auffinden eines chemischen Bindungspartners, z.B. ein in einer wässrigen Flüssigkeit diffundierender Ligand, der einen auf einer sphärischen Zelle verankerten Rezeptor finden soll, um eine **Rezeptor-Ligand-Bindung** einzugehen (die dann z.B. weitere Signalkaskaden in der Zelle auslösen könnte).

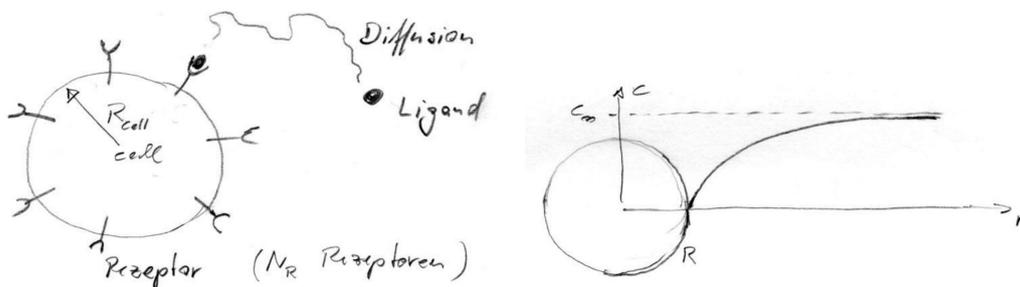


Abbildung 9.5: Links: Schema eines diffundierenden Liganden, der an auf einer Zelle verankerte Rezeptoren binden soll. Rechts: Konzentrationsprofil (9.2.22) bei hoher Rezeptorkonzentration.

In dieser Situation diffundieren also Liganden (also Proteine), die typischerweise eine Größe R_L von mehreren Nanometern haben. Eine Abschätzung der Diffusionskonstanten des Liganden in wässriger Lösung ergibt mit Stokes-Reibung ($1k_B T \simeq 4\text{pN nm}$ bei Raumtemperatur, die Viskosität von Wasser ist $\eta_{\text{H}_2\text{O}} \simeq 10^{-3}\text{Pa s}$ und wir nehmen $R_L = 3\text{nm}$ an),

$$D = \frac{k_B T}{\Gamma} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_L} \simeq \frac{4\text{pN nm}}{6\pi \cdot 10^{-3}\text{Pa s} \cdot 3\text{nm}} = 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = 10^2 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}} \quad (9.2.20)$$

Wir wollen die Ligandenkonzentration im Bulk (Volumen) vorgeben, d.h. wir geben $c(\vec{r}) \rightarrow c_\infty$ für $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ vor. Wir nehmen auch eine *hohe* Rezeptorenbedeckung der Zelle an ($N_R \gg 1$) und stellen die Frage, wieviele Liganden an die Zelle binden (pro Sekunde)?

Dazu müssen wir die Diffusionsgleichung (9.2.17) für die Ligandenkonzentration $c(\vec{r}, t)$ im stationären Grenzfall $\partial_t c(\vec{r}, t) = 0$ in einer Kugelgeometrie (also in Kugelkoordinaten) lösen:

$$\begin{aligned}0 &= \partial_t c(\vec{r}, t) = D \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 c \stackrel{\text{Kugelkoord.}}{=} D \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r c) \\ \Rightarrow \text{const} &= r^2 \partial_r c, \quad c(r) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\rightarrow} c_\infty \\ c(r) &= c_\infty \left(1 - \frac{\text{const}}{r} \right)\end{aligned} \quad (9.2.21)$$

Die Integrationskonstante bestimmt sich aus der Randbedingung auf der Oberfläche der Zelle bei $r = R = R_{\text{cell}}$. Dabei kann man zwei Fälle unterscheiden, hohe und niedrige Rezeptorkonzentration:

- Bei **hoher Rezeptorkonzentration** werden Liganden sofort bei $r = R$ gebunden, was zu einer sogenannten **absorbierenden Randbedingung** $c(R) = 0$ bei $r = R$ führt. Die Kugeloberfläche stellt also eine ideale Teilchensenke dar. Damit ergibt sich für die Integrationskonstante in (9.2.21) $\text{const} = R$, also

$$c(r) = c_{\infty} \left(1 - \frac{R}{r} \right). \quad (9.2.22)$$

Wir können aus der Stromdichte $\vec{j} = -D\vec{\nabla}c$ (siehe Gl. (9.2.15)) dann auch den Teilchenstrom auf die Kugeloberfläche berechnen. Der Teilchenstrom zeigt in radiale Richtung, $\vec{j} = j(r)\vec{e}_r$, mit

$$j(r) = -D\partial_r c = Dc_{\infty} \frac{R}{r^2}$$

$$j(R) = Dc_{\infty} \frac{1}{R}.$$

Damit erhalten wir für den Gesamt-Teilchenstrom auf die Zelloberfläche

$$J = 4\pi R^2 j(R) = 4\pi DRc_{\infty}. \quad (9.2.23)$$

- Bei **niedriger Rezeptorkonzentration** oder bei einer **langsamen Bindungsreaktion** an der Zelloberfläche werden Liganden mit einer Rate $kc(R)$ gebunden, wobei k die *Bindungsrate* dieser Reaktion ist (mit einer Einheit $[k] = 1/\text{mols}$, wenn c in mol/l gemessen wird). $kc(R)$ ist dann die Zahl der Liganden, die pro Zeit gebunden wird. Dann wird die Integrationskonstante in (9.2.21) aus folgender Bedingung an den Gesamtstrom auf die Zelloberfläche bestimmt:

$$J = -4\pi R^2 D\partial_r c(R) \stackrel{!}{=} kc(R),$$

woraus sich

$$c(r) = c_{\infty} \left(1 - \frac{\text{const}}{r} \right) \quad \text{mit} \quad \text{const} = \frac{kR}{4\pi DR + k} \quad (9.2.24)$$

ergibt. Wir können dann eine *effektive Reaktionsrate*

$$k_{\text{eff}} \equiv \frac{J}{c_{\infty}} = \frac{4\pi DRk}{4\pi DR + k} = \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k} \right)^{-1} \quad (9.2.25)$$

definieren, wobei

$$k_d \equiv 4\pi DR \quad (9.2.26)$$

die rein *diffusive Rate* darstellt, die wir auch im Fall einer hohen Rezeptorkonzentration, d.h. einer unendlich schnellen Bindungsreaktion mit Gl. (9.2.23) erhalten würden. Wichtig ist, dass diese Rate *nicht* von der chemischen Reaktion abhängt (Rate k), sondern nur vom Diffusionskoeffizienten und der Geometrie der Zelle.

Es gilt also im Allgemeinen

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k} \quad (9.2.27)$$

Im Fall $k_d \gg k$ folgt $k_{\text{eff}} \approx k$ und man spricht von einer **reaktionskontrollierten** Bindung. Im Fall $k_d \ll k$ folgt $k_{\text{eff}} \approx k_d$ und man spricht von einer **diffusionskontrollierten** Bindung. Im Limes $k \rightarrow \infty$ erhalten wir dann auch wieder die Resultate aus dem Fall hoher Rezeptorkonzentration als Spezialfall.

Typische Werte für die diffusive Rate sind $k_d \sim 4\pi \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot 5\mu\text{m} \sim 4 \cdot 10^{12} \text{l/mols}$ ($1\text{mol} = N_A = 6 \cdot 10^{23}$), wo wir $D \sim 10^2 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ (siehe obiges Zahlenbeispiel (9.2.20) zur Diffusion) und $R \sim 5\mu\text{m}$ benutzt haben. Für den reaktiven Anteil gilt bei Rezeptoren $k \sim N_R(10^4 \dots 10^7) \text{l/mols} \ll k_d$. Damit ist die Ligandenbindung typischerweise reaktionskontrolliert, d.h. die Diffusion ist "schneller" als die Bindungsreaktion, solange $N_R \ll 10^5$, also die Rezeptorzahl nicht sehr groß wird.

9.2.5 Thermisch aktivierte Prozesse

Ein wichtiges Problem in der chemischen Kinetik ist das thermisch aktivierte Überqueren einer Potentialbarriere, das durch die sogenannte **Kramers-Theorie** beschrieben wird.

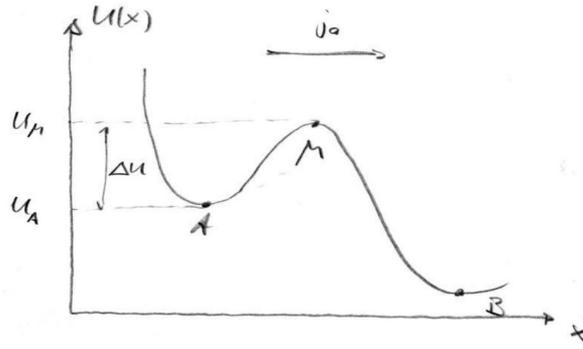


Abbildung 9.6: Potentialbarriere als Funktion einer Reaktionskoordinate x .

Durch thermische Energie, z.B. Stöße mit Molekülen des Wärmebades, kann ein Teilchen bei Temperaturen $T > 0$ mit nicht verschwindender Wahrscheinlichkeit genug Kraft bzw. Energie aufnehmen, um aus dem lokalen Energieminimum A in Abb. 9.6 die Potentialbarriere der Höhe $\Delta U = U_M - U_A$ mit Maximum M zu überwinden und im tieferen Minimum B zu landen. Dies ist in der klassischen Mechanik (bei $T = 0$) natürlich unmöglich, wenn das Teilchen zu Beginn ruht, in der Quantenmechanik wäre es durch Tunneln möglich, bei Raumtemperatur ist aber das thermisch aktivierte Überqueren der Barriere viel wahrscheinlicher. Das Überqueren der Barriere ist auch noch möglich, wenn $\Delta U \gg k_B T$, d.h. wenn die typische thermische Energie $k_B T$ nicht ausreicht.

Wenn ein Teilchen das Potentialminimum bei B erreicht, wollen wir es aus dem System entfernen (und eventuell wieder bei A einsetzen). Dadurch wird das System zu einem Nicht-Gleichgewichtssystem, da sich ein stationärer Zustand mit einem Teilchenstrom über die Potentialbarriere einstellen wird. Das Vorliegen eines Stromes ist in einem Gleichgewichtszustand (der sogenannte detaillierte Gleichgewicht (detailed balance), d.h. Abwesenheit *aller* Ströme erfüllen soll) nicht möglich und das definierende Merkmal von stationären Nicht-Gleichgewichtszuständen (obwohl der Zustand stationär ist, sich also zeitlich nicht ändert, liegt ein konstanter Strom vor und daher kein Gleichgewicht). Wir sind daran interessiert, diesen stationären Teilchenstrom j_0 über die Potentialbarriere zu berechnen.

Der Vorgang wird durch eine Reaktionskoordinate x beschrieben, für die wir eine überdämpfte Dynamik (in einer Dimension) in dem Potential $U(x)$ annehmen wollen wie bei der Brownschen Bewegung (9.1.16):

$$\Gamma \dot{x} = -\partial_x U + \zeta(t). \quad (9.2.28)$$

Das thermisch aktivierte Überqueren einer Potentialbarriere ist auch das Standardmodell für eine Beschreibung chemischer Reaktionen. Dabei ist A der Anfangszustand der Reaktanden, B der

Endzustand nach der Reaktion und M der aktivierte oder Übergangszustand. Geeignete Reaktionskoordinaten x sind dann z.B. die Entfernung der Reaktionspartner.

Zur Berechnung des Teilchenstroms wollen wir die zur Brownschen Bewegung (9.2.28) gehörige Smoluchowski-Gleichung (9.2.14)

$$\partial_t P(x, t) = -\partial_x j = -\partial_x \left[-D \partial_x P - \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial U}{\partial x} P \right] \quad (9.2.29)$$

lösen. Das System wird einen stationären Nichtgleichgewichtszustand annehmen, in dem ein Teilchenstrom über die Barriere vorliegen wird:

$$0 = \partial_t P = -\partial_x j$$

Daran sieht man, dass im stationären Zustand $j(x, t) = j_0 = \text{const}$, d.h. der Strom von A nach B muss auch räumlich konstant sein, was nach Gl. (9.2.29) dann auf die gewöhnliche lineare Differentialgleichung erster Ordnung für das stationäre $P(x)$ führt,

$$\boxed{-j_0 = \frac{1}{\Gamma} \left(k_B T \partial_x P + \frac{\partial U}{\partial x} P \right)}, \quad (9.2.30)$$

in der j_0 eine Inhomogenität darstellt. Der Strom j_0 ist der Wahrscheinlichkeitsstrom über die Barriere, d.h. die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass sich ein Teilchen über die Barriere bewegt, und die gesuchte Größe, die sich aus Randbedingungen ergeben wird, die wir an $P(x)$ bei A und B stellen werden.

Zunächst lösen wir die zu (9.2.30) gehörige homogene Differentialgleichung mit $j_0 = 0$, wo wir $P(x) = e^{-U(x)/k_B T}$ finden. Dies ist genau die Boltzmann-Gleichgewichtsverteilung (9.2.16), die wir ja in der Gleichgewichtssituation $j_0 = 0$ wiederfinden müssen. Die volle inhomogene Gleichung lässt sich dann durch Variation der Konstanten lösen, d.h. wir starten mit einem Ansatz

$$P(x) = p(x) e^{-U(x)/k_B T}.$$

Einsetzen in (9.2.30) führt auf

$$\begin{aligned} -j_0 &= D e^{-U(x)/k_B T} \partial_x p \\ \Rightarrow p(x_B) - p(x_A) &= P(x_B) e^{U_B/k_B T} - P(x_A) e^{U_A/k_B T} = -\frac{j_0}{D} \int_{x_A}^{x_B} dx e^{U(x)/k_B T}. \end{aligned} \quad (9.2.31)$$

Wenn also durch Randbedingungen $P(x_A)$ und $P(x_B)$ festgelegt sind, ergibt sich daraus und aus dem Potentialverlauf $U(x)$ ein Resultat für j_0 . Die Randbedingungen sind dabei folgende:

- Um das metastabile Minimum A werden sich Teilchen näherungsweise äquilibrieren, wenn der Nichtgleichgewichtsstrom j_0 klein bleibt. Dann sollte dort in guter Näherung eine *Boltzmannverteilung* vorliegen:

$$P(x) \approx P(x_A) e^{-(U(x)-U(x_A))/k_B T}$$

Integration über ein kleines Intervall $\Delta \ll$ Entfernung zur Barriere liefert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit P_A um A:

$$P_A \equiv \int_{x_A-\Delta}^{x_A+\Delta} dx P(x) \approx P(x_A) e^{U_A/k_B T} \int_{x_A-\Delta}^{x_A+\Delta} dx e^{-U(x)/k_B T}.$$

P_A kann als die Menge an Teilchen interpretiert werden, die sich im stationären Zustand in A befindet.

- Um das absorbierende Minimum B nehmen wir

$$P(x_B) \approx 0$$

an, da wir Teilchen dort entfernen wollen (dies war der Grund für den Strom j_0).

Mit diesen beiden Randbedingungen wird aus (9.2.31)

$$\frac{P_A}{\int_{x_A-\Delta}^{x_A+\Delta} dx e^{-U(x)/k_B T}} = \frac{j_0}{D} \int_{x_A}^{x_B} dx e^{U(x)/k_B T}.$$

Der Wahrscheinlichkeitsstrom kann als $j_0 = P_A k$ geschrieben werden, wobei k die **“Fluchtrate” (escape rate)** eines einzelnen Teilchens bei A ist, d.h. die Wahrscheinlichkeit pro Zeit, dass ein bestimmtes Teilchen in A die Barriere überquert (oder: $k = j_0/P_A$ ist der auf ein Teilchen bezogene Strom, während j_0 der auf alle Teilchen in A bezogene Gesamtstrom ist). Wir finden als wichtiges Zwischenergebnis

$$k = \frac{j_0}{P_A} = D \left[\int_{x_A-\Delta}^{x_A+\Delta} dx e^{-U(x)/k_B T} \right]^{-1} \left[\int_{x_A}^{x_B} dx e^{U(x)/k_B T} \right]. \quad (9.2.32)$$

k hängt also nur noch von der Diffusionskonstanten D und den Eigenschaften der Potentiallandschaft $U(x)$ ab. Hier können wir weitere Näherungen machen bei der Auswertung der beiden Integrale:

- Im 1. Integral entwickeln wir im Exponenten um das Energieminimum bei x_A (Sattelpunktsnäherung):

$$U(x) \approx U_A + \frac{1}{2} U''(x_A) (x - x_A)^2 \equiv U_A + \frac{1}{2} m \omega_A^2 (x - x_A)^2$$

$$\int_{x_A-\Delta}^{x_A+\Delta} dx e^{-U(x)/k_B T} \approx e^{-U_A/k_B T} \left(\frac{2\pi k_B T}{m \omega_A^2} \right)^{1/2}$$

- Auch im 2. Integral machen wir eine Sattelpunktsnäherung. Hier entspricht das Maximum der exp-Funktion auch dem Maximum der Energie bei x_M und wir entwickeln um diesen Punkt:

$$U(x) \approx U_M - \frac{1}{2} |U''(x_M)| (x - x_M)^2 \equiv U_M - \frac{1}{2} m \omega_M^2 (x - x_M)^2$$

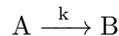
$$\int_{x_A}^{x_B} dx e^{U(x)/k_B T} \approx e^{U_M/k_B T} \left(\frac{2\pi k_B T}{m \omega_M^2} \right)^{1/2}$$

Damit erhalten wir dann insgesamt die **Kramers-Formel** (Kramers, 1940)

$$k \approx D \left(\frac{m \omega_A \omega_M}{2\pi k_B T} \right) e^{-(U_M - U_A)/k_B T} \quad (9.2.33)$$

Die Frequenzen ω_A und ω_M heißen auch “attempt frequency”. Sie entsprechen der Frequenz von Oszillationen um Energieminimum und (umgekehrten) Energiemaximum eines Teilchens der Masse m . Man kann den gesamten Vorfaktor als proportional zur Zahl der Versuche pro Zeit auffassen, die ein Teilchen unternimmt, um die Barriere zu überqueren. Der exponentielle Faktor $e^{-\Delta U/k_B T}$ wird als **Arrhenius-Faktor** bezeichnet. Die exponentielle Dämpfung der Rate k mit der Höhe der Energiebarriere ΔU stammt aus der Boltzmannwahrscheinlichkeit.

Angewandt auf die **Kinetik chemischer Reaktionen** ist k dort die **Geschwindigkeitskonstante** einer Reaktion



Die Geschwindigkeitskonstante k wird nach (9.2.33) dominiert von der Energiebarriere zwischen Ausgangszustand A und Übergangszustand M. Das **Arrhenius-Gesetz** besagt in diesem Kontext, dass Geschwindigkeitskonstanten wie $\ln k = \text{const} - \Delta U/k_B T$ von der Temperatur abhängen und folgt sofort aus (9.2.33).

Wenn wir die Annahme $P(x_B) \approx 0$ treffen, d.h. Teilchen in B werden entfernt, entspricht das der Situation, wo die chemische Reaktion $A \rightarrow B$ nicht rückwärts ablaufen kann. Weil die entsprechende

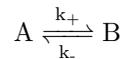
Rückreaktion nicht stattfindet, ergibt sich ein Nettostrom $j_0 \neq 0$ und wir erreichen kein Gleichgewicht. Wenn Teilchen nicht automatisch von B nach A gesetzt werden, nimmt die Konzentration P_A von Teilchen in Zustand A gemäß

$$\frac{dP_A}{dt} = -kP_A = -j_0$$

$$P_A \propto e^{-kt}$$

exponentiell ab.

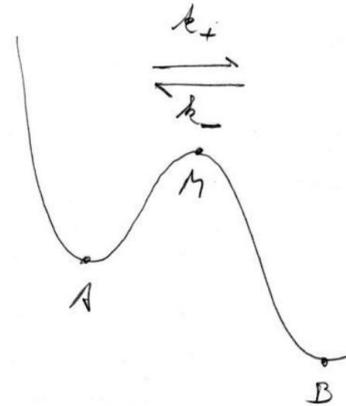
Normalerweise kann eine chemische Reaktion aber auch rückwärts ablaufen, da auch der Zustand B lediglich einem tiefer liegendem Potentialminimum U_B entspricht. Die Barriere, die dann die Geschwindigkeit der Rückreaktion bestimmt ist die (höhere) Barriere $U_M - U_B$. Dann erhält man für die Reaktion



die Geschwindigkeitskonstanten

$$k_+ \approx D \left(\frac{m\omega_A\omega_M}{2\pi k_B T} \right) e^{-(U_M - U_A)/k_B T}$$

$$k_- \approx D \left(\frac{m\omega_B\omega_M}{2\pi k_B T} \right) e^{-(U_M - U_B)/k_B T}.$$



Die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen P_A und P_B von Teilchen in Zuständen A bzw. B ist dann

$$\frac{dP_A}{dt} = -k_+P_A + k_-P_B = -j_{A \rightarrow B}$$

$$\frac{dP_B}{dt} = +k_+P_A - k_-P_B = -j_{B \rightarrow A}. \quad (9.2.34)$$

Diese Gleichungen haben aber einen stationären Zustand, der ein echter **Gleichgewichtszustand** ist mit "detailed balance", d.h. der Abwesenheit aller Ströme $j_{A \rightarrow B} = j_{B \rightarrow A} = 0$:

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{k_-}{k_+} = \frac{\omega_B}{\omega_A} e^{-(U_A - U_B)/k_B T} = e^{-(F_A - F_B)/k_B T} = \frac{Z_A}{Z_B}, \quad (9.2.35)$$

mit der freien Energie F_A und der zugehörigen Zustandssumme Z_A in Zustand A,

$$e^{-F_A/k_B T} = Z_A = \int dx e^{-(U_A + \frac{1}{2}m\omega_A^2(x-x_A)^2)/k_B T}$$

(und analog in B). Gl. (9.2.35) ist aber gerade wieder die **Boltzmannverteilung** für zwei Zustände mit den freien Energien F_A und F_B . Im Gleichgewicht erreichen wir also wieder die Boltzmannverteilung aus der statistischen Physik des Gleichgewichts.

9.2.6 Chemische Reaktionen unter Kraft

Ein Kennzeichen lebender Zellen ist, dass sie intern Kräfte erzeugen können, z.B. zwecks Formänderung, aber auch Kräfte auf ihre Umgebung ausüben können, z.B. bei der Migration, der Adhäsion oder auch in Muskeln. Auch chemische Bindungen können daher unter Kraft stehen bzw. Reaktion laufen gegen mechanische Kräfte ab, z.B. die Aktinpolymerisation, wenn die Zellhülle ihre Form ändert durch Wachstum im Aktinkortex.

In der Biologie sind Bindungen nicht kovalent, trotzdem gibt es viele relativ starke **spezifische** Bindungen (siehe auch Kapitel 4.1):

- Wasserstoffbrücken oder Disulfidbrücken, die *Proteine* stabilisieren.
- **Rezeptor-Ligand Bindungen**, die oft nach dem “Schlüssel-Schloss”-Prinzip funktionieren, d.h. Rezeptor- und Ligandprotein passen wie Schlüssel und Schloss zusammen und bilden starke Bindungen aus. Dies ergibt sich oft aus dem Zusammenspiel mehrerer H-Brücken die sich an verschiedenen Stellen der Proteinen ausbilden können. Ein Beispiel ist der Streptavidin-Biotin-Bond mit $\Delta E \sim 18\text{kcal/mol} \sim 30k_B T$.
- Die **DNA-Basenpaare** binden spezifisch nur als Watson/Crick-Basenpaare A-T und C-G. Die Bindung wird durch Wasserstoffbrücken vermittelt und zwar 3 H-Brücken beim Cytosin-Guanin (C-G) Bond und nur 2 H-Brücken beim Adenin-Thymin (A-T) Bond.
- Im Immunsystem ist die **Antikörper-Antigen Bindung** extrem spezifisch.

Experimentell ist es seit einigen Jahren möglich, diese wichtigen Bindungen auch in Einzelmolekülexperimenten unter mechanischer **Kraft** zu testen; dieses Feld heißt **Kraft-Spektroskopie** (force spectroscopy). Hierzu gibt es verschiedene experimentelle Techniken, die es erlauben, Kräfte bis hinunter in den relevanten pN-Bereich zu messen (z.B. optische Pinzetten, AFM), siehe Abb. 9.7.

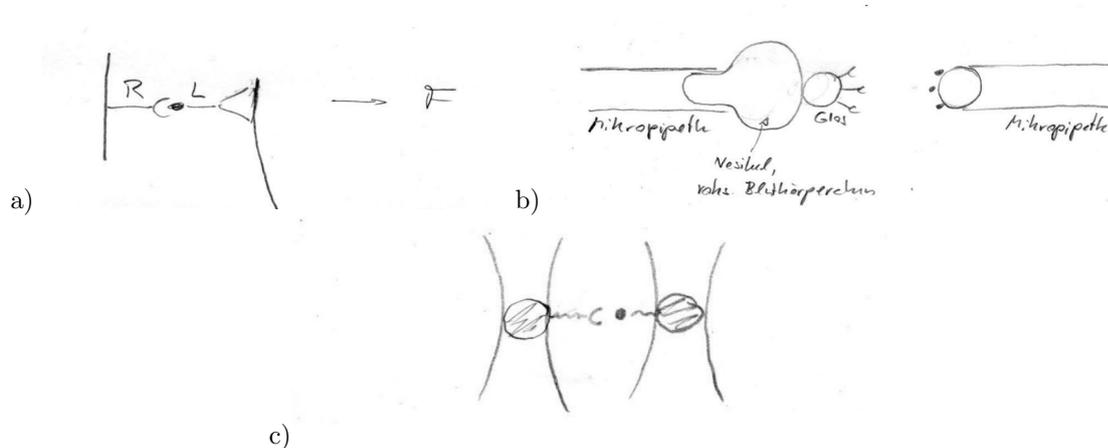


Abbildung 9.7: Verschiedene Methoden der Kraftspektroskopie a) mit AFM (atomic force microscopy), b) mit sogenannten biomembrane force probes (BMP) oder c) mit optischen Pinzetten.

Wir wollen nun betrachten, wie sich die Energielandschaft einer chemischen Bindung unter Kraft verändert und welche Auswirkungen das für die thermische Aktivierung, d.h. die Kramers-Formel (9.2.33) bzw. das Arrhenius-Gesetz und die Geschwindigkeitskonstante k hat. Dazu betrachten wir eine Energielandschaft wie in Abb. 9.8a). Diese Überlegungen gehen auf Bell [8] zurück.

Wir schreiben die Kramers-Formel (9.2.33) für das Reißen der Bindung als

$$k_{\text{off}} \approx k_0 e^{-E_b/k_B T} \quad (9.2.36)$$

wobei E_b die Höhe der Energiebarriere vom gebundenen Zustand für kleine x hin zum gerissenen Zustand für große x (typisch sind hier $E_b \sim 20k_B T$ für eine spezifische Bindung) und $1/k_0 = t_0$ die “attempt time” ist, die typischerweise im ns-Bereich liegt. Die Reaktionskoordinate x ist hier die Entfernung der Bindungspartner in Krafrichtung. Der Übergangszustand soll bei einer Entfernung x_b liegen, typisch sind hier $x_b \sim nm$.

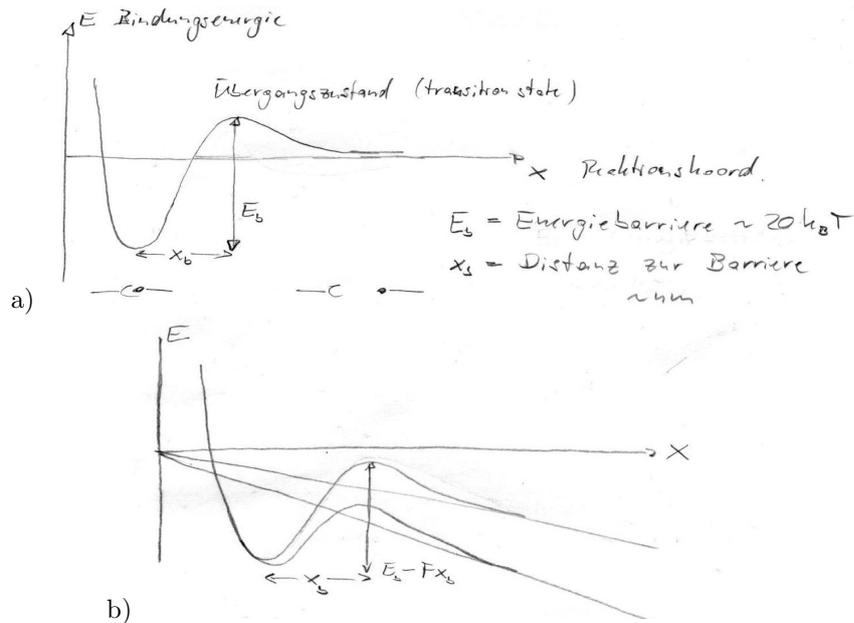


Abbildung 9.8: a) Energielandschaft $E(x)$ der chemischen Bindung als Funktion der Reaktionskoordinate x , die hier die Entfernung der Bindungspartner in Krafrichtung ist. Die spezifische Bondstärke bestimmt die Energiebarriere E_b , typisch sind $\sim 20k_B T$. Die Entfernung der Bindungspartner in diesem Übergangszustand x_b ist typischerweise im nm-Bereich. b) Gekippte Energielandschaft $E(x) - Fx$ unter einer mechanischen Kraft F .

Wird nun eine Kraft F ausgeübt, kippt die Energielandschaft $E(x)$ um die zusätzliche mechanische Energie $-Fx$, siehe Abb. 9.8b). Dadurch ändert sich die Höhe der Energiebarriere in führender Ordnung von E_b nach $E_b - Fx_b$, so dass die Kramers-Rate unter Kraft

$$k_{\text{off}}(F) \approx k_0 e^{-(E_b - Fx_b)/k_B T} = k_{\text{off},0} e^{F/F_b} \quad (9.2.37)$$

ist, wo $F_b = k_B T/x_b$ als **Bindungskraft** (typisch sind $F_b \sim 10k_B T/\text{nm} \sim 40\text{pN}$, also Kräfte im pN-Bereich) und $k_{\text{off},0}^{-1}$ die typische **Lebensdauer** eines Bonds ohne Kraft ist (typisch sind hier $k_{\text{off},0}^{-1} \sim \text{s}$ im s-Bereich). Typisch und wichtig ist hier das exponentielle Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten mit der Kraft F . Daraus kann im Experiment letztlich die Größe F_b bestimmt werden, die Auskunft gibt über die **Bindungslänge** x_b . Dieses exponentielle Gesetz unter Kraft geht auf Bell [8] zurück.

Der Prozess des Bondreißens ist nun ein zeitabhängiger stochastischer Prozess ähnlich einem Poisson-Prozess. Sei

$$s(t) = \text{Wahrscheinlichkeit, dass der Bond noch intakt ist zur Zeit } t$$

$$\Rightarrow s(t)k_{\text{off}}(t)dt = \text{Wahrscheinlichkeit, dass der intakte Bond im Intervall } [t, t + dt] \text{ reißt.}$$

Daher gilt

$$s(t + dt) = s(t) - s(t)k_{\text{off}}(t)dt = s(t)(1 - k_{\text{off}}(t)dt)$$

$$\frac{ds}{dt} = -k_{\text{off}}(t)s(t) \quad (9.2.38)$$

mit der Lösung

$$s(t) = \exp\left(-\int_0^t dt' k_{\text{off}}(t')\right). \quad (9.2.39)$$

Wir wollen nun zwei Situationen diskutieren: 1) eine konstante Kraft F und 2) eine lineare Kraftrampe $F(t) = rt$.

Konstante Kraft

Beim Bond-Reißen unter einer konstanten Kraft F gilt $k_{\text{off}}(t) = \text{const} = k_{\text{off},0} e^{F/F_b}$ nach (9.2.37) und wir erhalten einen echten Poisson-Prozess mit

$$s(t) = \exp(-k_{\text{off}} t). \quad (9.2.40)$$

Die mittlere Lebensdauer des Bonds lässt sich nun aus der *Lebensdauerverteilung*

$$p(t) = s(t)k_{\text{off}}(t) = \text{Wahrsch. pro Zeit, dass Bond zur Zeit } t \text{ reißt}$$

(die Lebensdauerverteilung ist gemäß $\int_0^\infty p(t)dt = 1$ normiert, wegen (9.2.38) und $s(0) = 1$, $s(\infty) = 0$: $\int_0^\infty p(t)dt = -\int_0^\infty \dot{s}(t) = s(0) - s(\infty) = 1$). Aus der Lebensdauerverteilung können wir dann die *mittlere Lebensdauer* des Bonds berechnen:

$$\langle t \rangle = \int_0^\infty dt p(t)t = \frac{1}{k_{\text{off}}} = \frac{1}{k_{\text{off},0}} e^{-F/F_b}, \quad (9.2.41)$$

d.h. mittlere Lebensdauer des Bonds nimmt exponentiell mit der Kraft ab.

Lineare Kraftrampe

Beim Bond-Reißen unter einer linearen Kraftrampe $F = rt$ gilt

$$k_{\text{off}}(t) = k_{\text{off},0} e^{rt/F_b}$$

und nach (9.2.39)

$$s(t) = \exp\left(-\int_0^t dt' k_{\text{off},0} e^{rt'/F_b}\right).$$

Wir führen dimensionslose Parameter $\tau \equiv k_{\text{off},0} t$ und $\mu \equiv r/k_{\text{off},0} F_b$ ein und erhalten

$$s(t) = \exp\left(-\int_0^\tau d\tau' e^{\mu\tau'}\right) = \exp\left(-\frac{1}{\mu}(e^{\mu\tau} - 1)\right)$$

und

$$k_{\text{off}}(\tau) = k_{\text{off},0} e^{\mu\tau}.$$

Damit ergibt sich eine *Lebensdauerverteilung*

$$p(\tau) = s(\tau)k_{\text{off}}(\tau) = k_{\text{off},0} \exp\left(-\frac{1}{\mu}(e^{\mu\tau} - 1) + \mu\tau\right).$$

Hier kann man nicht elementar eine mittlere Lebensdauer ausrechnen. Die Lebensdauerverteilung hat aber ein Maximum bei einer charakteristischen dimensionslosen Zeit τ^* , die durch $-e^{\mu\tau^*} + \mu = 0$ gegeben ist (wenn $\mu > 1$), also

$$\tau^* = \frac{\ln \mu}{\mu}.$$

τ^* ist die wahrscheinlichste Reißzeit, die auch in Experimenten am häufigsten gemessen werden sollte. Entsprechend können wir diese häufigste Reißzeit und damit auch die häufigste Reißkraft auch in den ursprünglichen Einheiten angeben

$$\boxed{t^* = \frac{F_b}{r} \ln \frac{r}{k_{\text{off},0} F_b} \quad , \quad F^* = r t^* = F_b \ln \frac{r}{k_{\text{off},0} F_b}} \quad (9.2.42)$$

Experimentell zugänglich ist auch die Verteilung der Reißkräfte, die wir direkt aus der Verteilung der Bond-Lebensdauern bekommen:

$$\begin{aligned} p_F(F) &= \text{Verteilung der Reißkräfte} \\ &= p(t = F/r) \frac{dt}{dF} = \frac{k_{\text{off},0}}{r} \exp\left(-\frac{1}{\mu} \left(e^{F/F_b} - 1\right) + \frac{F}{F_b}\right) \end{aligned} \quad (9.2.43)$$

Die Form von $p_F(F)$ und die logarithmische Abhängigkeit der wahrscheinlichsten Reißkraft in (9.2.42) sind auch experimentell bestätigt worden [9].

9.3 Diskrete stochastische Prozesse, Markov-Prozesse

Markov-Prozesse, Diffusion auf Gitter, multiple Bonds unter Kraft.

Bei diskreten stochastischen Prozessen befindet sich das System in *diskreten Zuständen* i (statt kontinuierlicher "Zustände" \vec{r} oder \mathbf{v}) und wechselt stochastisch als Funktion der Zeit t zwischen diesen diskreten Zuständen. Die Dynamik ist stochastisch und wird vorgegeben durch **Übergangsraten**

$$K_{ij} = \frac{\text{Übergangswahrscheinlichkeit}}{\text{Zeit}} \quad (9.3.1)$$

für die Übergänge von einem Anfangszustand i und einen Endzustand j .

Ein **Markov-Prozess** liegt dann vor, wenn die Übergangsraten K_{ij} nur vom Anfangszustand i zur Zeit t und dem Endzustand j zur Zeit $t + dt$ abhängen und *nicht* von der "Vorgeschichte" des Systems. $P_i(t)$ sei die Wahrscheinlichkeit, das System in Zustand i zu finden zur Zeit t . Die $P_i(t)$ erfüllen dann eine Master-Gleichung (analog zu Fokker-Planck-Gleichung und Smoluchowski-Gleichung im kontinuierlichen Fall).

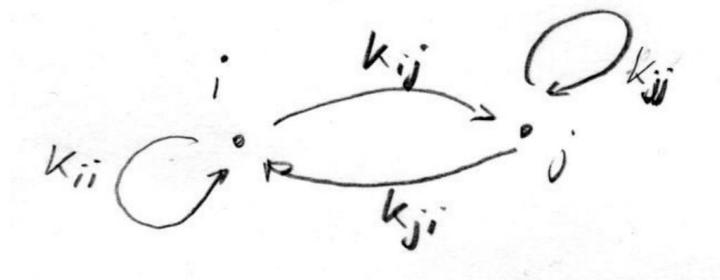


Abbildung 9.9: Schema eines Markov-Prozesses mit Übergangsraten K_{ij} .

Die Master-Gleichung beschreibt die zeitliche Änderung von $P_i(t)$ auf Grund von Übergängen von i in andere Zustände j (Verlust) oder aus anderen Zuständen j in i herein (Gewinn). Dabei ist

$dtK_{ji}P_j(t)$ die Wahrscheinlichkeit, dass System zur Zeit t in Zustand j zu finden und zur Zeit $t+dt$ im Zustand i . Damit wird

$$P_i(t+dt) - P_i(t) = \underbrace{\sum_j dtK_{ji}P_j(t)}_{\text{Gewinn}} - \underbrace{\sum_i dtK_{ij}P_i(t)}_{\text{Verlust}}$$

Hier heben sich die Terme $i = j$ in beiden Summen genau heraus, da ein Verbleiben in Zustand i (mit Wahrscheinlichkeit $dtK_{ii}P_i(t)$) keine Änderung von $P_i(t)$ hervorruft. Damit gilt die **Master-Gleichung**

$$\partial_t P_i(t) = \sum_{j(\neq i)} [K_{ji}P_j(t) - K_{ij}P_i(t)]. \quad (9.3.2)$$

- Die Markov-Eigenschaft spiegelt sich auf der rechten Seite darin wieder, dass hier keine Zeitintegrale $\int_{t' < t} dt' \dots$ auftauchen, über die die Änderung $\partial_t P_i(t)$ von vergangenen $P_i(t')$ abhängt.
- Es gilt $\sum_j dtK_{ij} = 1$, da immer "irgendetwas" passieren muss in einem Zustand i . Diese Bedingung bestimmt normalerweise K_{ii} über $dtK_{ii} = 1 - \sum_{j(\neq i)} dtK_{ij}$, wenn alle K_{ij} für $j \neq i$ gegeben sind.
- Wegen $\sum_j dtK_{ij} = 1$ erhält die Mastergleichung auch automatisch die Normierungsbedingung $\sum_i P_i(t) = 1$:

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{P_i(t+dt) - P_i(t)}{dt} &\approx \partial_t \sum_i P_i(t) = \sum_{i,j} [K_{ji}P_j(t) - K_{ij}P_i(t)] \\ &= \frac{1}{dt} \left(\sum_j P_j(t) \right) - \frac{1}{dt} \left(\sum_i P_i(t) \right) = 0. \end{aligned}$$

(beachte, dass die K_{ij} i. Allg. *nicht* symmetrisch sind, d.h. $K_{ij} \neq K_{ji}$).

Der Gesamtstrom von i nach j ist

$$J_{ij} = K_{ij}P_i - K_{ji}P_j = -J_{ji}$$

Die Master-Gleichung (9.3.2) kann damit auch als Kontinuitätsgleichung

$$\partial_t P_i(t) = - \sum_{j(\neq i)} J_{ij} \quad (9.3.3)$$

geschrieben werden.

Oft sind wir an **stationären Zuständen** des Systems interessiert, in denen sich die Wahrscheinlichkeiten $P_i(t)$ nicht mehr ändern, d.h. $\partial_t P_{st,i} = 0$. Wegen der Kontinuitätsgleichung ist das gleichbedeutend mit

$$\sum_{j(\neq i)} J_{ij} = 0,$$

d.h. die Summe der Ströme von i nach j verschwindet. In einem solchen stationären Zustand können dann aber immer noch Ströme im System auftreten, und zwar Kreisströme.

In der statistischen Physik assoziiert man mit echtem Gleichgewicht eines Systems nicht nur Stationarität, sondern die Abwesenheit *aller* Ströme, d.h. die stärkere Bedingung

$$J_{ij} = 0 \quad \text{für alle } i, j.$$

Diese stärkere Bedingung heißt auch **detailliertes Gleichgewicht (detailed balance)**. Dann gilt in so einem Gleichgewichtszustand

$$P_{eq,i}K_{ij} = P_{eq,j}K_{ji} \quad (9.3.4)$$

Wir diskutieren im Folgenden zwei Beispiele von diskreten stochastischen Prozessen, die mit Master-Gleichungen beschrieben werden.

9.3.1 Diffusion auf einem Gitter

Ein einfaches mikroskopisches Modell für Diffusion ist das stochastische Hüpfen auf einem Gitter mit Gitterkonstante a , siehe Abb. 9.10.

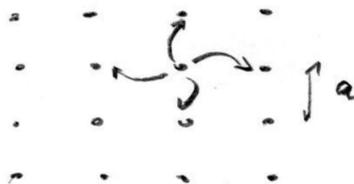


Abbildung 9.10: Diffusion als Hüpfprozess auf einem Gitter mit Gitterkonstante a .

Bei *ungerichteter* Diffusion kann in jede Raumrichtung gleich wahrscheinlich gehüpft werden. Bei einem Gitter mit z nächsten Nachbarn ($z = 2d$ in einem d -dimensionalen kubischem Gitter) und bei einem Teilchen, dass im Mittel um eine Gitterkonstante a pro Zeit τ springt gilt dann

$$K_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{z\tau} & i, j \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & i \neq j \text{ sonst.} \end{cases}$$

Damit können wir eine entsprechende Mastergleichung (9.3.2) für Hüpfprozesse formulieren. In $d = 1$, also für Hüpfen auf einer Linie mit $z = 2$, erhalten wir

$$\partial P_i(t) = \frac{1}{2\tau} (P_{i+1}(t) - 2P_i(t) + P_{i-1}(t))$$

Wir erhalten wieder die kontinuierliche Diffusionsgleichung (9.2.17), wenn wir vom Gitter zum Kontinuum übergehen mittels $ia \rightarrow x$ im Limes $a \rightarrow 0$; dann wird aus dem Differenzenquotienten auf der rechten Seite genau die zweite Ableitung $\partial_x^2 P(x) \approx (P(x+a) - 2P(x) + P(x-a))/a^2$:

$$\partial_t P(x, t) \approx \frac{a^2}{2\tau} \partial_x^2 P(x, t) \quad (9.3.5)$$

Dies ist genau die Diffusionsgleichung (9.2.17) mit der **Diffusionskonstanten** $D = a^2/2\tau$ für Hüpfen um a pro Zeit τ .

Auch in höheren Dimensionen $d > 1$ erhält man auf einem kubischen Gitter mit $z = 2d$ im Kontinuumsmlimes die Diffusionsgleichung (9.2.17), mit $D = a^2/2d\tau$. Damit gilt nach (9.2.19) immer $\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle = 2dDt = a^2t/\tau$, was auch sofort wegen $\vec{r}(t) - \vec{r}(0) = \sum_i \Delta \vec{r}_i$ mit unkorrelierten (Hüpfen ist ein Markov-Prozess ohne Gedächtnis) Schritten der Länge a aus $\langle \Delta \vec{r}_i \cdot \Delta \vec{r}_j \rangle = \delta_{ij} a^2$ folgt.

9.3.2 Multiple Bonds unter Kraft

Als nicht-triviales biologisches Beispiel betrachten wir wieder das Reißen molekularer Bonds. Nun betrachten wir allerdings N Bonds, die parallel unter einer konstanten Kraft F stehen, siehe Abb. 9.11 [10, 11]. Solche Cluster aus vielen Bonds haben die biologische Funktion eine Bindung zu

verstärken, z.B. bei der Zelladhäsion oder wenn größere Moleküle durch mehrere identische Bonds zusammengehalten werden. Da die Bonds parallel belastet werden, teilen sich die Bonds die Kraft und man erhält eine erhöhte Stabilität des gesamten Bond-Clusters. Dies wollen wir quantitativ mit Hilfe eines diskreten stochastischen Prozesses beschreiben.

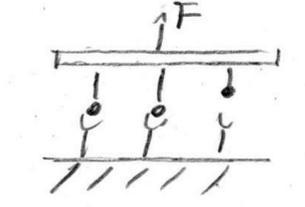


Abbildung 9.11: N molekulare Bonds unter Kraft F . Intakte Bonds teilen sich die Kraft F .

Da die Bonds parallel unter Kraft stehen, teilen sich alle n intakten Bonds die Kraft F und stehen individuell unter einer Kraft F/n . Wir können das Reißen des gesamten Clusters aus N Bonds nun als stochastischen Prozess in der diskreten Variable $n = 0, \dots, N$ verstehen.

Die Wahrscheinlichkeit $k_{n,n-1}(F)$ für einen Übergang von n zu $n - 1$ pro Zeit ist daher die Wahrscheinlichkeit, dass einer von n intakten Bonds reißt, die alle unter Kraft F/n stehen und daher

$$k_{n,n-1}(F) = nk_{\text{off}}(F/n) = nk_{\text{off},0}e^{F/nF_b} \quad (9.3.6)$$

mit einem kraftabhängigen $k_{\text{off}}(F)$ aus der Bell-Theorie (9.2.37). Ein Übergang von $n - 1$ nach n entspricht einem ‘‘Zurückbinden’’ der Bonds; diese Möglichkeit wollen wir vernachlässigen. Dann erhalten wir als Mastergleichung für die Wahrscheinlichkeit $P_n(t)$ zur Zeit t genau n intakte Bonds zu finden

$$\begin{aligned} \partial_t P_n &= -k_{n,n-1}(F)P_n + k_{n+1,n}(F)P_{n+1} \quad (1 \leq n \leq N) \\ \partial_t P_N &= -k_{N,N-1}(F)P_N, \\ \partial_t P_0 &= k_{1,0}(F)P_1. \end{aligned} \quad (9.3.7)$$

Da wir Zurückbinden vernachlässigen wollen, ist der Zustand $n = 0$ ein *absorbierender* Zustand, aus dem das System nicht mehr zurückkommt. Wenn am Anfang alle Bonds intakt sein sollen, müssen die Mastergleichungen (9.3.7) mit der Anfangsbedingung $P_n(0) = \delta_{n,N}$ gelöst werden.

Mastergleichungen des Typs (9.3.7) können tatsächlich exakt gelöst werden [11]; da der unterliegende stochastische Prozess sich nur in der diskreten Variable n abspielt, die sich in jedem Zeitschritt auch nur um ± 1 ändern kann, bezeichnet man diese Klasse von Prozessen auch als **1-Schritt Prozesse (one step processes)**. Wir wollen hier nicht die umfangreichen Methoden zur exakten Lösung betrachten (siehe z.B. [3]), sondern uns lediglich eine näherungsweise Lösung für die mittlere Zahl $\langle n \rangle = \sum_{n=1}^N nP_n(t)$ intakter Bonds überlegen [10]. Dazu betrachten wir die Zeitentwicklung dieses

Mittelwerts, die sich aus der Zeitentwicklung (9.3.7) der P_n ergibt:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle n \rangle &= -k_{N,N-1}NP_N - \sum_{n=1}^{N-1} k_{n,n-1}nP_n + \underbrace{\sum_{n=1}^{N-1} k_{n+1,n}nP_{n+1}}_{\sum_{n=2}^N k_{n,n-1}(n-1)P_n} \\
&= -k_{1,0}P_1 - \sum_{n=2}^N k_{n,n-1}P_n \\
&= -\langle k_{n,n-1} \rangle = -\langle nk_{\text{off}}(F/n) \rangle \\
&\stackrel{\text{mean-field}}{\approx} -\langle n \rangle k_{\text{off}}(F/\langle n \rangle) \stackrel{(9.3.6)}{=} -\langle n \rangle k_{\text{off},0} e^{F/\langle n \rangle F_b}
\end{aligned}$$

In der letzten Zeile haben wir durch eine recht grobe mean-field Näherung eine geschlossene Bewegungsgleichung für $\langle n \rangle(t)$ gewonnen. Dabei haben wir alle Korrelationen in Mittelwerten von Potenzen $\langle n^k \rangle \approx \langle n \rangle^k$ vernachlässigt.

Lösungen dieser geschlossenen Bewegungsgleichung zur Anfangsbedingung $\langle n \rangle(0) = N$ sind formal durch Separation der Variablen sofort zu gewinnen.

$$t = k_{\text{off},0}^{-1} \int_{\langle n \rangle(t)}^N dn n^{-1} e^{-F/nF_b}$$

$\langle n \rangle(t)$ fällt exponentiell ab nach einer Zeit $t \geq k_{\text{off},0}^{-1}$, da ein lawinenartiger Prozess auftritt: Reißt der erste Bond durch eine stochastische Fluktuation, teilen sich weniger verbleibende Bonds die Kraft, wodurch sich deren Reißrate wiederum exponentiell vergrößert und so fort.

9.4 Literaturverzeichnis Kapitel 9

- [1] F. Schwabl. *Statistische Mechanik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2006.
- [2] P. Chaikin und T. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [3] N. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland Personal Library. Elsevier Science, 2011.
- [4] H. Berg. *Random Walks in Biology*. Princeton paperbacks. Princeton University Press, 1993.
- [5] R. Phillips, J. Kondev, J. Theriot und H. Garcia. *Physical Biology of the Cell, Second Edition*. Taylor & Francis Group, 2012.
- [6] R. Brown. *A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies*. Philosophical Magazine Series 2 **4** (1828), 161–173.
- [7] A. Einstein. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik **322** (1905), 549–560.
- [8] G. Bell. *Models for the specific adhesion of cells to cells*. Science **200** (Mai 1978), 618–627.
- [9] R. Merkel, P. Nassoy, A. Leung, K. Ritchie und E. Evans. *Energy landscapes of receptor–ligand bonds explored with dynamic force spectroscopy*. Nature **397** (1999), 50–53.
- [10] U. Seifert. *Rupture of multiple parallel molecular bonds under dynamic loading*. Phys. Rev. Lett. **84** (März 2000), 2750–3.

- [11] T. Erdmann und U. S. Schwarz. *Stability of Adhesion Clusters under Constant Force*. Phys. Rev. Lett. **92** (März 2004), 12–15.

9.5 Übungen Kapitel 9

1. Aktives Teilchen

Wir betrachten ein aktives Teilchen in 2 Raumdimensionen in einer viskosen Flüssigkeit: Das Teilchen hat eine Antriebskraft F_0 (z.B. ein chemischer Antrieb), der das Teilchen in eine Richtung

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} \cos \Theta \\ \sin \Theta \end{pmatrix}$$

antreibt, die durch einen Winkel Θ vorgegeben ist. Die Antriebsrichtung \vec{n} ist eine zusätzliche Eigenschaft des Teilchens, die durch den Antriebsmechanismus zustande kommt; diese Antriebsrichtung soll nicht durch externe Felder ausgerichtet sein sondern zufällig rotieren durch thermische Kräfte.

Die Teilchenbewegung wird dann durch Brownsche Dynamik mit Antriebskraft beschrieben, der Winkel Θ soll zufällig rotieren, also einer Rotationsdiffusion unterliegen:

$$\begin{aligned} \Gamma \partial_t \vec{r} &= F_0 \vec{n}(t) + \vec{\zeta}(t) \\ \Gamma_\Theta \partial_t \Theta &= \zeta_\Theta(t) \end{aligned}$$

mit einer thermischen Kraft $\langle \zeta_i(t) \zeta_j(t') \rangle = 2k_B T \Gamma \delta_{ij} \delta(t - t')$, siehe (9.1.16) und (9.1.12) und einem thermischen Drehmoment $\langle \zeta_\Theta(t) \zeta_\Theta(t') \rangle = 2k_B T \Gamma_\Theta \delta(t - t')$.

a) Berechnen Sie die mittlere quadratische Auslenkung $\langle (\Theta(t) - \Theta(0))^2 \rangle$. Bestätigen Sie diffusives Verhalten und berechnen Sie die Rotations-Diffusionskonstante.

b) Berechnen Sie damit die Orientierungskorrelationen $\langle \vec{n}(t) \cdot \vec{n}(0) \rangle$. Argumentieren Sie dazu wie bei der Tangentenkorrelation eines semiflexiblen Polymers, Gl. (5.6.21).

c) Berechnen Sie die mit Hilfe der Orientierungskorrelationen die mittlere quadratische Auslenkung $\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle$. Finden Sie diffusives Verhalten? Wenn ja, für welche Zeiten t und mit welcher Diffusionskonstanten? Ist die Diffusionskonstante größer oder kleiner als die rein thermische Diffusionskonstante $D_T = k_B T / \Gamma$?

d) Wie lautet die Diffusionsgleichung für $P(\Theta, t)$, d.h. die Wahrscheinlichkeit das Teilchen mit Winkel Θ zur Zeit t zu finden? Wie lautet die Smoluchowski-Gleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\vec{r}, \Theta, t)$, das Teilchen am Ort \vec{r} mit Orientierung Θ zu finden? Wie hängen $P(\Theta, t)$ und $P(\vec{r}, \Theta, t)$ zusammen?

10 Filamente und molekulare Motoren

Literatur zu diesem Teil:

Eine gute Einführung findet sich in [1] (chapter 15 und 16). Ein ausführliches Lehrbuch zu molekularen Motoren und der Physik des Zytoskeletts ist [2]. Auch [3] enthält ein interessantes Kapitel zu molekularen Maschinen. Der Teil über isotherme Ratschenmodelle folgt [4, 5, 6, 7, 8, 9].

Wir wollen uns detaillierter mit der (stochastischen) Dynamik der Prozesse befassen, die auf molekularer Ebene der Krafterzeugung und Bewegung von Zellen (Motilität) zu Grunde liegen. Dies sind die Polymerisationsdynamik von **Filamenten des Zytoskeletts** (Aktinfilamente und Mikrotubuli) sowie die Bewegung **molekularer (Schritt)-Motoren** wie Kinesin und Myosin. Beide Prozesse sind chemisch angetrieben durch die Hydrolyse von ATP (bzw. GTP). Diese chemische Energie kann in Bewegung umgesetzt werden.

Die Polymerisationsdynamik von Aktinfilamenten ist wichtig für die Zellbewegung (Motilität) und die Krafterzeugung, die zu Zellbewegung oder auch Formveränderung einer Zelle führen. Polymerisationsdynamik von Mikrotubuli ist entscheidend bei der Zellteilung in der Mitose, wenn Chromosomen auseinandergezogen werden. Der Aufbau von helikalem F-Aktin und Mikrotubuli-Röhren aus normalerweise 13 Protofilamenten aus G-Aktin bzw. Tubulin-Dimeren ist in Abb. 5.5 gezeigt. Aktinfilamente bauen den Zellkortex auf, wo sie verschiedene Strukturen annehmen, z.B. verzweigte Strukturen oder Aktinbündel. Diese Strukturen können durch Polymerisation Kräfte erzeugen und Ausstülpungen und Zellbewegung hervorbringen. Sie sind zusammen mit Myosin-Filamenten wichtiger Bestandteil von Muskeln und bilden auch kontraktile Stressfasern in nicht-muskulären Zellen. Mikrotubuli gehen vom organisierenden Zentrum in der Nähe des Zellkern aus und durchziehen von dort die ganze Zelle bis in den Kortex. Sie sind integraler Bestandteil der Mitosespindel, wo depolymerisierende Mikrotubuli auch die Chromosomen auseinanderziehen. Sie dienen auch als Transportpfade für Kinesin- und Dynein-Motoren.

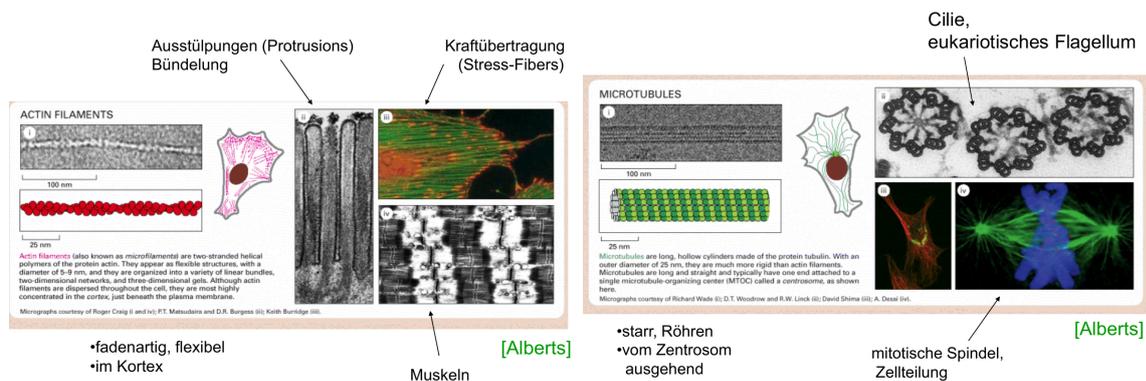


Abbildung 10.1: Links: Aktinfilamente in der Zelle. Rechts: Mikrotubuli in der Zelle (Quelle: Adaptiert aus Alberts).

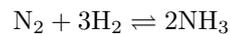
Molekulare Motoren sind Enzyme (ATPasen), die chemische Energie, die in ATP gespeichert ist, in Bewegung entlang von Filamenten umsetzen. Sie sind biologisch wichtig für gerichteten intrazellulären Transport (der schneller als durch Diffusion stattfinden soll) und während der Zellteilung,

und sie sind die mikroskopische Basis der Muskelfunktion. Es gibt drei Familien von Schrittmotoren, Myosine, Kinesine und Dyneine. Im Normalfall sind Myosin-Motoren mit Aktin-Filamenten assoziiert, Kinesine und Dyneine mit Mikrotubuli.

10.1 Chemische Kinetik

Wir charakterisieren chemisches Gleichgewicht und die Kinetik elementarer chemischer Reaktionen. Eine wichtige Mehrschritt-Reaktion ist die Michaelis-Menten Enzymkinetik.

Wir betrachten im folgenden **chemische Reaktionen**. Chemische Reaktionen werden durch **Reaktionsgleichungen** beschrieben, z.B. die Ammoniaksynthesereaktion



(diese Reaktion benötigt einen Katalysator). Die Reaktionspfeile in beide Richtungen signalisieren, dass chemische Reaktionen prinzipiell immer **reversibel** sind, d.h. in beide Richtungen verlaufen können. In welche Richtung eine Reaktion verläuft, wird von den Konzentrationen der **Edukte** auf der linken Seite bzw. der **Produkte** auf der rechten Seite abhängen. Es wird sich normalerweise ein **chemisches Gleichgewicht** einstellen, in dem die Konzentrationen von Produkten und Edukten zeitlich konstant sind.

Konzentrationen werden üblicherweise als **molare Volumenkonzentrationen**

$$c_j \equiv \frac{N_j}{N_A V} \text{ mol} \quad (10.1.1)$$

angegeben, wenn die Molekülanzahlen N_j in mol angegeben werden als (N_j/N_A) mol mit $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$. Oft wird dann das Symbol

$$[B] \equiv c_B$$

für die molare Konzentration einer Komponente B verwendet. Als Zahlbeispiel betrachten wir $N = 60$ Proteine in einem Bakterium mit Volumen $V = (1 \mu\text{m})^3 = 10^{-18} \text{ m}^3 = 10^{-15} \text{ l}$. Die molare Volumenkonzentration ist dann

$$c = \frac{N}{N_A V} \text{ mol} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 10^{-7} \text{ M} = 100 \text{ nM}$$

wobei

$$1 \text{ M} \equiv 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad (10.1.2)$$

die wichtige Konzentrationseinheit Mol pro Liter ist.

Wir geben eine allgemeine chemische Reaktion in der Form

$$\sum_i \nu_i S_i \rightleftharpoons 0 \quad (10.1.3)$$

an, wobei die ν_i die ganzzahligen stöchiometrischen Koeffizienten in der Reaktionsgleichung sind und wir die Edukte durch $\nu_i > 0$ und Produkte durch $\nu_i < 0$ beschreiben. Zum Beispiel sind in der obigen Ammoniaksynthese die Edukte $S_1 = \text{N}_2$ mit $\nu_1 = +1$, $S_2 = \text{H}_2$ mit $\nu_2 = +3$ und die Produkte $S_3 = \text{NH}_3$ mit $\nu_3 = -2$.

10.1.1 Chemisches Gleichgewicht

Typische Reaktionsbedingungen sind gegebene Temperatur T (z.B. Raumtemperatur) und gegebener Druck p (z.B. Luftdruck). Daher ist das geeignete thermodynamische Potential zur Beschreibung chemischer Reaktionen von K Spezies die **freie Enthalpie**

$$G = G(T, p, N_1, \dots, N_K) = E - TS + pV$$

mit dem Differential

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^K \mu_j dN_j \quad (10.1.4)$$

und den entsprechenden **chemischen Potentialen**

$$\mu_j = \left. \frac{\partial G}{\partial N_j} \right|_{T,p} \quad (10.1.5)$$

Chemisches Gleichgewicht ist dadurch definiert, dass sich die Molekülanzahlen N_j nicht mehr ändern.

Nun wollen wir untersuchen, wie sich die entsprechenden Teilchenzahlen N_i ändern, wenn diese Reaktion \mathcal{N} -mal in Vorwärtsrichtung und \mathcal{N}' -mal in Rückwärtsrichtung abläuft. Dann ändern sich die Teilchenzahlen N_i wie folgt:

$$\begin{aligned} \Delta N_j^V &= -\mathcal{N}\nu_j \quad \text{durch Vorwärts-Reaktion} \\ \Delta N_j^R &= +\mathcal{N}'\nu_j \quad \text{durch Rückwärts-Reaktion} \end{aligned}$$

Die Teilchenzahländerungen haben eine Änderung der freien Enthalpie G zur Folge. Für konstante T und p während der Vorwärtsreaktion gilt nach (10.1.4)

$$\Delta G^V = \sum_{j=1}^K \mu_j \Delta N_j^V = -\mathcal{N} \sum_{j=1}^K \nu_j \mu_j \quad (10.1.6)$$

Nach dem 2. Hauptsatz muss eine spontan ablaufende chemische Reaktion das thermodynamische Potential G *minimieren*. Also ergeben sich aus (10.1.6) drei Fälle:

- $\Delta G^V < 0$ ($\iff \Delta G^R > 0$), d.h. die Reaktion verläuft spontan in Vorwärts-Richtung genau dann, wenn

$$\Delta G = - \sum_j \nu_j \mu_j < 0, \quad (10.1.7)$$

wo ΔG die Enthalpieänderung pro Vorwärtsreaktion ist. Solche Reaktionen heißen **exergon**.

- $\Delta G^V > 0$ ($\iff \Delta G^R < 0$), d.h. die Reaktion verläuft spontan in Rückwärts-Richtung genau dann, wenn

$$\Delta G = - \sum_j \nu_j \mu_j > 0 \quad (10.1.8)$$

Solche Reaktionen heißen **endergon**.

- **Chemisches Gleichgewicht** erfordert $\Delta G^V = 0$ ($\iff \Delta G^R = 0$), d.h.

$$\Delta G = - \sum_j \nu_j \mu_j = 0 \quad (10.1.9)$$

Die chemischen Potentiale μ_j sind in der Regel *steigende* Funktionen der Teilchenzahlen N_j . Daraus folgt, dass das chemische Gleichgewicht **stabil** ist: Wenn Reaktionen aus dem Gleichgewicht ($\sum_j \nu_j \mu_j = 0$) in Vorwärtsrichtung stattfinden, werden die chemischen Potentiale so verschoben, dass $\Delta N_j^V < 0$ für Edukte mit $\nu_j > 0$ (und $\Delta N_j^V > 0$ für Produkte mit $\nu_j < 0$) und bei steigendem μ_j damit $\sum_j \nu_j \mu_j < 0$. Dann läuft aber die entsprechende Rückrichtung der Reaktion spontan ab zurück ins Gleichgewicht. Den gleichen Effekt erzielt man, wenn man die Anzahl der Produktmoleküle durch Zugabe von außen erhöht. Diese Stabilisierung wird als **Prinzip von Le Chatelier** bezeichnet (auch: **Prinzip des kleinsten Zwanges**).

Wir stellen also fest: Die chemischen Potentiale μ_j der Komponenten kontrollieren die Reaktionsrichtung bzw. das chemische Gleichgewicht.

Für **verdünnte Lösungen** (analog zu idealen Gasen) sind die chemischen Potentiale als Funktionen $\mu_i = \mu_i(T, p, \{c_i\})$ explizit bekannt und man kann damit aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (10.1.9) das Massenwirkungsgesetz herleiten:

$$\mu_j(c_j) = \mu_j^0(T) + k_B T \ln \frac{c_j}{c_j^0} \quad (10.1.10)$$

mit den molaren Volumenkonzentrationen nach (10.1.1). Die Konzentration $c_j^0 = 1 \text{ M}$ bezeichnet man als **Standardbedingung**; bei Standardbedingungen stellt sich das chemische Potential $\mu_j^0(T)$ ein. Der Ausdruck (10.1.10) ist komplett analog zum chemischen Potential von idealen Gasen, wenn man $N_j/V \rightarrow c_j$ setzt, weil die gelösten Moleküle weder untereinander noch mit dem Lösungsmittel wechselwirken und nur kinetische Energie haben wie beim idealen Gas.

Im Gleichgewicht gilt dann nach (10.1.9)

$$0 = \Delta G = - \sum_j \nu_j \mu_j = - \underbrace{\sum_j \nu_j \mu_j^0(T)}_{\Delta G^0} + k_B T \ln \prod_j \left(\frac{c_j}{c_j^0} \right)^{-\nu_j} \quad (10.1.11)$$

Hier ist ΔG^0 die Standardenthalpie für eine Hinreaktion. Dies ergibt das **Massenwirkungsgesetz**

$$\prod_j c_j^{-\nu_j} = \frac{\prod_j \text{Produkt } c_j^{|\nu_j|}}{\prod_j \text{Edukt } c_j^{|\nu_j|}} = \prod_j (c_j^0)^{-\nu_j} \exp(-\Delta G^0/k_B T) \equiv K_{eq} \quad (10.1.12)$$

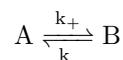
mit der **Gleichgewichtskonstanten** $K_{eq} = K_{eq}(T)$, die eine chemische Reaktion charakterisiert. Es gilt dann

$$\Delta G \geq 0 \iff \prod_i c_i^{-\nu_i} \geq K_{eq}(T) \iff \text{Reaktion läuft spontan} \begin{cases} \text{rückwärts} \\ \text{vorwärts} \end{cases}$$

Bei großer Produktkonzentration ($\prod_i c_i^{-\nu_i} > K_{eq}(T)$, also größer als im Gleichgewicht) läuft die Reaktion rückwärts und entsprechend umgekehrt. Dies kann auch wieder über das Prinzip von Le Chatelier sofort verstanden werden.

10.1.2 Reaktionskinetik

Wir betrachten zuerst eine einfache **unimolekulare** chemische Reaktion



die A in B umwandelt (und umgekehrt) und mit **Geschwindigkeitskonstanten** k_+ in Hinrichtung (und k_- in Rückrichtung) abläuft. Bei der unimolekularen Reaktion ist jeweils nur *ein* Teilchen (A hin, B zurück) am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt. Die Geschwindigkeitskonstante k_+ (k_-) gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit pro Zeit die Hinreaktion $A \xrightarrow{k_+} B$ (Rückreaktion $A \xleftarrow{k_-} B$) abläuft. Dies kann als stochastischer Markov-Prozess im Raum der Molekülnzahlen N_A und N_B beschrieben werden [10] (siehe auch Übung 1). Bei unimolekularen Reaktionen (zu denen auch der radioaktive Zerfall gehört), ist dies ein Poisson-Prozess und Fluktuationen werden durch die Poisson-Verteilung beschrieben. Wenn die mittlere Molekülanzahl $\langle N_A \rangle = c_A V$ sehr groß ist (was normalerweise der Fall ist), spielen Fluktuationen keine Rolle, und $k_+ \langle N_A \rangle$ gibt an, wie oft die Hinreaktion $A \rightarrow B$ im Mittel pro Zeit abläuft. Da die Hinreaktion bei einer unimolekularen Reaktion $A \rightarrow B$ nur ein A-Molekül erfordert, ist diese mittlere Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion unabhängig von N_B (und damit c_B) und proportional zur mittleren Zahl $\langle N_A \rangle$ und damit zur Konzentration c_A . Die Reaktionskonstanten haben daher für unimolekulare Reaktionen die Einheit einer inversen Zeit (1/s). Wenn die Hinreaktion $A \rightarrow B$ im Mittel $k_+ \langle N_A \rangle$ -mal pro Zeit abläuft (und die Rückreaktion $k_- \langle N_B \rangle$ -mal), ändert dies die Mittelwerte $\langle N_A \rangle = c_A V$ und $\langle N_B \rangle = c_B V$ entsprechend und wir erhalten das **Geschwindigkeitsgesetz**

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= -k_+ c_A + k_- c_B \\ \frac{dc_B}{dt} &= +k_+ c_A - k_- c_B \end{aligned} \quad (10.1.13)$$

für die Teilchenkonzentrationen. Es gilt insgesamt Teilchenzahlerhaltung $\frac{d}{dt}(c_A + c_B) = 0$. Dies ist die gleiche Gleichung wie (9.2.34) in Kapitel 9.2.5, wo wir auch bereits chemische Reaktionen diskutiert haben. Dort haben wir diese Gleichung aus der Fokker-Planck-Gleichung für eine Reaktionskoordinate x hergeleitet und damit auch eine Theorie für die Reaktionskonstanten k_- und k_+ geliefert bei einer thermisch aktivierten Reaktion.

Im Gleichgewicht ändern sich die Konzentrationen nicht mehr, also $dc_{A/B}/dt = 0$ oder

$$\boxed{\frac{k_+}{k_-} = \frac{c_B}{c_A} \stackrel{(10.1.12)}{=} K_{eq}.} \quad (10.1.14)$$

Dies stellt den Anschluss an das vorangehende Kapitel zum chemischen Gleichgewicht her.

Einige Bemerkungen zum Geschwindigkeitsgesetz (10.1.13):

- Unimolekulare Reaktionen sind **Reaktionen 1. Ordnung**, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit $k_+ c_A$ für die Hinreaktion allein proportional zur Konzentration der A-Teilchen ist (und entsprechend für die Rückrichtung).
- Das Geschwindigkeitsgesetz (10.1.13) ist eine Aussage über die Mittelwerte $c_A = \langle N_A \rangle / V$. Fluktuationen sind vernachlässigt, was bei typischen großen Molekülnzahlen gerechtfertigt ist. In Zellen können aber z.B. auch niedrige Molekülnzahlen auftreten. Dann ergibt sich eine **stochastische Kinetik**, in der Fluktuationen berücksichtigt werden müssen.
- Wenn die Reaktion durch thermische Aktivierung über eine Energiebarriere stattfindet, wie in Kapitel 9.2.5 diskutiert, sollte die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten k_+ und k_- selbst einem **Arrhenius-Gesetz**

$$k_{\pm} = k_{\pm,0} \exp(-\Delta U_{\pm} / k_B T)$$

folgen. Damit folgt auch

$$K_{eq} = K_{eq,0} \exp(-(\Delta U_+ - \Delta U_-) / k_B T)$$

einer Boltzmann-Verteilung, siehe Gl. (9.2.35) in der Diskussion in Kapitel 9.2.5.

- Wir haben hier implizit angenommen, dass die Konzentrationen c_A und c_B homogen sind, d.h. dass das System “gut durchmischt” ist. Räumliche Ausbreitung in Lösung erfolgt normalerweise über Diffusion (wenn Strömungen abwesend sind). Es können entsprechende **Reaktions-Diffusions-Gleichungen** für Felder $c_A(\vec{r})$ und $c_B(\vec{r})$ eingeführt werden, wenn Diffusion berücksichtigt wird. Dies kann zu i.Allg. zu chemischer Musterbildung führen (Turing patterns), allerdings nicht bei einfachen unimolekularen Reaktionen.

Nun betrachten wir eine “multimolekulare” chemische Reaktion beliebiger Ordnung



von Reaktanden A und B in ein Produkt P. Da hier $a+b$ Moleküle am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt sind ist die eine **Reaktion $a+b$ -ter Ordnung**. In diesem Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Kollisions- oder Begegnungswahrscheinlichkeit der a A-Moleküle und b B-Moleküle. Wenn wir wieder räumlich homogen verteilte Moleküle der Konzentrationen c_A und c_B annehmen, ist diese Kollisionswahrscheinlichkeit proportional zum Produkt der Konzentrationen $c_A^a c_B^b$. Daher gilt hier ein Geschwindigkeitsgesetz

$$\begin{aligned} \frac{dc_P}{dt} &= k_+ c_A^a c_B^b \\ \frac{dc_A}{dt} &= -a k_+ c_A^a c_B^b \\ \frac{dc_B}{dt} &= -b k_+ c_A^a c_B^b \end{aligned}$$

Es gilt insgesamt Teilchenzahlerhaltung $\frac{d}{dt}((a+b)c_P + c_A + c_B) = 0$, da für jedes Produktmolekül P $a+b$ Moleküle A und B reagiert haben müssen. Die Reaktionskonstanten haben daher für eine Reaktion $(a+b)$ -ter Ordnung die Einheit $\text{Zeit}^{-1} \text{Konzentration}^{-(a+b-1)}$. Wir können dieses Reaktionsschema auch wieder um Rückreaktionen erweitern analog zum obigen unimolekularen Beispiel. Die Rückreaktion wäre in diesem Fall wieder unimolekular.

10.1.3 Michaelis-Menten Enzymkinetik

Bisher haben wir nur elementare Reaktionen betrachtet. Wichtige biologische Reaktionen involvieren aber oft mehrere Reaktionsschritte. Ein prominentes Beispiel ist die **Enzymkinetik**. Hier katalysiert ein Enzym E die Umsetzung eines Substratmoleküls S in ein Produktmolekül P. Dabei entsteht in einem nicht zu vernachlässigendem Zwischenschritt ein Enzym-Substrat-Komplex ES. Dies führt auf ein mehrschrittiges Reaktionsschema



Wichtig ist hier, dass das Enzym (oder der Katalysator) nach der Reaktion wieder im Zustand E auf der rechten Seite vorliegt und eine weitere Reaktion katalysieren kann. Der zweite Reaktionsschritt, in dem der ES-Komplex in das Produkt umgewandelt und das Enzym wieder freigesetzt wird, verläuft langsam mit kleiner Rate k . Man sagt auch, dieser zweite Schritt ist *limitierend*. Daher sammelt sich ES in nicht zu vernachlässigender Konzentration an, und die Enzymreaktion muss als Zweischnitt-Prozess behandelt werden. Beim zweiten Reaktionsschritt kann außerdem die Rückreaktion vernachlässigt werden.

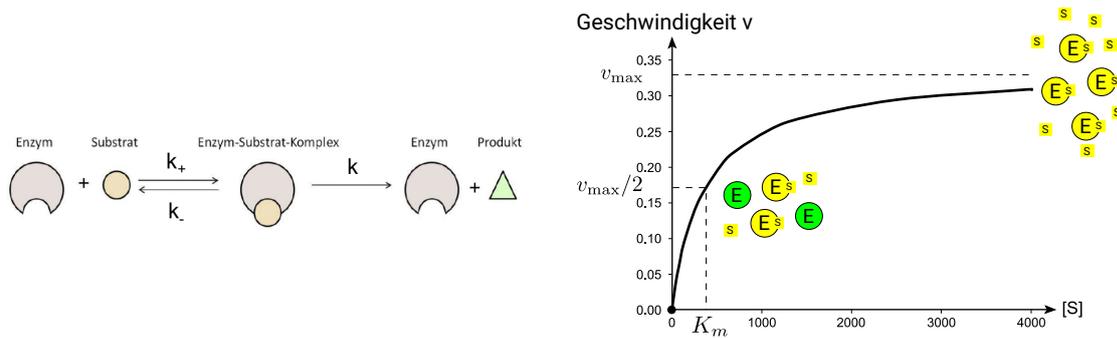


Abbildung 10.2: Links: Enzymreaktionsschema. Rechts: Reaktionsgeschwindigkeit v als Funktion der Substratkonzentration $[S]$ (adaptiert von Wikipedia). Die Reaktionsgeschwindigkeit saturiert für große $[S] \gg K_m$ nach v_{\max} . An der Michaelis-Menten-Konstante $[S] = K_m$ ist die Geschwindigkeit halb so groß $v = v_{\max}/2$.

Die Enzymkinetik wird dann insgesamt beschrieben durch

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_+[E][S] + k_-[ES] + k[ES] \quad (10.1.16)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_+[E][S] + k_-[ES] \quad (10.1.17)$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_+[E][S] - k_-[ES] - k[ES] \quad (10.1.18)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k[ES] \quad (10.1.19)$$

Wir können diese gekoppelten Gleichungen in mehreren Schritten lösen. Dabei sind wir letztlich an der Geschwindigkeit $v = d[P]/dt$ interessiert, mit der das Produkt erzeugt wird:

- Die letzte Gleichung (10.1.19) für $[P]$ entkoppelt komplett.
- Die Gesamtenzymkonzentration $[E] + [ES]$ ist erhalten,

$$\frac{d[E]}{dt} + \frac{d[ES]}{dt} \stackrel{(10.1.16),(10.1.18)}{=} 0 \Rightarrow E_{\text{tot}} = [E] + [ES] = \text{const},$$

da das Enzym ja "recyclet" wird in unserem Schema.

- Da der k klein ist und der zweite Schritt limitierend sein soll, stellt sich für den ersten Reaktionsschritt in (10.1.16) und (10.1.17) ein Quasi-Gleichgewicht ein zu jeder Zeit ("Fließgleichgewicht"),

$$\frac{[ES]}{[E][S]} \approx \frac{k_+}{k_-} = K_{eq}, \quad (10.1.20)$$

wobei K_{eq} die Gleichgewichtskonstante des ersten Reaktionsschrittes ist. Diese Approximation ist entscheidend bei der Lösung der Kinetik. Damit ergibt sich

$$E_{\text{tot}} = [E] + K_{eq}[E][S] = [E](1 + K_{eq}[S]). \quad (10.1.21)$$

- Aus der letzten Gleichung folgt bereits die Geschwindigkeit

$$v = \frac{d[P]}{dt} \stackrel{(10.1.19)}{=} k[ES] \stackrel{(10.1.20)}{=} kK_{eq}[E][S] \stackrel{(10.1.21)}{=} kE_{\text{tot}} \frac{K_{eq}[S]}{1 + K_{eq}[S]} \quad (10.1.22)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit v saturiert bei großen Substratkonzentrationen $[S] \gg 1/K_{eq} \equiv K_m$ zu einer maximalen Geschwindigkeit $v_{\max} = kE_{\text{tot}}$. Die Konstante $K_m = 1/K_{eq}$, die die Einheit einer Konzentration hat, heißt **Michaelis-Menten-Konstante**. Die Geschwindigkeit kann dann auch geschrieben werden als

$$v = v_{\max} \frac{[S]}{K_m + [S]} \quad (10.1.23)$$

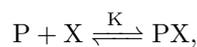
Dies ist die **Michaelis-Menten-Gleichung**. Wie in Abb. 10.2 gezeigt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit für kleine Substratkonzentrationen $[S] \ll K_m$ ungefähr linear an $v \approx v_{\max}[S]/K_m = kK_{eq}E_{\text{tot}}[S]$. Es stehen genug Enzyme zur Verfügung und eine Erhöhung der Substratkonzentration erhöht auch die Produktproduktionsrate. Für $[S] = K_m$ ist $v = v_{\max}/2$ erreicht. Bei großen Substratkonzentrationen $[S] \gg K_m$ saturiert die Geschwindigkeit, weil dann alle Enzyme gebunden sind:

$$\frac{[ES]}{E_{\text{tot}}} = \text{Anteil gebundenen Enzyms} = \frac{[ES]}{[E](1 + K_{eq}[S])} = \frac{K_{eq}[S]}{1 + K_{eq}[S]}$$

Es steht nicht genug Enzym zur Verfügung, um die Produktproduktionsrate weiter zu erhöhen.

Diese Sättigung mit $[S]^{-1}$ ist völlig analog zur **Langmuir-Adsorptionsisotherme**, die die Adsorption eines Gases oder von gelösten Molekülen an einer Oberfläche beschreibt. Dort sind die Bindungsplätze auf der Oberfläche begrenzt, und die Besetzung der Oberfläche saturiert mit dem Gasdruck bzw. der Molekülkonzentration.

Wir betrachten ein anderes analoges Problem, die **Rezeptor-Ligand-Bindung** bei begrenzter Rezeptor-Anzahl. Hier binden ein Ligand X an einen Rezeptor P zu einem gebundenem Komplex PX ,



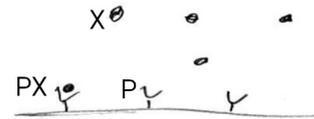
mit Gleichgewichtskonstante K , so dass im Gleichgewicht

$$K = \frac{[PX]}{[P][X]}.$$

Für den Anteil Θ von gebundenem P an der Gesamt-P-Anzahl gilt dann

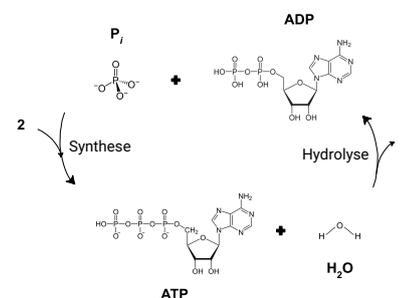
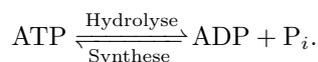
$$\Theta = \frac{[PX]}{[P] + [PX]} = \frac{\# \text{ gebundene } P}{\# \text{ alle } P} = \frac{K[P][X]}{[P] + K[P][X]} = \frac{K[X]}{1 + K[X]}.$$

Hier stellt sich eine zur Michaelis-Menten-Kinetik analoge Sättigung ein für $K[X] \gg 1$, weil dann alle Rezeptoren besetzt sind.



10.1.4 ATP-Hydrolyse

Die Michaelis-Menten Enzymkinetik ist besonders wichtig im Hinblick auf die Dynamik von Motorproteinen, die chemisch gesehen Enzyme für die **ATP-Hydrolyse** (ATPasen) sind. ATP (**A**denosin**T**ri**P**hosphat) ist ein "energiereiches" Molekül, das die Zelle synthetisiert, um Energie aus Stoffwechselprozessen zu speichern und hydrolysiert in ADP (**A**denosin**D**i**P**hosphat) plus einen Phosphatrest, um Energie freizusetzen,



Wie bei allen chemischen Reaktionen die Enthalpieänderung ΔG der ATP-Hydrolyse konzentrationsabhängig (siehe (10.1.11)). Unter physiologischen Bedingungen gilt

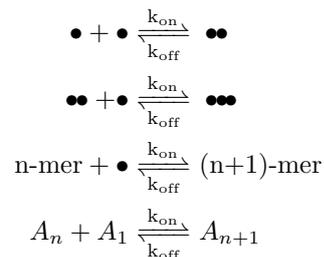
$$\Delta G_{\text{Hydr}} = \mu_{\text{ADP}} + \mu_{\text{P}} - \mu_{\text{ATP}} \simeq -50 \text{kJ/mol} \simeq -20 k_B T < 0 \quad (10.1.24)$$

Damit ist die ATP-Hydrolyse unter physiologischen Bedingungen **exergon** und kann prinzipiell spontan ablaufen. $\Delta G_{\text{Hydr}} < 0$ kann verwendet werden, um andere endergone Reaktionen ($\Delta G > 0$) anzutreiben. Eine effiziente Hydrolyse-Rate erfordert aber oft Enzyme (ATPasen). Sowohl Motorproteine als auch F-Aktin und Mikrotubuli sind solche ATPasen. Motorproteine verwenden das $\Delta G_{\text{Hydr}} < 0$, für eine mechanische Konformationsänderung, so dass chemische Energie in mechanische Energie oder Bewegung umgesetzt wird. Polymerisierende Filamente wie F-Aktin und Mikrotubuli verwenden $\Delta G_{\text{Hydr}} < 0$ weniger offensichtlich, um thermodynamisch inäquivalente Polymerenden zu generieren, was das Treadmilling und Recycling von Monomeren ermöglicht.

10.2 Polymerisationskinetik

Die chemische Kinetik von Polymerisationsreaktionen, wie sie beim Wachstum von Filamenten im Zytoskelett auftreten, führt zu exponentiellen Längenverteilungen und einer Wachstumsrate, die linear von der Monomerkonzentration abhängt. Polymerwachstum setzt oberhalb einer kritischen Monomerkonzentration ein.

Aktin-Filamente oder Mikrotubuli wachsen durch **Additionspolymerisation**, d.h. durch Addition von Monomeren am Polymerende.



Hier sollen die on- und off-Raten k_{on} und k_{off} *unabhängig* vom Polymerisationsgrad n sein, wenn wir annehmen, dass die Reaktivität eine Eigenschaft der Polymerenden ist.

10.2.1 Exponentielle Längenverteilung im Gleichgewicht unterhalb der kritischen Konzentration

Im Gleichgewicht ergibt sich für die Konzentrationen der verschiedenen n-mer Spezies A_n

$$\frac{[A_n][A_1]}{[A_{n+1}]} = \frac{k_{\text{off}}}{k_{\text{on}}} = \frac{1}{K_{\text{eq}}} = K \quad (10.2.1)$$

mit der **Dissoziationskonstanten** K , die auch wieder *unabhängig* von n sein sollte. Für $a_n \equiv [A_n]/K$ erhalten wir eine Rekursion $a_{n+1} = a_n \cdot a_1$, die sich für $a_1 < 1$ sofort lösen lässt,

$$a_n = a_1^n = e^{-n/n_0} \quad \text{mit } n_0 = -\ln a_1 \quad (a_1 < 1). \quad (10.2.2)$$

Für $a_1 < 1$ (kleine Monomerkonzentration $[A_1] < K$) bekommen wir also eine exponentiell abfallende Längenverteilung der Polymere. Im Experiment kann entweder a_1 der Kontrollparameter sein,

wenn eine feste freie Monomerkonzentration vorgegeben ist (Puffer), oder die Gesamtmonomermenge $a_{\text{tot}} = \sum_{n \geq 1} n a_n$ (in einem abgeschlossenen System). Der Zusammenhang zwischen beiden Situationen ist durch

$$a_{\text{tot}} = \sum_{n \geq 1} n a_n = \frac{a_1}{(1 - a_1)^2}$$

gegeben. Für die mittlere Polymerlänge $\langle n \rangle$ erhalten wir

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n \geq 2} n a_n}{\sum_{n \geq 2} a_n} = 1 + \frac{1}{1 - a_1} \approx \begin{cases} 2 & a_{\text{tot}} \ll 1 \\ \frac{1}{1 - a_1} \approx \sqrt{a_{\text{tot}}} & a_{\text{tot}} \gg 1 \end{cases} \quad (10.2.3)$$

Für $a_1 \uparrow 1$ oder $[A_1] \uparrow K$ divergiert also a_{tot} und die mittlere Polymerlänge. Für $a_1 \geq 1$ geht das System in einen kontinuierlich wachsenden Zustand ohne stationäre Längenverteilung über. Daher heißt $[A_1] = K$ die **kritische Monomerkonzentration**. Für $a_1 \geq 1$ erreicht das System keinen Gleichgewichtszustand mehr und ist dauerhaft im Nicht-Gleichgewicht. Wenn a_{tot} der Kontrollparameter ist, kann dieser Zustand *nicht* erreicht werden, da nach einer Wachstumsphase irgendwann so viele Monomere in Polymere eingebaut sind, dass für die freien Monomere wieder $a_1 < 1$ gilt, und sich ein Gleichgewicht einstellt.

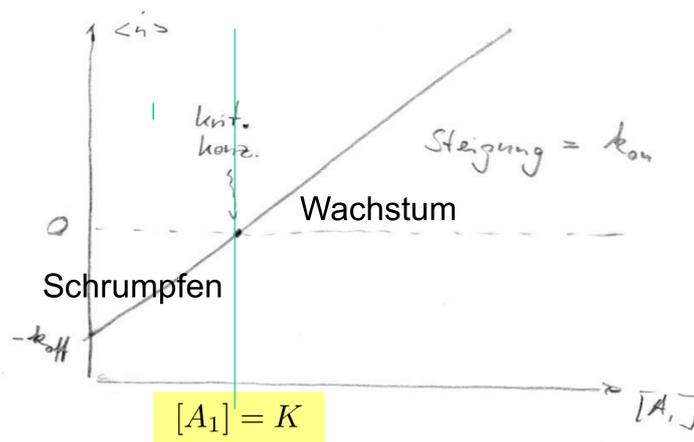


Abbildung 10.3: Mittlere Wachstumsrate $\langle \dot{n} \rangle$ eines Polymers als Funktion der Monomerkonzentration $[A_1]$. Bei der kritischen Konzentration $[A_1] = K$ findet ein Übergang von Schrumpfen zu Wachstum statt.

10.2.2 Konzentrationsabhängige Wachstumsrate

Wir wollen uns nun noch mit dem Fall $a_1 \geq 1$ beschäftigen und betrachten die chemische Kinetik für ein einzelnes Filament in einer Lösung mit Monomerkonzentration $[A_1]$ (normalerweise nukleieren automatisch viele Polymere; wir nehmen hier an, dass wir nur einen Nukleationskeim für ein Polymer haben). Wir haben dann einen Markov-Prozess im diskreten Raum n der Filamentlängen und für die Wahrscheinlichkeit $p_n(t)$, dass das Filament zur Zeit t die Länge n hat, gilt dann die Mastergleichung

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}p_n &= k_{\text{on}}[A_1](p_{n-1} - p_n) - k_{\text{off}}(p_n - p_{n+1}) \quad (n \geq 2) \\ \frac{d}{dt}p_1 &= -k_{\text{on}}[A_1]p_1 + k_{\text{off}}p_2.\end{aligned}\tag{10.2.4}$$

Für $\langle n \rangle = \sum_{n \geq 1} np_n$ (hier wird $n = 1$ mitgezählt im Gegensatz zur Definition in (10.2.3)) folgt

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle n \rangle &= k_{\text{on}}[A_1] \left(\sum_{n \geq 1} (n+1)p_n - \sum_{n \geq 2} np_n - p_1 \right) - k_{\text{off}} \left(\sum_{n \geq 2} np_n - \sum_{n \geq 3} (n-1)p_n - p_2 \right) \\ &= k_{\text{on}}[A_1] - k_{\text{off}}(1 - p_1)\end{aligned}$$

Für $p_1 \ll 1$ (in einem wachsenden Zustand erfüllt) folgt

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle n \rangle = k_{\text{on}}[A_1] - k_{\text{off}}}.\tag{10.2.5}$$

Dies ist die **mittlere Wachstumsrate** eines Polymers. Wie sehen, dass sich für $[A_1] > k_{\text{off}}/k_{\text{on}} = K$, also über der kritischen Monomerkonzentration, unbegrenztes Wachstum mit $\langle n \rangle \sim t$ einstellt. Die Polymere erreichen dann keinen Gleichgewichtszustand (es sei denn $[A_{\text{tot}}]$ wird kontrolliert und nicht $[A_1]$, siehe oben).

Für $[A_1] < K$ unterhalb der kritischen Monomerkonzentration schrumpft das Polymer im Mittel. In einer Lösung mit vielen Polymeren werden dadurch wieder Monomere frei, und es stellt sich nach einer anfänglichen Transiente ein Gleichgewichtszustand ein, in dem sich $\langle n \rangle$ nicht mehr ändert.² In diesem Gleichgewichtszustand gilt dann wieder $K = [A_1][A_n]/[A_{n+1}]$.

Die Gleichung (10.2.5) stellt ein wichtiges Ergebnis für die weitere Analyse von komplexerem ATP-Hydrolyse-gekoppeltem Wachstum dar und ist in Abb. 10.3 nochmal graphisch dargestellt.

Wir können auch eine Enthalpie ΔG angeben, für die Polymerisationsreaktion nach (10.1.11)

$$\Delta G = \Delta G^0 + k_B T \ln \frac{[A_1]^0 [A_{n+1}]}{[A_n][A_1]}$$

mit der Standardenthalpie ΔG^0 bei der Standardkonzentration $[A_n]^0 = 1$ M. Für $\Delta G > 0$ ist die Polymerisation exergon und läuft spontan ab, für $\Delta G < 0$ endergon, was zu Depolymerisation führt und bei $\Delta G = 0$ sind wir im Gleichgewicht. Dann gilt (10.2.1), was auf

$$0 \stackrel{(10.2.1)}{=} \Delta G^0 + k_B T \ln \frac{[A_1]^0}{K} = \Delta G^0 + k_B T \ln \frac{[A_1]^0 k_{\text{on}}}{k_{\text{off}}} \text{ oder } K = \frac{k_{\text{off}}}{k_{\text{on}}} = [A_1]^0 e^{\Delta G^0/k_B T} \tag{10.2.6}$$

führt. Also können wir auch schreiben

$$\Delta G = k_B T \ln \frac{K[A_{n+1}]}{[A_n][A_1]} = k_B T \ln \frac{a_{n+1}}{a_n a_1} \text{ oder } K = \frac{k_{\text{off}}}{k_{\text{on}}} = \frac{[A_1][A_n]}{[A_{n+1}]} e^{\Delta G/k_B T}.\tag{10.2.7}$$

Dann wird nach (10.2.1) wieder $\Delta G = 0$ im Gleichgewicht klar. Andererseits wird auch klar, dass $\Delta G < 0$, wenn die Monomerkonzentration aus dem Gleichgewicht heraus erhöht wird, so dass $a_1 > a_{n+1}/a_n$.

Dann wird die Polymerisationsreaktion *exergon* und läuft spontan ab. Der freie Enthalpiegewinn $\Delta G < 0$ kann genutzt werden, um eine mechanische Polymerisationskraft zu erzeugen.

¹Die vier Terme in (10.2.4) entsprechen (der Reihe nach) den beiden on-Prozessen $n-1 \rightarrow n$, $n \rightarrow n+1$ und den beiden off-Prozessen $n \rightarrow n-1$, $n+1 \rightarrow n$. Für $n = 1$ gibt es nur den on-Prozess $1 \rightarrow 2$ und den off-Prozess $2 \rightarrow 1$.

²Hier ist $p_1 = a_1/(\sum_{n \geq 1} a_n) = 1 - a_1$ im Gleichgewicht. Die p_1 -Korrektur ist dann wesentlich in der Gleichung $\langle \dot{n} \rangle = k_{\text{on}}[A_1] - k_{\text{off}}(1 - p_1)$, denn nur so ergibt sich auch wirklich $\langle \dot{n} \rangle = 0$ für die Gleichgewichtsverteilung $a_n = a_1^n$.

10.3 Krafterzeugung durch Polymerisation

Der freie Enthalpiegewinn, der die Polymerisation antreibt, kann zur Krafterzeugung genutzt werden. An der stall force hält die Polymerisation an, unterhalb der stall force ist sie exponentiell verlangsamt durch Kraft.

Ohne äußere Kräfte wird die Polymerisationsreaktion von einem freien Enthalpiegewinn $\Delta G < 0$ angetrieben. Dieser tritt auf, wenn nach (10.2.7) $[A_1] > K[A_{n+1}]/[A_n]$ gilt. In einer Energielandschaft für die Polymerisationsreaktion muss der Zustand $n + 1$ dann eine um $\Delta G < 0$ abgesenkte freie Enthalpie haben gegenüber dem Ausgangszustand n haben. Ist die Polymerisation thermisch aktiviert, sind die Zustände n und $n + 1$ durch eine Barriere getrennt, was zu einer Energielandschaft wie in Abb. 10.4 in der "Reaktionskoordinate" n führt.

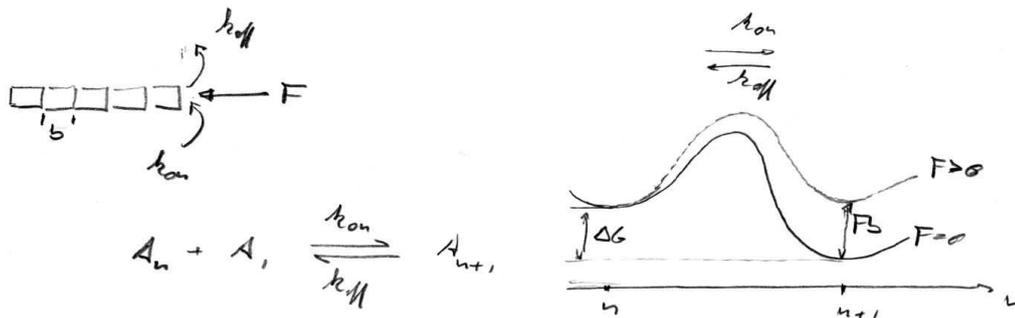


Abbildung 10.4: Polymerisation unter Kraft. Bei $F = 0$ wird pro Polymerisationsschritt eine freie Enthalpie $\Delta G < 0$ gewonnen. Unter Kraft wird daraus $\Delta G + Fb$, weil die mechanische Energie, um ein Monomer der Größe b einzusetzen, zusätzlich aufgebracht werden muss. Dies erschwert die Polymerisation. Rechts ist eine Energielandschaft für die "Reaktionskoordinate" n gezeigt, wenn die Polymerisation ein thermisch aktivierter Prozess ist.

Wir wollen nun untersuchen, wie sich die Kinetik der Polymerisation ändert, wenn eine konstante Kraft F auf ein Polymer drückt, so dass der Einbau eines Monomers der Größe b eine zusätzliche mechanische Arbeit Fb erfordert. Dies führt dazu, dass die freie Enthalpie sich erhöht,

$$\Delta G(F) = \Delta G(F = 0) + Fb.$$

Damit erhalten wir nach (10.2.7)

$$K(F) = \frac{[A_1][A_n]}{[A_{n+1}]} e^{\Delta G(0)/k_B T} e^{Fb/k_B T} = K e^{Fb/k_B T} = \frac{k_{\text{off}}(F)}{k_{\text{on}}(F)} \quad (10.3.1)$$

Die Polymerisation "arbeitet" also gegen die Kraft. Dies ist eine thermodynamisch-energetische Einschränkung an die Gleichgewichtskonstante $K(F)$, die in den on- und off-Raten $k_{\text{on}}(F)$ und $k_{\text{off}}(F)$, jedoch auf verschiedene Arten realisiert werden kann,

$$k_{\text{on}}(F) = k_{\text{on}} e^{-qFb/k_B T} \quad (10.3.2)$$

$$k_{\text{off}}(F) = k_{\text{off}} e^{-(1-q)Fb/k_B T}, \quad (10.3.3)$$

wobei der Parameter q ("load distribution factor") thermodynamisch prinzipiell noch frei gewählt werden kann. Eine Wahl $q = 1$ entspricht dann der kinetischen Annahme, dass die Kraft ausschließlich den on-Prozess behindert, während der off-Prozess ungestört abläuft, was oft plausibel erscheint. Aber alle Wahlen von q sind thermodynamisch erlaubt.

10.3.1 Stall force

Da die on- und off-Raten jetzt kraftabhängig sind, ergibt sich auch eine kraftabhängige Polymerisationsgeschwindigkeit, wenn wir wieder ein einzelnes Polymer in einem Monomerpool betrachten:

$$\frac{d}{dt}\langle n \rangle = k_{\text{on}}(F)[A_1] - k_{\text{off}}(F). \quad (10.3.4)$$

Wir sehen, dass die Polymerisation von der Kraft “angehalten” werden kann ($\frac{d}{dt}\langle n \rangle = 0$) bei einer sogenannten **stall force** (“Anhaltekräft”) F_{stall} mit

$$[A_1] = \frac{k_{\text{off}}(F_{\text{stall}})}{k_{\text{on}}(F_{\text{stall}})} = K(F_{\text{stall}}) = K e^{F_{\text{stall}}/k_B T},$$

was auf

$$F_{\text{stall}} = \frac{k_B T}{b} \ln \left(\frac{[A_1]}{K} \right) \quad (10.3.5)$$

föhrt. Das heißt oberhalb der kritischen Monomerkonzentration $[A_1] > K$ kann ein wachsendes Polymer eine maximale Kraft $F_{\text{stall}} > 0$ tolerieren. Bemerkenswert ist hier, dass die stall force unabhängig vom Parameter q ist und damit rein thermodynamisch festliegt.

Da $k_B T \simeq 4\text{pNm}$ und mit typischerweise $b \sim \text{nm}$ großen Monomeren von Biopolymeren, erhalten wir stall Kräfte im pN-Bereich. Als Zahlenbeispiel betrachten wir F-Aktin mit $b \simeq 3\text{nm}$ und $K \simeq 0.12\mu\text{M}$ bei einer physiologischen Konzentration von $[A_1] \simeq 50\mu\text{M}$. Dann ergibt sich $F_{\text{stall}} \simeq 8\text{pN}$.

10.3.2 Polymerisationsgeschwindigkeit unter Kraft

Die Polymerisationsgeschwindigkeit $v = b \frac{d}{dt}\langle n \rangle$ ergibt sich als

$$\frac{v}{b} = \frac{d}{dt}\langle n \rangle = k_{\text{on}}(F)[A_1] - k_{\text{off}}(F) \stackrel{q=1}{=} k_{\text{on}}(0)e^{-Fb/k_B T}[A_1] - k_{\text{off}}(0), \quad (10.3.6)$$

wenn wir einen load distribution Parameter $q = 1$ annehmen (nur die on-Rate ist durch die Kraft eingeschränkt). Wir sehen, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit typischerweise exponentiell abfällt gegen eine Kraft F , bevor dann $v(F_{\text{stall}}) = 0$ an der stall force erreicht wird.

Diese Vorhersage konnte auch experimentell bestätigt werden [11] in einem Experiment, wo Mikrotubuli gegen eine Wand wachsen und unter dem Einfluss der Polymerisationskraft eine Euler-Knickinstabilität (siehe Übung 3) auftritt, siehe Abb. 10.5. Die Eulerkraft $F_c = a\kappa/L^2$ (mit $a = \pi^2$ für freie Enden). Für einen Mikrotubulus mit $L_p \simeq 5\mu\text{m}$ und $\kappa = k_B T L_p \simeq 20\text{pN}\mu\text{m}^2$, ergibt sich für $L \simeq 10\mu\text{m}$ eine Eulerkraft $F_c \simeq 2\text{pN}$, d.h. Polymerisationskräfte von der Größe von pN sind ausreichend, um μm lange Mikrotubuli zu knicken.

Eine Formanalyse der gebogenen Mikrotubulus-Kontour erlaubt dann die Bestimmung der Kontourlänge und auch der Kräfte, die am Ende auf den Mikrotubulus wirken. Dabei wird das WLC Modell benutzt und die Biegesteifigkeit κ muss bekannt sein (diese wurde in [11]) unabhängig durch Analyse thermischer Fluktuationen (siehe Kapitel 5.6.2) bestimmt). Dann kann man prinzipiell die Kontourlänge L und die der Polymerisation entgegenwirkende parallele Kraftkomponente f_p am Ende des Mikrotubulus zu jedem Zeitpunkt bestimmen. Damit kann dann die Polymerisationsgeschwindigkeit $v = \dot{L}$ als Funktion der Kraft f_p experimentell bestimmt werden (Abb. 10.5 rechts). Diese lässt sich in der Tat gut mit Gl. (10.3.6) mit $q = 1$ beschreiben. Der Fit erlaubt eine Bestimmung von $k_B T/b \simeq 2\text{pN}$, was nicht ganz mit der Erwartung $b = 8/13\text{nm}$ für einen Mikrotubulus aus 13 Protofilamenten und Tubulin-“Monomeren” der Größe 8nm kompatibel ist. Hier zeigt sich, dass unser einfaches Polymerisationsmodell für Mikrotubuli mit ihrer relativ komplexen Mechanik an der wachsenden Spitze (siehe unten) nicht komplett angemessen ist.

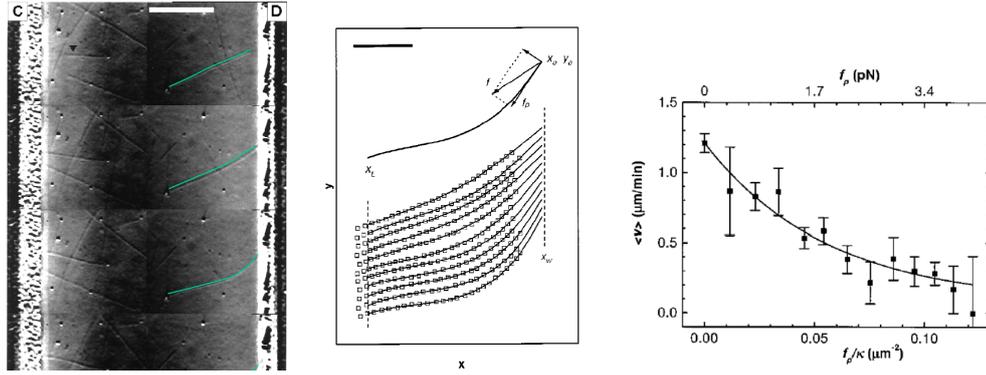


Abbildung 10.5: Links: Mikrotubuli (grün) wachsen gegen eine Wand und knicken unter ihrer Polymerisationskraft. Eine Formanalyse der Polymerkontour erlaubt es, (i) die Kontourlänge L und (ii) mit Hilfe des WLC Modells für die Biegeenergie die der Polymerisation entgegenwirkende parallele Kraftkomponente f_p am Ende des Mikrotubulus zu bestimmen, und zwar zu jedem Zeitpunkt (scale bar $5\mu\text{m}$). Rechts: Polymerisationsgeschwindigkeit $v = \dot{L}$ als Funktion der Kraft f_p und Fit mit Gl. (10.3.6).

10.3.3 Polymerisationsratschen

Dem Ergebnis für die Polymerisationsgeschwindigkeit (10.3.6) liegt die stillschweigende Annahme zu Grunde, dass die mechanische Energie Fb über die Gleichgewichtsgröße $\Delta G(F)$ direkt in die on- und off-Raten eingeht in (10.3.1) bzw. (10.3.3). Dabei nimmt man implizit an, dass die Kraft immer “im Gleichgewicht” ist während der on- und off-Prozesse. Diese Annahme muss nicht gerechtfertigt sein, sobald man einen konkreten kinetischen Prozess definiert, über den die Kraft wirkt. Dies kann eine diffundierende Barriere sein, auf die die Kraft wirkt, siehe Abb. 10.6.

Ein detaillierteres kinetisches Modell schließt dann die Diffusion der Barriere unter der Kraft F explizit ein und koppelt diese Diffusion an die Polymerisationskinetik (10.2.4) eines einzelnen Filaments an die Position x der Barriere, indem der Einbau eines Monomers nur erlaubt wird, wenn zwischen Barriere und Polymerende eine “Lücke” der Größe b ist. Dieses Modell wird auch **Polymerisationsratsche** genannt [12].

Die Barriere befindet sich nur dann im quasi-Gleichgewicht wenn sie thermisch schnell diffundiert auf der Zeitskala der Monomer-Addition. Dann geht die Gleichgewichtsgröße $\Delta G(F)$ direkt in die on- und off-Raten ein (mit einem Parameter $q = 1$). Dieser Limes heißt auch **reaktionslimitiert**. Im umgekehrten Limes diffundiert die Barriere sehr langsam und ein on-Prozess kann erst stattfinden, wenn die langsame Diffusion eine Lücke b geöffnet hat. Der on-Prozess selbst findet dann sehr schnell statt. Dieser Limes heißt auch **diffusionslimitiert**. Im diffusionslimitierten Fall wird kein quasi-Gleichgewicht erreicht und wir werden eine andere stall force und eine andere Kraftabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit als (10.3.6) finden.

Die “Lücke” zwischen Polymerende und Barriere sei x . Wir betrachten die Wahrscheinlichkeit $p_n(x, t)$, dass das Polymer zur Zeit t die Länge n hat und die Lücke die Größe x hat. Die Barriere diffundiert unter Einfluss einer Kraft, was durch die Smoluchowski-Gleichung für x beschrieben wird. Es gilt nach (9.2.15) für den x -Strom (die Rate, mit der sich die Lücke öffnet für ein Polymer der Länge n)

$$j_n(x, t) = -D\partial_x p_n(x, t) - \frac{FD}{k_B T} p_n(x, t). \quad (10.3.7)$$

Wir haben reflektierende Randbedingungen bei $x = 0$: $j_n(0, t) = 0$. Für die Mastergleichung für

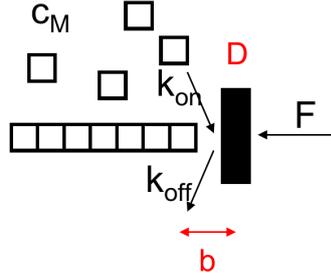


Abbildung 10.6: Polymerisation unter Kraft kann mit einer thermisch diffundierenden Barriere (Diffusionskonstante D) unter Kraft F realisiert werden. Je nachdem, ob die Diffusion schnell oder langsam ist gegenüber der Monomer-Addition ergeben sich verschiedene Polymerisationsgeschwindigkeiten.

$p_n(x, t)$ ist zu beachten, dass ein Monomer nur eingebaut werden kann, wenn $x \geq b$ ist, also wenn $\Theta(x - b) = 1$, wobei $\Theta(x)$ die Heaviside-Funktion mit $\Theta(x) = 1$ für $x < 0$ und $\Theta(x) = 0$ für $x < 0$ ist. Wenn ein Monomer addiert (subtrahiert) wird ändert sich außerdem $x + b \rightarrow x$ ($x - b \rightarrow x$). Die Divergenz des x -Stroms führt zu einem zusätzlichen Quellterm für x auf der rechten Seite. Insgesamt modifiziert sich (10.2.4) dann zu

$$\begin{aligned}\partial_t p_n(x, t) &= -\partial_x j_n(x, t) + k_{\text{on}}[A_1] [p_{n-1}(x + b, t) - \Theta(x - b)p_n(x, t)] \\ &\quad - k_{\text{off}} [p_n(x, t) - \Theta(x - b)p_{n+1}(x - b, t)] \quad (n \geq 2) \\ \partial_t p_1(x, t) &= -\partial_x j_1(x, t) - k_{\text{on}}[A_1]\Theta(x - b)p_1(x, t) + \Theta(x - b)k_{\text{off}}p_2(x - b, t),\end{aligned}\quad (10.3.8)$$

was zusammen mit (10.3.7) das System vollständig beschreibt.

Summation über n ergibt eine Gleichung für die Wahrscheinlichkeit $p(x, t) \equiv \sum_{n \geq 1} p_n(x, t)$, dass die Lücke die Größe x hat:

$$\begin{aligned}\partial_t p(x, t) &= \underbrace{D\partial_x^2 p(x, t) + \frac{FD}{k_B T}\partial_x p(x, t)}_{= -\partial_x j(x, t)} + k_{\text{on}}[A_1] [p(x + b, t) - \Theta(x - b)p(x, t)] \\ &\quad - k_{\text{off}} [p(x, t) - \Theta(x - b)p(x - b, t)] \quad (1 - p_1(x, t))\end{aligned}\quad (10.3.9)$$

(wir können $p_1(x, t) \approx 0$ annehmen, und $j(x, t)$ ist auch durch $j(x, t) \equiv \sum_n j_n(x, t)$ gegeben). Auf der anderen Seite können wir über alle Lücken $x > 0$ integrieren, $p_n(t) \equiv \int_0^\infty dx p_n(x, t)$, um eine effektive Polymerisationsdynamik analog zu (10.2.4) zu erhalten.

$$\begin{aligned}\partial_t p_n(t) &= (j_n(0) - j_n(\infty)) + k_{\text{on}}[A_1] [p_{n-1,b}(t) - p_{n,b}(t)] \\ &\quad - k_{\text{off}} [p_n(t) - p_{n+1}(t)] \quad (n \geq 2) \\ \partial_t p_1(t) &= (j_1(0) - j_1(\infty)) - k_{\text{on}}[A_1]p_{1,b}(t) + k_{\text{off}}p_2(t),\end{aligned}\quad (10.3.10)$$

wobei $p_{n,b}(t) \equiv \int_b^\infty dx p_n(x, t)$ die Wahrscheinlichkeit ist, dass die Lücke $x > b$ ist für ein Polymer der Länge n . Wir können noch weiter vereinfachen, da die Diffusion in x beschrieben durch (10.3.7) unabhängig von der Polymerlänge n ist (die rechte Seite von (10.3.7) hängt nicht explizit von n ab). Daher sollte $p_n(x, t) = p_n(t)p(x, t)$ faktorisieren und (10.3.10) vereinfacht sich zu

$$\begin{aligned}\partial_t p_n(t) &= (j(0) - j(\infty))p_n(t) + k_{\text{on}}[A_1] [p_{n-1}(t) - p_n(t)] p_b(t) \\ &\quad - k_{\text{off}} [p_n(t) - p_{n+1}(t)] \quad (n \geq 2) \\ \partial_t p_1(t) &= (j_1(0) - j_1(\infty)) - k_{\text{on}}[A_1]p_1(t)p_b(t) + k_{\text{off}}p_2(t),\end{aligned}\quad (10.3.11)$$

wobei $p_b(t) \equiv \int_b^\infty dx p(x, t)$ die Wahrscheinlichkeit ist, dass die Lücke $x > b$ ist. Gl. (10.3.9) für $p(x, t)$ bleibt gültig. Im stationären Fall $p(x, t) = p(x)$ wird auch $p_b = p_b(F)$ zeitunabhängig und analog zu (10.2.5) ergibt sich aus der mittleren Länge $\langle n \rangle = \sum_{n \geq 1} n p_n$ mit (10.3.11) eine mittlere Wachstumsrate

$$\frac{d}{dt} \langle n \rangle = k_{\text{on}}[A_1] p_b(F) - k_{\text{off}}. \quad (10.3.12)$$

Wir müssen also $p_b = p_b(F)$ aus (10.3.9) berechnen, um die Polymerisationsgeschwindigkeit $v = b \frac{d}{dt} \langle n \rangle$ zu bekommen. Anschaulich gibt (10.3.12) den erwarteten Sachverhalt wieder, dass der on-Prozess die Öffnung einer Lücke $x > b$ erfordert im Gegensatz zum off-Prozess.

Im **reaktionslimitierten** (und stationären) Fall $D/b^2 \gg k_{\text{on}}[A_1]$ können die reaktiven Terme in (10.3.9) vernachlässigt werden und

$$0 = -\partial_x j(x) = D \partial_x^2 p(x) + \frac{FD}{k_B T} p(x), \quad (10.3.13)$$

was auf

$$p(x) = \frac{F}{k_B T} e^{-Fx/k_B T} \Rightarrow p_b(F) = \int_b^\infty p(x) = e^{-Fb/k_B T}, \quad (10.3.14)$$

was in der Tat genau das quasi-Gleichgewicht Ergebnis (10.3.6) ergibt (mit $q = 1$).

Im **diffusionslimitierten** Fall $D/b^2 \ll k_{\text{on}}[A_1]$ müssen die reaktiven Terme in (10.3.9) mitgenommen werden. Integration $\int_b^\infty dx \dots$ im stationären Fall ergibt

$$0 = j(b) - \cancel{j(\infty)} + k_{\text{on}}[A_1] \left[\cancel{\int_b^\infty dx p(x)} - p_b \right] - k_{\text{off}} [p_b - 1]$$

$$0 \stackrel{(10.3.12)}{=} j(b) - \frac{d}{dt} \langle n \rangle.$$

(der Strom $j(\infty)$ im Unendlichen verschwindet und Öffnungswahrscheinlichkeiten $p_{2b} \ll p_b \ll 1$ sind klein). Die Wachstumsrate ist also dann durch den diffusiven Strom $j(b)$ über die Lückengröße $x = b$ gegeben. Dieser Strom gibt, an wie viele Lücken pro Zeiteinheit die Größe b erreichen im stationären Zustand (siehe auch die Argumentation beim Kramers-Problem in Kapitel 9.2.5). Das Einsetzen jedes Monomers dauert also im Mittel genau solange, bis sich die Lücke der Größe b öffnet, wie anschaulich auch erwartet.

Dies ist in der Tat die inverse sogenannte **mean first-passage Zeit**, also die mittlere Zeit, bis sich (gegen die Kraft) zum erstenmal eine Lücke der Größe b öffnet in der Diffusion mit Drift der Barriere x . Der Strom wird erzeugt durch die absorbierende Randbedingung $p(b) \approx 0$ bei $x = b$, die durch das sofortige "wegreagieren" durch Einbau eines Monomers zustande kommt. Wenn wir die Smoluchowski-Gleichung im stationären Fall (10.3.13) auf $x \in [0, b]$ mit dieser Randbedingung lösen, erhalten wir $j(x) = \text{const} = j_0$

$$j_0 = -D \partial_x p(x) - \frac{FD}{k_B T} p(x) \Rightarrow p(x) = j_0 \frac{k_B T}{DF} \left(e^{F(b-x)/k_B T} - 1 \right)$$

Die Normierungsbedingung $\int_0^b dx p(x) = 1$ ergibt dann

$$v = b \frac{d}{dt} \langle n \rangle = b j_0 = \frac{D}{b} \frac{(F/k_B T)^2}{e^{Fb/k_B T} - Fb/k_B T - 1} \quad (10.3.15)$$

Auch diese diffusionslimitierte Geschwindigkeit fällt exponentiell mit der Kraft F von $v \approx 2D/b$ bei $F \ll k_B T/b$ zu $v \approx (D/b)(F/k_B T)^2 e^{-Fb/k_B T}$ für $F \gg k_B T/b$. Es gibt allerdings keine stall force mehr, bei der $v(F_{\text{stall}}) = 0$ erreicht würde.

10.4 Treadmilling

ATP-Hydrolyse in Aktinfilamenten oder die GTP-Hydrolyse in Mikrotubuli führt zu thermodynamisch inäquivalenten Polymerenden. Dies ermöglicht Treadmilling, bei dem ein Ende wächst, während das andere schrumpft. In diesem Zustand bildet sich am wachsenden Ende eine ATP- (oder GTP-) Kappe. So können in Zellen Kräfte auf begrenztem Raum durch Recycling von Monomeren erzeugt werden.

Nun wollen wir uns den Besonderheiten der Polymerisationsdynamik von Aktinfilamenten und Mikrotubuli zuwenden. Beide Filamente sind in ihrem polymerisierten Zustand ATPasen (F-Aktin) bzw. GTPasen (Mikrotubuli); in Abb. 5.5 ist zu sehen, wo im G-Aktin Monomer ATP gebunden ist und hydrolysiert wird bzw. im Tubulin-Dimer im β -Tubulin GTP hydrolysiert wird (das im α -Tubulin gebundenen GTP wird *nicht* hydrolysiert). Die ermöglicht, dass die beiden Enden der Filamente *nicht* im thermodynamischen Gleichgewicht sind und ermöglicht damit das sogenannte **Treadmilling**, wo das eine Polymerende wächst während das andere schrumpft (Abb. 10.7). Dies ermöglicht eine Netto-Bewegung des Filaments bzw. Krafterzeugung und ein Recycling von Aktin-Monomeren auf begrenztem Raum.

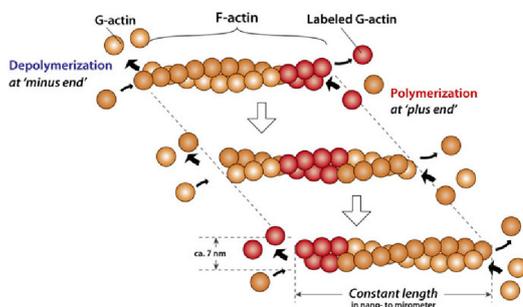


Abbildung 10.7: Treadmilling eines Aktin-Filaments. Das “plus-Ende” aus ATP-Aktin wächst, während das “minus-Ende” aus ADP-Aktin schrumpft. ATP-Aktin hydrolysiert zu ADP-Aktin im Filament. Dies ermöglicht eine Netto-Bewegung des Filaments, die mit markierten Aktin-Monomeren sichtbar gemacht werden kann.

10.4.1 Gleichgewicht der Enden

Dadurch, dass ATP hydrolysiert werden kann im Filament, besteht dieses zum Teil aus ATP-Aktin und ADP-Aktin. Es gibt also eigentlich *zwei Sorten* von Monomeren durch die Hydrolyse. Wir betrachten aber zunächst die hypothetische Situation, dass keine Hydrolyse stattfindet und das Aktin Filament nur aus ATP-Aktin oder nur aus ADP-Aktin besteht. Jedes Aktin-Monomer ist aber **polar** und besitzt voneinander unterscheidbare plus- und minus-Enden auf Grund seiner Proteinstruktur. Dadurch ist auch das Aktinfilament polar und besitzt prinzipiell unterschiedliche Enden, ein **plus- oder barbed end** und ein **minus- oder pointed end**, auch wenn es entweder nur aus ATP-Aktin oder nur aus ADP-Aktin besteht.

Wenn Hydrolyse abwesend ist, sind alle Monomere chemisch identisch, und beide Enden des Filaments stehen mit dem gleichen Monomer-Pool im Gleichgewicht (siehe Abb. 10.8). Es gilt daher für die Dissoziationskonstanten der beiden Enden nach (10.2.1)

$$K_- = \frac{k_{\text{off},-}}{k_{\text{on},-}} = \frac{[A_n][A_1]}{[A_{n+1}]} = \frac{k_{\text{off},+}}{k_{\text{on},+}} = K_+, \quad (10.4.1)$$

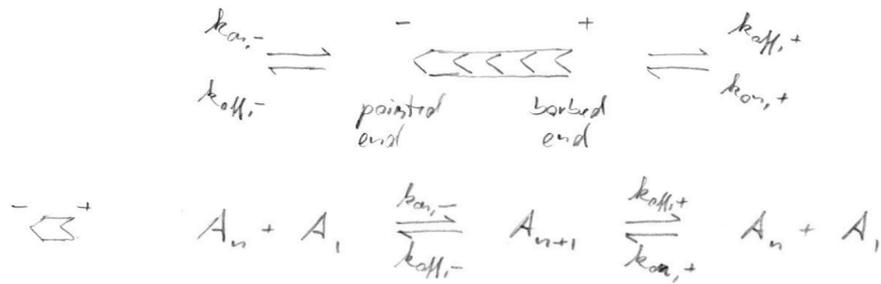


Abbildung 10.8: Links: Aktin ist ein polares Monomer mit einem plus-Ende (barbed end) und einem minus-Ende (pointed end). Rechts: Polymerisationsdynamik an den beiden Enden eines Aktin-Filaments aus identischen Monomeren. Die Dynamik am barbed End ist schneller, hat aber im Gleichgewicht immer die gleiche Dissoziationskonstante und damit kritische Konzentration wie am minus-Ende. Beide Enden stehen mit dem gleichen Monomer-Pool im Gleichgewicht.

d.h. die Gleichgewichts und Dissoziationskonstanten an beiden Enden müssen übereinstimmen , wenn es nur eine Sorte Monomere gibt. Experimentell findet man trotzdem, dass

$$k_{on,+} > k_{on,-} \quad \text{und} \quad k_{off,+} > k_{off,-}, \quad (10.4.2)$$

d.h. das plus-Ende hat eine schnellere Kinetik als das minus-Ende.

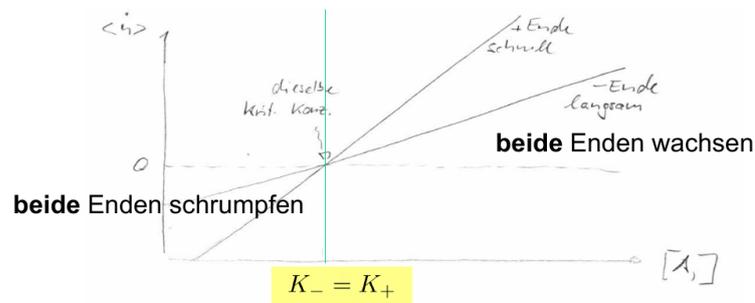


Abbildung 10.9: Gibt es nur eine Sorte Monomere, haben beide Enden des Filaments die gleiche kritische Konzentration $K_- = K_+$. Daher wachsen entweder beide Enden oder es schrumpfen beide Enden.

Stimmen die Dissoziationskonstanten $K_- = K_+$ überein, stimmen auch die kritischen Konzentrationen überein. Die mittlere Wachstumsrate $\langle \dot{n} \rangle$ der beiden Polymerenden als Funktion der Monomerkonzentration $[A_1]$ sieht dann wie in Abb. 10.9 aus (vgl. auch Abb. 10.3). Die beiden Gerade für die beiden Enden schneiden sich in der identischen kritischen Konzentration.

10.4.2 Hydrolyse und zwei Arten von Monomeren

Die Situation ändert sich in Anwesenheit von Hydrolyse im Filament:

- Dann gibt es im Prinzip 2 Sorten von Monomeren in Filamenten: ATP-Aktin A_T und das hydrolysierte ADP-Aktin A_D .
- In Lösung findet *keine* spontane Hydrolyse $A_T \rightarrow A_D$ statt.
- Das Filament wirkt als ATPase. Im Filament wird ein ATP-Monomer zu einem ADP-Monomer irreversibel hydrolysiert mit einer Rate $\omega_h \simeq 0.051/\text{s}$.

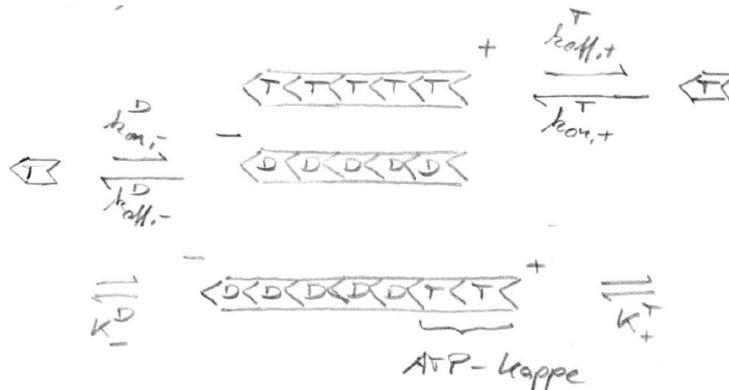
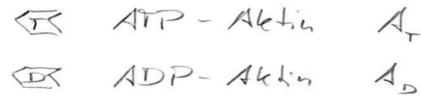


Abbildung 10.10: ATP-Aktin hat eine hohe on-Rate und ADP-Aktin eine hohe off-Rate. Im Filament findet Hydrolyse statt, so dass ATP-Aktin am plus-Ende angelagert wird und ADP-Aktin am minus-Ende depolymerisiert.

Beide Sorten von Monomeren haben aber eine verschiedene Polymerisationskinetik: ATP-Aktin polymerisiert gut, $k_{\text{on}}^T \mu\text{M} \gg k_{\text{off}}^T$, während ein ADP-Filament instabiler ist und depolymerisiert, $k_{\text{on}}^D \mu\text{M} \ll k_{\text{off}}^D$. Insbesondere heißt das auch, dass die D-Form eine höhere kritische Konzentration hat,

$$K_-^T = K_+^T < K_-^D = K_+^D. \quad (10.4.3)$$

10.4.3 ATP-Kappe und Treadmilling

Die Hydrolyse ist schneller als die Polymerisation am minus-Ende, aber langsamer als die Polymerisation am plus-Ende. Daraus folgt, dass das plus-Ende in T-Form vorliegt und dass dort ATP-Aktin anpolymerisiert, dass im Filament die T-Form zur D-Form hydrolysiert und dass das minus-Ende in D-Form vorliegt und dort die D-Form depolymerisiert. Damit sind nur noch zwei Dissoziationskonstanten relevant,

$$K_-^T = K_+^T < K_-^D = K_+^D. \quad (10.4.4)$$

Das heißt auch, dass sich im Aktin-Filament eine **ATP-Kappe** am plus-Ende ausbildet. Außerdem muss in der Zelle in Lösung wieder ein Nukleotid-Austausch stattfinden (der durch weitere Proteine wie Profilin beschleunigt wird, so dass $A_D \rightarrow A_T$ umgewandelt wird).

Die Relation (10.4.4) der kritischen Konzentrationen öffnet ein Konzentrationsfenster

$$K_+ \equiv K_+^T < [A_T] < K_-^D \equiv K_-,$$

in dem das plus-Ende wächst, während das minus-Ende schrumpft, siehe Abb. 10.11. Dieser Zustand wird **Treadmilling** genannt und wird nur durch die Hydrolyse ermöglicht, die zwei verschiedene Arten von Monomeren generiert. Für Aktin ist $K_+ \simeq 0.12\mu\text{M}$ und $K_- \simeq 0.20\mu\text{M}$.

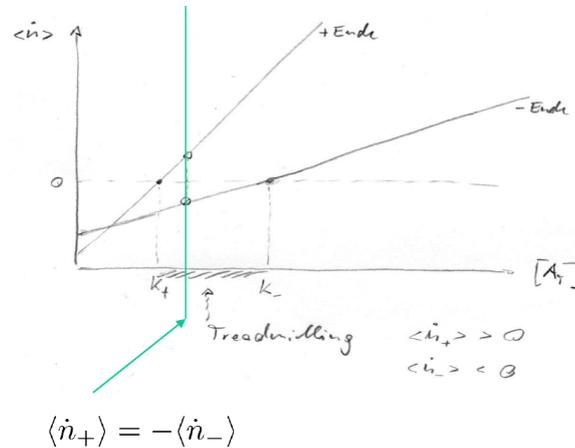


Abbildung 10.11: Da es durch Hydrolyse zwei Sorten von Monomeren gibt, ATP- und ADP-Aktin, haben beide Enden des Filaments *unterschiedliche* kritische Konzentrationen, und es existiert ein Konzentrationsfenster $K_+^T < [A_T] < K_-^D$ für Treadmilling (schraffierter Bereich). Im dynamischen Gleichgewicht sollte letztlich auch $\langle \hat{n}_+ \rangle = -\langle \hat{n}_- \rangle$ gelten (auf der grünen Linie).

Es sollte sich nach genügend langer Zeit ein dynamische Gleichgewicht im Treadmilling-Zustand einstellen, wo am plus-Ende genauso viele Monomere anpolymerisieren wie am minus-Ende abpolymerisieren, $\langle \hat{n}_+ \rangle = -\langle \hat{n}_- \rangle$. Dann ist auch die Aktin-Konzentration in Lösung stabil.

10.5 Dynamische Instabilität von Mikrotubuli

Bei Mikrotubuli führt die GTP-Hydrolyse auch zur dynamischen Instabilität mit Katastrophen und Rettungen, die phänomenologisch in einem 4-Parameter Modell beschrieben werden können.

Ein Effekt der Hydrolyse im Filament war die Existenz einer ATP-Kappe in der typischen polymerisierende Filamentstruktur. Diese kann allerdings von Zeit zu Zeit durch eine stochastische Fluktuation "weghydrolysiert" werden. Dann entsteht ein reines ADP-Filament, was auch am plus-Ende instabil wird und zur Depolymerisation neigt. Dieses Szenario hat bei Mikrotubuli weitaus dramatischere Konsequenzen als bei Aktin-Filamenten. Bei Mikrotubuli ist die Kopplung von Hydrolyse an Polymerisation zunächst prinzipiell ähnlich mit dem wichtigen Unterschied, dass hier GTP/GDP statt ATP/ADP in den Tubulin-Dimeren gebunden ist.

Bei Mikrotubuli gibt es aber zusätzlich noch wichtige mechanische Aspekte, da hier die Hydrolyse auch die röhrenförmige Struktur mechanisch destabilisiert. Dies führt zur sogenannten **dynamischen Instabilität**, siehe Abb. 10.12. Eine Modellvorstellung ist, dass GTP-Dimere eine gerade Konformation aufweise, während hydrolysierte GDP-Dimere in einer gekrümmten Konformation

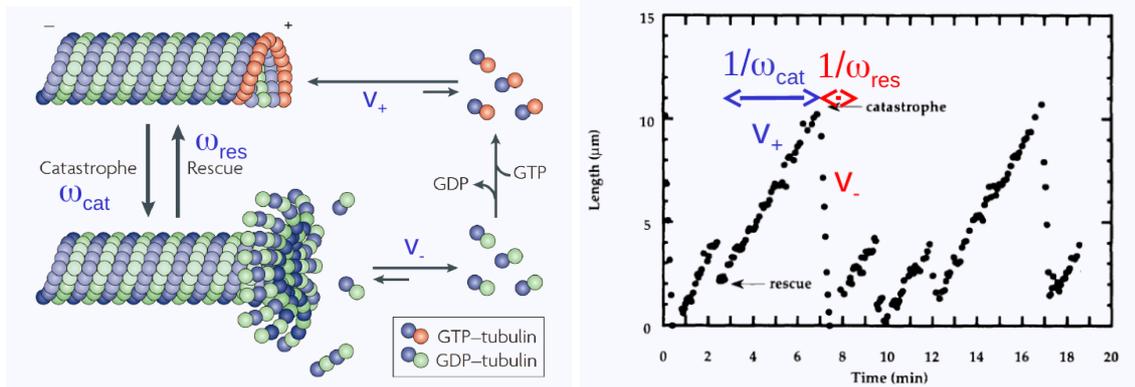


Abbildung 10.12: Links: Dynamische Instabilität von Mikrotubuli; 4 Parameter des phänomenologischen Modells (adaptiert aus [13]). Rechts: Länge eines Mikrotubulus als Funktion der Zeit mit Katastrophen und Rettungen (adaptiert aus [14]).

(Winkel 22°) vorliegen. Dadurch gerät eine röhrenförmige GDP-Tubulin-Struktur unter Spannung und wird nur durch die GTP-Kappe mechanisch stabilisiert. Geht diese GTP-Kappe verloren, tritt eine Phase schneller Depolymerisation auf, in der auch die mechanische Spannungsenergie freigesetzt wird. Dieses Ereignis wird als **Katastrophe** bezeichnet. Durch eine stochastische Fluktuation kann sich auch wieder eine stabilisierende GTP-Kappe finden und der Mikrotubulus kann dann wieder in eine wachsende Phase eintreten. Dieses Ereignis wird entsprechend als **Rettung** bezeichnet.

Die genaue Kopplung von Mechanik im Mikrotubulus und Polymerisationskinetik, ist Gegenstand aktueller Forschung, man kann allerdings ein einfaches 4-Parameter Modell formulieren, um die dynamische Instabilität phänomenologisch zu beschreiben, das auf Dogterom und Leibler [15] zurückgeht. In diesem Modell gibt es keine mikroskopische Theorie für Katastrophen und Rettungen, sie werden als stochastisch auftretende Ereignisse beschrieben, die mit konstanten **Katastrophenraten** ω_{cat} und **Rettungsraten** ω_{res} auftreten. In diesen Ereignissen wechselt das System von einem wachsenden Zustand mit einer **Wachstumsgeschwindigkeit** v_+ und einem schnell schrumpfenden Zustand mit einer **Schrumpfgeschwindigkeit** $v_- \gg v_+$. Die Wachstumsgeschwindigkeit v_+ wächst (linear) mit der Tubulin-Konzentration. Typische Werte sind $v_+ \sim 0.04 - 0.1 \mu\text{m/s}$. Die Schrumpfgeschwindigkeit v_- ist unabhängig von der Tubulin-Konzentration. Typische Werte sind $v_- \sim 0.3 \mu\text{m/s}$. Die Katastrophenrate ergibt sich eigentlich aus einem Wechselspiel von Hydrolyse und Wachstum, da sie die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass ein Mikrotubulus durch Hydrolyse seine GTP-Kappe verliert. Sie wird dadurch eigentlich eine fallende Funktion von v_+ . Typische Werte sind $\omega_{\text{cat}} \simeq 0.05 \text{ s}^{-1}$, also Katastrophen treten ca. alle 20s auf. Typische Rettungsraten sind höher, $\omega_{\text{res}} = 0.2 \text{ s}^{-1}$. Rettungen und Katastrophen passieren mit konstanten Raten und sind damit Poisson-Prozesse. Die mittlere Zeit im schrumpfenden Zustand (nach einer Katastrophe) bis zur Rettung ist damit $\tau_- = 1/\omega_{\text{res}}$ und im wachsenden Zustand (nach einer Rettung) bis zur Katastrophe $\tau_+ = 1/\omega_{\text{cat}}$.

Der entstehende stochastische Prozess ist eine Kopplung aus einem deterministischen Drift in der Länge durch Wachstum bzw. Schrumpfen und dem stochastischen Umschalten zwischen wachsendem und schrumpfendem Zustand. Wir sind nun z.B. an der mittleren Länge eines Mikrotubulus interessiert, die sich in diesem Prozess einstellt bzw. der Frage, unter welchen Bedingungen die mittlere Länge überhaupt endlich bleibt und wann der Mikrotubulus unbegrenzt wächst. Dazu formulieren wir eine Mastergleichung für die Wahrscheinlichkeiten $p_+(x, t)$, den Mikrotubulus zur Zeit t im wachsenden Zustand (+) mit einer Länge x zu finden, und $p_-(x, t)$, ihn zur Zeit t im

schrumpfenden Zustand (-) mit einer Länge x zu finden.

$$\begin{aligned} \partial_t p_+(x, t) &= -\partial_x(v_+ p_+(x, t)) - \omega_{\text{cat}} p_+(x, t) + \omega_{\text{res}} p_-(x, t) \\ \partial_t p_-(x, t) &= \partial_x(v_- p_-(x, t)) + \omega_{\text{cat}} p_+(x, t) - \omega_{\text{res}} p_-(x, t) \end{aligned} \quad (10.5.1)$$

Die ersten Terme auf den rechten Seiten beschreiben die Divergenzen der deterministischen Drift-Ströme $j_{\pm} = \pm v_{\pm} p_{\pm}$ auf Grund von Wachstum und Schrumpfen (es gibt hier keine stochastischen Diffusionsterme, wie z.B. in einer Smoluchowski-Gleichung), die beiden letzten Terme die diskreten Umschaltprozesse zwischen Wachsen und Schrumpfen mit Katastrophen- und Rettungsraten. Wenn ein Mikrotubulus nach Länge $x = 0$ schrumpft, wollen wir instantane Rettung annehmen, was zu einer Randbedingung

$$j_+(0, t) = v_+ p_+(0, t) = v_- p_-(0, t) = -j_-(0, t) \quad (10.5.2)$$

führt, d.h. der Gesamtstrom $j = j_+ + j_-$ verschwindet bei $x = 0$ (reflektierende Randbedingung). Insgesamt gilt dann Wahrscheinlichkeitserhaltung $\int_0^{\infty} (p_+(x, t) + p_-(x, t)) dx = 1$. Die Gesamtwahrscheinlichkeit $p(x, t) \equiv p_+(x, t) + p_-(x, t)$ gibt die Längenverteilung des Mikrotubulus, und wir erhalten seine mittlere Länge als $\langle L \rangle(t) = \int_0^{\infty} x p(x, t) dx$. Außerdem können wir über die Längen x integrieren und erhalten die Wahrscheinlichkeiten $p_{\pm}(t) \equiv \int_0^{\infty} p_{\pm}(x, t) dx$, dass sich der Mikrotubulus im wachsenden (+) bzw. schrumpfenden (-) Zustand befindet.

Wir untersuchen zunächst, ob ein stationärer Zustand $\partial_t p_{\pm}(x, t) = 0$ existieren kann. Dazu addieren wir die Gleichungen (10.5.1) im stationären Fall und finden einen räumlich konstanten Gesamtstrom,

$$\begin{aligned} 0 &= \partial_x j(x) = v_+ \partial_x p_+(x) - v_- \partial_x p_-(x) \\ \Rightarrow j(x) &= \text{const} \stackrel{(10.5.2)}{=} 0 \\ \Rightarrow v_+ p_+(x) &= v_- p_-(x), \end{aligned}$$

der auf Grund der reflektierenden Randbedingung dann im gesamten System verschwindet. Damit finden wir geschlossene DGLn erster Ordnung für $p_{\pm}(x)$,

$$\partial_x p_{\pm}(x) = - \underbrace{\left(\frac{\omega_{\text{cat}}}{v_+} - \frac{\omega_{\text{res}}}{v_-} \right)}_{\equiv 1/\lambda} p_{\pm}(x)$$

Wir führen die charakteristische Länge

$$\lambda \equiv \frac{v_+ v_-}{v_- \omega_{\text{cat}} - v_+ \omega_{\text{res}}} \quad (10.5.3)$$

ein und erhalten exponentiell abfallende Längenverteilungen $p_{\pm}(x) = \text{const} e^{-x/\lambda}$ und damit

$$p(x) = \frac{1}{\lambda} e^{-x/\lambda}, \quad \langle L \rangle = \lambda \quad \text{für } \lambda > 0. \quad (10.5.4)$$

Für $\lambda > 0$ oder

$$\frac{1}{v_+ \tau_+} = \frac{\omega_{\text{cat}}}{v_+} > \frac{\omega_{\text{res}}}{v_-} = \frac{1}{v_- \tau_-}$$

haben wir also einen stationären Zustand mit endlicher Filamentlänge. Dies lässt sich auch anschaulich deuten, da dann die Länge $x_+ = v_+ \tau_+$, um die ein Mikrotubulus vor jeder Katastrophe im Mittel wächst *kleiner* ist als die Länge $x_- = v_- \tau_-$, um die er vor jeder Rettung schrumpft.

Wenn sich die Parameter so ändern, dass $\langle L \rangle = \lambda \rightarrow \infty$, z.B. indem sich v_+ vergrößert auf Grund vergrößerter Tubulin-Konzentration, findet bei der Bedingung

$$v_+ \omega_{\text{res}} = v_- \omega_{\text{cat}}$$

ein Übergang zu einer wachsenden Phase statt, in der es keine stationäre mittlere Länge mehr gibt. Wir können eine DGL für die mittlere Länge $\langle L \rangle(t)$ erhalten, wenn wir die Gleichungen (10.5.1) addieren und $\int_0^\infty dx x \dots$ integrieren. Mit den Randbedingungen (10.5.2) $j(0, t) = 0$ und $j(\infty, t) = 0$ ergibt sich

$$\frac{d}{dt} \langle L \rangle = v_+ p_+(t) - v_- p_-(t) \quad (10.5.5)$$

Dies entspricht anschaulich einer Mittelung der Geschwindigkeiten v_+ und $-v_-$ in den beiden Zuständen mit der Wahrscheinlichkeiten $p_\pm(t)$, dass sich das Filament in diesen Zuständen befindet. Für diese Wahrscheinlichkeiten erhalten wir

$$\begin{aligned} \partial_t p_+(t) &= \cancel{v_+ p_+(0, t)} - \omega_{\text{cat}} p_+(t) + \omega_{\text{res}} p_-(t) \\ \partial_t p_-(t) &= -\cancel{v_- p_-(0, t)} + \omega_{\text{cat}} p_+(t) - \omega_{\text{res}} p_-(t) \end{aligned}$$

wobei wir die durchgestrichenen Terme vernachlässigen können im wachsenden Zustand, wo die Wahrscheinlichkeit für Länge $x = 0$ sehr klein wird. Dann stellt sich aber für diese Wahrscheinlichkeiten auch im wachsenden Zustand ein stationärer Zustand ein mit

$$p_+ = \frac{\omega_{\text{res}}}{\omega_{\text{cat}} + \omega_{\text{res}}} = \frac{\tau_+}{\tau_+ + \tau_-}, \quad p_- = \frac{\omega_{\text{cat}}}{\omega_{\text{cat}} + \omega_{\text{res}}} = \frac{\tau_-}{\tau_+ + \tau_-},$$

was in der zweiten Form an Hand der Zeiten auch sofort anschaulich gedeutet werden kann. Setzen wir dieses Resultat in (10.5.5) ein, erhalten wir

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle L \rangle = J = \frac{v_+ \omega_{\text{res}} - v_- \omega_{\text{cat}}}{\omega_{\text{cat}} + \omega_{\text{res}}}, \quad \langle L \rangle = Jt} \quad (10.5.6)$$

mit einem konstanten Strom J . Asymptotisch erhält man eine Gauß-Verteilung

$$\boxed{p(x, t) \approx \frac{1}{\sqrt{4\pi D_J t}} \exp\left(-\frac{(x - Jt)^2}{4D_J t}\right) \quad \text{mit} \quad D_J = \frac{\omega_{\text{cat}} \omega_{\text{res}} (v_+ + v_-)^2}{(\omega_{\text{cat}} + \omega_{\text{res}})^3}.} \quad (10.5.7)$$

Dies soll in Übung 4 gezeigt werden.

10.6 Molekulare Motoren

Molekulare Motoren oder Motorproteine wandeln chemische Energie (ATP) in mechanische Energie oder gerichtete Bewegung. Wir konzentrieren uns auf die Schrittmotoren wie Kinesin und Myosin. Motorproteine sind ATPasen. Die Umwandlung chemischer Energie in gerichtete Bewegung kann mit Ratschenmodellen verstanden werden. Andere Eigenschaften wie enzymartige chemische Kinetik oder Wartezeitverteilungen lassen sich im Rahmen stochastischer Modelle mit diskreten Zuständen verstehen.

Molekulare Motoren oder Motorproteine wandeln chemische Energie (ATP) in mechanische Energie oder gerichtete Bewegung. Unter den Schrittmotoren gibt es drei Familien von Motorproteinen, **Kinesine**, **Dyneine** (die normalerweise auf Mikrotubuli laufen), **Myosine** (die normalerweise auf F-Aktin laufen). Motorproteine haben auf den polaren Filamenten eine festgelegte Bewegungsrichtung. So bewegen sich auf Mikrotubuli die Kinesine Richtung plus-Ende (Zellperipherie), während sich Dyneine Richtung minus-Ende (MT-organisierendes Zentrum nahe Zellkern) bewegen. Myosine bewegen sich auf F-Aktin Richtung plus-Ende.

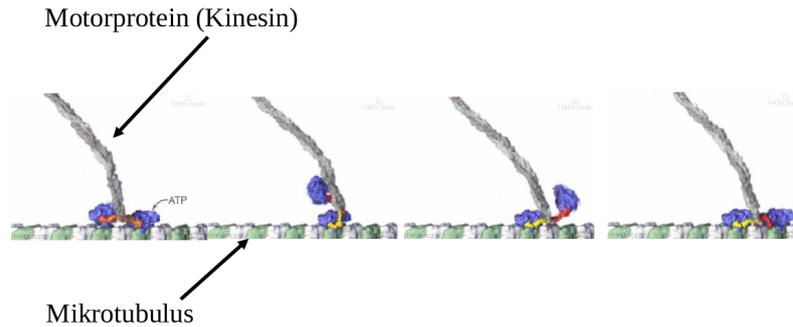


Abbildung 10.13: Kinesin bewegt sich “hand-over-hand” auf einem Mikrotubulus Richtung plus-Ende (Quelle: Alberts).

10.6.1 Funktion und Eigenschaften von Motorproteinen

Neben Schrittmotoren gibt es noch weitere Motorarten: (i) Rotationsmotoren, die bakterielle Flagellen antreiben oder die ATP-Synthase, die in der Membran sitzt und die bei niedriger ATP-Konzentration ATP synthetisiert mit Hilfe eines Protonengradienten und dabei rotiert. (ii) Membranpumpen wie die ATP-Synthase bei hohen ATP-Konzentrationen, wo sie als Protonenpumpe arbeitet. (iii) Assemblierende Maschinen wie das Ribosom, das als Katalysator für die Peptidbindung wirkt und Protein synthetisiert. Wir fokussieren uns auf Motorproteine mit Schrittfunktion. Neben dem Transport von Cargo wie Vesikeln haben insbesondere Myosine noch weitere Aufgaben. Sie sind die Basis für Aktomyosin-Kontraktibilität in Stressfasern und in Muskeln und dienen so auch der Krafterzeugung. Membrangebundene Myosine spielen auch bei der Zellbewegung eine Rolle.

Wir betrachten beispielhaft einige Eigenschaften der Kinesine im Detail. Sie haben hauptsächlich Transportfunktionen innerhalb der Zelle entlang der Mikrotubuli vom Zellkern in die Peripherie, z.B. werden Vesikel transportiert. Transport durch Motoren entlang von Mikrotubuli ist *gerichtet* und damit weitaus schneller über größere Distanzen als Diffusion.

Das Kinesin-Protein ist ca. 80 nm lang und besteht aus einer Motordomäne mit zwei Köpfen (“motor heads”), die durch einen kurzen flexiblen “neck linker” mit dem langen “stalk” verbunden ist, der aus einer coiled coil Struktur (2 ineinander gewundene α -Helizes) besteht (siehe Abb. 10.14). Am Ende des stalk befindet sich die “tail domain”, die an Fracht (Cargo) binden kann, wie z.B. Vesikel.

Kinesin macht 8nm-Schritte, die durch die Größe eines Tubulin-Dimers im Mikrotubulus vorgegeben ist (siehe Abb. 10.15). Es löst sich dabei nicht vollständig vom Filament und geht “hand-over-hand” mit seinen Köpfen (siehe Abb. 10.14). Kinesin ist dabei prozessiv und kann viele Schritte machen bevor es sich vom Mikrotubulus löst (im Gegensatz zu Myosin I oder II, die einzeln nicht prozessiv sind). Die Lauflängen von Kinesinen sind im μm -Bereich. Die Geschwindigkeit ist ca. 100 Schritte pro Sekunde, was Geschwindigkeiten im Bereich $\mu\text{m/s}$ entspricht. Die Geschwindigkeit steigt mit der ATP-Konzentration, saturiert aber bei hohen Konzentrationen (siehe Abb. 10.15) und kann mit Hilfe der Michaelis-Menten-Kinetik

$$v = v_{\max}(F) \frac{c_{\text{ATP}}}{K_m + c_{\text{ATP}}} \quad (10.6.1)$$

beschrieben werden. Dies zeigt, dass Kinesin eine ATPase ist. Mit Hilfe optischer Fallen konnte auch die Kraftabhängigkeit der Geschwindigkeit bestimmt werden (siehe Abb. 10.15). Es zeigt sich, dass Zugkräfte lediglich die Maximalgeschwindigkeit $v_{\max}(F)$ in der Michaelis-Menten-Kinetik reduzieren. Die Reduktion der Maximalgeschwindigkeit ist in guter Approximation linear bis zu einer stall force, bei der Kinesin stoppt. Für noch größere Kräfte kann auch eine kleine Rückwärts-geschwindigkeit realisiert werden. Wird Kinesin von der Kraft nach vorne gezogen wird der Motor

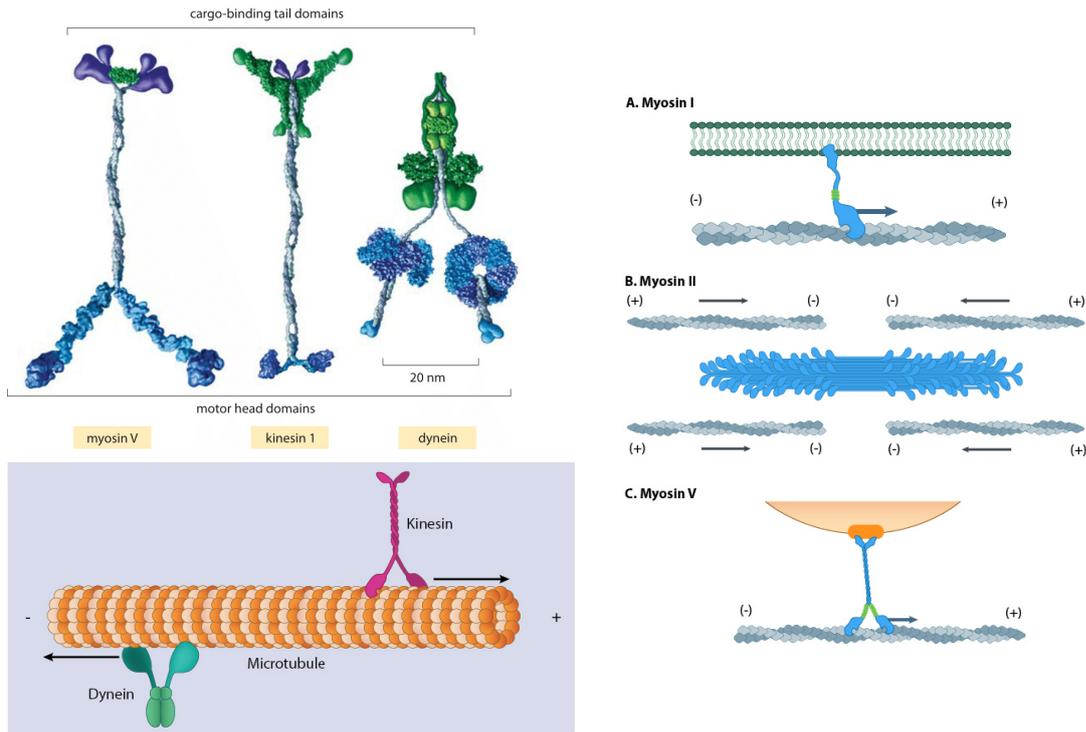


Abbildung 10.14: Links oben: Motorproteine (Quelle: Cell Biology by the Numbers). Links unten: Kinesine und Dyneine bewegen sich auf Mikrotubuli und haben Transportfunktionen. Rechts: In der Myosin-Familie gibt es verschiedene Motorfunktionen. Myosin I kann an Membranen binden, Myosin II bildet Bündel oder Filamente, die zusammen mit F-Aktin die Basis von Muskelkontraktion bilden, Myosin V transportiert Cargo. (Quelle: MBINFO, Defining Mechanobiology)

über $v_{\max}(F = 0)$ hinaus nicht mehr schneller.

10.6.2 Ratschenmodelle für gerichteten Transport

Zuerst wollen wir Ratschenmodelle betrachten, mit denen sich ein Verständnis entwickeln lässt, wie gerichtete Bewegung zustande kommt. Auf der Mikroskala muss dieser Transport gegen thermische Kräfte realisiert werden, die zufällig in alle Richtungen wirken. Eine erste naive Idee ist sicher, dass das polare Filament, auf dem die Bewegung stattfindet eine Asymmetrie mitbringt, die die thermischen Fluktuationen des Motorproteins rektifizieren könnte. Eine solche Asymmetrie ist auch sicher notwendig für gerichteten Transport, sie ist aber keinesfalls hinreichend, wie wir zeigen werden.

Diese naive Vorstellung ist ähnlich wie bei der Feynman-Ratsche in Abb. 10.16. Hier sollen zufällige thermische Stöße durch Gasmoleküle im Reservoir rechts (mit Temperatur T_1) das Rad in zufällige Bewegung versetzen. Links rastet das Zahnrad (bei der Temperatur T_2) ein, wenn die zufällige Bewegung in die eine Richtung die Größe eines Zahnes überschreitet. Durch die Rektifikation kann eine Last hochgezogen werden. Für $T_1 > T_2$ kann dies möglich sein, da auch thermodynamisch Energie fließen kann von rechts nach links, die zum Antrieb genutzt werden kann. Bei $T_1 = T_2$ würde jedoch der 2. Hauptsatz (nach Kelvin) verletzt, da nur Wärme aus dem Reservoir genommen wird und vollständig in Arbeit umgewandelt wird.

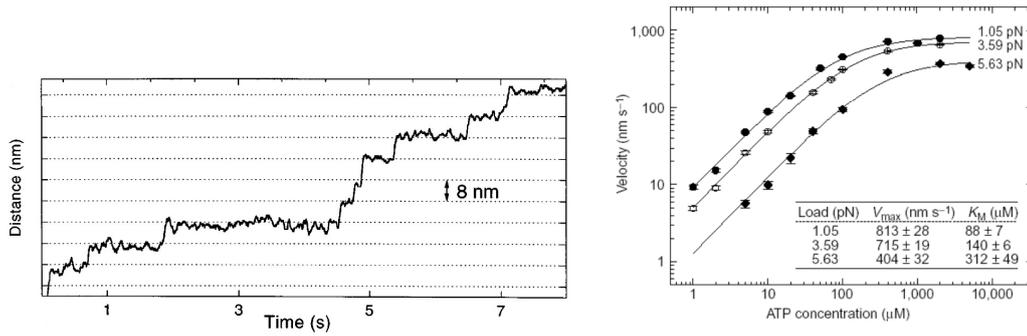


Abbildung 10.15: Links: Kinesin macht stochastisch 8nm-Schritte [16]. Rechts: Kinesin-Geschwindigkeit als Funktion der ATP-Konzentration bei verschiedenen Kräften, die den Motor zurückziehen. [17]. Kinesin ist eine ATPase und zeigt eine Michaelis-Menten-Kinetik für die Geschwindigkeit, die bei hohen ATP-Konzentrationen saturiert. Die maximale Geschwindigkeit nimmt mit der Kraft ab.

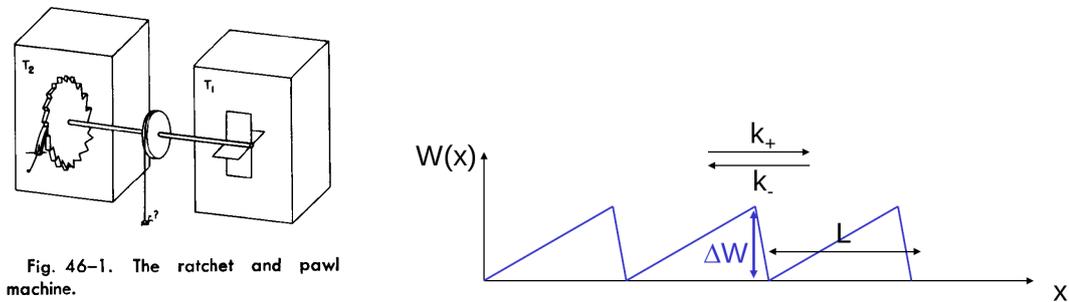


Abbildung 10.16: Links: Feynman-Ratsche. Können thermische Stöße rechts bei Temperatur T₁ durch das Zahnrad links bei Temperatur T₂ rektifiziert werden, indem das Zahnrad jedesmal "einrastet", nachdem Transport in die eine Richtung realisiert wurde? Rechts: Die Feynman-Ratsche bei T₁ = T₂ ist äquivalent zur thermischen Bewegung in einem periodischen asymmetrischen Potential.

Die Feynman-Ratsche bei T₁ = T₂ ist äquivalent zu der thermischen Bewegung eines Teilchens in einem **periodischen asymmetrischen Potential**. Wir wollen zeigen, dass hier keine gerichtete Bewegung möglich ist und zwei Argumente präsentieren. Argument 1 zeigt, dass die Smoluchowski-Gleichung (9.2.14) für periodische Potentiale keine Lösungen mit nicht-verschwindendem Strom hat. Argument 2 benutzt die Kramers-Formel (9.2.33) für die Rate mit der das Teilchen die asymmetrischen Potentialbarrieren überquert.

Argument 1:

Die Brownsche Bewegung eines Teilchens unter Einfluss des periodischen Potentials W(x) mit W(x+L) = W(x) aber W(x) ≠ W(-x) (Asymmetrie) wird durch die Smoluchowski-Gleichung (9.2.14) in einer Dimension beschrieben:

$$\partial_t P(x, t) = -\partial_x j = -\partial_x \left[\underbrace{-D \partial_x P - \frac{D}{k_B T} \frac{\partial W}{\partial x} P}_{= j(x, t)} \right] \quad (10.6.2)$$

Im stationären Fall gilt

$$0 = \partial_t P = -\partial_x j \Rightarrow j(x, t) = j_0 = \text{const}$$

und wir suchen eine Lösung $P(x)$ von

$$-j_0 = D \left(\partial_x P + \frac{1}{k_B T} (\partial_x W) P \right)$$

Da $W(x)$ periodisch ist, sollte auch $P(x) = P(x + L)$ periodisch sein. Man kann die inhomogene lineare DGL oben einfach lösen,

$$P(x) = \left[\text{const} - \frac{j_0}{D} \int^x dx' e^{-W(x')/k_B T} \right] e^{-W(x)/k_B T},$$

und sieht, dass nur $j_0 = 0$ mit dieser Periodizität kompatibel ist und auf die dann periodische Boltzmann-Verteilung $P(x) \sim \exp(-W(x)/k_B T)$ für $P(x)$ führt. Daher gibt es keinen Teilchenstrom und damit keinen Transport, solange das Potential periodisch ist, auch wenn die einzelnen Perioden eine Asymmetrie aufweisen.

Argument 2:

Wir können aus der Kramers-Formel (9.2.33) Raten k_+ und k_- bestimmen, mit denen eine der periodischen Potentialbarrieren in positive bzw. negative x -Richtung überquert werden. Die Kramers-Rate hängt jedoch nur von der Höhe ΔW der Potentialbarriere ab und ist in beide Richtungen gleich hoch. Insbesondere ist das Verhältnis durch den nicht vorhandenen Energieunterschied zwischen Minima gegeben,

$$\frac{k_+}{k_-} = e^{-(W(x_{\min}+L)-W(x_{\min}))/k_B T} = 1.$$

Damit springt das Teilchen gleich oft nach links wie nach rechts, unabhängig von der asymmetrischen Form der Barriere, weil die Höhe der Barriere von beiden Seiten aus gleich ist.

Transport erfordert also mehr als ein periodisches aber asymmetrisches Potential (und die Feynman-Ratsche funktioniert *nicht* bei $T_1 = T_2$)!

Ein Konzept, was zu Transport führt und näherungsweise in Motorproteinen realisiert ist, ist die **Diffusionsratsche** oder **isotherme Ratsche**. Man könnte Bewegung natürlich durch eine Ratsche mit zwei verschiedenen Temperaturen $T_1 \neq T_2$ realisieren, wir wollen hier aber isotherm arbeiten, da Temperaturunterschiede auf der Mikroskala quasi-instantan ausgeglichen werden. Die Idee der isothermen Ratsche ist, zusätzlich zur Positionsvariable x diskrete *interne Zustände* i einzuführen, so dass der Zustand des Motorproteins durch $\{i, x\}$ beschrieben ist. In diesen internen Zuständen i kann es unterschiedliche Potentiale $W_i(x)$ geben, die alle die Periodizität des Filaments beachten sollten und mind. eines der Potentiale sollte auch die Symmetrie brechen, $W_i(x) \neq W_i(-x)$. Das Motorteilchen kann nun zusätzlich zum überdämpften diffusiven Transport in x im Potential $W_i(x)$ auch zwischen internen Zuständen i und j stochastisch *schalten* mit Raten $\omega_{ij}(x)$ bzw. $\omega_{ji}(x)$,

$$\{i, x\} \xrightleftharpoons[\omega_{ji}(x)]{\omega_{ij}(x)} \{j, x\}$$

des Teilchens zu schalten. Die Raten können i.Allg. auch x -abhängig sein.

Wir wollen hier zunächst nur 2 Zustände einführen, $i = 1, 2$. In Zustand 1 soll das Motorprotein ein asymmetrisches periodisches Potential $W_1(x)$ spüren, das vom polaren Filament herrührt. Hier ist die Vorstellung, dass das Motorprotein in Zustand 1 stark an das Filament bindet. In Zustand 2 soll das Motorprotein vom Filament gelöst sein und daher nur ein flaches Potential $W_2(x) = \text{const}$ spüren. Das Motorprotein könnte im ATP-gebundenen energiereichen Zustand vom Filament gelöst in Zustand 2 sein, während es nach ATP-Hydrolyse (und Release des Phosphats) im gebundenen Zustand 1 ist. Die Abb. 10.17 rechts zeigt dies für einen Myosin-artigen Motor [5]; die Zustände 1 und 4 entsprechen dort unserem Zustand 1, in dem sich der Motor im asymmetrischen periodischen

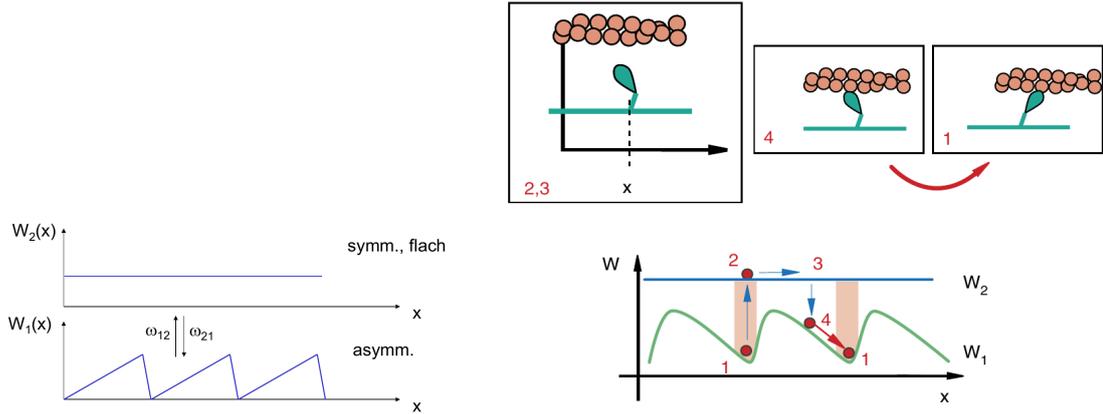


Abbildung 10.17: Links: Durch zusätzliches Schalten zwischen einem asymmetrischen periodischen Potential und einem flachen Potential (bei gleicher Temperatur) erhalten wir die isotherme Ratsche. Rechts: Anwendung des Modells auf einen Myosin Motor auf einem Aktin-Filament (Quelle: [5]). In Zustand 1 bindet ATP, dann löst sich der Motor vom Filament und erreicht Zustand 2. In Zustand 2 diffundiert er frei, bis Hydrolyse stattfindet in Zustand 3. Nach der Hydrolyse bindet der Motor wieder an das Filament in Zustand 4 und spürt das asymmetrische periodische Potential. Nach dem Phosphat-Release (schnell) wird auch ADP freigesetzt im Schritt 4. In diesem Schritt erfolgt auch die Konformationsänderung des Motors und damit die Bewegung entlang des Filaments. Dann erreicht der Motor wieder Zustand 1, wo ein neues ATP-Molekül binden kann.

Potential $W_1(x)$ bewegt; die Zustände 2 und 3 entsprechen unserem Zustand 2, in dem der Motor im flachen Potential $W_2(x)$ diffundiert.

Die Rate $\omega_{12}(x)$ ist die Rate für das Binden eines neuen ATP-Moleküls an den Motor (nach dem Release des alten ADP) und das Ablösen vom Filament, was die Energie $W_2(x) - W_1(x) > 0$ erfordert. Diese Rate sollte proportional zu ATP-Konzentration sein, $\omega_{12}(x) \propto c_{\text{ATP}}$. Die Rate $\omega_{21}(x)$ ist die Rate für die ATP-Hydrolyse im Motor und den Release von Phosphat sowie das Binden an das Filament, was die Energie $W_1(x) - W_2(x) < 0$ freisetzt. Diese Rate sollte unabhängig von der ATP-Konzentration sein. Wir sehen, dass beide Raten mehrere kinetische Schritte enthalten, was die Beschreibung approximativ macht. Ein solches stochastisches System wird (konzeptionell ähnlich wie bei der dynamischen Instabilität) durch folgende gekoppelte Master- und Smoluchowski-Gleichungen für die Wahrscheinlichkeiten $P_i(x, t)$ beschrieben:

$$\begin{aligned}
 \partial_t P_1(x, t) &= -\partial_x j_1 - \omega_{12}(x) P_1 + \omega_{21}(x) P_2 \\
 \partial_t P_2(x, t) &= -\partial_x j_2 + \omega_{12}(x) P_1 - \omega_{21}(x) P_2 \\
 j_i(x, t) &= -D_i \left(\partial_x P_i + \frac{1}{k_B T} (\partial_x W_i) P_i \right)
 \end{aligned} \tag{10.6.3}$$

Bevor wir diese Gleichungen weiter untersuchen, wollen wir uns den grundsätzlichen Transportmechanismus klarmachen (Abb. 10.18) für ein stückweise lineares asymmetrisches und periodisches Potential $W_1(x)$ (Periodenlänge L) und räumlich konstanten Raten $\omega_{12} \propto c_{\text{ATP}}$ und ω_{21} . Im asymmetrischen Potential $W_1(x)$ diffundiert das Teilchen in eine Potentialmulde. Wird das Potential nach $W_2(x)$ geschaltet, diffundiert es ausgehen von dieser Position in der Mulde frei und die Wahrscheinlichkeitsverteilung nimmt eine Gauß-Form um das Minimum in der Mulde ein. Wird nun wieder zurück nach $W_1(x)$ geschaltet, bewegt sich das Teilchen von seiner augenblicklichen Position das

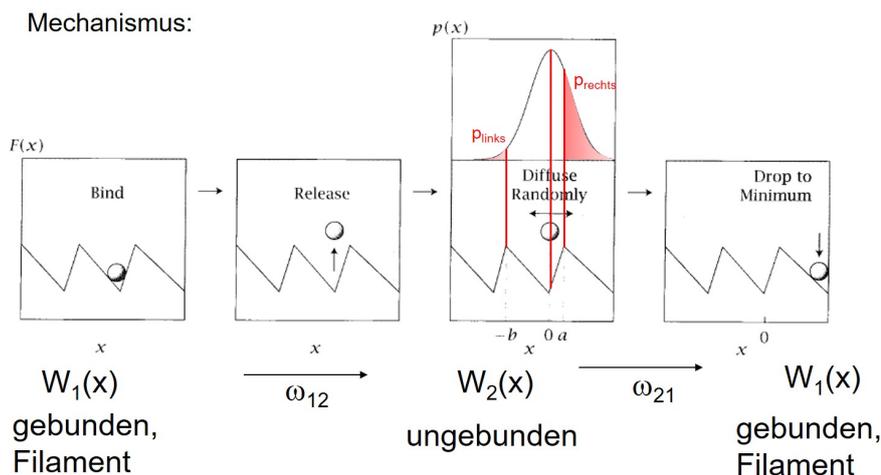


Abbildung 10.18: Transportmechanismus der isothermen Ratsche für stückweise lineares Potential in Richtung der flachen Potentialflanke. (Quelle: adaptiert von [4])

Potential herab in die nächste Mulde: alle Teilchen rechts von einem Maximum laufen die flache Flanke herab nach rechts, alle Teilchen links von einem Maximum laufen die steile Flanke herab nach links. Da die schraffierten Teile der Gaußglocke um das Minimum rechts von dem nächsten Maximum liegen, wird dieser Anteil nach *rechts* transportiert in das nächste Minimum, während der Rest wieder zurücktransportiert wird in das ursprüngliche Minimum (oder sogar weiter nach links). Der schraffierte Anteil der Gaußglocke ist damit die Wahrscheinlichkeit, dass nach einem Zyklus Transport um eine Potentialperiode $\Delta x = L$ stattgefunden hat.

Für den Fall räumlich konstanter Raten ω_{12} und ω_{21} können wir die Transportgeschwindigkeit im stückweise linearen Potential $W_1(x)$ mit einer steilen Flanke der Länge $\Delta x = a$ und einer flachen Flanke der Länge $\Delta x = b$ ($L = a + b$) auch quantitativ abschätzen. Dazu machen wir uns klar, dass $\tau_1 = 1/\omega_{12}$ die mittlere Zeit ist im Potential 1 und $\tau_2 = 1/\omega_{21}$ die mittlere Zeit im flachen Potential 2 (für konstante Raten ω_{12} und ω_{21} ist das Schalten wieder ein Poisson-Prozess). Wir nehmen an, das Teilchen ist nach der Phase in Potential 1 zunächst ideal lokalisiert in einer Potentialmulde bei $x = 0$ (das ist eine Näherung, die nur für sehr große Potentialhöhen ΔW gut wird). Dann schalten wir in das flache Potential 2. Dort findet dann ausgehend von $x = 0$ für eine Zeit τ_2 freie Diffusion statt. Damit ist die Verteilung Gaußisch

$$P_2(x, \tau_2) = \left(\frac{1}{4\pi D_2 t} \right)^{1/2} e^{-x^2/4D_2\tau_2}$$

Nach dem Zurückschalten in Potential 1 laufen nun alle Teilchen in der Zeit τ_1 mit $x > a$ schnell nach rechts nach $x = L$, alle Teilchen mit $x < -b$ schnell nach links nach $x = -L$ und alle anderen Teilchen wieder zurück nach $x = 0$ (wir vernachlässigen die weniger wahrscheinlichen Möglichkeiten um $|\Delta x| \geq 2L$ transportiert zu werden). Die Wahrscheinlichkeit um $\Delta x = \pm L$ nach rechts oder links transportiert zu werden in der Gesamtzeit $\tau = \tau_1 + \tau_2$ ist dann

$$p_{\text{rechts}} \approx \left(\frac{1}{4\pi D_2 \tau_2} \right)^{1/2} \int_a^\infty dx e^{-x^2/4D_2\tau_2} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{a}{2\sqrt{D_2\tau_2}} \right)$$

$$p_{\text{links}} \approx \left(\frac{1}{4\pi D_2 \tau_2} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{-b} dx e^{-x^2/4D_2\tau_2} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{b}{2\sqrt{D_2\tau_2}} \right)$$

mit der Fehlerfunktion $\operatorname{erfc}(x) \equiv (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x e^{-u^2} du$ mit $\operatorname{erfc}(x) \approx 1$ für $-x \gg 1$ und $\operatorname{erfc}(x) \approx e^{-x^2}/\sqrt{\pi x}$ für $x \gg 1$. Die mittlere Geschwindigkeit ist dann

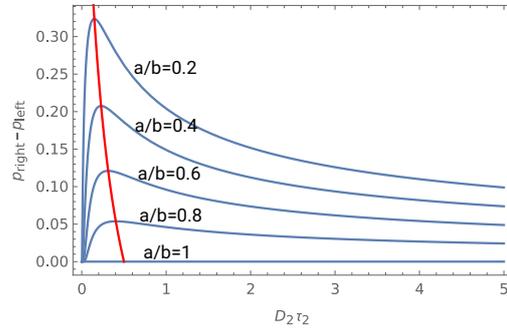
$$v = \frac{L}{\tau_1 + \tau_2} (p_{\text{rechts}}(a^2/D_2\tau_2) - p_{\text{links}}(b^2/D_2\tau_2)) \quad (10.6.4)$$

wobei p_{rechts} und p_{links} nur von $a^2/D_2\tau_2$ bzw. $b^2/D_2\tau_2$ abhängen. Wir erwarten, dass $\tau_1 = 1/\omega_{12} \propto 1/k_{12}c_{\text{ATP}}$, während $\tau_2 = 1/\omega_{21}$ unabhängig von c_{ATP} sein sollte und von der Hydrolyserate und der Phosphat- und ADP-Releaserate abhängt. Damit wird

$$v = \frac{L\omega_{21}c_{\text{ATP}}}{\omega_{21}/k_{12} + c_{\text{ATP}}} (p_{\text{rechts}} - p_{\text{links}}),$$

was in der Tat die Form einer Michaelis-Menten-Kinetik (10.6.1) hat. Die Rate ω_{21} beschränkt also die mögliche Geschwindigkeit bei hohen ATP-Konzentrationen und ist in diesem Sinne ratenlimitierend (rate-limiting).

Bei festem a und b erreicht v ein Maximum als Funktion von $D_2\tau_2$, es gibt also eine optimale Zeit τ_2 für Diffusion im Zustand 2: Wenn τ_2 sehr klein ist, gibt es einfach wenig Zeit und damit wenig Wahrscheinlichkeit, um mind. a nach rechts zu diffundieren. Wenn τ_2 sehr groß ist, nimmt auch die Wahrscheinlichkeit um mehr als b nach links zu diffundieren im gleichen Maße zu. Die optimale Zeit ist durch $D_2\tau_2 \sim (b^2 - a^2)/4 \ln(b/a)$ gegeben, wo typischerweise ein $\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2D_2\tau_2} \sim b/\sqrt{2 \ln(b/a)}$ (für $b \gg a$) von der Größenordnung b erreicht wird (siehe rote Linie im Plot rechts).



Nun kehren wir zu den allgemeinen Gleichungen (10.6.3) zurück. Transport kann nur stattfinden, wenn die Übergangswahrscheinlichkeiten $\omega_{12}(x)$ und $\omega_{21}(x)$ die sogenannte *detailed balance* (detaillierte Balance) verletzen. Aus der letzten Gleichung in (10.6.3) folgt, dass die Boltzmannverteilungen $P_i(x) = \text{const} \exp(-W_i(x)/k_B T)$ zu $j_i = 0$ führen und *ohne* die Übergänge 12 bzw. 21 jeweils eine Gleichgewichtsverteilung in den Zuständen i darstellen. Die Boltzmannverteilungen bleiben Gleichgewichtsverteilungen des gesamten Systems, wenn auf der rechten Seite in den ersten beiden Gleichungen in (10.6.3) zusätzlich die *detailed balance* Bedingung

$$\frac{\omega_{12}(x)}{\omega_{21}(x)} = \frac{P_2(x)}{P_1(x)} = \exp((W_1(x) - W_2(x))/k_B T) \quad (10.6.5)$$

erfüllt ist. Dann ist das Gesamtsystem im kompletten thermodynamischen Gleichgewicht und es gibt auch keinen Gesamtstrom, $j = j_1 + j_2 = 0$. Damit gibt es auch keine netto-Geschwindigkeit v des Motors, die mit dem Gesamtstrom $j = j_1 + j_2$ und der Gesamtwahrscheinlichkeit $P = P_1 + P_2$ über

$$j = \frac{v}{L} \int_0^L dx P(x) \quad (10.6.6)$$

zusammenhängt (wenn der Motor sich um $L = v\Delta t$ bewegt, fließt die Wahrscheinlichkeit $(\int_0^L dx P(x))$ pro Zeit Δt).

Detailliertes Gleichgewicht ist i.Allg. natürlich *nicht* der Fall, weil die Übergänge $2 \rightarrow 1$ ja durch ATP-Hydrolyse hervorgerufen werden, also durch eine chemische Energie angetrieben werden mit $\Delta G_{\text{Hydr}} \simeq -20k_B T$ (siehe (10.1.24)). Daher sollte gelten

$$\frac{\omega_{12}(x)}{\omega_{21}(x)} = \exp((W_1(x) - W_2(x) - \Delta G_{\text{Hydr}})/k_B T), \quad (10.6.7)$$

was dann zu $j \neq 0$ und $v \neq 0$ führt. Dies kann man noch weiter quantifizieren, wenn man eine effektive Smoluchowski-Gleichung herleitet für $P = P_1 + P_2$ und $j = j_1 + j_2$. Wenn wir Funktionen $\lambda_i(x)$ über $P_i(x) = \lambda_i(x)P(x)$ ($\lambda_1(x) + \lambda_2(x) = 1$) definieren und die ersten beiden Gleichungen in (10.6.3) addieren, ergibt sich

$$\begin{aligned} \partial_t P(x, t) &= -\partial_x j \\ j &= -D(x) \left(\partial_x P + \frac{1}{k_B T} (\partial_x W_{\text{eff}}) P \right) \\ D(x) &= \lambda_1(x) D_1 + \lambda_2(x) D_2 \\ \partial_x W_{\text{eff}} &= \frac{D_1 \lambda_1(x) \partial_x W_1 + D_2 \lambda_2(x) \partial_x W_2}{D(x)} + k_B T \frac{D'(x)}{D(x)} \end{aligned}$$

Das effektive Potential

$$W_{\text{eff}}(x) = \int \frac{D_1 \lambda_1(x) \partial_x W_1 + D_2 \lambda_2(x) \partial_x W_2}{D(x)} dx + k_B T \ln D(x) \quad (10.6.8)$$

ist entscheidend dafür, ob es einen Strom und damit Transport gibt oder nicht. Wenn auch $W_{\text{eff}}(x)$ periodisch ist, gibt es keinen Transport. Im detailed balance Fall gilt $\lambda_2(x)/\lambda_1(x) = P_2(x)/P_1(x) = e^{(W_1(x) - W_2(x))/k_B T}$ und damit

$$\lambda_i(x) = \frac{e^{-W_i(x)/k_B T}}{e^{-W_1(x)/k_B T} + e^{-W_2(x)/k_B T}} \quad (10.6.9)$$

Dann wird

$$W_{\text{eff}}(x) = -k_B T \ln \left[e^{-W_1(x)/k_B T} + e^{-W_2(x)/k_B T} \right] \quad (10.6.10)$$

und damit periodisch. Sobald detailed balance gebrochen wird, ist das effektive Potential $W_{\text{eff}}(x)$ im Wesentlichen ein *gekippertes* periodisches Potential, dass dann nicht mehr periodisch ist [6]. Dadurch entsteht Transport.

Detailliertere Rechnungen erfordern etwas Numerik und sind nur in dem oben betrachteten Fall stückweise linearer Potentiale und räumlich konstanter Raten einfach. Für diese Modelle

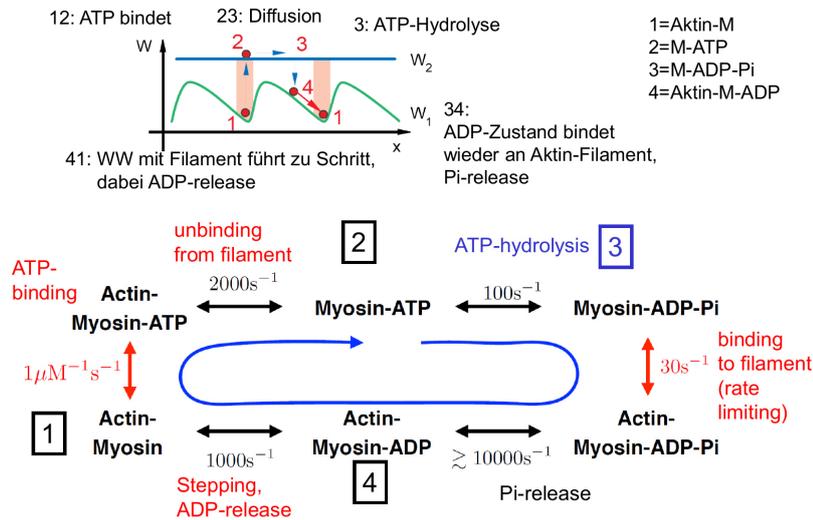


Abbildung 10.19: Detailliertere Raten für das Myosin-Modell aus Abb. 10.17 nach [18].

Detailliertere Rechnungen erfordern etwas Numerik und sind nur in dem oben betrachteten Fall stückweise linearer Potentiale und räumlich konstanter Raten einfach. Die Raten in Abb. 10.17 lassen sich noch detaillierter bestimmen und sind in Abb. 10.19 angegeben. Hier sieht man bereits, dass in der Literatur durchaus mehr als 2 Subzustände eingeführt werden, um molekulare Motoren zu beschreiben.

10.6.3 Stochastische Modelle mit diskreten Zuständen

In den Ratschen-Modellen werden räumliche Potentialverläufe definiert, und Schalten zwischen verschiedenen Motorzuständen mit verschiedenen Potentialverläufen führt zu Bewegung. Man kann auch die Bewegung als diskrete stochastische Schritte auffassen und kommt dann zu mechanochemischen stochastischen Modellen, die komplett auf **stochastischen Übergängen zwischen diskreten internen Motorzuständen** beruhen. Diese Modelle sind durch Angabe der Übergangsraten zwischen diesen Motorzuständen parametrisiert, die möglichst mit Experimenten abgeglichen werden. Auch die ATP-Hydrolyse und der mechanische Bewegungsschritt des Motors sind hier Übergänge. Wie auch bei den Ratschenmodellen führt ein Bruch der detailed balance in diesen Modellen zum Transport. Ein solche Bruch äußert sich hier im Auftreten von **Kreisströmen** in dem diskreten Zustandsraum der Motoren.

Random Stepper

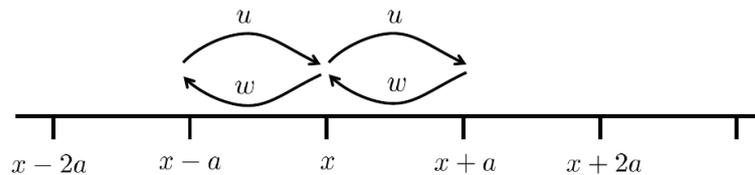


Abbildung 10.20: Der Random Stepper entspricht einem diskreten gerichteten Random Walker.

Das einfachste Modell eines solchen diskreten stochastischen Modells ist der **Random Stepper**, der keinerlei interne Zustände hat und einem gerichteten diskreten Random Walker entspricht (siehe Abb. 10.20). Der Random Stepper bewegt sich auf einem eindimensionalen Gitter mit Gitterkonstante a und springt mit einer Rate u nach rechts und einer Rate w nach links. Es ergibt sich eine diskrete Mastergleichung für die Wahrscheinlichkeit $p(x, t)$ zur Zeit t am Ort x zu sein, die im Kontinuumslimites $a \rightarrow 0$ nach Taylorentwicklung bis zur zweiten Ordnung in eine gerichtete Diffusionsgleichung übergeht:

$$\begin{aligned} \partial_t p(x, t) &= up(x-a, t) + wp(x+a, t) - (u+w)p(x, t) \\ &\approx (w-u)a\partial_x p(x, t) + (w+u)\frac{a^2}{2}\partial_x^2 p(x, t) \\ &= -v\partial_x p(x, t) + D\partial_x^2 p(x, t) \end{aligned} \quad (10.6.11)$$

Hier sind

$$v = a(u-w) \quad , \quad D = \frac{a^2}{2}(u+w) \quad (10.6.12)$$

die **Driftgeschwindigkeit** v und die **Diffusionskonstante** D des Random Steppers.

Wir lösen diese kontinuierliche Diffusionsgleichung (10.6.11) durch Fouriertrafo in Raum und Zeit,

$$p(x, t) = \int dk \int d\omega \tilde{p}(k, \omega) e^{i\omega t - ikx} \quad (10.6.13)$$

Einsetzen in (10.6.11) macht aus der partiellen DGL (10.6.11) eine algebraische Gleichung

$$i\omega\tilde{p}(k, \omega) = ikv\tilde{p}(k, \omega) - k^2D\tilde{p}(k, \omega)$$

deren Lösung direkt die **Dispersionsrelation** ist

$$\omega(k) = kv + ik^2D. \quad (10.6.14)$$

Wir sehen, dass wir in der Dispersionsrelation aus dem linearen Teil in k (entspricht den ∂_x -Termen in der Diffusionsgleichung) die Driftgeschwindigkeit v ablesen können und aus dem quadratischen Teil in k (entspricht den ∂_x^2 -Termen) die Diffusionskonstante. Wenn wir diese Dispersionsbeziehung in (10.6.13) einsetzen, ist $\omega = \omega(k)$ festgelegt, und wir erhalten die möglichen Lösungen

$$p(x, t) = \int dk \tilde{p}(k) e^{i\omega(k)t - ikx} = \int dk \tilde{p}(k) e^{-k^2Dt - ik(x-vt)}. \quad (10.6.15)$$

Für $\tilde{p}(k) = 1$, was einem lokalisierten Anfangszustand $p(x, 0) = 2\pi\delta(x)$ entspricht, ergibt dies ein zerlaufendes Gauß-Paket der Breite $2Dt$ und der Geschwindigkeit v .

Offensichtlich ist ein Random Stepper ein zu einfaches Modell für einen molekularen Motor, obwohl natürlich gerichtete Bewegung stattfindet. Dies kann man an Hand von weiteren auch experimentell messbaren Größen festmachen, die Motorbewegung beschreiben, dem sogenannten Randomness-Parameter r und der Wartezeitverteilung für Schritte.

Der **Randomness-Parameter** r ist ein Maß für die ‘‘Zufälligkeit’’ der Schritte und vergleicht die Diffusionsstrecke mit der gerichtet zurückgelegten Strecke für die gleiche Zeit

$$r \equiv \frac{\langle \Delta x^2 \rangle(t = a/v)}{a^2} = \frac{2Da/v}{a^2} = \frac{2D}{va} = \frac{u+w}{u-w} \quad (10.6.16)$$

Wir erwarten, dass die Rate $u \propto c_{\text{ATP}}$ ATP-getrieben sein sollte für einen Motor, der nach rechts läuft. Für $u \gg w$ geht der Randomness-Parameter in diesem Modell einfach gegen 1, was nicht den experimentellen Daten entspricht, die eher $r \approx 0.5$ zeigen in diesem Limes (für Kinesin). Der Randomness-Parameter erfüllt für $u > w$ außerdem die Ungleichung $r \geq 1$, während experimentelle Daten klar auch Werte < 1 zeigen.

Außerdem zeigt die mittlere Geschwindigkeit $v = u - w$ für $u \propto c_{\text{ATP}}$ kein Michaelis-Mentenartiges Sättigungsverhalten bei großen ATP-Konzentrationen, was ebenfalls den experimentellen Ergebnissen widerspricht.

Die **Wartezeitverteilung** $p(\tau)$ für die Zeiten τ zwischen Schritten für den Random Stepper eine einfache exponentielle Verteilung

$$p(\tau) = (u+w)e^{-(u+w)\tau} \quad (10.6.17)$$

da hier Schritte (unabhängig von ihrer Richtung) mit der Gesamtrate $u+w$ in einem Poisson-Prozess erfolgen. Auch diese Beobachtung stimmt nicht mit experimentellen Daten. Die **mittlere Wartezeit** bis zum nächsten Schritt ist dann

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{u+w}. \quad (10.6.18)$$

Random Stepper mit zwei internen Zuständen

Der einfache Random Stepper *ohne* weitere interne Zustände ergibt zu einfache Resultate für die ATP-Abhängigkeit der Geschwindigkeit (kein Michaelis-Menten), den Randomness-Parameter oder die Wartezeit-Verteilung zwischen den Schritten. Ein etwas komplexeres Modell mit 2 internen

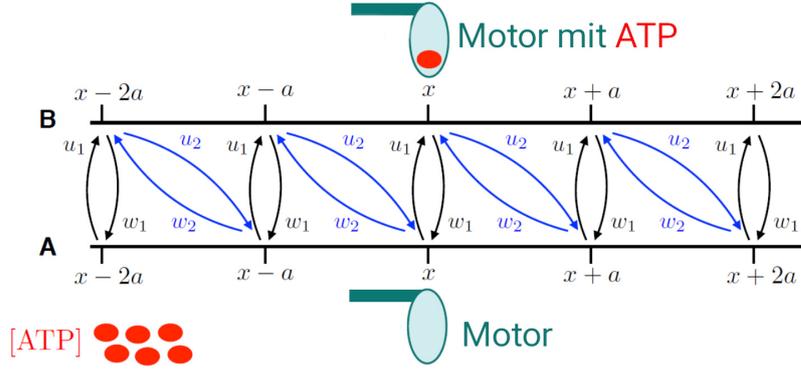


Abbildung 10.21: Erweiterung des Random Steppers zu einem Random Stepper mit zwei internen Zuständen A und B (nach Fisher und Kolomeisky [19]). Im Zustand B ist ATP gebunden, im Zustand A ist der Motorkopf “leer”. Die Rate u_1 (ATP bindet an Motor) hängt von der ATP-Konzentration ab, $u_1 = k_{\text{on}}c_{\text{ATP}}$, während die Rate u_2 (ATP-Hydrolyse, ADP-Release und Motor-Schritt) langsam und ratenlimitierend ist.

Zuständen (ähnlich wie bei den isothermen Ratschen) gibt hier wesentlich bessere Resultate. Diese Modell wurde eingehend von Fisher und Kolomeisky untersucht (z.B. [19] für einen Vergleich mit Kinesin-Daten).

In dem Modell mit 2 internen Zuständen (Abb. 10.21) A und B, kann man den Zustand B mit dem ATP-gebundenen vom Filament gelösten Zustand vergleichen, den Zustand A mit dem fest an das Filament gebundenen Zustand nach ATP-Hydrolyse und ADP-Release. Die Raten u_2 und w_2 sind mit dem mechanischen Motorschritt verknüpft, während die Raten u_1 und w_1 zwischen den internen Zuständen vermitteln ohne Motorschritt. Das Binden von ATP an den Motor wird in der Rate u_1 enthalten sein, die damit proportional zur ATP-Konzentration sein sollte, $u_1 = k_{\text{on}}c_{\text{ATP}}$, während wir die Rückrate w_1 als klein und ATP-unabhängig ansehen können. Die Rate u_2 ist mit dem Motorschritt verknüpft und mit der ATP-Hydrolyse; auch w_2 kann als klein gegenüber u_2 angenommen werden. Da die Rate u_2 mit dem Motorschritt verknüpft ist, wird diese Rate auch kraftabhängig werden, wenn Kräfte auf den Motor wirken. Insgesamt haben wir dann eine diskrete Mastergleichung für die Wahrscheinlichkeiten $p_{A,B}(x, t)$ den Motor zur Zeit t im Zustand A bzw. B und am Ort x anzutreffen,

$$\begin{aligned}\partial_t p_A(x, t) &= u_2 p_B(x - a, t) + w_1 p_B(x, t) - u_1 p_A(x, t) - w_2 p_A(x, t) \\ \partial_t p_B(x, t) &= u_1 p_A(x, t) + w_2 p_A(x + a, t) - u_2 p_B(x, t) - w_1 p_B(x, t).\end{aligned}$$

Wir können für kleine a wieder zum Kontinuumslimites übergehen durch Taylorentwicklung in a :

$$\begin{aligned}\partial_t p_A(x, t) &= -(u_1 + w_2)p_A(x, t) + (u_2 + w_1)p_B(x, t) - au_2 \partial_x p_B(x, t) + \frac{a^2}{2} u_2 \partial_x^2 p_B(x, t) \\ \partial_t p_B(x, t) &= -(u_2 + w_1)p_B(x, t) + (u_1 + w_2)p_A(x, t) + aw_2 \partial_x p_A(x, t) + \frac{a^2}{2} w_2 \partial_x^2 p_B(x, t).\end{aligned}$$

Hier ist es jetzt nicht klar, was die mittlere Geschwindigkeit und die effektive Diffusionskonstante dieses Modells sein werden. Dazu werden wir die Dispersionsrelation $\omega = \omega(k)$ im Fourier-Raum ausrechnen und nach einer Taylorentwicklung in k v aus dem linearen und D aus dem quadratischen Beitrag zur Dispersion ablesen.

Nach der Fourier-Trafo

$$p_{A,B}(x,t) = \int dk \int d\omega \tilde{p}_{A,B}(k,\omega) e^{i\omega t - ikx}$$

erhalten wir eine Matrixgleichung

$$i \begin{pmatrix} \omega - iu_1 - iw_2 & iw_1 + iu_2(1 + ika - k^2a^2/2) \\ iu_1 + iw_2(1 - ika - k^2a^2/2) & \omega - iu_2 - iw_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{p}_A(k,\omega) \\ \tilde{p}_B(k,\omega) \end{pmatrix} = 0.$$

Diese Gleichung ist nur lösbar, wenn die 2x2 Matrix auf der linken Seite $\det = 0$ hat. Aus dieser Bedingung erhalten wir die Dispersionsbeziehung $\omega = \omega(k)$,

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{i}{2}(u_1 + u_2 + w_1 + w_2) \\ &\pm \frac{i}{2} [(u_1 + u_2 + w_1 + w_2)^2 + 4ika(u_1u_2 - w_1w_2) - 2k^2a^2(u_1u_2 + w_1w_2) + k^4a^4u_2\omega^2]^{1/2} \\ &\stackrel{!}{=} vk + iDk^2 + \dots \end{aligned}$$

In der letzten Gleichung ist angedeutet, dass wir nach Taylorentwicklung durch den Vergleich mit der entsprechenden Beziehung (10.6.14) für die echte gerichtete Diffusionsgleichung, die effektive mittlere Geschwindigkeit v und die effektive Diffusionskonstante D des 2-Zustands Steppers ablesen können. Dies ergibt

$$v = a \frac{u_1u_2 - w_1w_2}{u_1 + u_2 + w_1 + w_2} \quad (10.6.19)$$

und

$$D = a^2 \left(\frac{u_1u_2 + w_1w_2}{2(u_1 + u_2 + w_1 + w_2)} - \frac{(u_1u_2 - w_1w_2)^2}{(u_1 + u_2 + w_1 + w_2)^3} \right). \quad (10.6.20)$$

Nun benutzen wir, dass $u_1 = k_{\text{on}}c_{\text{ATP}}$ linear in der ATP-Konzentration (während u_2 unabhängig von der ATP-Konzentration sein sollte) und dass $w_1, w_2 \ll u_1, u_2$ klein sind, und es ergibt sich eine **Michaelis-Menten-Kinetik**

$$v \approx a \frac{u_1u_2}{u_1 + u_2} = v_{\text{max}} \frac{c_{\text{ATP}}}{K_m + c_{\text{ATP}}} \quad (10.6.21)$$

für die Motor-Geschwindigkeit mit $v_{\text{max}} = au_2$ und $K_m = u_2/k_{\text{on}}$. Die Kinesin-Daten in Abb. 10.15 können genutzt werden, um Modellparameter zu bestimmen: $v_{\text{max}} = au_2 \simeq 0.6 \mu\text{m/s}$ und $K_m = u_2/k_{\text{on}} \simeq 50 \mu\text{M}$ ergeben $a \simeq 8\text{nm}$, $u_2 \simeq 70 \text{s}^{-1}$ und $k_{\text{on}} \simeq 1 \mu\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Aus v und D kann auch der **Randomness-Parameter** bestimmt werden,

$$r = \frac{2D}{va} = \frac{u_1u_2 + w_1w_2}{u_1u_2 - w_1w_2} - \frac{2(u_1u_2 - w_1w_2)}{(u_1 + u_2 + w_1 + w_2)^2}, \quad (10.6.22)$$

der die Ungleichung $r \geq 1/2$ erfüllt, wobei Gleichheit erreicht wird für gleichförmige u-Raten $u_1 = u_2 \gg w_1 = w_2$.

Die **Wartezeitverteilungen**

$$\begin{aligned} p_A(\tau) &= t_A^{-1} e^{-\tau/t_A} \\ p_B(\tau) &= t_B^{-1} e^{-\tau/t_B} \end{aligned}$$

in den beiden Subzuständen A und B sind näherungsweise exponentiell, wenn w_1 und w_2 klein sind, mit $t_A \approx 1/u_1$ und $t_B \approx 1/u_2$. Dann ergibt sich die Wartezeitverteilung für Motorschritte als

$$p(\tau) = \int_0^\tau d\tau' p_A(\tau') p_B(\tau - \tau') = \frac{e^{-\tau/t_B} - e^{-\tau/t_A}}{t_B - t_A}. \quad (10.6.23)$$

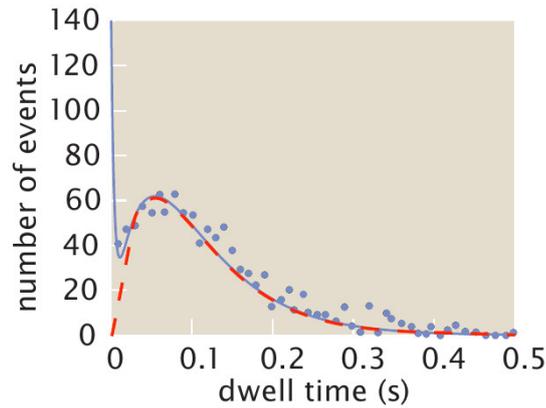


Abbildung 10.22: Wartezeitverteilungen für Myosin V werden gut durch ein 2-Zustands-Modell beschrieben (Quelle: adaptiert von [1]).

Diese Verteilung ist signifikant anders als eine einfache exponentielle Verteilung ohne interne Zustände. Die Wartezeitverteilung für Myosin V Schritte lässt sich gut mit 2 internen Zuständen beschreiben (Abb. 10.22).

10.7 Literaturverzeichnis Kapitel 10

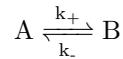
- [1] R. Phillips, J. Kondev, J. Theriot und H. Garcia. *Physical Biology of the Cell, Second Edition*. Taylor & Francis Group, 2012.
- [2] J. Howard. *Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton*. Sinauer Associates, Publishers, 2001.
- [3] P. Nelson. *Biological Physics (Updated Edition)*. W. H. Freeman, 2003.
- [4] K. Dill und S. Bromberg. *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*. Garland Science, 2003.
- [5] F. Jülicher. *Statistical physics of active processes in cells*. *Physica A* **369** (Sep. 2006), 185–200.
- [6] F. Jülicher, A. Ajdari und J. Prost. *Modeling molecular motors*. *Rev. Mod. Phys.* **69** (Okt. 1997), 1269–1282.
- [7] J. Prost, J.-F. Chauwin, L. Peliti und A. Ajdari. *Asymmetric pumping of particles*. *Phys. Rev. Lett.* **72** (Apr. 1994), 2652–2655.
- [8] R. D. Astumian und M. Bier. *Fluctuation driven ratchets: Molecular motors*. *Phys. Rev. Lett.* **72** (März 1994), 1766–1769.
- [9] R. Astumian und M. Bier. *Mechanochemical coupling of the motion of molecular motors to ATP hydrolysis*. *Biophys. J.* **70** (Feb. 1996), 637–653.
- [10] N. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland Personal Library. Elsevier Science, 2011.
- [11] M. Dogterom und B. Yurke. *Measurement of the force-velocity relation for growing microtubules*. *Science* **278** (Okt. 1997), 856–60.
- [12] C. Peskin, G. Odell und G. Oster. *Cellular motions and thermal fluctuations: the Brownian ratchet*. *Biophys. J.* **65** (Juli 1993), 316–324.

- [13] I. M. Cheeseman und A. Desai. *Molecular architecture of the kinetochore–microtubule interface*. Nat. Rev. Mol. Cell Biol. **9** (Jan. 2008), 33–46.
- [14] D. K. Fygenson, E. Braun und A. Libchaber. *Phase diagram of microtubules*. Phys. Rev. E **50** (Aug. 1994), 1579–1588.
- [15] M. Dogterom und S. Leibler. *Physical aspects of the growth and regulation of microtubule structures*. Phys. Rev. Lett. **70** (März 1993), 1347–1350.
- [16] M. J. Schnitzer und S. M. Block. *Kinesin hydrolyses one ATP per 8-nm step*. Nature **388** (1997), 386–390.
- [17] K. Visscher, M. J. Schnitzer und S. M. Block. *Single kinesin molecules studied with a molecular force clamp*. Nature **400** (Juli 1999), 184–189.
- [18] F. Fulga, D. V. Nicolau, Jr und D. V. Nicolau. *Models of protein linear molecular motors for dynamic nanodevices*. Integr. Biol. **1** (2009), 150–169.
- [19] M. E. Fisher und A. B. Kolomeisky. *Simple mechanochemistry describes the dynamics of kinesin molecules*. Proc. Natl. Acad. Sci. **98** (Juli 2001), 7748–7753.

10.8 Übungen Kapitel 10

1. Chemische Reaktionen als stochastische Prozesse

Eine einfache unimolekulare Reaktion



kann als stochastischer Markov-Prozess im Raum der Molekülzahlen N_A und N_B verstanden werden:



a) Stellen Sie die Mastergleichung für die Wahrscheinlichkeit $P(N_A, t)$ auf zur Zeit t eine Zahl N_A von A-Molekülen zu finden ($N_A + N_B = N$ bleibt erhalten).

b) Zeigen Sie, dass $\langle N_A \rangle(t) = \sum_{N_A} N_A P(N_A, t)$ wieder die kinetischen Gleichungen (10.1.13) erfüllt ($c_A = \langle N_A \rangle / V$).

c) Lösen Sie für $k_- = 0$ die Mastergleichung explizit. Was ist der Zusammenhang mit Poisson-Verteilung und Poisson-Prozess?

2. Kritische Wachstumskinetik

Welche Polymerisationsdynamik ergibt sich genau an der kritischen Konzentration $[A_1] = K$ in der Mastergleichung (10.2.4) für die $p_n(t)$?

3. Eulersche Knickinstabilität von Stäben/semiflexiblen Polymeren unter Kompression

In Kapitel (5.6.1) haben wir die Äquivalenz der Biegeenergie von Stäben und semiflexiblen Polymeren eingesehen. Wir betrachten diese Energie bei $T = 0$ (keine thermischen Fluktuationen, reine Mechanik) und unter einer *komprimierenden* Kraft F (vgl. auch (5.7.10)),

$$\mathcal{H}_F = \int_0^L ds \frac{\kappa}{2} (\partial_s \vec{t})^2 + \int_0^L ds \vec{F} \cdot \vec{t}(s)$$

Bei einer kritischen Kompressionskraft (**Eulerkraft**)

$$F_c = a \frac{\kappa}{L^2} \tag{10.8.1}$$

setzt die Eulerscher Knickinstabilität ein und der gerade Stab wird instabil gegenüber einer langwelligen "Ausbeulung" der Wellenlänge $\sim L$. Berechnen Sie den numerischen Vorfaktor a für einen Stab mit freien Enden $\vec{t}(0)$ und $\vec{t}(L)$.

a) Machen Sie sich zunächst ein Skalenargument klar: Für $F_c \sim \kappa/L^2$ sind Biegeenergie und Kompressionsenergie für eine Ausbeulung der Wellenlänge $\sim L$ von der gleichen Größenordnung.

b) Wir legen die Kraft in x -Richtung. Betrachten Sie zur Untersuchung der Instabilität *kleine* Auslenkungen (Monge-Parametrisierung) $\vec{z}(x)$ senkrecht zur Kraftrichtung ($|\partial_x \vec{z}| \ll 1$) und zeigen Sie

$$\mathcal{H}_F \approx \int_0^L ds \frac{\kappa}{2} (\partial_x^2 \vec{y})^2 + \int_0^L ds F \left[1 - \frac{1}{2} (\partial_x \vec{y})^2 \right]$$

Stellen Sie die Euler-Lagrange Gleichungen für das Energieminimum auf und zeigen Sie dabei, dass freie Enden frei wählbaren $\partial_x \vec{y}$ an den Enden entsprechen und auf Randbedingungen $\partial_x^2 \vec{y}|_{x=0,L} = 0$ führen.

c) Suchen Sie für kleine F die erste nicht-triviale "ausgebeulte" Lösung der Euler-Lagrange Gleichungen mit diesen Randbedingungen, um die Eulersche Knickkraft (10.8.1) inklusive des Vorfaktors a zu bestimmen.

d) Wie ändert sich der Vorfaktor a , wenn wir von freien Enden zu eingespannten Enden $\vec{t}(0) = \vec{e}_x$ und $\vec{t}(L) = \vec{e}_x$ übergehen? Welche Schritte in der Rechnung ändern sich?

4. Mikrotubuli-Dynamik

Zeigen Sie (10.5.7), z.B. durch Fouriertrafo der Gleichungen (10.5.1) in x . Die entstehende lineare DGL in der Zeit kann in 2x2 Matrixform gelöst werden. Die Eigenwerte können für kleine k entwickelt werden bis zur quadratischen Ordnung vor der Rücktransformation.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [2] M. Kardar. *Statistical Physics of Fields*. Cambridge University Press, 2007.
- [3] P. Chaikin und T. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [4] J. Barrat und J. Hansen. *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press, 2003.
- [5] K. Dill und S. Bromberg. *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*. Garland Science, 2003.
- [6] P. Nelson. *Biological Physics (Updated Edition)*. W. H. Freeman, 2003.
- [7] R. Phillips, J. Kondev, J. Theriot und H. Garcia. *Physical Biology of the Cell, Second Edition*. Taylor & Francis Group, 2012.
- [8] F. Schwabl. *Statistische Mechanik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2006.
- [9] P. G. de Gennes und J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. International Series of Monographs on Physics. Clarendon Press, 1995.
- [10] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*. Intermolecular and Surface Forces. Elsevier Science, 2011.
- [11] S. Safran. *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes*. Frontiers in physics. Westview Press, 2003.
- [12] P. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [13] M. Doi und S. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1988.
- [14] M. Rubinstein und R. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2003.
- [15] N. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland Personal Library. Elsevier Science, 2011.
- [16] J. Howard. *Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton*. Sinauer Associates, Publishers, 2001.
- [17] J. L. Alonso und W. H. Goldmann. *Feeling the forces: atomic force microscopy in cell biology*. Life Sciences **72** (2003), 2553–2560.
- [18] P.-G. De Gennes. *Soft matter*. Rev. Mod. Phys. **64** (1992), 645–648.
- [19] U. Seifert. *Fluid vesicles*. In: *Physics meets Biology. From Soft Matter to Cell Biology: Lecture Notes of the 35th Spring School of the Institut Für Festkörperforschung*. Hrsg. von G. Gompfer, U. B. Kaupp, J. K. Dhont, D. Richter und R. d. G. Winkler. Forschungszentrum Jülich, 2004, D3.
- [20] J. Hansen und I. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Elsevier Science, 2006.
- [21] H. Löwen. *Statistical Physics and Spatial Statistics: The Art of Analyzing and Modeling Spatial Structures and Pattern Formation*. In: Hrsg. von K. R. Mecke und D. Stoyan. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000. Kap. Fun with Hard Spheres, 295–331.
- [22] H. Löwen. *Kolloide - auch für Physiker interessant?* Phys. Bl. **51** (1995), 165–168.

- [23] G. L. Hunter und E. R. Weeks. *The physics of the colloidal glass transition*. Rep. Progr. Phys. **75** (2012), 066501.
- [24] P. N. Pusey, W. van Meegen und W. van Meegen. *Phase behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres*. Nature **320** (1986), 340–342.
- [25] G. W. Wu und R. J. Sadus. *Hard sphere compressibility factors for equation of state development*. AIChE J. **51** (2005), 309–313.
- [26] C. Dellago und H. A. Posch. *Realizing Boltzmann's dream: computer simulations in modern statistical mechanics*. In: *Boltzmann's Legacy*. Hrsg. von G. Gallavotti, W. Reiter und J. Yngvason. Zuerich, Switzerland: European Mathematical Society Publishing House, Okt. 2008, 171–202.
- [27] H. N. Lekkerkerker und R. Tuinier. *Colloids and the Depletion Interaction*. Lecture Notes in Physics, Dordrecht: Springer Netherlands, 2011.
- [28] F. Oosawa und S. Asakura. *Surface Tension of High-Polymer Solutions On Interaction between Two Bodies Immersed in a Solution of Macromolecules*. J. Chem. Phys. **22** (1954), 1255–1256.
- [29] D. Marenduzzo, K. Finan und P. R. Cook. *The depletion attraction: An underappreciated force driving cellular organization*. J. Cell Biol. **175** (2006), 681–686.
- [30] A. Dinsmore und P. Warren. *Fluid-solid transitions on walls in binary hard-sphere mixtures*. EPL **40** (1997), 337–342.
- [31] A. Bräutigam. *Monte-Carlo-Simulation der Verarmungswechselwirkung harter Scheiben*. Bachelorarbeit. TU Dortmund, 2015.
- [32] J. K. Percus und G. J. Yevick. *Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates*. Physical Review **110** (Apr. 1958), 1–13.
- [33] M. S. Wertheim. *Exact solution of the percus-yevick integral equation for hard spheres*. Phys. Rev. Lett. **10** (1963), 321–323.
- [34] E. Thiele. *Equation of state for hard spheres*. J. Chem. Phys. **39** (1963), 474–479.
- [35] L. Onsager. *The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles*. Ann. N.Y. Acad. Sci. **51** (Mai 1949), 627–659.
- [36] G. Lasher. *Nematic Ordering of Hard Rods Derived from a Scaled Particle Treatment*. J. Chem. Phys. **53** (1970), 4141.
- [37] L. Landau, E. Lifschitz und P. L.P. *Statistische Physik, Teil 2. Theorie des kondensierten Zustandes*. Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. 9. Akad.-Verlag Berlin, 1984.
- [38] A. Naji, S. Jungblut, A. G. Moreira und R. R. Netz. *Electrostatic interactions in strongly coupled soft matter*. Physica A **352** (2005), 131–170.
- [39] R. Rosenberg. *Why Is Ice Slippery?* Phys. Today **58** (2005), 50–55.
- [40] B. Derjaguin und L. Landau. *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*. Acta Physico Chemica URSS **14** (1941), 633.
- [41] E. J. W. Verwey und J. T. G. Overbeek. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [42] P. Debye und H. Erich. *Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen*. Phys. Z. **24** (1923), 185–206.
- [43] O. Kratky und G. Porod. *Röntgenuntersuchung gelöster Fadenmoleküle*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas **68** (Sep. 1949), 1106–1122.
- [44] L. Landau und E. Lifschitz. *Elastizitätstheorie*. Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. 7. Akad.-Verlag Berlin, 1989.

- [45] F. Gittes, B. Mickey, J. Nettleton und J. Howard. *Flexural rigidity of microtubules and actin filaments measured from thermal fluctuations in shape*. J. Cell Biol. **120** (Feb. 1993), 923–934.
- [46] A. Ott, M. Magnasco, A. Simon und A. Libchaber. *Measurement of the persistence length of polymerized actin using fluorescence microscopy*. Phys. Rev. E **48** (Sep. 1993), R1642–R1645.
- [47] S. Köster, J. Kierfeld und T. Pfohl. *Characterization of single semiflexible filaments under geometric constraints*. Euro. Phys. J. E **25** (Apr. 2008), 439–49.
- [48] C. Bustamante, S. B. Smith, J. Liphardt und D. Smith. *Single-molecule studies of DNA mechanics*. Curr. Opin. Struct. Biol. **10** (2000), 279–285.
- [49] C. Bustamante, J. F. Marko, E. D. Siggia und S. Smith. *Entropic Elasticity of λ -Phage DNA*. Science **265** (Sep. 1994), 1599–1600.
- [50] S. B. Smith, L. Finzi und C. Bustamante. *Direct Mechanical Measurements of the Elasticity of Single DNA Molecules by Using Magnetic Beads*. Science **258** (Nov. 1992), 1122–1126.
- [51] J. F. Marko und E. D. Siggia. *Stretching DNA*. Macromolecules **28** (Dez. 1995), 8759–8770.
- [52] M. do Carmo. *Differential Geometry of Curves and Surfaces*. Prentice-Hall, 1976.
- [53] J. Eschenburg und J. Jost. *Differentialgeometrie und Minimalflächen*. Springer-Lehrbuch Masterclass. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [54] W. Kühnel. *Differentialgeometrie: Kurven - Flächen - Mannigfaltigkeiten*. 6. Aufl. Aufbaukurs Mathematik. Springer Spektrum, 2013.
- [55] P. B. Canham. *The minimum energy of bending as a possible explanation of the biconcave shape of the human red blood cell*. J. Theor. Biol. **26** (1970), 61–81.
- [56] W. Helfrich. *Elastic properties of lipid membranes: theory and possible experiments*. Z. Naturforsch. C **28** (1973), 693703.
- [57] M. E. Evans und G. E. Schröder-Turk. *In a Material World. Hyperbolische Geometrie in biologischen Materialien*. Mitteilungen der Deutschen Mathematiker-Vereinigung **22** (2014).
- [58] K. A. Brakke. *The Surface Evolver*. Exp. Math. **1** (1992), 141–165.
- [59] D. Weaire und R. Phelan. *A counter-example to Kelvin’s conjecture on minimal surfaces*. Phil. Mag. Lett. **69** (Feb. 1994), 107–110.
- [60] J. W. Cahn. *Critical point wetting*. J. Chem. Phys. **66** (Apr. 1977), 3667–3672.
- [61] J. L. van Hemmen. *Theoretische Membranphysik: vom Formenreichtum der Vesikel (Skript)*. München: TU München, 2001.
- [62] M. Deserno. *Fluid lipid membranes: From differential geometry to curvature stresses*. Chem. Phys. Lipids **185** (2015), 11–45.
- [63] S. J. J. Singer und G. L. L. Nicolson. *The fluid mosaic model of the structure of cell membranes*. Science **175** (1972), 720–731.
- [64] T. P. Begley. *Lipids: Phase Transitions*. In: *Wiley Encyclopedia of Chemical Biology*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [65] R. Lipowsky. *Coupling of bending and stretching deformations in vesicle membranes*. Adv. Colloid Interface Sci. **208** (2014), 14–24.
- [66] D. Cuvelier, N. Chiaruttini, P. Bassereau und P. Nassoy. *Pulling long tubes from firmly adhered vesicles*. Europhys. Lett. **71** (2005), 1015–1021.
- [67] K. Berndl, J. Käs, R. Lipowsky, E. Sackmann und U. Seifert. *Shape Transformations of Giant Vesicles: Extreme Sensitivity to Bilayer Asymmetry*. Europhys. Lett. **13** (1990), 659–664.
- [68] U. Seifert. *Vesicles of toroidal topology*. Phys. Rev. Lett. **66** (1991), 2404–2407.
- [69] F. Jülicher, U. Seifert und R. Lipowsky. *Conformal degeneracy and conformal diffusion of vesicles*. Phys. Rev. Lett. **71** (Juli 1993), 452–455.

- [70] H.-G. Döbereiner und U. Seifert. *Giant vesicles at the prolate-oblate transition: A macroscopic bistable system*. Europhys. Lett. (EPL) **36** (Nov. 1996), 325–330.
- [71] R. Brown. *A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies*. Philosophical Magazine Series 2 **4** (1828), 161–173.
- [72] A. Einstein. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik **322** (1905), 549–560.
- [73] H. Berg. *Random Walks in Biology*. Princeton paperbacks. Princeton University Press, 1993.
- [74] G. Bell. *Models for the specific adhesion of cells to cells*. Science **200** (Mai 1978), 618–627.
- [75] R. Merkel, P. Nassoy, A. Leung, K. Ritchie und E. Evans. *Energy landscapes of receptor–ligand bonds explored with dynamic force spectroscopy*. Nature **397** (1999), 50–53.
- [76] U. Seifert. *Rupture of multiple parallel molecular bonds under dynamic loading*. Phys. Rev. Lett. **84** (März 2000), 2750–3.
- [77] T. Erdmann und U. S. Schwarz. *Stability of Adhesion Clusters under Constant Force*. Phys. Rev. Lett. **92** (März 2004), 12–15.
- [78] M. Dogterom und B. Yurke. *Measurement of the force-velocity relation for growing microtubules*. Science **278** (Okt. 1997), 856–60.
- [79] C. Peskin, G. Odell und G. Oster. *Cellular motions and thermal fluctuations: the Brownian ratchet*. Biophys. J. **65** (Juli 1993), 316–324.
- [80] D. K. Fygenson, E. Braun und A. Libchaber. *Phase diagram of microtubules*. Phys. Rev. E **50** (Aug. 1994), 1579–1588.
- [81] I. M. Cheeseman und A. Desai. *Molecular architecture of the kinetochore–microtubule interface*. Nat. Rev. Mol. Cell Biol. **9** (Jan. 2008), 33–46.
- [82] M. Dogterom und S. Leibler. *Physical aspects of the growth and regulation of microtubule structures*. Phys. Rev. Lett. **70** (März 1993), 1347–1350.
- [83] M. J. Schnitzer und S. M. Block. *Kinesin hydrolyses one ATP per 8-nm step*. Nature **388** (1997), 386–390.
- [84] K. Visscher, M. J. Schnitzer und S. M. Block. *Single kinesin molecules studied with a molecular force clamp*. Nature **400** (Juli 1999), 184–189.
- [85] F. Jülicher. *Statistical physics of active processes in cells*. Physica A **369** (Sep. 2006), 185–200.
- [86] R. D. Astumian und M. Bier. *Fluctuation driven ratchets: Molecular motors*. Phys. Rev. Lett. **72** (März 1994), 1766–1769.
- [87] F. Jülicher, A. Ajdari und J. Prost. *Modeling molecular motors*. Rev. Mod. Phys. **69** (Okt. 1997), 1269–1282.
- [88] J. Prost, J.-F. Chauwin, L. Peliti und A. Ajdari. *Asymmetric pumping of particles*. Phys. Rev. Lett. **72** (Apr. 1994), 2652–2655.
- [89] R. Astumian und M. Bier. *Mechanochemical coupling of the motion of molecular motors to ATP hydrolysis*. Biophys. J. **70** (Feb. 1996), 637–653.
- [90] F. Fulga, D. V. Nicolau, Jr und D. V. Nicolau. *Models of protein linear molecular motors for dynamic nanodevices*. Integr. Biol. **1** (2009), 150–169.
- [91] M. E. Fisher und A. B. Kolomeisky. *Simple mechanochemistry describes the dynamics of kinesin molecules*. Proc. Natl. Acad. Sci. **98** (Juli 2001), 7748–7753.